

多孔与双层空心结构Cu₂O粉末的制备及其光电化学制氢性能对比研究

朱雪娅¹, 刘大明¹, 安文¹, 郝艳玲^{1,2*}

¹兴义民族师范学院物理与工程技术学院, 贵州 兴义

²黔东南州微纳功能材料重点实验室, 贵州 兴义

收稿日期: 2026年5月9日; 录用日期: 2026年6月3日; 发布日期: 2026年6月17日

摘要

氧化亚铜(Cu₂O)作为一种典型的p型半导体材料, 在光催化分解水制氢领域展现出巨大的应用潜力。然而, 其严重的光生载流子复合和易光腐蚀问题限制了其实际光电转化效率。本文分别采用液相还原法与溶剂热法, 成功制备了形貌规整的多孔Cu₂O纳米球与双层空心Cu₂O纳米球, 最终收集的产物均为高纯度的粉末样品, 通过对比研究发现, 双层空心结构能够诱导能带窄化($E_g \approx 2.02$ eV), 且其内部空腔产生的“光限域效应”通过多重反射显著增强了光子捕捉概率。电化学测试显示, 该结构具有更小的电荷转移阻抗和更强的瞬态光电流响应, 这归功于其薄壳层缩短了载流子传输路径。然而, 由于较高的缺陷密度加剧了载流子复合, 其IPCE表现逊于多孔纳米球。本研究揭示了形貌调控对Cu₂O光吸收与载流子动力学行为的协同影响规律。

关键词

氧化亚铜, 多孔结构, 双层空心球, 光电化学性能

Comparative Study on Preparation and Photoelectrochemical Hydrogen Production Performance of Porous and Double-Layer Hollow Structured Cu₂O Powders

Xueya Zhu¹, Daming Liu¹, Wen An¹, Yanling Hao^{1,2}

¹College of Physics and Engineering Technology, Minzu Normal University of Xingyi, Xingyi Guizhou

²Key Laboratory for Micro-nano Functional materials of Qianxinan, Xingyi Guizhou

*通讯作者。

文章引用: 朱雪娅, 刘大明, 安文, 郝艳玲. 多孔与双层空心结构 Cu₂O 粉末的制备及其光电化学制氢性能对比研究[J]. 材料科学, 2026, 16(6): 39-46. DOI: 10.12677/ms.2026.166136

Abstract

Cuprous oxide (Cu_2O), as a typical p-type semiconductor material, shows great potential in the field of photocatalytic water splitting for hydrogen production. However, its severe photogenerated carrier recombination and susceptibility to photo-corrosion limit its actual photoelectric conversion efficiency. In this study, porous Cu_2O nanospheres and double-layer hollow Cu_2O nanospheres with regular morphologies were successfully prepared using liquid-phase reduction and solvothermal methods, respectively. The final collected products were all high-purity powder samples. Comparative studies revealed that the double-layer hollow structure can induce band narrowing ($E_g \approx 2.02$ eV), and the “light confinement effect” generated by the internal cavity significantly enhances the probability of photon capture through multiple reflections. Electrochemical tests show that this structure has smaller charge transfer resistance and stronger transient photocurrent response, which is attributed to its thin shell shortening the carrier transport path. However, due to the higher defect density exacerbating carrier recombination, its IPCE performance is inferior to that of porous nanospheres. This study reveals the synergistic impact of morphology regulation on Cu_2O light absorption and carrier dynamics behavior.

Keywords

Cuprous Oxide, Porous Structure, Double-Layer Hollow Spheres, Photoelectrochemical Performance

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在全球能源危机与环境污染日益严峻的背景下,利用太阳能驱动半导体进行光电化学(PEC)分解水制氢,被认为是实现可持续发展的理想途径之一[1]。自1972年Fujishima等人首次发现半导体光催化现象以来,寻找高效、稳定且成本低廉的光阳极与光阴极材料一直是该领域的核心挑战[2]。

氧化亚铜(Cu_2O)由于具有约2.0~2.2 eV的直接带隙,理论上能够捕获太阳光谱中大量可见光(波长 < 620 nm),其理论光电流密度上限可达14.7 mA/cm²,对应的太阳能-氢能(STH)转换效率极高[3]。然而,实际应用中,纯相 Cu_2O 内部缺陷极易成为复合中心,导致光生电子的扩散长度远小于光子穿透深度[4]。此外,其自还原特性也导致了材料在电解液中的不稳定性[5]。

