

## 纳米 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物的可见光降解 活性艳红和分解水制氢的机理

熊良斌<sup>1,2</sup>, 冯 杰<sup>1</sup>, 胡安正<sup>2</sup>, 闫楠楠<sup>2</sup>, 王 辉<sup>2</sup>

(1. 黄冈师范学院 物理科学与技术学院, 黄冈 438000; 2. 华中师范大学 纳米科技研究院, 武汉 430079)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法和化学沉积法制备纳米 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体。可见光光催化实验结果表明: TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体具有较高的可见光降解活性和分解水制氢性能。根据 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的导带和价带位置以及 TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体的可见光光催化实验结果, 提出 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体的可见光光催化机理: 在可见光照射下, Cu<sub>2</sub>O 导带上产生的电子转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带上, Ti<sup>4+</sup> 捕获这些电子后成为 Ti<sup>3+</sup>, 这些被捕获的电子具有很长的寿命, 能转移到复合粉体和溶液的界面。在光降解活性艳红的过程中, 这些电子与吸附氧结合后可最终形成过氧化物自由基或氢氧自由基, 从而氧化有机物; 而在分解水制氢过程中, 这些电子与 H<sup>+</sup> 结合后可形成 H<sub>2</sub>。光照后 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体的 XPS 表征显示 Ti<sup>3+</sup> 的存在, 证明机理理论的正确性。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体; 活性艳红; 三价钛离子; 光催化; 制氢; X 射线光电子能谱

中图分类号: TQ 032

文献标志码: A

## Mechanisms of nano-sized TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites for degradation of brilliant red X-3B and hydrogen production under visible light

XIONG Liang-bin<sup>1,2</sup>, FENG Jie<sup>1</sup>, HU An-zheng<sup>2</sup>, YAN Nan-nan<sup>2</sup>, WANG Hui<sup>2</sup>

(1. Physics Department, Huanggang Normal University, Huanggang 438000, China;

2. Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Huazhong Normal University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites were prepared by a simple sol-gel process and chemical deposition method. The results of photocatalytic experiments under visible light irradiation demonstrate that the TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composite has the ability of degrading brilliant red X-3B and producing H<sub>2</sub> from water. The mechanism of photocatalytic reaction under visible light is proposed based on band theory and the experimental results. The electrons excited from TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composite under visible light are transferred from the conduction band of Cu<sub>2</sub>O to that of TiO<sub>2</sub>. These electrons from Cu<sub>2</sub>O are then captured by Ti<sup>4+</sup>, which afterward are changed into Ti<sup>3+</sup>. These electrons located in Ti<sup>3+</sup> in the conduction band of TiO<sub>2</sub> have a long lifetime. They can be transferred to the interface of composite and solution. In the experiment for photodegradation of brilliant red X-3B, these electrons can be captured by the O<sub>2</sub> adsorbed on the interface to form HO<sub>2</sub>· or ·OH, which can oxidize organic compounds. In the process of H<sub>2</sub> evolution, these electrons can directly combine with H<sup>+</sup> to form H<sub>2</sub>. XPS spectra are also carried out and provide evidence for the proposed mechanism.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composite; brilliant red; Ti<sup>3+</sup> ions; photocatalysis; hydrogen production; X-ray photoelectron spectrum

1972 年,日本 FUJISHIMA 和 HONDA<sup>[1]</sup>在 Nature 杂志上报道,在光辐射的 TiO<sub>2</sub> 电极和金属铂电极组成

的光电化学电池中,可持续发生水的氧化还原反应产生 H<sub>2</sub>。这一发现意义重大,国内外研究者就半导体材

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2009CB939704); 国家自然科学基金资助项目(90150012); 教育部重点科学技术资助项目(109116)

