

# 氧化亚铜光阴极稳定性提升策略研究进展

蒋海英, 宋云东

(西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子教育部重点实验室, 陕西 西安 710127)

**摘要:** 氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )因其独特的能带结构、优异的光响应性能及经济成本,在光电化学(PEC)产氢领域备受关注,成为关键的光阴极材料,但其氧化还原电位位于能带结构内,易在水溶液中受光诱导发生双向腐蚀,影响其稳定性和性能。为此,研究者们致力于开发多种策略提高 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的稳定性。本文系统综述了利用表面修饰、掺杂、晶面调控等改性手段,精准调控 $\text{Cu}_2\text{O}$ 表面性质、优化电子结构或引入异质元素,显著提升其抗光腐蚀能力,进而增强稳定性。这些改进不仅巩固了 $\text{Cu}_2\text{O}$ 基础性能,还直接促进了其产氢性能的优化,显示稳定性与产氢效率正相关。此外,本文还指出建立统一 $\text{Cu}_2\text{O}$ 光阴极稳定性测试标准至关重要,可确保研究可重复性和可比性,有助于在模拟实际应用场景下测试,并为优化设计、改性策略及未来商业化应用提供可靠数据与参考。

**关键词:** 氧化亚铜; 光阴极; 改性; 产氢

中图分类号: O6; TQ116.2

文献标志码: A

文章微信二维码:



文章编号: 1673-159X(2025)01-0092-13

doi:10.12198/j.issn.1673-159X.5715

## Research Progress on Stability Improvement Strategy of Cuprous Oxide Photocathode

JIANG Haiying, SONG Yundong

(College of Chemistry and Materials, Northwestern University, Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecules,  
Ministry of Education, Xi'an 710127 China)

**Abstract:** Cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) has become a key photocathode material in the field of photoelectrochemical (PEC) hydrogen production due to its unique band structure, excellent photoresponse performance and economic cost. However, its REDOX potential is located in the band structure, and it is easy to be photoinduced bidirectional corrosion in aqueous solution, which affects its stability and performance. Therefore, researchers are committed to developing various strategies to enhance the performance of  $\text{Cu}_2\text{O}$  stability. This paper systematically reviews the surface modification, doping and other modification methods, to accurately regulate the surface properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , optimize the electronic structure or introduce heterogeneous elements, significantly improve its photocorrosion resistance, and thus enhance stability. These

收稿日期: 2024-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(22376168); 陕西基础科学(化学、生物学)研究院基础科学研究计划项目(22JHQ031)。

第一作者: 蒋海英(1986—), 女, 副教授, 博士, 博士生导师, 主要研究方向为新型可见光催化材料的设计与开发。

ORCID: 0000-0002-7759-5191 E-mail: jianghy@nwu.edu.cn

引用格式: 蒋海英, 宋云东. 氧化亚铜光阴极稳定性提升策略研究进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2025, 44(1): 92-104.

JIANG Haiying, SONG Yundong. Research Progress on Stability Improvement Strategy of Cuprous Oxide Photocathode[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2025, 44(1): 92-104.

improvements not only consolidate the basic performance of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , but also directly promote the optimization of its hydrogen production performance, and show that stability is positively correlated with hydrogen production efficiency. In addition, the paper highlights the importance of establishing a unified  $\text{Cu}_2\text{O}$  photocathode stability test standard to ensure repeatability and comparability of studies, facilitate testing in simulated real-world application scenarios, and provide reliable data and theoretical guidance for optimal design, modification strategies, and future commercial applications.

**Keywords:** cuprous oxide; photocathode; modified; hydrogen production

氢能作为一种前沿的清洁能源,其战略意义远非传统化石燃料所能比拟。其核心价值不仅体现在极高的燃烧热值上,更在于其燃烧后的唯一产物是纯净的水,对环境实现了零污染,极大地促进了能源使用的绿色化。此外,氢气还扮演着工业领域重要角色,作为加氢反应的关键原料以及氢燃料电池的能量载体,它正逐步成为能源结构中不可或缺的清洁燃料。简而言之,氢能以其高效、清洁、多用途的特点,在推动能源转型和可持续发展方面占据着举足轻重的地位,被誉为“未来的石油”<sup>[1-6]</sup>。而在全球能源结构快速向绿色、低碳方向转型的背景下,新能源制氢技术凭借其无与伦比的清洁性、高效能以及可持续性的优势,正逐步跃居制氢领域的前沿舞台,成为引领行业变革的主流力量<sup>[7-8]</sup>。当前,多种新型可再生能源正被广泛采用,这些能源包括太阳能、风能、地热能以及潮汐能等,这一趋势有效减轻了全球对化石燃料的依赖程度<sup>[9]</sup>。其中,太阳能因其分布范围广,彻底打破了地域对能源利用的界限,使得太阳能的获取与利用不再受地理位置的局限,从而从根本上解决了能源远距离传输的难题,为实现能源的均衡分配与高效利用奠定了坚实基础,展现出极其光明的发展前景<sup>[10-12]</sup>。

自 1972 年 Fujishima 等<sup>[13]</sup>在  $\text{TiO}_2$  电极上开创性地实现水分解以来,光催化水分解技术已成为全球科研领域备受瞩目的研究焦点。经过几十年的发展,研究者在太阳能驱动水分解领域取得了显著进展,并确立了 3 种核心的技术路径,分别是光催化 (photocatalysis, PC)、光电催化 (photoelectrochemical catalysis, PEC) 以及光伏耦合电解 (photovoltaic-electrolysis, PV-E)。其中,光电催化和光伏耦合电解通过引入外部电位偏置,将原本复杂的水分解反应巧妙地分割为独立的阴极反应和

阳极反应。这一设计虽然增加了系统的复杂性和成本,但通过外电场的存在能够极大地促进载流子的有效分离,有效遏制了电子与空穴的复合,进而有效地提高水分解的效率<sup>[14]</sup>。鉴于产氢成本的控制需求以及光电催化技术在材料性能优化方面的巨大潜力,该技术在未来将展现出极为广阔的前景<sup>[15]</sup>。

在 PEC 水分解体系中,光阴极作为关键组件,通常选用 p 型半导体材料,这类材料在光照下能够激发产生电子,进而驱动水还原反应生成氢气。早期的研究焦点主要集中在 p 型硅 (Si) 以及 III-V 族半导体,例如 GaP<sup>[16]</sup> 和 InP<sup>[17]</sup> 等,这些材料因其独特的电子结构和光电特性而受到青睐。近年来,氧化亚铜 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )<sup>[18-19]</sup> 因其合适的带隙,具备较高理论光电转化效率且制备简便、原料丰富等优点在光电催化领域广受青睐,其理论光电流为  $-14.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[19]</sup>,在标准太阳光谱 AM 1.5G 的光照条件下,材料的理论太阳能到氢能转换效率 (STH) 可以达到 18%,加之其良好的环境相容性和低毒性,使得  $\text{Cu}_2\text{O}$  在传统 p 型金属氧化物半导体材料领域占据重要地位,这一性能使其在光电催化领域展现出巨大的应用前景。然而,由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  的氧化还原电位恰好落在其自身的带隙能级范围内,这一特性导致  $\text{Cu}_2\text{O}$  光阴极在水溶液环境中极易遭受光腐蚀的困扰<sup>[20]</sup>,既可能被还原成 Cu,又可能进一步氧化为 CuO,这一显著缺陷极大地制约了  $\text{Cu}_2\text{O}$  作为高效光阴极在光电化学水分解领域的应用潜力<sup>[21]</sup>。因此,如何增强  $\text{Cu}_2\text{O}$  光阴极在光电催化水分解过程中的稳定性,成为了当前亟待解决的关键问题。本综述深入剖析并详尽阐述了近年来在增强氧化亚铜光阴极稳定性方面所取得的最新研究进展与策略,旨在为相关领域的研究者提供有价值的指导思路。

# 1 氧化亚铜的晶体结构与产氢机制

## 1.1 氧化亚铜的晶体结构

$\text{Cu}_2\text{O}$  的晶体结构如图 1 所示<sup>[22]</sup>, 其晶格常数精确为  $4.2696 \text{ \AA}$ , 波动范围在  $\pm 0.0010 \text{ \AA}$  以内<sup>[23]</sup>, 归属于  $\text{Pn}3\text{m}$  空间群, 具备高度的对称性, 表现为  $4\text{L}^33\text{L}^26\text{P}$  的对称型。Yin 等<sup>[24]</sup> 研究表明, 在  $\text{Cu}_2\text{O}$  的生长过程中, 薄膜颗粒的生长速度、生长方向以及暴露的晶体表面均展现出高度的可调节性, 这一特性已成为氧化亚铜制备策略中的重要研究方向。Shang 等<sup>[25]</sup> 通过精细调控实验条件, 已经成功地在水热环境中诱导出  $\text{Cu}_2\text{O}$  的多种结晶形态, 如立方体、八面体等。这一突破性工作不仅增强了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光电催化性能, 还极大地拓宽了其在实际应用中的边界。

