DOI：10.19789/j.1004-9398.2026.04.003　　**Open Access**
文献引用：图雅，王文忠．Cu_2O/Au微纳结构的制备和可见光光催化性能研究[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2026，47(4)：21-25，69. Tu Ya，Wang Wenzhong. Synthesis and visible-light-driven photocatalytic performance of Cu_2O/Au micro-nanostructures[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2026，47(4)：21-25，69.

Cu_2O/Au微纳结构的制备和可见光光催化性能研究*

图　雅，王文忠**
（中央民族大学理学院，北京　100081）

摘要：以葡萄糖为还原剂、乙二胺四乙酸为形貌控制剂，采用室温液相法制备Cu_2O微球。随后，以柠檬酸钠为还原剂，在室温液相条件下于Cu_2O微球表面生长Au纳米颗粒，成功制备出Cu_2O/Au微纳结构。利用X射线粉末衍射（XRD）对样品的物相组成进行表征，利用扫描电子显微镜（SEM）分析了微纳结构的形貌和尺寸。光催化性能研究表明，在可见光照射90 min后，Cu_2O/Au微纳结构对甲基橙（MO）的降解率高达87%。基于Cu_2O和Au界面形成的异质结结构，对该微纳结构的光催化性能增强机制进行分析与阐述。

关键词：Cu_2O/Au；微纳结构；异质结；可见光光催化性能
中图分类号：O649　　**文献标志码**：A

Synthesis and visible-light-driven photocatalytic performance of Cu_2O/Au micro-nanostructures*

Tu Ya，Wang Wenzhong**
（School of Science，Munzu University of China，Beijing　100081）

Abstract：Cu_2O microspheres were prepared by a room-temperature liquid-phase method using glucose as the reducing agent and ethylenediaminetetraacetic acid as the morphology control agent. After that，Au nanoparticles were grown on the surface of Cu_2O microspheres by room temperature liquid-phase method with sodium citrate as the reducing agent，and Cu_2O/Au micro-nanostructures were successfully fabricated. The phase composition of the samples was characterized by X-ray powder diffraction（XRD），and the morphology and size of the micro-nanostructures were analyzed by scanning electron microscopy（SEM）. Photocatalytic performance showed that the degradation rate of methyl orange（MO）by Cu_2O/Au micro-nanostructures reached as high as 87% under visible light irradiation for 90 min. Based on the heterojunction structure between Cu_2O and Au interface，the enhancement mechanism of the photocatalytic performance of the micro-nanostructures was analyzed and discussed.

Keywords：Cu_2O/Au；micro-nanostructures；heterostructure；visible-light photocatalytic performance
CLC：O649　　**DC**：A

收稿日期：2024-12-07
*国家自然科学基金项目（12374399，62175265，61575225）
**通信作者：wzhwang@muc.edu.cn

0 引 言

Cu_2O是一种窄带隙p型半导体材料,其禁带宽约为2.2 eV,具有优异的可见光吸收性能[1-2]。已有研究表明,在太阳光照射下,Cu_2O不仅能有效吸收光子能量并产生光生载流子,而且其光电转换效率可达到18%[3]。因此,Cu_2O是制备光伏电池、光电传感器、光电化学电池等光电子器件的理想材料,在太阳能电池、光电检测技术、光催化分解水制H_2以及光催化降解水中有机污染物等诸多领域具有广泛的应用前景[4-7]。