收稿日期: 2009-09-10; 修订日期: 2010-01-28

通信作者: 熊良斌, 博士; E-mail: xionglb2004@yahoo.com.cn

料光催化等方面的问题展开深入研究。由于  $\text{TiO}_2$  带隙较宽, 达 3.0 eV 以上, 只对紫外光响应, 因此, 围绕  $\text{TiO}_2$  的修饰来扩大其光谱响应范围和提高其光催化效率目前仍然是大家关注的焦点。目前, 主要通过  $\text{TiO}_2$  参杂<sup>[2-3]</sup>或将  $\text{TiO}_2$  与窄带隙半导体复合来解决上述焦点问题。2008 年, XU 等<sup>[4]</sup>以及 YASOMANEE 和 BANDARA<sup>[5]</sup>分别报道了  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合体系在紫外可见光的照射下降解亚甲基蓝和分解水产生氢气的实验结果。XU 等<sup>[4]</sup>采用 Langmuir-Hinshelwood 模型来解释  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合体系降解亚甲基蓝的降解率。YASOMANEE 和 BANDARA<sup>[5]</sup>认为在紫外光照射下,  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合体系产生的光生电子被束缚在  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合膜里。这些被束缚的电子具有一定的能量, 能将水分解而产生氢气。他们所报道的实验结果是新颖的, 实验结果的解释也很合理。但对于在光催化过程中, 电子在各物相中是如何迁移的一些相关问题, 他们没有探讨或探讨不够深入, 比如, YASOMANEE 和 BANDARA<sup>[5]</sup>认为在紫外光照射下,  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合体系产生的光生电子被束缚在  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合膜里, 但  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合膜产生的光生电子是如何被束缚在  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合膜里面的、它被束缚在复合膜的什么位置这些问题则没有讨论。另外, 他们也没有讨论这些光生电子在光催化反应中的具体迁移过程。为了试图解决这些问题, 本文作者通过溶胶-凝胶法和化学沉积法制备  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合粉体, 并对比研究它们在可见光照射下降解活性艳红和分解水产生氢气的性质, 并对  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料降解活性艳红和分解水产生氢气的机理进行讨论和研究。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

在实验中使用的所有试剂是分析纯并且未经过进一步的纯化, 典型制备过程如下。

#### 1.1.1 溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2$

将含有 0.3 mL 水和 15 mL 无水乙醇的混合液逐滴加入到含有 3.426 g 钛酸四丁酯、0.3 g 65% (质量分数) 的硝酸和 45 mL 无水乙醇的混合液中。在滴加过程中不断地搅拌, 滴加完成后继续搅拌 2 h; 然后, 将混合液密封, 陈化 24 h, 所得溶液即为  $\text{TiO}_2$  溶胶。将  $\text{TiO}_2$  溶胶放入真空干燥箱, 温度保持在 60 进行干燥。将完全干燥后的产物充分研磨, 然后放入马弗炉, 在 500 的空气气氛中煅烧 2 h, 所得产物即为  $\text{TiO}_2$  粉末。

#### 1.1.2 化学沉积法制备 $\text{Cu}_2\text{O}$

根据文献[6]的方法制备  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。将 200 mL 0.25 mol/L 的无色透明的硫代硫酸钠溶液加入到 50 mL 0.25 mol/L 的蓝色硫酸铜溶液中, 得到略显淡黄色的混合液。将所得混合液缓缓加入到 500 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 得到黄色悬浊液, 经过离心分离, 得到黄色沉淀物。将黄色沉淀物放入真空干燥箱, 温度保持在 60 进行干燥, 然后在 200 空气气氛中退火, 所得产物即为  $\text{Cu}_2\text{O}$  粉末。

#### 1.1.3 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 复合粉体的制备

将  $\text{TiO}_2$  粉末超声均匀分散到 500 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 充分搅拌后, 再将硫代硫酸钠和硫酸铜混合液缓缓加入其中, 经过离心分离、干燥, 在 200 空气气氛中退火, 得到  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合粉体。

### 1.2 样品的表征

$\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  复合粉体分别经过以下仪器的表征或测试: Y-2000 型 X 射线衍射仪(XRD,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射), 场发射电子显微镜 (SEM, JSM6700F), X 射线光电子能谱(XPS, XSAM800/SERIES800SIEM), 紫外分光光度计(UV-DRS, UV-1700)。