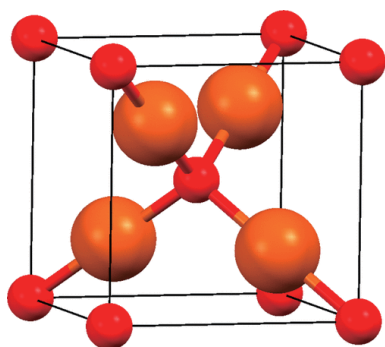


图 1  $\text{Cu}_2\text{O}$  的晶体结构<sup>[22]</sup>  
Fig. 1 Crystal structure of  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[22]</sup>

## 1.2 产氢机制

氧化亚铜作为产氢反应中的重要光催化剂, 其  $2.0 \text{ eV}$  的禁带宽度赋予了它吸收直到  $620 \text{ nm}$  波长可见光的能力, 从而实现对太阳光谱中可见光部分的高效利用<sup>[23, 26]</sup>。  $\text{Cu}_2\text{O}$  的导带电位比产氢电位更负(图 2), 这一特性使得光生电子能够轻易地跨越能垒, 为水分解反应注入了强大的动力学推动力<sup>[27]</sup>。

尽管  $\text{Cu}_2\text{O}$  在产氢反应中展现出诸多优势, 不过单一  $\text{Cu}_2\text{O}$  材料具有低的载流子迁移率、光生电子-空穴分离率以及较差的稳定性<sup>[28]</sup>。一方面  $\text{Cu}_2\text{O}$  的高产氢效率依赖于其优越的光吸收能力和有效的光生电子-空穴对分离机制, 另一方面其稳定性则受到一价铜离子氧化还原电位位于水氧化还原电位之间这一特性的影响<sup>[19]</sup>, 导致  $\text{Cu}_2\text{O}$  在电解液中易发生自身氧化或还原反应, 从而损害其催

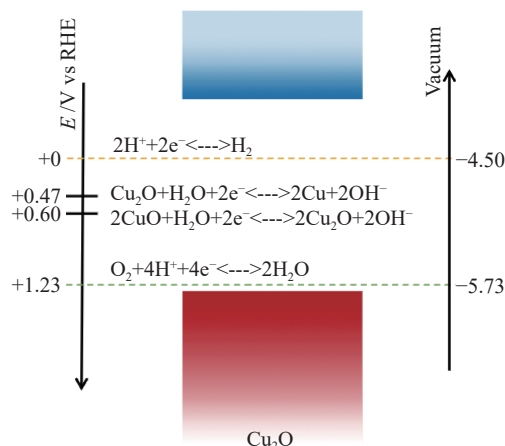


图 2  $\text{Cu}_2\text{O}$  的能带位置及其氧化还原反应的能量关系图<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Energy band position of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and energy relationship diagram of REDOX reaction<sup>[27]</sup>

化性能和使用寿命。为了平衡产氢效率与稳定性之间的关系, 研究者们致力于开发多种策略。其中, 表面修饰技术通过改变  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面的化学组成和晶体结构, 有效抑制其自身反应的发生。形成异质结则是通过与其他稳定材料复合, 进而提高  $\text{Cu}_2\text{O}$  的电荷分离效率和稳定性。优化电解液成分及控制反应条件则进一步优化了水分解反应的环境, 促进了氢气的生成并减少了不利因素的影响。这些策略的实施为  $\text{Cu}_2\text{O}$  在光电化学分解水制氢领域的实际应用提供了有力支持。

## 2 提升氧化亚铜稳定性的策略

$\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜作为光电化学反应过程的关键组件, 吸收光子后产生光生电子-空穴对, 若这些光生载流子未能及时且有效地分离, 它们将倾向于复合, 从而限制了光电转换效率。因此, 如何高效地分离光生载流子, 并促进其从  $\text{Cu}_2\text{O}$  体相顺利传输至界面处, 成为提升性能的关键。但仅追求高分离效率并非全面解决方案, 因为界面处电子或空穴的过度累积可能触发光腐蚀反应, 反而损害材料。

在本节中, 重点介绍表/界面工程隔离  $\text{Cu}_2\text{O}$  与外部环境的直接接触、掺杂改善材料的电子结构和晶体质量、 $\text{Cu}_2\text{O}$  暴露晶面的精细调控等策略, 这些策略共同作用于  $\text{Cu}_2\text{O}$  光电阴极, 显著提高了其在实际应用中的稳定性。

### 2.1 表/界面工程

表/界面工程作为一种有效提升氧化亚铜稳定性的方法, 其核心在于巧妙地运用包覆技术或构建



钝化层,以隔绝氧化亚铜与外部环境的直接接触,从而显著提升其稳定性。这层关键的隔离层材料多样,包括聚合物、半导体材料,它能够有效防止氧化亚铜在电解液或空气中发生不利的化学反应,如自身氧化还原反应,从而延长材料的使用寿命,并对氧化亚铜的光电性能产生积极影响。

无机半导体材料还可以通过形成异质结或同质结增强氧化亚铜光阴极稳定性。同质结通过 p 型和 n 型氧化亚铜的紧密结合,形成了有利于电荷传输的界面。这种界面减少了因晶格不匹配或化学性质差异而产生的界面缺陷,从而提高了电荷分离效率并增强了光阴极的稳定性。同时,由于同质结中材料的晶格常数相近,晶格失配较小,有助于保持材料的晶体完整性,进一步提升材料的晶体质量和器件的性能稳定性。相比之下,异质结则通过结合不同材料的互补优势,构建出具有协同效应的复合体系。这可以显著促进催化剂中的电荷转移效率,有效地减少光生电荷在粒子内部的积聚现象,抑制  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光腐蚀<sup>[29]</sup>。然而,异质结的制备相对复杂,需要精确控制各组分材料的比例和界面结构。

各种半导体聚合物材料,诸如聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)以及苯乙炔铜( $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}$ )等,它们通过促进光生载流子分离、扩大光吸收范围、增强吸附能力及抑制光腐蚀等协同效应,提升了光催化效率<sup>[30]</sup>。尤为突出的是  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}$ ,其卓越的光/热稳定性、可见光响应能力、优异的疏水性能和高效的电子-空穴分离效率,使其成为光催化领域的亮点<sup>[31-33]</sup>。进一步地,由金属氧化物与导电聚合物组合而成的复合材料,相较于单一的金属氧化物或导电聚合物,展现出了更为卓越的光催化性能<sup>[34]</sup>。

### 2.1.1 半导体材料

Paracchino 等<sup>[19]</sup>通过构建由 p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  和 n 型 Al:ZnO (AZO)组成的 p-n 结(图3),并在其上覆盖一层薄薄的  $\text{TiO}_2$  层,成功防止了氧化亚铜与水环境的直接接触。这种多层结构不仅提高了稳定性,还通过电沉积的铂纳米颗粒激活其析氢,实现了高达  $7.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的光电流输出,并在连续光照下保持了超过 1 h 的活性,法拉第效率接近 100%,展现

了高效的水还原反应能力。进一步地,Azevedo 等<sup>[35]</sup>的研究则展示了另一种表面改性方法的潜力,相比传统的  $\text{TiO}_2$  保护层,他们采用薄薄的  $\text{SnO}_2$  作为保护层, $\text{SnO}_2$  在持续光电化学水还原过程中表现出了更优异的稳定性,能够维持超过 57 h 的稳定性并保留 90% 的初始光电流。

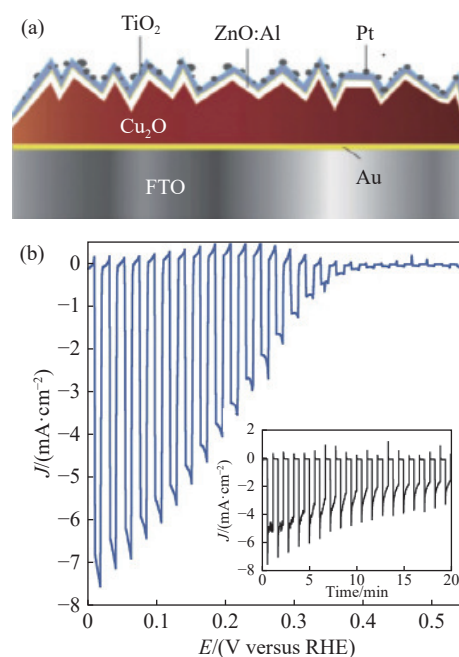


图3 (a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面改性示意图, (b) LSV 曲线<sup>[19]</sup>  
Fig. 3 (a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  surface modification diagram, (b) LSV curve<sup>[19]</sup>