1998年,Hara等[8]首次报道了在室温和可见光照射(λ>460 nm)下,Cu_2O可将H_2O分解为H_2和O_2,该研究证实Cu_2O具有优异的可见光催化性能,进一步拓展了其在清洁能源制备及环境治理领域的潜在应用价值[1-2,5-7]。在光催化降解有机污染物领域,基于Cu_2O的单一组分及复合体系均取得了显著的研究成果:多孔Cu_2O纳米颗粒凭借其结构优势,可实现对甲基橙(methyl orange,MO)的高效降解[9];Cu_2O@NH_2-MIL-125(Ti)金属有机框架复合材料通过协同催化作用有效提升光催化性能,其对亚甲蓝(methylene blue,MB)的降解率是纯立方体Cu_2O的3.35倍[10];Cu_2O@Au纳米立方体可用于罗丹明B(RhB)的高效降解,研究结果表明,Au含量为5%的Cu_2O@Au纳米立方体催化效率最高,在7 min内对RhB的降解率可达99.6%[11]。然而,单相Cu_2O微纳结构光生载流子迁移率较低,导致其具有较高的光生载流子复合率,降低了光催化性能[12-13]。因此,实现Cu_2O微纳结构光生载流子的有效转移和分离,是提高其光催化性能的有效途径。

国内外研究者提出多种方法,以实现Cu_2O微纳结构中光生载流子的高效分离,进而提高其光催化性能。其中,通过在Cu_2O微纳结构表面生长Au、Ag等贵金属纳米颗粒,制备Cu_2O/贵金属异质结微纳结构,是增强光催化性能的有效途径[14-18]。研究表明,Cu_2O/贵金属异质结微纳结构光催化性能的提升主要源于:(1)贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振(surface plasmon resonance,SPR)效应显著增强了体系的光吸收性能;(2)Cu_2O微纳结构和贵金属纳米颗粒间形成的异质结能有效促使光生载流子的转移与分离。二者协同作用显著提升了Cu_2O/贵金属异质结微纳结构的光催化性能。本研究中,Au与Cu_2O的功函数分别为5.27和5.10 eV。因此,二者界面处可形成由Au指向Cu_2O的内建电场,同时形成肖特基势垒。该内建电场可驱动Cu_2O导带(conduction band,CB)中的光激发电子向Au纳米颗粒转移,而肖特基势垒则可抑制Cu_2O价带(valence band,VB)中的光生空穴向Au转移。同时,受肖特基势垒限制,Au纳米颗粒上的电子不能转移到Cu_2O,从而有效分离Cu_2O的光生电子和空穴。因此,制备的Cu_2O/Au肖特基异质结构有望展现出增强的光催化活性。

本文提出一种形貌控制剂辅助室温液相法制备Cu_2O微球,并通过室温液相还原法将Au纳米颗粒耦合至Cu_2O微球表面,成功制备出Cu_2O/Au微纳结构,研究了Cu_2O/Au微纳结构对MO的可见光光催化性能,并深入阐述其光催化性能的增强机制。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙酸铜($Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$)、葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、乙二胺四乙酸($C_{10}H_{16}N_2O_8$)、氯金酸($HAuCl_4$)、氢氧化钠(NaOH)、柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7$)和MO均为市售AR级试剂。

X射线粉末衍射仪(X-ray diffraction,XRD)采用日本理学公司XD-3型衍射仪,以Cu靶为辐射源(波长λ=1.541 8 Å),管电压和电流分别为30 kV和45 mA,扫描范围2θ为20°~80°,扫描速率4°/min。样品微观形貌采用日本日立公司S-4800型扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)表证,加速电压为10 kV。紫外-可见吸收光谱采用美国PerkinElmer公司Lambda 950紫外-可见分光光度计测试。

1.2 Cu_2O微球的制备

首先,在磁力搅拌器搅拌下,将0.24 g $Cu(CH_3COO)_2\cdot H_2O$溶于108 mL酒精和12 mL高纯水中,配制浓度为0.01mol/L的$Cu(CH_3COO)_2$溶液。其次,加入1 g乙二胺四乙酸(EDTA),并将混合溶液置于60 ℃油浴中加热。分别配置20 mL浓度为1 mol/L的NaOH溶液和60 mL浓度为0.1 mol/L的$C_6H_{12}O_6$溶液,先将NaOH溶液加入$Cu(CH_3COO)_2$溶液中,反应10 min至生成深蓝色沉淀,再加入$C_6H_{12}O_6$溶液,继续反应15 min至生成深砖红色沉淀。最后,将所得砖红色产物经离心洗涤即制得Cu_2O微球样品。