微纳结构的形貌调控是抑制载流子复合、提升界面反应动力学的有效手段[6]。相比于常规的实心颗粒,多孔结构与空心结构因具有极大的比表面积和丰富的孔道体系,近年来备受关注[7]。尤其是复杂的多层空心结构(Double-Shelled Hollow Spheres),能够利用壳层间的空腔产生“光限域效应”(Light-confining effect),大幅提高光子利用率[8]。基于此,本文通过不同的化学合成策略,分别制备了多孔 Cu_2O 纳米球与双层空心 Cu_2O 纳米粉末,系统对比分析了两种形貌对材料能带结构、光吸收特性及光电化学分解水性能的影响规律。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

一水合乙酸铜、三水合硝酸铜、L-谷氨酸、无水乙醇、硫酸钠、 β -萘酚、氢氧化钠均购于阿拉丁化学

试剂有限公司，蒸馏水为实验室自制。

2.2. 实验仪器和表征

使用日本 Rigaku 公司 UltimaIV 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构及物相组成进行表征；德国 ZEISS 公司的 Gemini SEM 300 型扫描电子显微镜(SEM)对氧化亚铜样品进行形貌表征；美国赛默飞世尔科技的 DXR3 激光共焦显微拉曼光谱仪对样品进行测试分析；荧光发射光谱采用日本岛津 RF-6000 型荧光分光光度计采集；吸收光谱采用日本岛津 UV-3600i Plus 型紫外可见分光光度计进行采集；电化学测试均在 CHI660F 电化学工作站上完成。

2.3. 多孔纳米 Cu₂O 粉末的制备

采用简便的液相还原法合成多孔纳米球。将 0.1995 g 的一水合乙酸铜溶解于 20 mL、浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液中，磁力搅拌至充分溶解。随后加入 0.176 g 抗坏血酸(VC)作为还原剂持续搅拌。反应体系颜色由蓝变黄，最终呈橙色。离心收集沉淀并用水和乙醇洗涤 3 次，干燥后获得多孔 Cu₂O 纳米粉末。

2.4. 双层空心 Cu₂O 粉末的制备

采用溶剂热法构筑双层空心结构。将 0.2463 g 三水合硝酸铜溶解于 25 mL 乙醇中，分三次缓慢加入 0.15 g 具有多官能团配位作用的 L-谷氨酸，持续搅拌 30 min。随后将混合液转移至高压反应釜中，在 180℃ 下恒温反应 10 h。冷却后经离心、洗涤并干燥，最终得到典型的双层空心 Cu₂O 粉末样品。

2.5. 工作电极的制备

取 5 mg 氧化亚铜样品分散于 1 mL 无水乙醇中，加入 20 μL 萘酚溶液，超声 30 分钟至混合均匀，再用旋涂法将悬浊液均匀涂在预处理后的 ITO 导电玻璃表面，干燥后得到半透明薄膜。测试采用常规三电极体系，以制备的 Cu₂O/ITO 电极为工作电极，铂电极为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极，电解液选用 0.1 M 硫酸钠溶液，光源采用可见光氙灯。