Jiang 等<sup>[36]</sup>成功运用一种简便的电沉积技术,制造出了一种 p-n 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  同质结薄膜,可以实现较高的电荷分离效率,显著提升了  $\text{Cu}_2\text{O}$  光阴极稳定性,为相关领域的研究开辟了新的路径。Zhou 等<sup>[37]</sup>采用一种简便的原位包覆方法,利用氢化石墨烯(HsGDY)来包覆并保护  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,进而增强其分解水的性能。在这种方法中,HsGDY 保护的  $\text{Cu}_2\text{O}$  纳米线(即  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs)作为光电阴极,在 0 V(相对于可逆氢电极, RHE)的电压条件下展现出高达  $-12.88 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的光电流密度,这一数值已非常接近  $\text{Cu}_2\text{O}$  光电阴极所能达到的理论光电流密度。此外,  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs 光电阴极还具备出色的稳定性,在连续工作 24 h 后,其光电流密度的损失仅为 7.5%,同时产氢速率也达到了  $218.2 \pm 11.3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  的高水平(图4)。

由于溅射沉积法制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  光电阴极杂质

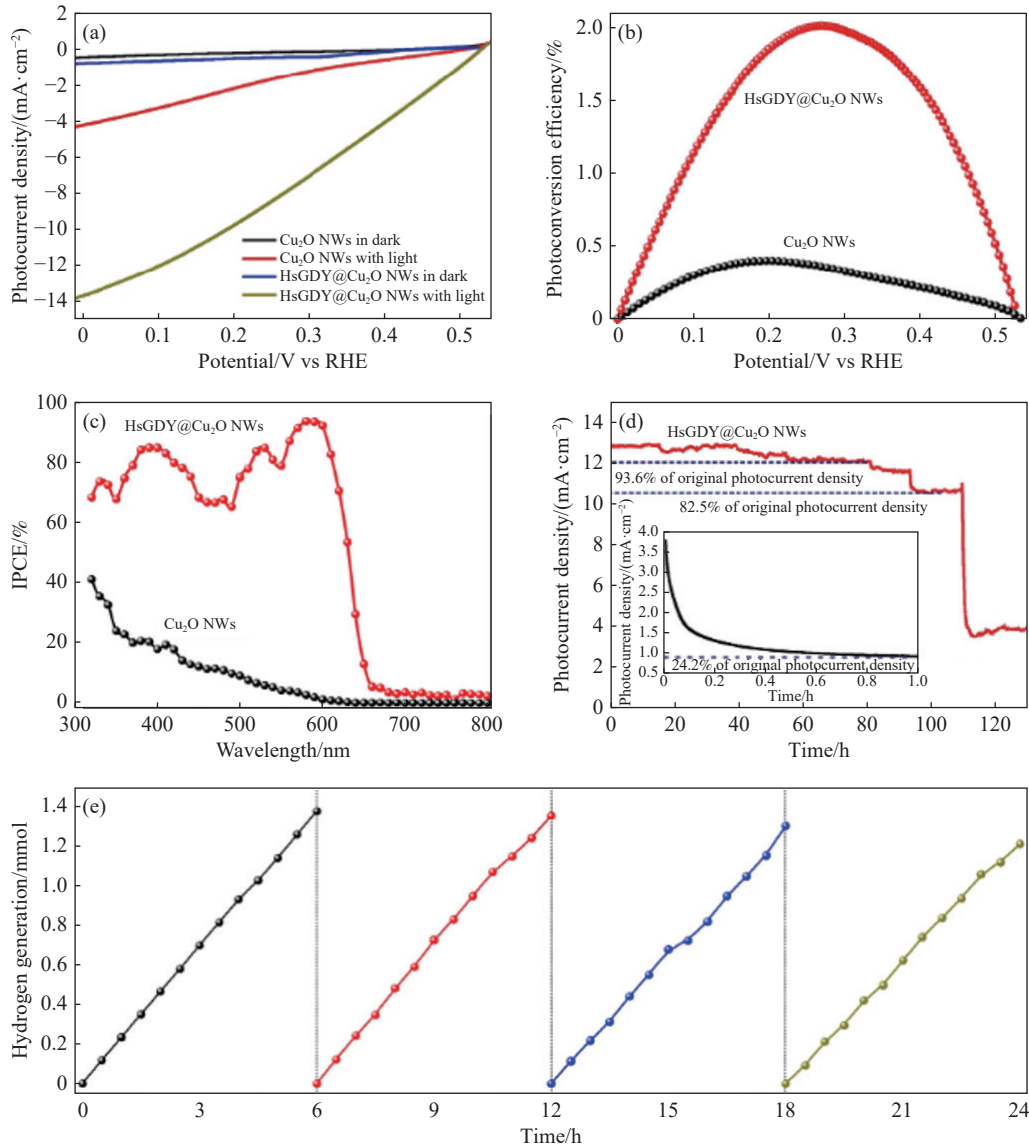


图4 (a) 在模拟太阳光照和 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,  $\text{Cu}_2\text{O}$  NWs 和  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs 在黑暗和光照条件下的 LSV 曲线, (b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  NWs 和  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs 的光能转换效率, (c)  $\text{Cu}_2\text{O}$  NWs 和  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs 的 IPCE 图, (d)  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs 的稳定性测量, (e) 模拟太阳光照 ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , AM 1.5 G) 下, 0 V vs RHE 电位下  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs/CF 光电阴极的产氢性能<sup>[37]</sup>

Fig. 4 (a) LSV curves of  $\text{Cu}_2\text{O}$  NWs and  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs under dark and light conditions in simulated solar illumination and 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, (b) light energy conversion efficiency of  $\text{Cu}_2\text{O}$  NWs and  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs, (c) IPCE diagram of  $\text{Cu}_2\text{O}$  NWs and  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs, (d) stability measurement of  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  NWs, (e) simulated solar illumination ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , AM 1.5G) at 0 V vs RHE potential  $\text{HsGDY}@Cu_2O$  hydrogen production performance of NWs/CF photocathodes<sup>[37]</sup>

含量低、薄膜沉积均匀性好、微观结构可精确调控、扩展性强以及良好的重现性等优点备受青睐。Masudy-Panah 等<sup>[38]</sup> 通过调整溅射功率成功制备出具有不同结晶度的氧化亚铜薄膜, 发现在 300 W 溅射条件下制备的氧化亚铜光阴极具有出色的抗腐蚀性能, 进一步通过引入 ZnO 和  $\text{TiO}_2$  作为缓冲层, 显著提升了  $\text{Cu}_2\text{O}$  光电阴极的整体稳定性。在测定氢气产量时, 观察到随着溅射功率从 50 W

增加到 300 W, 氢气的析出速率从  $7.05 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$  大幅提升至  $12.28 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这一结果有力地证明了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的结晶程度及其光学吸收特性在提高产氢效率方面的重要性。不同  $\text{Cu}_2\text{O}$  溅射功率下制备的  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$  光电阴极的光腐蚀稳定性和析氢速率如图 5 所示。

Siripala 等<sup>[39]</sup> 开发了一种由电沉积 p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  和物理气相沉积 n 型  $\text{TiO}_2$  组成的异质结光电阴

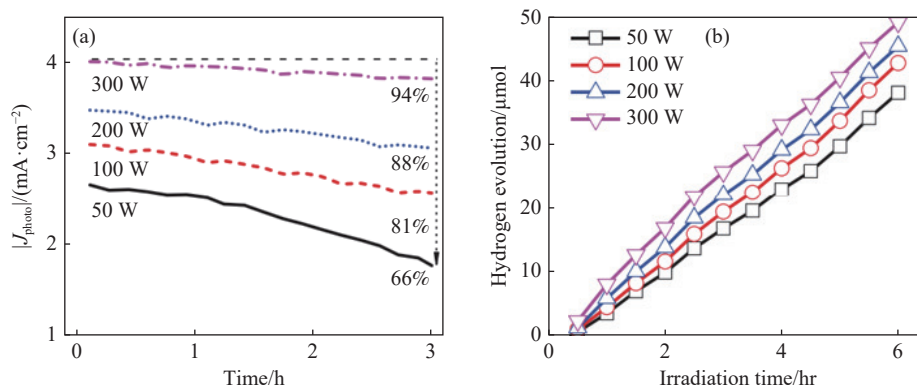


图5 不同  $\text{Cu}_2\text{O}$  溅射功率下制备的  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$  光阴极的光腐蚀稳定性(a), 析氢速率(b)<sup>[38]</sup>