1.3　Cu_2O/Au微纳结构的制备

首先，取50 mg所制备的Cu_2O微球分散于1 mL高纯水中，将147 mg柠檬酸钠（$C_6H_5Na_3O_7$）溶于10 mL高纯水中，配制成$C_6H_5Na_3O_7$溶液；其次，将17 mL高纯水、1.5 mL $C_6H_5Na_3O_7$溶液和Cu_2O微球悬浮液放入50 mL圆底烧瓶中，超声10 min；最后，配制一定浓度的$HAuCl_4$溶液，取0.3 mL $HAuCl_4$溶液加入上述混合溶液中，搅拌反应20 min，产物经离心、洗涤后，即制得Cu_2O/Au微纳结构样品。

1.4　光催化性能测试

配置10 mg/L MO溶液，并取50 mL MO溶液放入光催化瓶中，加入15 mg光催化剂（CuO微球或Cu_2O/Au微纳结构），超声搅拌使催化剂均匀分布在MO溶液中，暗反应30 min后开启光源（λ>420 nm）和循环水，进行光催化降解反应，反应过程中每隔30 min取样一次，离心分离，取上层清液进行吸光度测定。

2　结果和讨论

2.1　物相分析

图1为所制备Cu_2O/Au微纳结构XRD谱。与Cu_2O晶体标准XRD谱比较可知，5个主要特征衍射峰分别对应于立方相Cu_2O的（110）、（111）、（200）、（220）和（311）晶面（JCPDS，05-0667），表明所制备的Cu_2O微球具有良好的结晶性。同时，除了Cu_2O的衍射峰外，在2θ≈38°处观察到一个较弱的Au的衍射峰，对应面心立方相Au的（111）晶面（JCPDS，89-3697）。XRD结果表明，Au纳米颗粒被耦合到Cu_2O微球表面，成功制备出Cu_2O/Au微纳结构。

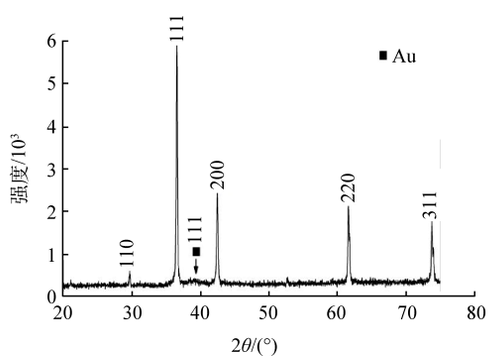


图1　Cu_2O/Au微纳结构X射线衍射

Figure 1　X-ray diffraction（XRD）of Cu_2O/Au micro-nanostructures

2.2　扫描电镜表征

图2为所制备Cu_2O/Au微纳结构的SEM图。图2（a、b）分别为Cu_2O微球的低倍和高倍SEM图。由图2（a）可知，Cu_2O微球由大量尺寸分布均匀、直径约为500 nm的球形颗粒组成；高倍SEM图显示，Cu_2O微球表面光滑，无明显缺陷（图2（b））；图2（c）为Cu_2O/Au微纳结构的低倍SEM图。在Cu_2O微球表面生长Au纳米颗粒后，Cu_2O/Au仍保持均匀的球形结构；高倍SEM图进一步表明，粒径为20~50 nm的Au纳米颗粒均匀分布在Cu_2O微球表面（图2（d））。XRD和SEM测试表明，Au纳米颗粒成功生长在Cu_2O微球表面，制备出Cu_2O/Au微纳结构。