### 1.3 光催化性能测试

#### 1.3.1 光催化降解活性艳红

光催化反应装置为自制。该装置由 2 个嵌套的圆柱形玻璃杯组成, 两玻璃杯之间通过回流水冷却控制反应温度为室温。光源为带有滤光片(滤掉 420 nm 以下波长)的 300 W 卤钨灯。将 0.1 g 催化剂分散于 100 mL 0.1 g/L 活性艳红染料溶液中, 避光超声 10 min, 搅拌 30 min, 使催化剂分散均匀而且达到吸附、脱附平衡。光源从反应器开口上方照射, 剧烈搅拌并不断鼓入新鲜空气到反应溶液中。反应过程中, 每隔一定时间取样, 并离心分离, 所获上清液通过分光光度计测定其浓度。

#### 1.3.2 分解水制氢性能测试

光催化反应在体积为 100 mL 带有一平面光窗口和双层圆柱体的密封容器中进行。在反应器中加入 0.1 g 催化剂和 100 mL 5% (质量分数) 的  $\text{Na}_2\text{S}$  水溶液, 通过磁力搅拌保持催化剂悬浮。光源用带有滤光片(滤掉 420 nm 以下波长)的 300 W 卤钨灯。双层圆柱体之间通过回流水冷却控制反应温度为室温。通入高纯  $\text{N}_2$  30 min 去除反应体系中的  $\text{O}_2$ 。每隔一定时间抽取一定量的反应气相产物, 用气相色谱仪分析(岛津, GC-2014)。

## 2 结果与分析

图1所示为 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物的 XRD。由图1可看出, 所有的衍射峰都对应于 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O, 说明 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体是纯相的。TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的 XRD 谱的衍射峰与图1所示的相应衍射峰相似, 故没有给出。从复合粉体的 SEM 像(见图2)可以看出, TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 相互结合紧密并且分布均匀。

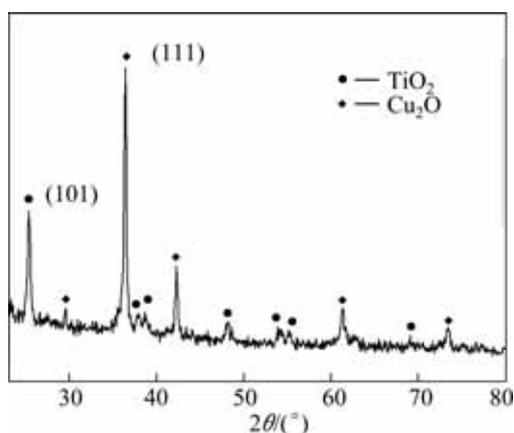


图1 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites

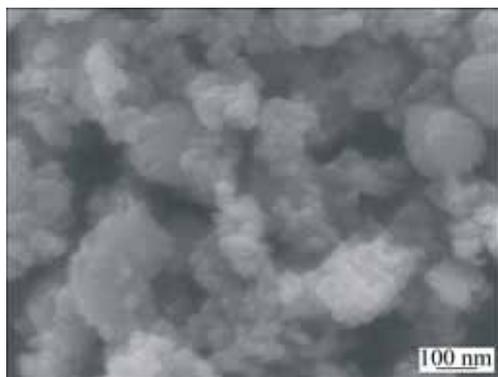


图2 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物的 SEM 像

Fig.2 SEM image of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites

图3所示为 TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物粉末在可见光照射下降解活性艳红的降解率。由图3可知, 在可见光照射下, TiO<sub>2</sub> 粉末对活性艳红几乎没有光催化效果, 降解率低于 2%。Cu<sub>2</sub>O 在开始的 2 h 内有较弱的光催化效果, 但在 2 h 之后, 降解率反而下降, 最终的降解效率仅为 3.5% 左右。TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物粉末具有很明显的可见光催化效果, 10 h 后对活性艳红的光降解效率可接近 100%。

图4所示为 TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物粉末在可见光照射分解水制 H<sub>2</sub> 的产量。由图4可以看出, TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 粉末样品在可见光下完全没有分解水产生 H<sub>2</sub> 的能力。而 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物粉末的产氢率为平均  $1.068 \times 10^{-3}$  mL/h, 虽然效率较低, 但相比单独的 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 粉末, 从无到有的结果显然是有意义的; 而且能同时实现可见光下有机物的降解和分解水制氢双重功能的催化剂也很少有报道。