Fig. 5 Photocorrosion stability(a) and hydrogen evolution rate (b) of  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$  photocathodes prepared at different  $\text{Cu}_2\text{O}$  sputtering powers<sup>[38]</sup>

极, 电极在电解液中的光响应表明, 在  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  电极的 p-n 结处产生了有效的光诱导载流子。在  $700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  的照度下, 光电流为  $0.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{TiO}_2$  薄膜的引入有效地阻止了  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的光腐蚀现象, 从而在保持其高性能的同时极大地增强了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的稳定性。Zhu 等<sup>[40]</sup> 通过原位湿化学处理与后续电沉积技术, 在泡沫铜(CF)基底上构建由氧化亚铜纳米线核和钴铁层状双氢氧化物(CoFe-LDH)纳米片壳组成的分层结构 p-n 异质结, 利用  $\text{Cu}_2\text{O}$  出色的光捕获特性, 并结合  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CoFe-LDH}$  p-n 异质结内部产生的电场效应, 极大地加速了光生电子与空穴的分离效率。此外, 最优样品在分裂水制氢方面的能力提升了 14%, 而将最优样品置于碱性电解池中并接受光照时, 仅需 1.62 V 的工作电压即可驱动高达  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度, 经过连续 24 h 的稳定性测试, 该样品的电流密度保持率依然高达 91.62%, 极大地提升了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的稳定性。

### 2.1.2 半导体聚合物

Ma 等<sup>[41]</sup> 以聚苯胺(PANI)为载体, 设计了  $\text{Ag-Cu}_2\text{O}$  复合材料的三元异质结构, 通过与  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PANI}$  和原始  $\text{Cu}_2\text{O}$  进行比较, 发现 PANI 能够作为一层保护膜, 有效隔离  $\text{Cu}_2\text{O}$  与外部溶液的接触, 从而阻止  $\text{Cu}^{2+}$  离子的不受控释放。此外,  $\text{Ag-Cu}_2\text{O}/\text{PANI}$  在长时间暴露于氧气、水和光下具有极高的稳定性。这是由于 Ag 纳米粒子(Ag NPs)形成的物理屏障能够有效促进  $\text{Cu}_2\text{O}$  内部电子( $e^-$ )与空穴( $h^+$ )向表面迁移, 从而防止了光腐蚀。聚苯胺作为导电聚合物具有优异的电子转移能力, 提高

了光生电子和空穴的分离效率。Ghosh 等<sup>[42]</sup> 设计了一种铜-氧化亚铜/聚吡咯(PPy)异质结构, 通过其独特的界面效应和优化的电荷传输机制, 实现了光电性能的显著提升和氧化亚铜稳定性的增强, 相较于单纯的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PPy}$  体系, 该结构具有更高的载流子密度、低电阻率和 6 倍的光电流密度。这是由于聚合物与混合相金属氧化物界面间形成的 p-n 结所诱导的内置电场效应, 有效地促进了电荷的定向转移, 进而大幅提升了材料的催化活性。通过飞秒瞬态吸收光谱技术观测到(图 6), 铜-氧化亚铜纳米立方体与聚吡咯纳米纤维之间的光激发电荷分离与转移过程得到了显著优化, 使得更多的光生电荷能够参与到反应过程中。通过对比不同反应时间合成的 PCu 异质结构和原始 PPy 的光催化  $\text{H}_2$  生成速率(图 7(a)), 裸 PPy 的  $\text{H}_2$  生成速率相对较低(约  $5.7 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ ), PCu-8h 的  $\text{H}_2$  生成速率最高(约  $41 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1}$ ), 是原始 PPy 的 7 倍以上。在 420 nm 波长处计算了合成材料的表观量子效率(图 7(b)), 其中 PCu-8h 的量子效率( $\sim 7.2\%$ )是裸 PPy( $\sim 1\%$ )的 7 倍, 在 0.1 mM  $\text{AgNO}_3$  作为牺牲剂的情况下,  $\text{O}_2$  的变化也有类似的趋势。

Zhang 等<sup>[33]</sup> 通过在氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )光阴极的表面覆盖一层苯乙炔铜( $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}$ )薄膜, 有效利用了苯乙炔铜出色的疏水性, 成功阻挡了水溶液对  $\text{Cu}_2\text{O}$  的直接侵蚀, 从而显著减缓了其腐蚀过程。经过  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}$  包覆的  $\text{Cu}_2\text{O}$  光阴极, 能够维持高达 85% 的初始光电流密度, 相比之下, 在泡沫铜(CF)衬底上制备的未包覆  $\text{Cu}_2\text{O}$  光阴极仅保留了 28% 的初始光电流密度。这一结果表明, 苯

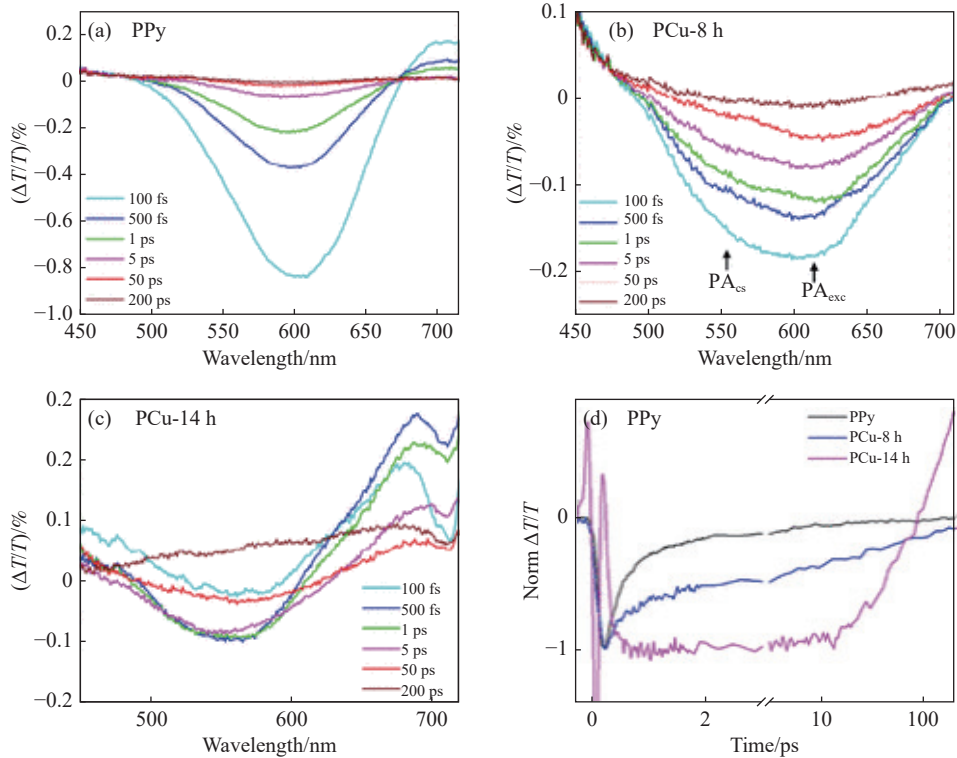


图 6 400 nm 激发下的飞秒瞬态吸收 (TA) 光谱 PPy (a), PCu-8h (b), PCu-14h (c), 3 个样品在 575 nm 处的 TA 动力学痕迹 (d)<sup>[42]</sup>

Fig. 6 Femtosecond transient absorption (TA) spectra at 400 nm excitation PPy (a), PCu-8h (b), PCu-14h (c), TA kinetic traces of three samples at 575 nm (d)<sup>[42]</sup>

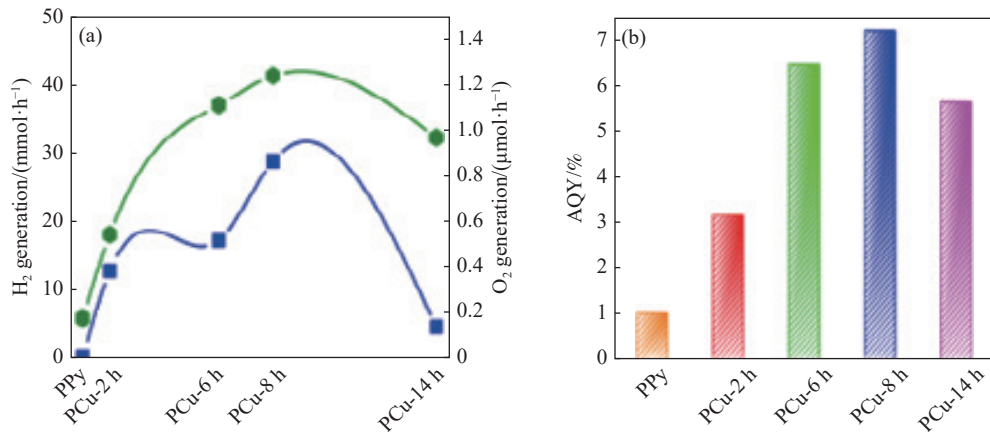


图 7 不同反应时间合成的 PCu 异质结构和 PPy 的光催化 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 生成速率 (a), 表观量子效率 (b)<sup>[42]</sup>