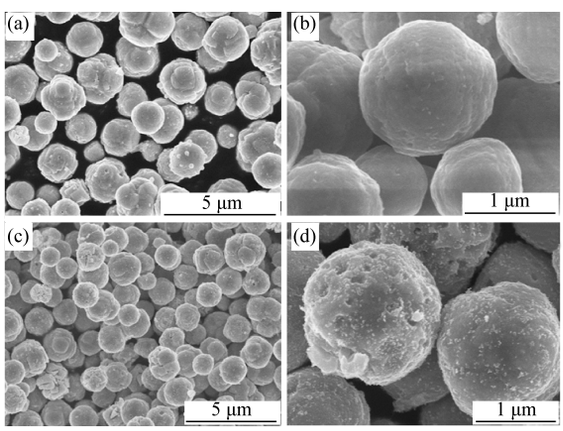


图2　不同倍数下Cu_2O/Au微纳结构的扫描电子显微镜（SEM）图

（a、b）低倍和高倍下Cu_2O微球的SEM图；（c、d）低倍和高倍下Cu_2O/Au微纳结构的SEM图

Figure 2　SEM images of Cu_2O/Au micro-nanostructures (a, b) low and high magnification SEM images of Cu_2O microspheres; (c, d) low and high magnification SEM images of Cu_2O/Au micro-nanostructures

2.3　光催化性能研究

图3为经不同催化剂降解后MO的特征峰吸收光谱：未添加催化剂时（图3（a）），MO溶液的光催化降解吸收光谱显示，光照90 min后，MO几乎未发生降解，表明MO具有较好的稳定；图3（b）为纯Cu_2O微球光催化降解MO溶液的吸收光谱，光照90 min后，MO溶液仍存在明显的特征吸收峰；然而，当利用Cu_2O/Au微纳结构为光催化剂，光照90 min后，MO溶液显示出较弱的特征吸收峰（图3（c）），表明MO几乎被完全降解；图3（d）为不同光催化剂对MO的光催化降解率，可知光照90 min后，Cu_2O/Au微纳结构对MO的降解率高达87%，是纯Cu_2O微球光催化降解率的1.1倍。光催化性能研究表明，所制备的Cu_2O/Au微纳结构具有显著增强的光催化性能。

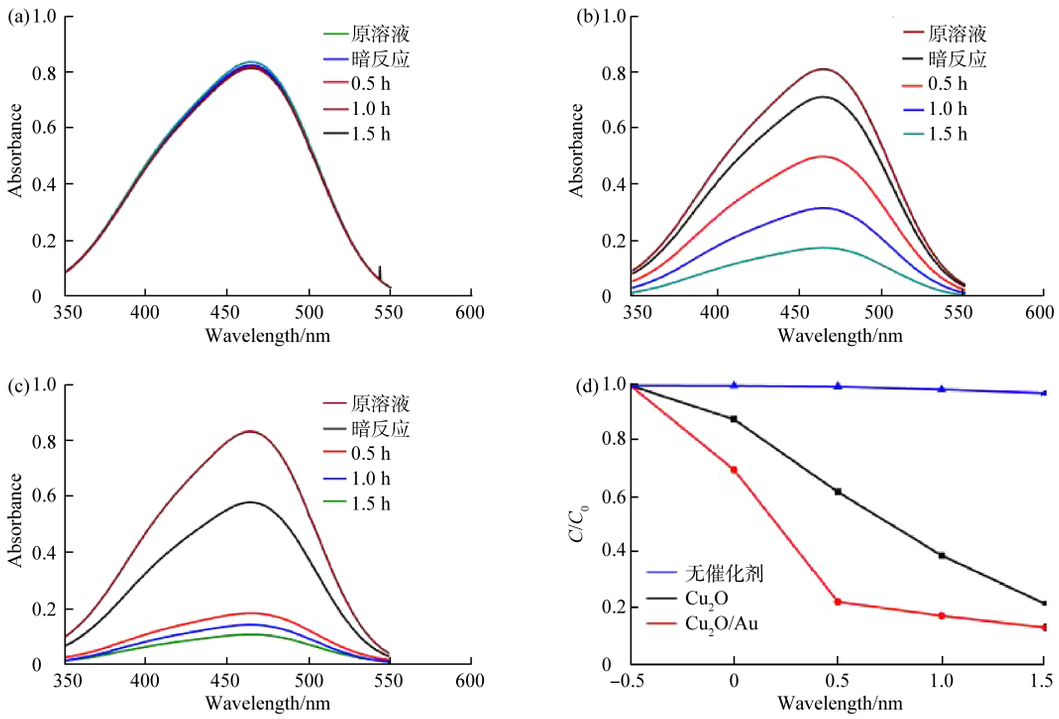


图3　不同光催化剂降解后MO溶液随时间变化的紫外-可见吸收光谱

(a)无催化剂;(b)Cu_2O微球催化剂;(c)Cu_2O/Au微纳结构催化剂;(d)不同光催化剂对MO降解速率

Figure 3　UV-vis absorption spectra of MO solutions as a function of time after degradation by different photocatalysts