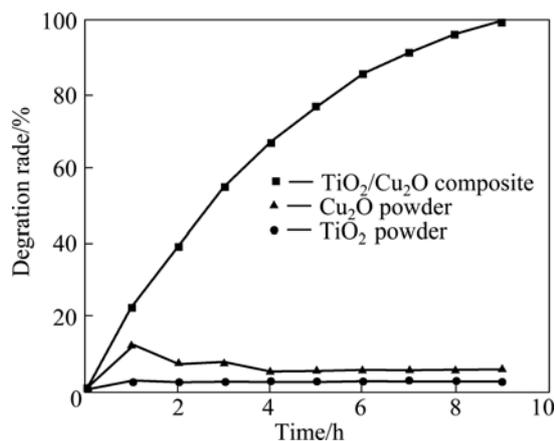


图3 TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物可见光降解活性艳红的降解率

Fig.3 Visible-light degradation rate of brilliant red X-3B with TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites

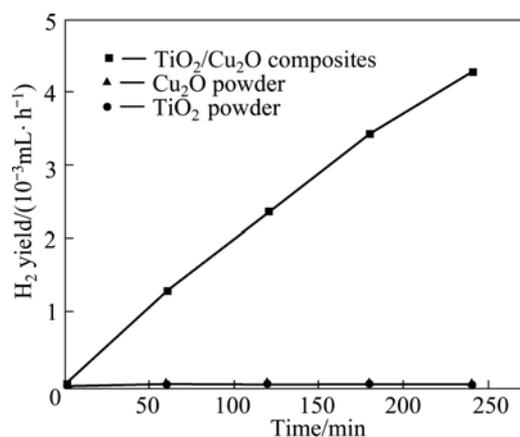


图4 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 以及 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物可见光分解水制 H<sub>2</sub> 的产量

Fig.4 H<sub>2</sub> yields from water with TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites under visible light

## 3 讨论

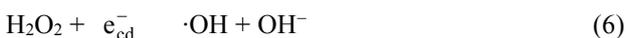
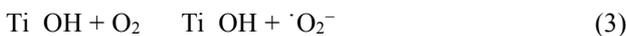
根据 TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物的光催化实

验结果和 TiO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O 的导带、价带位置,提出如下的 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体可以同时实现可见光降解活性艳红和分解水制 H<sub>2</sub> 的机理。

图 5 所示为 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合粉体的能级和电子转移示意图。众所周知, TiO<sub>2</sub> 的带隙为 3.2 eV, 导带和价带位置分别在 -0.2 eV 和 3.0 eV<sup>[7]</sup>。Cu<sub>2</sub>O 是具有最高导带位置的半导体之一, 导带位置为 -1.4 eV<sup>[8]</sup>, 它的带隙和价带位置分别为 2.0 eV 和 0.6 eV。在波长大于 420 nm 的可见光照射下, 由于 TiO<sub>2</sub> 的宽带隙, 对可见光没有响应, 但在 Cu<sub>2</sub>O 上有光生电子空穴对的产生。由于 Cu<sub>2</sub>O 的导带位置比 TiO<sub>2</sub> 的导带位置高得多, 所以电子从 Cu<sub>2</sub>O 的导带转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带上。这些来自 Cu<sub>2</sub>O 导带上的电子随后被 TiO<sub>2</sub> 上的 Ti<sup>4+</sup> 捕获, Ti<sup>4+</sup> 捕获电子后, 转变为 Ti<sup>3+</sup>。而空穴则仍然停留在 Cu<sub>2</sub>O 上, 在一定条件下能参与溶液中的弱氧化反应。而积累在 TiO<sub>2</sub> 导带上被 Ti<sup>3+</sup> 束缚的电子能转移到复合粉体和溶液的界面, 这些被转移到界面的电子具有很高的能量, 还原性很强, 容易参与光催化反应。在降解活性艳红时, 由于新鲜空气的不断鼓入, 这些转移到界面的电子容易被界面的吸附氧或界面溶液中的溶解氧夺取, 从而生成  $\cdot\text{O}_2^-$  进而与 H<sup>+</sup> 作用生成 HO<sub>2</sub> $\cdot$ , 最终生成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[9]</sup>。溶液中的  $\cdot\text{O}_2^-$  既可以直接将有机物氧化, 也可以先质子化生成过氧化物自由基 HO<sub>2</sub> $\cdot$  和氧化性很强的氢氧自由基  $\cdot\text{OH}$ , 再氧化有机物。在可见光分解水实验中, 这些束缚于 Ti<sup>3+</sup> 的光生电子则将溶液中的 H<sup>+</sup> 还原生成氢气。而积累在 Cu<sub>2</sub>O 价带上的空穴则可以和溶液中的有机物或牺牲剂发生弱氧化作用而被消耗。在光催化反应中, 可能的电子转移过程如式(1)~(7)所示。其中, 光生电子在 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物内的转移过程为