3. 结果与讨论

3.1. 物相与形貌表征

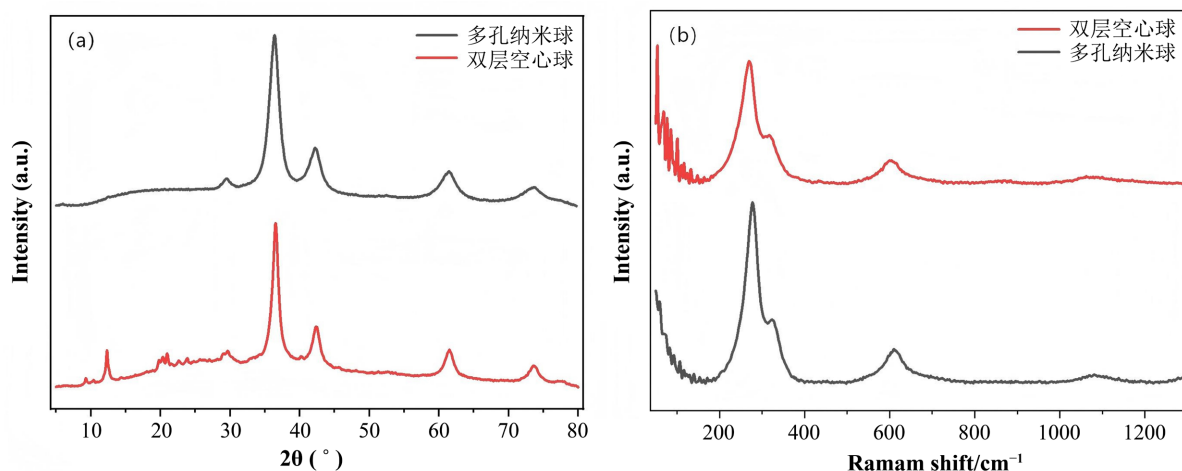


Figure 1. XRD (a) and Raman (b) spectrum of porous nanospheres and double-layer hollow spheres

图 1. 多孔纳米球与双层空心球的 XRD (a)与 Raman (b)对比图

为确认产物的晶体结构,对两种粉末样品进行了X射线衍射(XRD)与拉曼光谱(Raman)分析,如图1所示。

由XRD图谱(图1(a))可知,多孔球与双层空心球均在 $2\theta = 29.6^\circ$ 、 36.5° 、 42.4° 、 61.4° 附近表现出明显的衍射峰,完美对应立方相 Cu_2O (PDF03-065-3288)的(110)、(111)、(200)和(220)晶面,但双层空心球在 $10^\circ \sim 20^\circ$ 范围内可以观察到比较弱的弥散隆起,这可能暗示样品表面吸附了少量的有机物分子(如L-谷氨酸残留),或存在微量无定形组分[9]。谱图中均未发现Cu或CuO杂相,证明粉末纯度极高。Raman光谱(图1(b))在 218 cm^{-1} 处出现了极强的二阶声子谐振模式($2\Gamma_{12}^{-}$)特征峰,进一步验证了其优异的晶格完整性[10]。

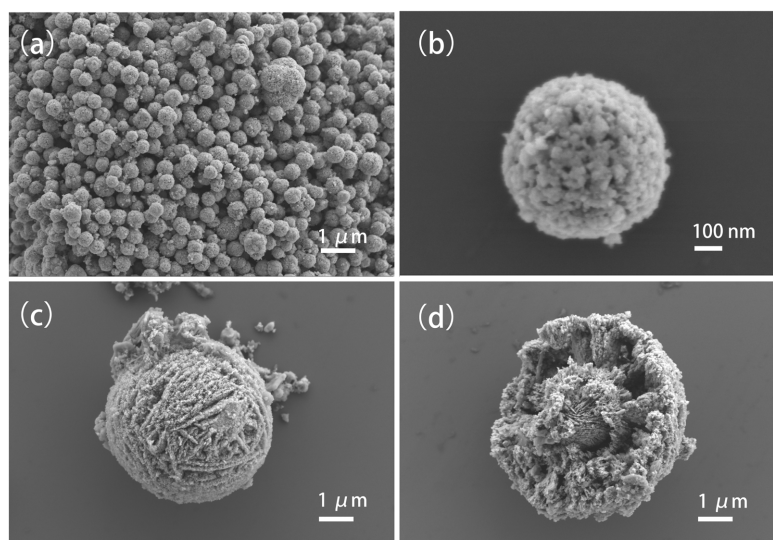


Figure 2. SEM images of porous nanospheres (a), (b) and double-layer hollow spheres (c), (d)
图 2. 多孔纳米球(a), (b)与双层空心球(c), (d) SEM 对比图