(a)blank;(b)Cu_2O microsphere catalyst;(c)Cu_2O/Au micro-nanostructured catalyst;(d)degradation rates of MO by different photocatalysts

3　讨　论

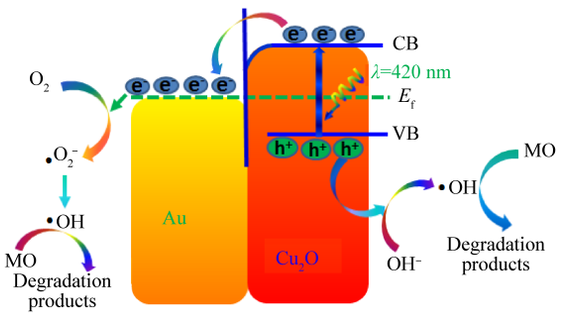
本研究制备的Cu_2O/Au微纳结构中,Cu_2O是一种p型半导体氧化物,已知Au和Cu_2O的功函数分别为5.27和5.10 eV[16]。当Au纳米颗粒与Cu_2O耦合形成异质结微纳结构时,二者接触面会形成肖特基结,促使Au费米能级上的电子转移到Cu_2O费米能级上,使得Au费米能级向下移动,Cu_2O费米能级向上移动,直至二者费米能级达到平衡状态,进而形成从Au指向Cu_2O的内建电场。与此同时,由于Cu_2O费米能级向上移动,导致其CB能级高于Au的费米能级,形成如图4所示的能级结构示意。当Cu_2O/Au微纳结构被可见光(λ>420 nm)照射时,Cu_2O吸收光子能量并激发产生光生电子-空穴对。在异质结构内建电场作用下,被激发到Cu_2O的CB上的光生电子被转移到Au纳米颗粒表面,而光激发产生的空穴则被保留在Cu_2O的VB上。另一方面,Cu_2O和Au的接触面间形成肖特基势垒,阻碍Au纳米颗粒上的电子向Cu_2O转移,实现了Cu_2O光生电子(e^-)-空穴(h^+)对的有效分离。分离后的光生电子与空穴分别迁移到微纳结构表面,被表面吸附的O_2和羟基捕获,生成具有强氧化性的羟基自由基(·OH)[14,16],这些羟基自由基与吸附在Cu_2O/Au微纳结构表面的MO分子发生反应,最终实现对MO分子的降解。Cu_2O/Au微纳结构光生载流子转移分离和光催化降解示意如图4所示。转移到Au纳米颗粒的光生电子,将吸附在其表面的氧分子(O_2)还原成超氧阴离子($\cdot O_2^-$),$\cdot O_2^-$可进一步转化为羟基自由基(·OH)。·OH的可能生成机制为[14,16]:

$$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- + h^+ \rightarrow \cdot O_2H,$$

$$\cdot O_2H + \cdot O_2H \rightarrow H_2O_2 + O_2,$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow \cdot OH + OH^-。$$

光催化性能及催化机制研究表明,Cu_2O/Au异质结微纳结构光催化性能的提升主要源于:(1)贵金属Au纳米颗粒的表面等离子体共振SPR效应显著增强了体系的光吸收性能;(2)Cu_2O微纳结构和Au纳米颗粒间形成的异质结有效促使光生载流子的转移与分离。二者协同作用显著提升了Cu_2O/Au异质结微纳结构的光催化降解MO性能。