在降解活性艳红时, 可能转移过程为



在分解水产生氢气时可能转移过程为



对于 TiO<sub>2</sub>, 由于 TiO<sub>2</sub> 对可见光没有响应, 因此, 单独的 TiO<sub>2</sub> 在可见光照射下没有光催化能力, 它既不能降解活性艳红, 又不能分解水制氢。对于 Cu<sub>2</sub>O, 曾经有报道 Cu<sub>2</sub>O 具有较高的降解甲基橙<sup>[10-11]</sup>和分解水

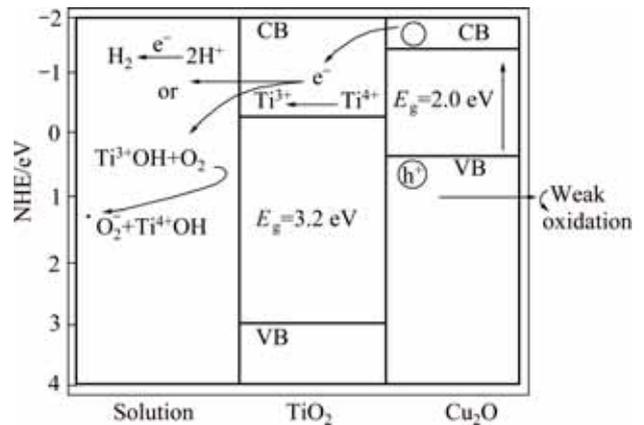


图 5 TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物的能级和光催化反应电子转移的示意图

Fig.5 Schematic diagram of energy levels of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites and interfacial electron transfer in TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O and solution

产生氢能力<sup>[12]</sup>。从图 3 可以看出, 合成的 Cu<sub>2</sub>O 对活性艳红的光催化效率非常低, 最终的降解率只有 3.5%。这可能是因为, 虽然经过可见光照射后在 Cu<sub>2</sub>O 上产生了大量还原性很强的光生电子, 但大部分电子在被界面的吸附氧或界面溶液中的溶解氧夺取之前, 又重新和空穴复合了, 所以光催化效率很低。值得注意的是, 在光催化最初的 2 h 内, 光催化效率曾达 12% 左右, 后来却又下降, 这可能是由于 Cu<sub>2</sub>O 在最初阶段仍然吸附活性艳红, 但 Cu<sub>2</sub>O 易被光腐蚀, 后来被氧化变成 CuO, 而 CuO 几乎没有吸附能力, 从而活性艳红脱附重新回到溶液中, 导致光催化效率下降<sup>[11]</sup>。在 1998 年, HARA 等<sup>[12]</sup> 报道了他们制备的 Cu<sub>2</sub>O 颗粒能够在保持 1900 h 而没有明显减小光催化活性的情况下, 分解水产生 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 这一令人吃惊的结果。但到目前为止, Cu<sub>2</sub>O 能否分解水制氢仍存在争议<sup>[13-14]</sup>。而我们合成的 Cu<sub>2</sub>O 完全没有制氢能力, 其原因也和前面光催化活性艳红效率低的原因一样。虽然从热力学而言, Cu<sub>2</sub>O 的光生电子很容易还原 H<sup>+</sup> 产生 H<sub>2</sub>, 但从动力学上而言, 该反应完全没有发生。但 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 复合后, 大大提高降解活性艳红的能力, 10 h 内对活性艳红的降解率几乎达到 100%, 而且对光分解水有了从无到有的质的变化。这说明 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 复合后促进了电荷的转移, 延长了载流子寿命, 改善了电荷分离效率, 从而不但大大提高了复合物的光催化效率, 而且提供了水分解制氢的动力学上的可能性。