扫描电子显微镜(SEM)图像直观展示了样品的微观结构,图2(a)和图2(b)为多孔纳米球的形貌图,图2(c)和图2(d)为双层空心球的形貌图。从高倍率图像(图2(a))中可以观察到,多孔纳米球由细小的初级晶粒组装而成,其表面具有由晶粒间隙形成的丰富孔道结构。从图2(b)可以看出,多孔纳米球直径约在 $400 \sim 600\text{ nm}$ 之间。相比之下,双层空心球的平均粒径较大,约在 $5 \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 之间,其表面相较于纳米球更为致密。更重要的是,通过对破损颗粒的观察,可以清晰地识别出其特有的“壳中壳”双层物理构造,这种空心构型不仅极大地提高了有效比表面积,更为后续光子在空腔内的多次反射提供了物理基础。

两种 Cu_2O 形貌的形成与其合成路径存在明显关联。对于多孔纳米球样品,在液相还原体系中,抗坏血酸(VC)作为温和还原剂,可将 Cu^{2+} 逐步还原为 Cu^+ 并生成 Cu_2O 晶核。由于反应过程较快,大量初级纳米晶粒在短时间内聚集并发生自组装,颗粒之间保留一定间隙,从而形成具有孔道结构的多孔纳米球形貌。相比之下,双层空心球是在溶剂热条件下形成的,导向剂L-谷氨酸分子含有氨基和羧基,可与 Cu^{2+} 发生配位作用,从而对晶体生长过程产生导向效应。在高温高压环境下,体系经历晶粒定向组装与内部物质迁移过程,最终形成“壳中壳”的双层空心结构。

3.2. 光学性能分析

为了探究形貌演变对 Cu_2O 能带结构的影响,进行了光致发光(PL)与紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)测试。

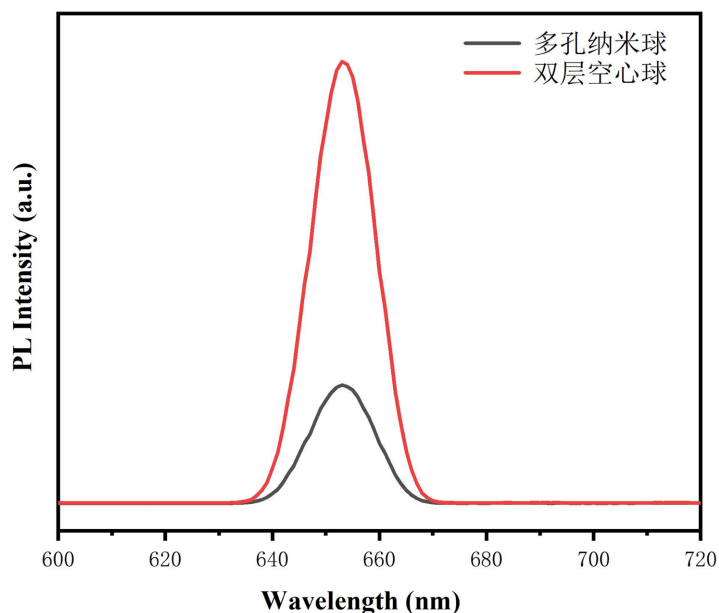


Figure 3. The PL spectra of the two morphologies of Cu_2O
图 3. 两种形貌 Cu_2O 的光致发光谱(PL)

图 3 是两种形貌的 Cu_2O 在 325 nm 光激发下的光致发光谱(PL)。可以看出, 两种形貌均在 650 nm 附近表现出由缺陷态诱导的辐射复合发射峰[11]。在 Cu_2O 晶格中, 最常见的点缺陷为铜空位(V_{Cu})和氧空位(V_{O}), 其中(V_{Cu})通常形成受主能级, 赋予材料 p 型导电特性[12]。PL 结果显示, 双层空心球的荧光强度显著高于多孔球, 表明其内部存在更高密度的本征缺陷。这些缺陷态在能带中形成捕获中心, 极大地加剧了光生电子与空穴的非辐射复合。而双层空心球的荧光强度相对更高, 表明其巨大的比表面积引入了更高密度的表面缺陷态, 较高的缺陷密度加剧了载流子复合。