Fig. 7 Photocatalytic H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> generation rates of PCu heterostructures and PPy synthesized at different reaction times (a), apparent quantum efficiency (b)<sup>[42]</sup>

乙炔铜的引入极大提升了氧化亚铜光阴极的稳定性。此外,该团队还在 Cu/CF、Au/FTO 和 Cu-sheet 3 种导电基底上成功制备 Cu<sub>2</sub>O 光阴极 (图 8), 同样在其表面进行 Ph-C≡C-Cu 的包覆处理, 均展现出卓越的长期稳定性, 充分证明了 Ph-C≡C-Cu 包覆方法的普适性。这一发现不仅验证了表面改性在提高氧化亚铜稳定性方面的显著效果, 还为未来的材料设计和选择提供了新的灵感和思路。

## 2.2 掺杂

掺杂对氧化亚铜 (Cu<sub>2</sub>O) 光阴极稳定性提高的影响机制主要基于引入特定元素来精细调控材料的电子构型与晶体质量, 减少缺陷态和光生载流子的复合, 促进了光生电子和空穴的有效分离与传输<sup>[43]</sup>, 从而减少光腐蚀现象和表面相关的不稳定性, 显著提升 Cu<sub>2</sub>O 光阴极的光电稳定性和催化性能。然而, 掺杂并不一定都是有利的, 掺杂元素或



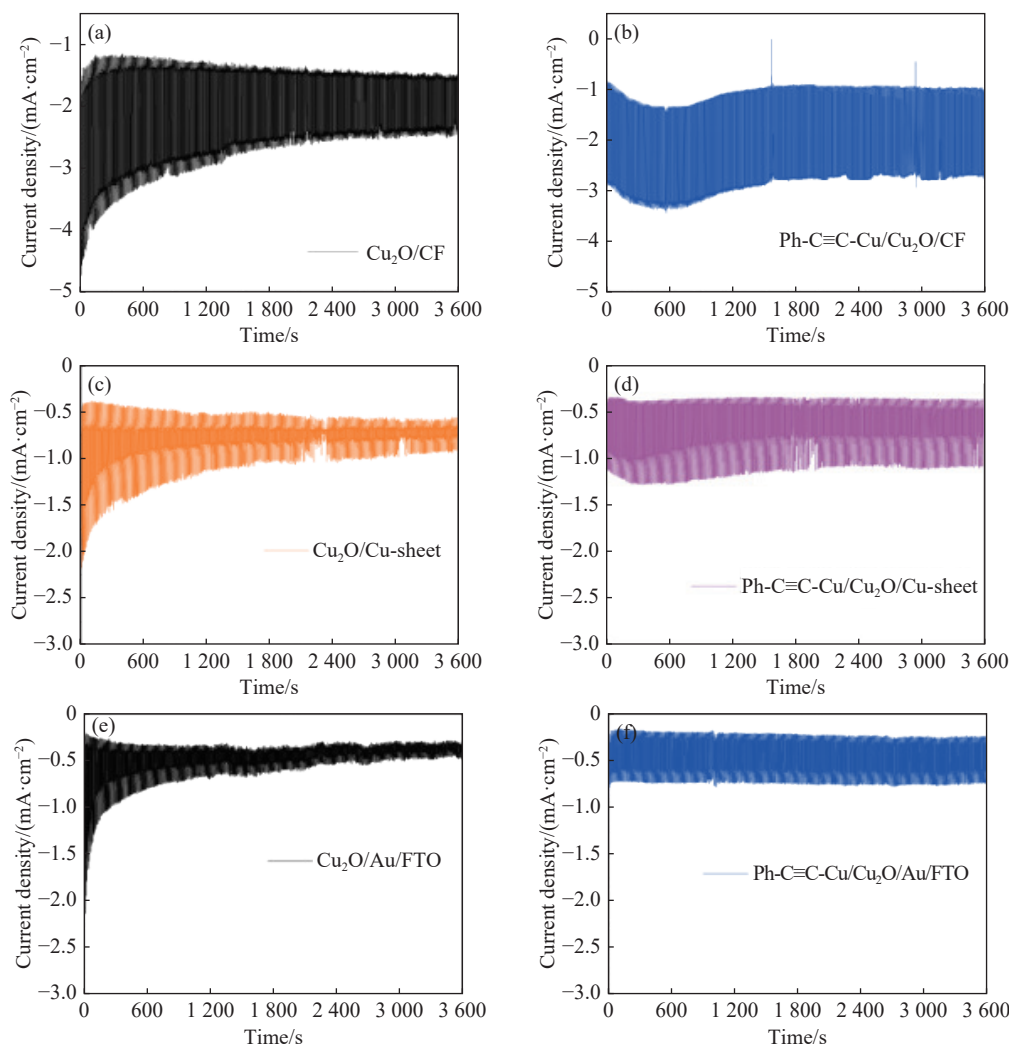


图 8 (a)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ , (b)  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ , (c)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu-sheet}$ , (d)  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu-sheet}$ , (e)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}/\text{FTO}$  和  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}/\text{FTO}$  光阴极  $I-t$  曲线<sup>[33]</sup>

Fig. 8 (a)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ , (b)  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CF}$ , (c)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu-sheet}$ , (d)  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu-sheet}$ , (e)  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}/\text{FTO}$  and  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}/\text{FTO}$  photocathode  $I-t$  curves<sup>[33]</sup>

缺陷的浓度若未得到恰当控制,则有可能阻碍电荷迁移,加重电荷复合<sup>[44]</sup>,因此针对不同类型的半导体材料,选择合适的掺杂元素与策略显得尤为关键。

碳点(carbon quantum dots, CDs)作为一种新兴的纳米级材料,展现出了卓越的光学性能、极高的热化学稳定性、优良的导电性能以及出色的水溶性。氮掺杂不仅加速了 CDs 内部的电荷传输,还显著提升了其光催化活性。基于这些特性, Ma 等<sup>[45]</sup>创新性地将氮掺杂的碳点与氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )材料复合,制备出 N-CDs/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料。N-CDs 的加入不仅调整了材料形貌,使其从粗糙立方体转变为更加均匀的球体结构,同时其独特结构与  $\text{Cu}_2\text{O}$  之间的协同作用极大提升了光催化性能。相比纯

$\text{Cu}_2\text{O}$  立方体, N-CDs/ $\text{Cu}_2\text{O}$  展现出了更为优越的光催化活性。这一优异性能主要归功于 N-CDs 的引入所带来的双重效应:一方面,它使复合材料表面更加粗糙,从而增加了光催化剂与反应物的接触面积;另一方面,有效地抑制了电子-空穴对的复合,提高了光生载流子的分离效率。因此, N-CDs 与  $\text{Cu}_2\text{O}$  的复合策略被视为强化  $\text{Cu}_2\text{O}$  稳定性、优化电子-空穴复合、提升光催化能力的有力手段。

Baek 等<sup>[46]</sup>结合 Sb 掺杂的  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Sb}$ ) 与未掺杂的  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 创新地设计出一种双层光阴极结构(图 9(a)), 该结构极大地促进了  $\text{Cu}_2\text{O}$  沿(111)方向的择优晶体生长(图 10), 显著提升了结晶度, 并伴随高空穴迁移率的增加及表面相关不稳定性的抑制, 赋予了材料卓越的导电性。这一双层结构



在零电位下实现了约 $-1.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的阴极光电流(图 9(b))。这一数值远超未掺杂  $\text{Cu}_2\text{O}$  单层结构所实现的 $-1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 证明了双层结构对光电流的有效增强。薄  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Sb}$  缓冲层的引入, 不仅优化

了  $\text{Cu}_2\text{O}$  基光电阴极的结构和电导率, 还通过其作为种子层引导晶粒生长方向及作为空穴传输层优化电荷传输的双重作用, 减少了表面(111)面的暴露, 从而显著提升了  $\text{Cu}_2\text{O}$  光阴极稳定性。