为了证明光照后 Ti<sup>3+</sup> 离子的存在以支持以上光催

化机理的正确性,对光照前、后的TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O复合物进行XPS测试。图6所示为光照前、后Cu 2p(光照后与光照前一样,故未给出)和Ti 2p的光电子能谱。在XPS测试前,样品浸渍在异丙醇中,用带滤光片(滤去420 nm以下波长的300 W 卤钨灯照射6 h。这里异丙醇的作用是作为空穴捕获剂<sup>[15]</sup>。样品干燥后再用于XPS测试,如图6(a)所示,Cu 2p的结合能是932.5 eV,这和Cu<sub>2</sub>O中Cu 2p的标准结合能完全符合,也未出

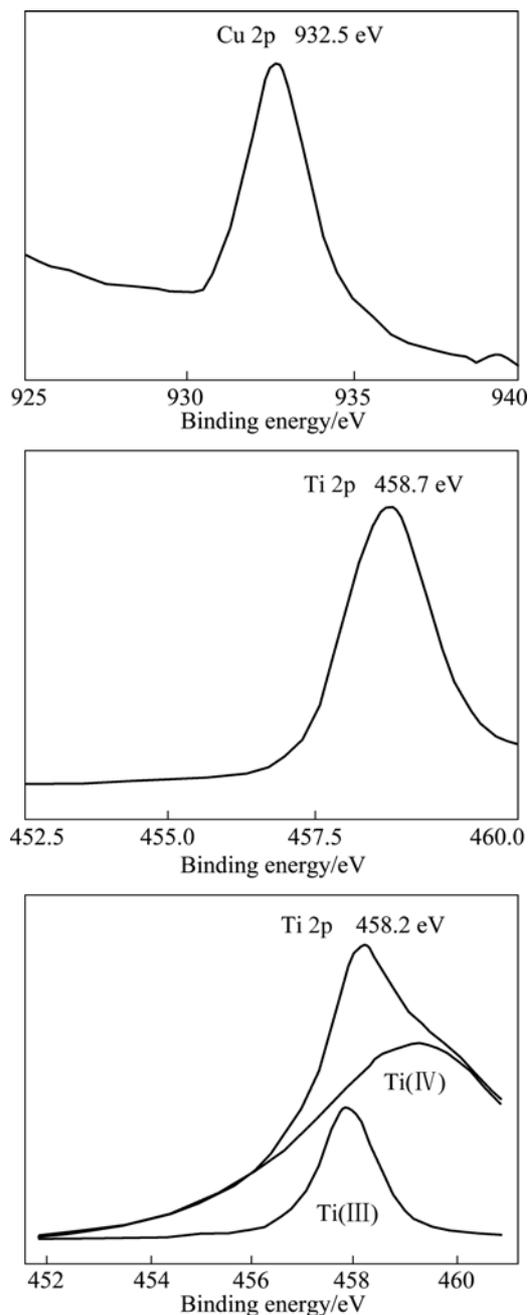


图6 Cu 2p 和 Ti 2p 在光照前和光照后的光电子能谱  
Fig.6 XPS of Cu 2p (a), Ti 2p (b) of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites before and after irradiation (c) (XPS of Ti 2p is simulated by Gaussian equation)

现二价铜结合能峰,这结果也和XRD结果完全一致。根据Ti 2p<sub>3/2</sub>的标准结合能谱,三价钛的结合能一般在457.7 eV,四价钛的结合能一般在459.5 eV。由图6(b)所示,复合粉体光照前的Ti 2p<sub>3/2</sub>光电子能谱峰在458.7 eV,比纯TiO<sub>2</sub>的Ti 2p<sub>3/2</sub>结合能要高<sup>[16]</sup>。该峰峰型对称,较尖锐,无肩峰,所以不能用高斯拟合。而光照后的Ti 2p<sub>3/2</sub>光电子能谱峰在458.2 eV,如图6(c)所示,该峰峰型比光照前的要宽化得多,可以采用高斯拟合,拟合后发现该峰可由2个简谐峰叠加而成。位于457.8 eV的峰对应三价钛,位于459.3 eV的对应四价钛,这个结果和文献<sup>[16]</sup>报道的结果一致。因此,TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O复合物光照后确实产生三价钛。