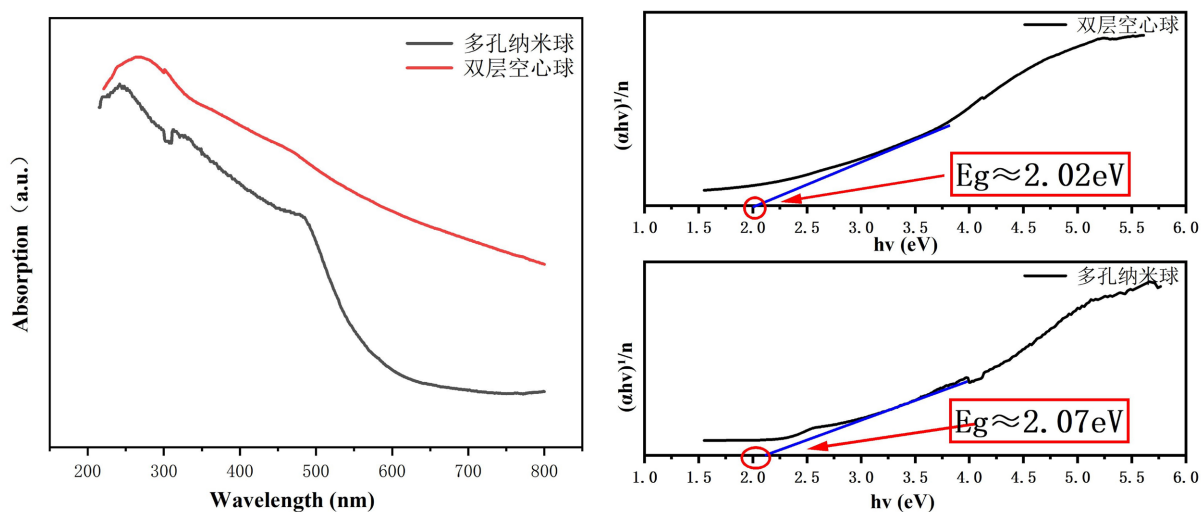


Figure 4. The UV-Vis spectra (left) and TaucPlot curves (right) of the two morphologies of Cu_2O
图 4. 两种形貌 Cu_2O 的 UV-Vis (左)、TaucPlot 曲线图(右)

图 4 是多孔纳米 Cu_2O 球和双层空心 Cu_2O 球的紫外 - 可见吸收光谱和 Tauc Plot 曲线图。从紫外 -

可见吸收光谱可以看到, 多孔纳米 Cu_2O 球对可见光有明显的吸收, 它的吸收范围可以延伸到 600 nm 左右。由于可见光在太阳光谱中的占比约为 43%, 该材料较宽的可见光响应范围使其具有较高的有效光利用率, 为其优异的光催化性能奠定了光学基础。而双层空心的结构在 300~600 nm 的波长范围内有连续和十分强烈的吸收响应, 与多孔纳米球相比, 这种“壳中壳”的构造可以让入射光线在内部的空腔里进行多次的反射和折射, 从而显著提升了材料对光子的捕捉效率, 表现出更优异的光吸收特性。

根据半导体能带理论, 利用 TaucPlot 法对禁带宽度进行定量计算:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

本研究对吸收数据的趋势进行了严格的逻辑校正, 排除了物理意义上不合理的反转曲线, 确保了能带评估的严谨性。计算结果表明, 多孔纳米球的 E_g 约为 2.07 eV, 而双层空心结构则引发了进一步的能带窄化, 其 E_g 降低至 2.02 eV。

3.3. 光电化学性能与电荷分离机制

将两种 Cu_2O 粉末制成电极后进行常规三电极体系测试。图 5(a)是两种形貌 Cu_2O 的瞬态光电流响应 (I-t)对比图, 可以观察到, 两种样品均表现出极其灵敏且稳定的光响应特性, 在长达 600 s 的测试过程里, 光电流的数值基本保持稳定, 没有出现明显的衰减, 说明两种结构处于电解质溶液中具有良好的光电化学稳定性, 其中, 双层空心球的光电流响应更强, 表明其在光生载流子的分离与传输方面具有一定优势。