注：CB表示导带；VB表示价带；MO表示甲基橙；E_f表示费米能级；e^-表示光生电子；h^+表示空穴。

图4　Cu_2O/Au微纳结构光生载流子的转移分离和光催化降解示意

Figure 4　schematic diagram for charge transfer and separation as well as photocatalytic degradation process of Cu_2O/Au micro-nanostructures

4　结　论

本研究通过室温液相法在Cu_2O微球上生长Au纳米颗粒，成功制备出Cu_2O/Au异质结微纳结构。光催化性能研究表明，经90 min可见光照射后，该微纳结构对MO的降解率高达87%，是纯Cu_2O微球光催化降解率的1.1倍，其光催化性能的提升主要源于贵金属Au纳米颗粒表面等离子体共振SPR效应显著增强了体系的光吸收性能，以及Cu_2O微纳结构和Au纳米颗粒间形成的异质结有效促使光生载流子的转移与分离，二者协同作用显著提升了Cu_2O/Au异质结微纳结构的光催化降解MO性能。基于Cu_2O和Au界面间的异质结结构，本研究也阐述了该微纳结构光催化性能的增强机制。

©The editorial department of Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition) 2024. This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参 考 文 献

[1] Shyamal S, Hajra P, Mandal H, et al. Effect of substrates on the photoelectrochemical reduction of water over cathodically electrodeposited p-type Cu_2O thin films [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(33): 18344-18352. DOI: 10.1021/acsami.5b04116.

[2] Paracchino A, Laporte V, Sivula K, et al. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction [J]. Nature Materials, 2011, 10(6): 456-461. DOI: 10.1038/nmat3017.

[3] de Melo C, Jullien M, Battie Y, et al. Semi-transparent p-Cu_2O/n-ZnO nanoscale-film heterojunctions for photodetection and photovoltaic applications [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(7): 4358-4366. DOI: 10.1021/acsanm.9b00808.

[4] McShane C M, Siripala W P, Choi K S. Effect of junction morphology on the performance of polycrystalline Cu_2O homojunction solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(18): 2666-2670. DOI: 10.1021/jz100991e.

[5] Luo J S, Steier L, Son M K, et al. Cu_2O nanowire photocathodes for efficient and durable solar water splitting [J]. Nano Letters, 2016, 16(3): 1848-1857. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04929.

[6] Liu C, Chang Y H, Chen J N, et al. Electrochemical synthesis of Cu_2O concave octahedrons with high-index facets and enhanced photoelectrochemical activity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(44): 39027-39033. DOI: 10.1021/acsami.7b12076.

[7] Zhao Q, Wang K W, Wang J L, et al. Cu_2O nanoparticle hyper-cross-linked polymer composites for the visible-light photocatalytic degradation of methyl orange [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(5): 2706-2712. DOI: 10.1021/acsanm.9b00210.

[8] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. Chemical Communications, 1998, 164(3): 357-358. DOI: 10.1039/a707440i.

[9] Zhang Y, Li X, Chen J, et al. Porous spherical Cu_2O supported by wood-based biochar skeleton for the adsorption-photocatalytic degradation of methyl orange [J]. Applied Surface Science, 2023, 611: 155744. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155744.

[10] Sakeerali C K, Heo S M, Kim C W. Preparation of core-shell structured Cu_2O@NH_2-MIL-125 (Ti) MOF and efficient photocatalytic degradation of methylene blue [J]. Chemical Physics, 2025, 591: 112602. DOI: 10.1016/j.chemphys.2025.112602.

[11] Steffy J P, Syed A, Kamaraj C, et al. Facet engineering in Au nanoparticles buried in Cu_2O nanocubes for enhanced catalytic degradation of rhodamine B and larvicidal application [J]. Sustainable Materials and Technologies, 2025, 43: e01185. DOI: 10.1016/j.susmat.2024.e01185.

[12] Wu L L, Tsui L K, Swami N, et al. Photoelectrochemical stability of electrodeposited Cu_2O films [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(26): 11551-11556. DOI: 10.1021/jp103437y.