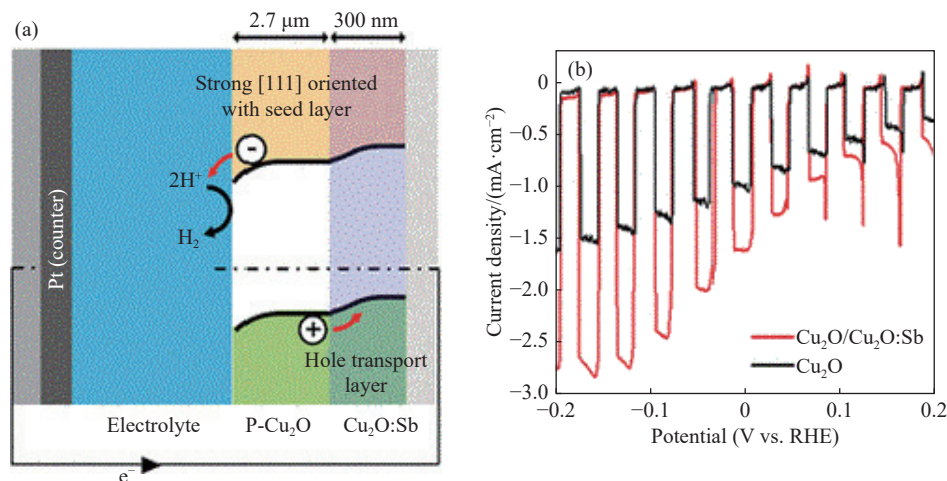


图 9 (a) 双层光阴极结构示意图, (b) LSV 曲线<sup>[46]</sup>

Fig. 9 (a) Double-layer photocathode structure diagram, (b) LSV curve<sup>[46]</sup>

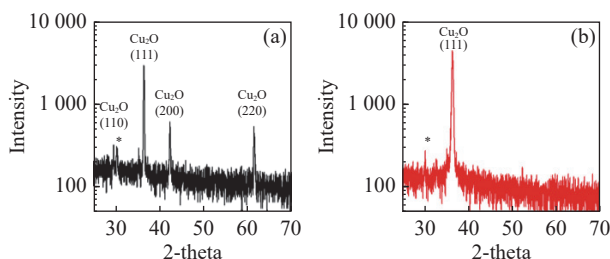


图 10 (a) 单一  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 XRD, (b)  $\text{Sb}/\text{Cu}_2\text{O}$  双层的 XRD<sup>[46]</sup>

Fig. 10 (a) XRD of single  $\text{Cu}_2\text{O}$ , (b) XRD of  $\text{Sb}/\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[46]</sup>

### 2.3 晶面调控

由于不同暴露面具有不同表面原子配位和表面电子结构, 故改变催化剂形态可以获得不同的光反应活性<sup>[47]</sup>。因此  $\text{Cu}_2\text{O}$  的稳定性深受其形貌特征的影响, 这源于形貌对表面结构复杂性和暴露晶面类型的精细调控。表面结构的多样性不仅塑造了材料与外界环境相互作用的界面, 还直接关联到其独特的物理化学性质。在众多形貌中, (111) 面主导的八面体结构尤为引人注目, 使电子更倾向于向该面迁移, 从而表现出更高的稳定性<sup>[48]</sup>。相比之下(100)面为主的立方体结构则显得较为脆弱, 其表面能较高, 且更易受到晶格缺陷的影响, 导致稳定性显著降低。因此, 通过合理设计和控制材料的形貌, 可以实现对氧化亚铜物理化学性质的精准调控。

Kwon 等<sup>[49]</sup> 通过调整制备条件, 成功合成了 3 种不同形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒(见图 11), 并深入研究了这些颗粒在黑暗与光照条件下的稳定性。实验结果显示, 在黑暗环境中, (100) 面立方体表现出极高的不稳定性, 相比之下(111) 面八面体和(110) 面菱形十二面体则展现出相对较好的稳定性。进一步持续 9 h 的光照实验(图 12)表明, 所有形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒均受到一定程度的光腐蚀, 但腐蚀程度因颗粒形态而异, 其中菱形十二面体的腐蚀尤为显著, 这凸显了光照下光诱导的电子-空穴效应对颗粒稳定性的影响。这一发现与 Zheng 等<sup>[50]</sup> 先前关于  $\text{Cu}_2\text{O}$ (111) 面稳定性的研究相一致, 即(111) 面因其独特的价带结构而具有更高的稳定性, 使得电子在光照或暗态下都更倾向于向该面迁移。此外, Kwon 等<sup>[49]</sup> 还在不同形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒上进行了光催化产氢性能测试(图 13)。实验结果显示, 立方体颗粒不产生氢气, 而菱形十二面体则产生了最多的氢气。菱形十二面体表面众多的刺状结构(图 12(c))也进一步证实了其在光催化产氢方面的优异性能。这些研究不仅为理解  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒形态、表面特性及其在不同环境条件下的稳定性提供了宝贵的实验数据和理论支持, 还强调了光化学过程在调控  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒表面特性中的核心作用。

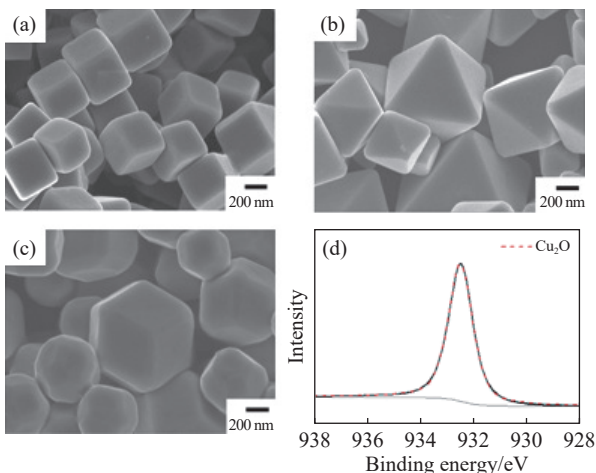


图 11 Cu<sub>2</sub>O 的 SEM 图像(a)立方体, (b)八面体, (c)菱形十二面体, (d)十二面体 Cu<sub>2</sub>O 的 XPS Cu 2p<sub>3/2</sub><sup>[49]</sup>

Fig. 11 SEM image of (a) cube, (b) octahedron, (c) rhombohedron, (d) XPS Cu 2p<sub>3/2</sub> of the dodecahedron Cu<sub>2</sub>O<sup>[49]</sup>

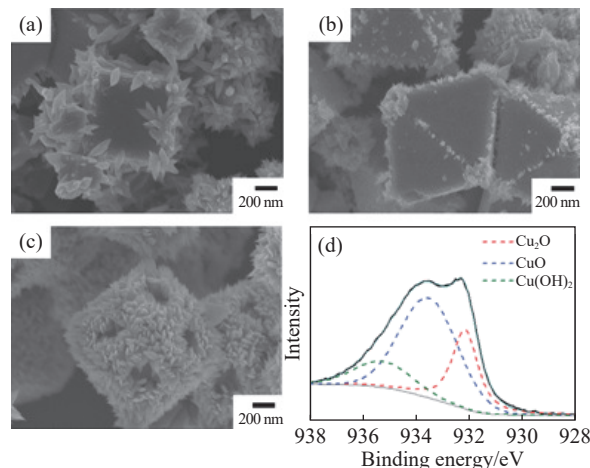


图 12 光照 9 h 后 Cu<sub>2</sub>O 的 SEM 图像(a)立方体, (b)八面体, (c)菱形十二面体, (d)十二面体 Cu<sub>2</sub>O 的 XPS Cu 2p<sub>3/2</sub><sup>[49]</sup>

Fig. 12 SEM images of Cu<sub>2</sub>O (a) cubic, (b) octahedron, (c) rhombohedral dodecahedron, (d) XPS Cu 2p<sub>3/2</sub> of dodecahedron Cu<sub>2</sub>O after 9 h illumination<sup>[49]</sup>

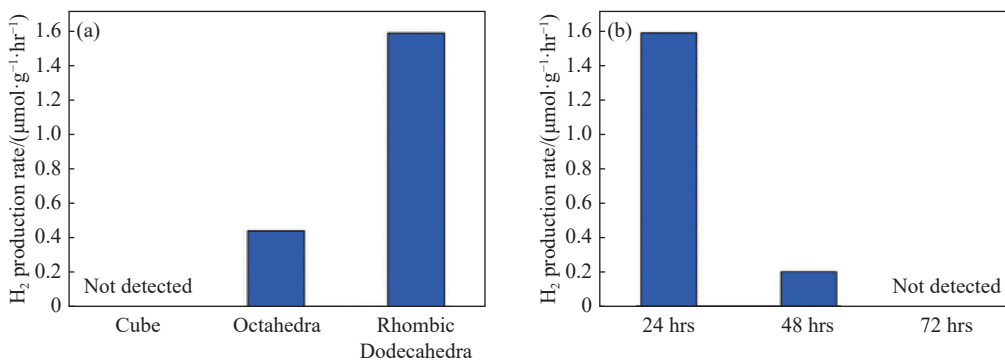


图 13 (a)不同形貌的产氢性能测试, (b)循环反应的菱形十二面体 Cu<sub>2</sub>O 颗粒产氢性能测试<sup>[49]</sup>

Fig. 13 (a) Hydrogen production performance test of different morphologic shapes, (b) Hydrogen production performance test of rhombohedral Cu<sub>2</sub>O particles in cyclic reaction<sup>[49]</sup>