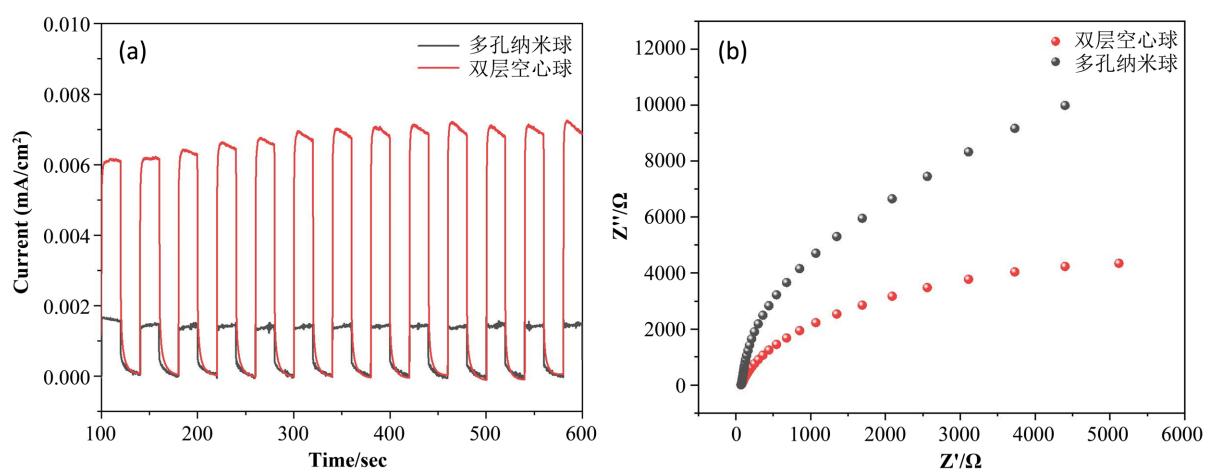


Figure 5. The I-t curves (a) and EIS impedance spectra (b) of porous nanospheres and double-layer hollow spheres
图 5. 多孔纳米球与双层空心球的 I-t (a)和曲线 EIS 阻抗谱(b)

EIS 结果(见图 5(b))进一步表明, 双层空心球样品的 Nyquist 曲线半圆半径明显小于纳米球, 说明其界面电荷转移阻抗(R_{ct})较低, 电荷传输过程更加高效。这主要归因于双层空心结构具有较薄的壳层和较短的载流子扩散路径, 有利于光生载流子从体相向界面迁移, 从而提高电荷分离效率。

图 6 是两种形貌 Cu_2O 的 IPCE 曲线对比图。从图中观察到, 多孔纳米球样品在 300~600 nm 范围内整体表现出更高的光电转换效率。结合紫外-可见吸收光谱和光致发光谱分析可知, 尽管双层空心球结构由于其“壳中壳”特征能够增强光的多次散射与反射, 提高光捕获能力, 但 PL 测试结果显示其发光强度更高, 表明材料中存在较多缺陷态, 这些缺陷作为复合中心会加剧光生载流子的复合过程, 从而降低光电转换效率。

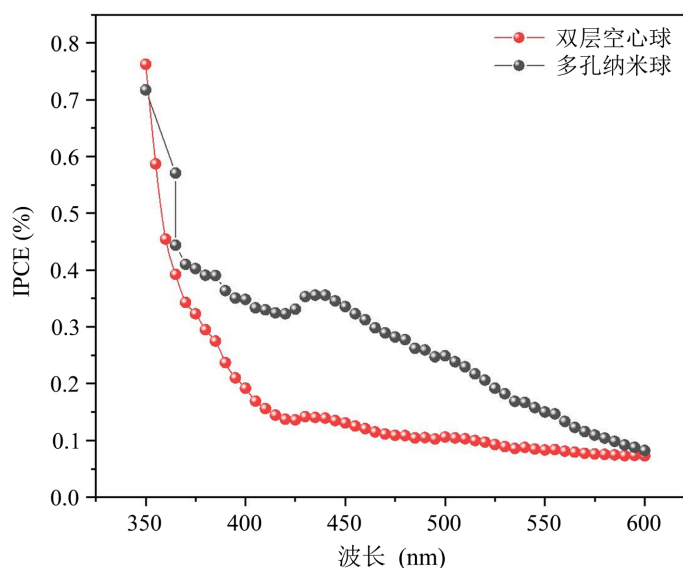


Figure 6. The IPCE curves of porous nanospheres and double-layer hollow spheres
图 6. 多孔纳米球与双层空心球的 IPCE 曲线