## 4 结论

1) 在可见光照射下,TiO<sub>2</sub>粉末对活性艳红几乎没有光催化效果,降解率在2%以下,Cu<sub>2</sub>O光催化效果较弱,最终的降解效率为3.5%左右。相对单独的TiO<sub>2</sub>或Cu<sub>2</sub>O粉体,TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O复合物粉体具有很明显的可见光催化效果,10 h后对活性艳红的光降解效率可接近100%。

2) TiO<sub>2</sub>和Cu<sub>2</sub>O粉体样品在可见光下完全没有分解水产生H<sub>2</sub>的能力,而TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O复合物粉体则有分解水制氢的能力,产氢率为平均1.068×10<sup>-3</sup> mL/h。

3) XPS测试证明光照后Ti<sup>3+</sup>离子的存在。正是Ti<sup>3+</sup>离子的存在使得复合物中产生的光生电子和空穴难以复合,从而延长了载流子寿命,改善了电荷分离效率,从而不但大大提高了复合物的光催化效率,而且提供了分解水制氢的动力学上的可能性。

## REFERENCES

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] LIVRAGHI S, PAGANINI M C, GIAMELLO E, SELTONI A, VALENTIN C D, PACCHIONI G. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 15666-15671.
- [3] SUN H Q, BAI Y, JIN W Q, XU N P. Visible-light-driven TiO<sub>2</sub> catalysts doped with low-concentration nitrogen species[J]. *Sol Energy Mater Sol Cell*, 2008, 92: 76-83.
- [4] XU Y H, LIANG D H, LIU M L, LIU D Z. Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 3474-3482.

- [5] YASOMANEE J P, BANDARA J. Multi-electron storage of photoenergy using  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  thin film photocatalyst[J]. *Sol Energy Mater Sol Cell*, 2008, 92: 348–352.
- [6] NAIR M T S, LAURA G, ARENAS O L, NAIR P K. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics[J]. *Appl Surf Sci*, 1999, 150: 143–151.
- [7] GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells[J]. *Nature*, 2001, 414: 338–344.
- [8] ZHANG L S, LI J L, CHEN Z G, TANG Y W, YU Y. Preparation of Fenton reagent with  $\text{H}_2\text{O}_2$  generated by solar light-illuminated nano- $\text{Cu}_2\text{O/MWNTs}$  composites[J]. *Appl Catal A*, 2005, 299: 292–297.
- [9] OKAMOTO K I, YAMAMOTO Y, TANAKA H, TANAKA M, ITAYA A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over  $\text{TiO}_2$  powder[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1985, 58: 2015–2022.
- [10] XU H L, WANG W Z, ZHU W. Shape evolution and size-controllable synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13829–13834.
- [11] YANG H M, OUYANG J, TANG A D, XIAO Y, LI X W, DONG X D, YU Y M. Electrochemical synthesis and photocatalytic property of cuprous oxide nanoparticles[J]. *Mater Res Bull*, 2006, 41: 1310–1318.
- [12] HARA M, KONDO T, KOMODA M, IKEDA S, SHINOHARA K, TANAKA A, KONDO J N, DOMEN K.  $\text{Cu}_2\text{O}$  as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation[J]. *Chem Commun*, 1998: 357–358.
- [13] WALKER A V, YATES J T. Does cuprous oxide photosplit water[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 9038–9043.
- [14] de JONGH P E, VANMAEKELBERGH D, KELLY J J.  $\text{Cu}_2\text{O}$ : A catalyst for the photochemical decomposition of water[J]. *Chem Commun*, 1999: 1069–1070.
- [15] BALKO B A, TRATNYEK P G. Photo effects on the reduction of carbon tetrachloride by zero-valent iron[J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 1459–1465.
- [16] ZHANG Y G, MA L L, LI J L, YU Y. In situ Fenton reagent generated from  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  composite film: A new way to utilize  $\text{TiO}_2$  under visible light irradiation[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6264–6269.

(编辑 杨华)