### 2.4 PEC 串联装置

PEC(光电化学)串联装置(图 14)对氧化亚铜稳定性提高的影响机制主要在于其通过优化电子传输路径和减少电子空穴复合,从而降低氧化亚铜在光电转换过程中遭受的光腐蚀和化学侵蚀。在串联装置中,光阳极与光阴极的互补设计不仅确保了太阳光的全面吸收,还使氧化亚铜产生的电子能够借助精心构建的内部传输通道(如内建电场或电子隧道)高效导向其他材料层进行反应<sup>[51]</sup>,避免了电子在氧化亚铜内部积聚并触发不稳定反应。这种高效的电子传输机制大幅减少了氧化亚铜表面的电子空穴复合率,从而显著提高了氧化亚铜的稳定性。同时,串联装置之间材料的协同作用能够提升电流密度<sup>[52]</sup>。因此,其理论上具备极高的太阳能转换效率<sup>[53]</sup>。

Zhang 等<sup>[33]</sup> 利用苯乙炔铜包覆的 Cu<sub>2</sub>O 光阴极

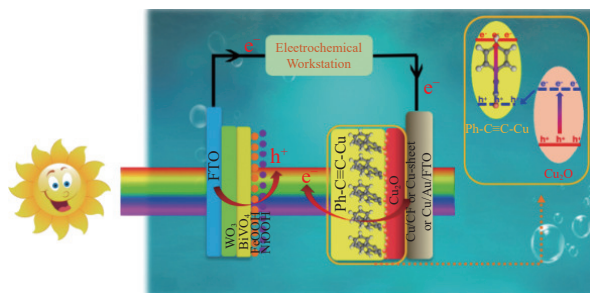


图 14 PEC 串联装置示意图<sup>[33]</sup>

Fig. 14 Schematic diagram of PEC series device<sup>[33]</sup>

与 BiVO<sub>4</sub> 光阳极结合,构建稳定工作至少 5 h 的双电极光电电池,光电流密度为 1.26 mA·cm<sup>-2</sup>。Kaneza 等<sup>[54]</sup> 提出了一种碳修饰的氧化亚铜 (C/Cu<sub>2</sub>O) 纳米针与缺氧二氧化钛 (TiO<sub>2-x</sub>) 纳米棒组成的串联电池,在没有氧化还原介质和外部偏置的情况下, C/Cu<sub>2</sub>O 纳米针与 TiO<sub>2-x</sub> 纳米棒串联在一起的 PEC 性能显示出 64.7 μA·cm<sup>-2</sup> 的光电流密度。当

向该串联体系施加外部电压偏置时,其光电流密度能够进一步获得提升,达到  $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,使得氧化亚铜的稳定性提升。Jia 等<sup>[52]</sup>则构建了一种具有独特 p-n-p 构型的 Si-Cu<sub>2</sub>O 串联光电阴极系统,旨在碱性环境中实现太阳能驱动氢气析出的高效过程。该系统巧妙地利用内建电场效应,使得由 Si 产生的电子能够经由 FeOOH 这一电子传输桥梁,顺利与 Cu<sub>2</sub>O 层产生的空穴复合,进而激发 Cu<sub>2</sub>O 释放更多电子参与至其表面的催化反应中。在模拟太阳光的照射下,经过优化的该光电阴极装置在碱性条件下稳定地维持了长达 120 min、高达  $-11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的光电流密度,析氢量达到  $122.3 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 15),这一性能超越了目前已知由 Si 和 Cu<sub>2</sub>O 组合而成的串联光电阴极电池的表现。该成果不仅展示了 Si-Cu<sub>2</sub>O 系统的高效性,还通过优化设计和内建电场效应,有效地提高了氧化亚铜的稳定性。

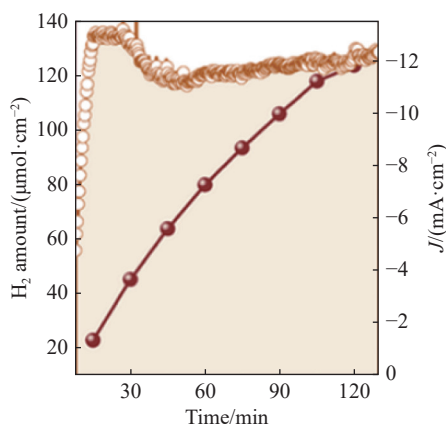


图 15  $J$ - $v$  曲线和产氢性能测试<sup>[52]</sup>

Fig. 15  $J$ - $v$  curve and hydrogen production performance test<sup>[52]</sup>

### 3 总结与展望

氧化亚铜(Cu<sub>2</sub>O)作为铜基光电材料中的佼佼者,在光电化学(PEC)水分解过程中展现出非凡的性能,对于推动氢能的高效生成具有显著作用。然而 Cu<sub>2</sub>O 在光照条件下容易发生光腐蚀,这严重削弱了其长期稳定性,从而减缓了其在氢能生产领域的应用步伐。本综述详尽探讨了提升 Cu<sub>2</sub>O 稳定性的多种策略,如表面修饰、掺杂、晶面调控等,总结了最新研究进展,揭示了改性对稳定性的内在影响机制,为未来研究指明了方向。鉴于测试条件差异将影响性能比较,因此需构建统一的评价体系,

确保 Cu<sub>2</sub>O 光阴极长期性能稳定性评估的可重复性与可比性;通过原位光谱、电化学阻抗谱、瞬态光电流及 SEM/TEM 等高精度技术,全面监测其微观至宏观的性能变化;结合模拟真实环境的长时运行测试,收集连续性能数据,为优化设计、材料改性及商业化应用提供坚实支撑。

### 参 考 文 献

- [1] DUNN S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(3): 235 – 264.
- [2] QURESHY A M M I, DINCER I. Experimental investigation of a new photoelectrochemical cell design featuring a unique photocathode configuration for solar hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 70: 769 – 778.
- [3] MOON H S, HSIAO K C, WU M C, et al. Spatial separation of cocatalysts on Z-scheme organic/inorganic heterostructure hollow spheres for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution and In-depth analysis of the charge-transfer mechanism[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(4): e2200172.
- [4] WANG W C, DU L L, XIA R Q, et al. In situ protonated-phosphorus interstitial doping induces long-lived shallow charge trapping in porous C<sub>3-x</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for highly efficient H<sub>2</sub> generation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(2): 460 – 472.
- [5] SANG R, WEI Z H, HU Y Y, et al. Methyl formate as a hydrogen energy carrier[J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6: 543 – 550.
- [6] LIN L L, ZHOU W, GAO R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ $\alpha$ -MoC catalysts[J]. *Nature*, 2017, 544: 80 – 83.
- [7] 黄清鲁, 赵丽丽. 新能源制氢及氢能应用的发展前景[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2022, 42(17): 98 – 100.
- [8] HUANG Q L, ZHAO L L. Development prospect of hydrogen production from new energy and hydrogen energy application[J]. *China Petroleum and Chemical Standard and Quality*, 2022, 42(17): 98 – 100.
- [9] DAI C H, LIU B. Conjugated polymers for visible-light-driven photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 24 – 52.
- [10] KABIR E, KUMAR P, KUMAR S, et al. Solar energy: potential and future prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 894 – 900.
- [11] BARD A J, FOX M A. Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1995, 28(3): 141 – 145.
- [12] QI J, ZHANG W, CAO R. Solar-to-hydrogen energy conversion based on water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1701620.
- [12] SHANER M R, ATWATER H A, LEWIS N S, et al. A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen pro-



duction using solar energy[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(7): 2354 – 2371.

[13] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37 – 38.

[14] 卢华森, 宋世旭, 贾冀森, 等. 用于光电催化水分解的氧化亚铜基光阴极研究进展[J]. *物理化学学报*, 2024, 40(2): 76 – 77.

LU H S, SONG S X, JIA Q S, et al. Advances in Cu<sub>2</sub>O-based photocathodes for photoelectrochemical water splitting[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(2): 76 – 77.

[15] PINAUD B A, BENCK J D, SEITZ L C, et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(7): 1983 – 2002.

[16] LEE S, BIELINSKI A R, FAHRENKRUG E, et al. Macroporous p-GaP photocathodes prepared by anodic etching and atomic layer deposition doping[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(25): 16178 – 16185.

[17] LEE M H, TAKEI K, ZHANG J J, et al. P-Type InP nanopillar photocathodes for efficient solar-driven hydrogen production[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2012, 51(43): 10760 – 10764.