（下转第69页）

Vision（ICCV）. October 1-6，2023. Paris，France：IEEE，2023：16033-16042. DOI：10.1109/iccv51070.2023.01473.

[20] Liu T L，Tao D C. Classification with noisy labels by importance reweighting [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence，2016，38(3)：447-461. DOI：10.1109/TPAMI.2015.2456899.

[21] Hastie T，Rosset S，Zhu J，et al. Multi-class AdaBoost [J]. Statistics and Its Interface，2009，2(3)：349-360. DOI：10.4310/sii.2009.v2.n3.a8.

[22] Kim T，Ko J，Choi J，et al[J]. Fine samples for learning with noisy labels. Advances in Neural Information Processing Systems，2021，34：24137-24149.

[23] Shu J，Xie Q，Yi L X，et al [J]. Meta-weight-net：Learning an explicit mapping for sample weighting[J]. Advances in Neural Information Processing Systems，2019(32)：1919-1930.

[24] Zhang H Y，Cisse M，Dauphin Y N，et al. Mixup：beyond empirical risk minimization[PP/OL]. V2. arXiv（2018-04-27）[2024-11-01]. https://doi. org/10.48550/arXiv.1710.09412.

[25] Berthelot D，Carlini N，Goodfellow I，et al. Mixmatch：A holistic approach to semi-supervised learning [J]. Advances in Neural Information Processing Systems，2019(32)：5049-5059.

[26] Tanaka D，Ikami D，Yamasaki T，et al. Joint optimization framework for learning with noisy labels [C]//2018 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. June 18-23，2018. Salt Lake City，UT：IEEE，2018：5552-5560. DOI：10.1109/cvpr.2018.00582.

[27] Krizhevsky A. Learning multiple layers of features from tiny images [PP/OL]. [2024-11-01]. http://www. cs. toronto.edu/~kriz/learning-features-2009-TR.pdf.

[28] He K M，Zhang X Y，Ren S Q，et al. Deep residual learning for image recognition [PP/OL]. V1. arXiv（2015-12-10）[2024-11-01]. https://doi. org/10. 48550/arXiv.1512.03385.

[29] Huang Z Z，Zhang J P，Shan H M. Twin contrastive learning with noisy labels [PP/OL]. V1. arXiv（2023-03-13）[2024-11-01]. https://doi. org/10. 48550/arXiv.2303.06930.

（责任编辑：马田田）

（上接第25页）

[13] Li C L，Li Y B，Delaunay J J. A novel method to synthesize highly photoactive Cu_2O microcrystalline films for use in photoelectrochemical cells [J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(1)：480-486. DOI：10.1021/am404527q.

[14] Kuo C H，Yang Y C，Gwo S，et al. Facet-dependent and Au nanocrystal-enhanced electrical and photocatalytic properties of Au-Cu_2O core-shell heterostructures [J]. Journal of the American Chemical Society，2011，133(4)：1052-1057. DOI：10.1021/ja109182y.

[15] Lu B，Liu A P，Wu H P，et al. Hollow Au-Cu_2O core-shell nanoparticles with geometry-dependent optical properties as efficient plasmonic photocatalysts under visible light [J]. Langmuir，2016，32(12)：3085-3094. DOI：10.1021/acs.langmuir.6b00331.

[16] Zhang W W，Wang B S，Hao C C，et al. Au/Cu_2O Schottky contact heterostructures with enhanced photocatalytic activity in dye decomposition and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation [J]. Journal of Alloys and Compounds，2016，684：445-452. DOI：10.1016/j.jallcom.2016.05.192.

[17] Xiong J Y，Li Z，Chen J，et al. Facile synthesis of highly efficient one-dimensional plasmonic photocatalysts through Ag@Cu_2O core-shell heteronanowires [J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2014，6(18)：15716-15725. DOI：10.1021/am502516s.

[18] Li J T，Cushing S K，Bright J，et al. Ag@Cu_2O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts [J]. ACS Catalysis，2013，3(1)：47-51. DOI：10.1021/cs300672f.

（责任编辑：兰丽丽）