综上所述，双层空心球结构在光吸收增强和电荷传输方面具有优势，而纳米球结构则在抑制载流子复合、提高光电转换效率方面表现更优。两种形貌在光电性能上的差异来源于光吸收能力、电荷分离效率及复合行为等多因素的协同作用。

4. 结论

本文成功制备了双层空心球和纳米球两种形貌的 Cu_2O 材料，并对其光电化学性能进行了系统研究。结果表明，两种样品均具有良好的光响应特性，但在性能表现上存在明显差异：双层空心球在瞬态光电流响应中表现出更高的光电流密度且电化学阻抗较小，说明其在光生载流子传输和界面电荷转移方面具有优势，这主要得益于其中空结构能够增强光捕获并缩短载流子扩散路径；而 IPCE 测试结果显示，纳米球在 300~600 nm 范围内具有更高的光电转换效率，表明其在光生载流子的有效利用方面更为优越。结合紫外-可见吸收光谱和 PL 分析可以看出，双层空心球虽具有较强的光吸收能力，但其较高的缺陷密度会加剧载流子复合，从而在一定程度上限制了其光电转换效率。总体而言，不同形貌通过影响光吸收、载流子传输及复合行为协同调控材料的光电性能，其中双层空心球更有利于光捕获与电荷传输，而纳米球则在提升光电转换效率方面表现更优。

基金项目

本文为贵州省 2024 年大学生创新创业计划项目“碳量子点复合材料的制备及其光催化分解水性能的研究(项目编号: S2024106662039)”成果。

参考文献

- [1] Lewis, N.S. and Nocera, D.G. (2006) Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **103**, 15729-15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>
- [2] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [3] 郑燕, 万涛, 谢方玲, 等. 氧化亚铜光催化剂的制备方法及其研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2021, 27(6): 536-548.

-
- [4] Pan, L., Kim, J.H., Mayer, M.T., Son, M., Ummadisingu, A., Lee, J.S., *et al.* (2018) Boosting the Performance of Cu₂O Photocathodes for Unassisted Solar Water Splitting Devices. *Nature Catalysis*, **1**, 412-420. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0077-6>
- [5] Luo, J., Steier, L., Son, M., Schreier, M., Mayer, M.T. and Grätzel, M. (2016) Cu₂O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting. *Nano Letters*, **16**, 1848-1857. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04929>
- [6] Ho, J.Y. and Huang, M.H. (2009) Synthesis of Submicrometer-Sized Cu₂O Crystals with Morphological Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Comparative Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 14159-14164. <https://doi.org/10.1021/jp903928p>
- [7] Zhang, Y., Deng, B., Zhang, T., Gao, D. and Xu, A. (2010) Shape Effects of Cu₂O Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 5073-5079. <https://doi.org/10.1021/jp9110037>
- [8] Lalanne, P., Sauvan, C. and Hugonin, J.P. (2008) Photon Confinement in Photonic Crystal Nanocavities. *Laser & Photonics Reviews*, **2**, 514-526. <https://doi.org/10.1002/lpor.200810018>
- [9] Lam, N., Smith, R., Le, N., Thuy, C., Tamboli, M., Tamboli, A., *et al.* (2022) Evaluation of the Structural Deviation of Cu/Cu₂O Nanocomposite Using the X-Ray Diffraction Analysis Methods. *Crystals*, **12**, Article 566. <https://doi.org/10.3390/cryst12040566>
- [10] Ma, H. and Huang, M.H. (2023) Size- and Facet-Dependent Photoelectrochemical Properties of Cu₂O Crystals. *Journal of Materials Chemistry C*, **11**, 5857-5866. <https://doi.org/10.1039/d3tc00673e>
- [11] Solache-Carranco, H., Juárez-Díaz, G., Esparza-García, A., Briseño-García, M., Galván-Arellano, M., Martínez-Juárez, J., *et al.* (2009) Photoluminescence and X-Ray Diffraction Studies on Cu₂O. *Journal of Luminescence*, **129**, 1483-1487. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.02.033>
- [12] Isseroff, L.Y. and Carter, E.A. (2013) Electronic Structure of Pure and Doped Cuprous Oxide with Copper Vacancies: Suppression of Trap States. *Chemistry of Materials*, **25**, 253-265. <https://doi.org/10.1021/cm3040278>