[18] MORALES-GUIO C G, LIARDET L, MAYER M T, et al. Photoelectrochemical hydrogen production in alkaline solutions using Cu<sub>2</sub>O coated with earth-abundant hydrogen evolution catalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2015, 54(2): 664 – 667.

[19] PARACCHINO A, LAPORTE V, SIVULA K, et al. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 456 – 461.

[20] LEE J, OH J. Nanopixelated cuprous oxide photocathodes for durable photoelectrochemical water splitting[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(10): 3244 – 3250.

[21] LI C L, HE J F, XIAO Y Q, et al. Earth-abundant Cu-based metal oxide photocathodes for photoelectrochemical water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3269 – 3306.

[22] WICK R, TILLEY S D. Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu<sub>2</sub>O[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(47): 26243 – 26257.

[23] BAGAL I V, CHODANKAR N R, HASSAN M A, et al. Cu<sub>2</sub>O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(39): 21351 – 21378.

[24] YIN Z C, LI K, DONG J, et al. Photo-electric properties of ultra-thin cuprous oxide films prepared by electrodeposition[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024, 28(9): 3231 – 3240.

[25] SHANG Y, GUO L. Facet-controlled synthetic strategy of Cu<sub>2</sub>O-based crystals for catalysis and sensing[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(10): 1500140.

[26] 陈杏. 多孔 Cu<sub>2</sub>O 纳米球的制备及其光催化性能研究

[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.

CHEN X. Preparation and photocatalytic properties of porous Cu<sub>2</sub>O nanospheres[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.

[27] 王怡尘. 氧化亚铜及硫化锑基光阴极的制备及其光电化学性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.

WANG Y C. Preparation and photoelectrochemical properties of cuprous oxide and antimony sulfide-based photocathodes[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.

[28] 马玉洁. 氧化亚铜基纳米复合结构的调控及其光催化性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.

MA Y J. Study on regulation and photocatalytic performance of cuprous oxide-based nanocomposite structure[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018.

[29] 陈旭东, 崔康平, 海子彬, 等. Cu<sub>2</sub>O 光腐蚀机理及抑制方法研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1461 – 1465.

CHEN X D, CUI K P, HAI Z B, et al. Research progress on mechanism and inhibition methods of Cu<sub>2</sub>O photocorrosion[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(5): 1461 – 1465.

[30] LEE S L, CHANG C J. Recent developments about conductive polymer based composite photocatalysts[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 206.

[31] JIANG H Y, ZHOU P, WANG Y Y, et al. Copper-based coordination polymer nanostructure for visible light photocatalysis[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9776 – 9781.

[32] WEI Z, HU J S, ZHU K J, et al. Self-assembled polymer phenylethynylcopper nanowires for photoelectrochemical and photocatalytic performance under visible light[J]. *Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2018, 226: 616 – 623.

[33] ZHANG W, BAI Y D, TIAN M, et al. Improvement of the photoelectrochemical stability of Cu<sub>2</sub>O photocathode by Ph—C≡C—Cu grafting[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(3): 2201380.

[34] JANÁKY C, DE TACCONI N R, CHANMANEE W, et al. Bringing conjugated polymers and oxide nanoarchitectures into intimate contact: light-induced electrodeposition of polypyrrole and polyaniline on nanoporous WO<sub>3</sub> or TiO<sub>2</sub> nanotube array[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(36): 19145 – 19155.

[35] AZEVEDO J, TILLEY S D, SCHREIER M, et al. Tin oxide as stable protective layer for composite cuprous oxide water-splitting photocathodes[J]. *Nano Energy*, 2016, 24: 10 – 16.

[36] JIANG T F, XIE T F, YANG W S, et al. Photoelectrochemical and photovoltaic properties of p-n Cu<sub>2</sub>O homojunction films and their photocatalytic performance[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(9): 4619 – 4624.

[37] ZHOU X, FU B H, LI L J, et al. Hydrogen-substituted graphdiyne encapsulated cuprous oxide photocathode for efficient and stable photoelectrochemical water reduction[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5770.

[38] MASUDY-PANAH S, KHAIVI N D, KATAL R, et al.



Highly stable nanocrystal engineered palladium decorated cuprous oxide photocathode for hydrogen generation[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(21): 1901099.

[39] SIRIPALA W, IVANOVSKAYA A, JARAMILLO T F, et al. A  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 77(3): 229 – 237.

[40] ZHU T, WU B, XIE J, et al. Construction of  $\text{Cu}_2\text{O}@/\text{CoFe LDH}$  heterojunctions as bifunctional photoelectrodes for light-enhanced electrochemical water splitting[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(49): 17482 – 17491.

[41] MA C C, YANG Z Q, WANG W, et al. Fabrication of  $\text{Ag}-\text{Cu}_2\text{O}/\text{PANI}$  nanocomposites for visible-light photocatalysis triggering super antibacterial activity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(8): 2888 – 2898.

[42] GHOSH S, BERA S, SARDAR S, et al. Role of efficient charge transfer at the interface between mixed-phase copper-cuprous oxide and conducting polymer nanostructures for photocatalytic water splitting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(15): 18867 – 18877.

[43] 肖姗姗, 毕菲, 赵丽, 等. 氧化亚铜基复合光催化剂的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(1): 22 – 25.

XIAO S S, BI F, ZHAO L, et al. Research progress of cuprous oxide based composite photocatalyst[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(1): 22 – 25.

[44] CHANG S M, LIU W S. The roles of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce, and W) in the interfacial behavior of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 156-157: 466 – 475.

[45] MA Y J, LI X L, YANG Z, et al. Morphology control and photocatalysis enhancement by in situ hybridization of cuprous oxide with nitrogen-doped carbon quantum dots[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2016, 32(37): 9418 – 9427.

[46] BAEK S K, KIM J S, KIM Y B, et al. Dual role of Sb-incorporated buffer layers for high efficiency cuprous oxide photocathodic performance: remarkably enhanced crystallinity and effective hole transport[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 8213 – 8221.

[47] MAISANO M, DOZZI M V, SELLI E. Searching for facet-dependent photoactivity of shape-controlled anatase  $\text{TiO}_2$ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2016, 28: 29 – 43.

[48] PASTRIÁN F A C, DA SILVA A G M, DOURADO A H, et al. Why could the nature of surface facets lead to differences in the activity and stability of  $\text{Cu}_2\text{O}$ -based electrocatalytic

sensors?[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(7): 6265 – 6272.

[49] KWON Y, SOON A, HAN H, et al. Shape effects of cuprous oxide particles on stability in water and photocatalytic water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(1): 156 – 162.

[50] ZHENG Z K, HUANG B B, WANG Z Y, et al. Crystal faces of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and their stabilities in photocatalytic reactions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(32): 14448 – 14453.

[51] ZHOU M, GUO Z G, LIU Z F.  $\text{FeOOH}$  as hole transfer layer to retard the photocorrosion of  $\text{Cu}_2\text{O}$  for enhanced photoelectrochemical performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118213.

[52] JIA Y J, CHENG Y Y, ZHANG Y D, et al. A p-n-p configuration based on the cuprous oxide/silicon tandem photocathode for accelerating solar-driven hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(19): 25551 – 25558.

[53] 张纹.  $\text{BiVO}_4-\text{Cu}_2\text{O}$  串联光电解池催化分解水性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2021.

ZHANG W. Study on catalytic decomposition of water by  $\text{BiVO}_4-\text{Cu}_2\text{O}$  series photocell[D]. Xi'an: Northwest University, 2021.

[54] KANEZA N, SHINDE P S, MA Y X, et al. Photoelectrochemical study of carbon-modified p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoneedles and n-type  $\text{TiO}_2-x$  nanorods for Z-scheme solar water splitting in a tandem cell configuration[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(24): 13576 – 13585.

## 特约专家介绍



蒋海英(1986—), 副教授, 博士, 博士生导师, 西北大学青年学术英才计划入选者。长期从事新型可见光催化材料的设计与开发等研究工作, 在光催化降解有机污染物、固氮合成氨、甲烷转化、光电催化分解水等方面取得了系列研究成果。主持国家自然科学基金青年项目、面上项目及各类省部级科研项目共 6 项。在 *Adv. Mater.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, *Adv. Energy Mater.*, *ACS Nano*, *Chin. J. Catal.*, *J. Mater. Chem. A* 等权威期刊上发表 SCI 论文 36 篇, 总引用次数超过 1800 次, 其中高被引论文 1 篇, 引用次数超过 100 的论文 6 篇, H 因子 19; 多次被邀请作学术报告; 获“第八届全国环境化学大会”最佳墙报奖、中科院化学所“优秀青年科学家”奖等奖项。

(责任编辑:夏书林)