

Preparation of Nanosheet Copper Oxide Films by Anodic Oxidation of a Brass and Their Photoelectrochemical Performance

Hao Hu, Shiqing Xiao, Min Xu, Zhenjiang Niu

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Key Laboratory for Chemistry on Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: nzjiang@zjnu.cn

Received: May 4th, 2016; accepted: May 23rd, 2016; published: May 30th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

Abstract

Copper oxide films with nanoparticles or nanosheets morphologies were prepared on the surface of brass substrates through anodic oxidation of the brass at $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in $1.0 - 10.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solutions, at 55°C , then heated at 150°C in air. The structures and morphologies of the oxide films were analysed with XRD, SEM and Raman spectroscopy. The photocurrents of the films were tested in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 solution under a visible light and zero bias. Results show that nanosheet $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ composite films can be obtained by anodic oxidation of the brass in $3.0 - 5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solutions, and the films generate the photocurrents of 1.9 and $1.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively, at zero bias.

Keywords

Zinc-Copper Alloy, NaOH, Oxide Film, Photocurrent

阳极氧化黄铜构建纳米片氧化物薄膜及其光电化学性能

胡 浩, 肖仕清, 许 敏, 牛振江

浙江师范大学物理化学研究所, 固体表面反应化学浙江省重点实验室, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

Email: nzjiang@zjnu.cn

收稿日期: 2016年5月4日; 录用日期: 2016年5月23日; 发布日期: 2016年5月30日

摘 要

在55℃的1.0~10.0 mol·L⁻¹ NaOH溶液中, 通过10 mA·cm⁻²恒电流阳极氧化和空气中150℃热处理, 在黄铜基底表面制备出具有纳米颗粒或纳米片形貌的铜氧化物薄膜。利用XRD、SEM和Raman光谱等分析了氧化膜的结构和形貌。在0.1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄溶液中测试了氧化膜在零偏压下的可见光光电流。结果表明, 黄铜在3.0~5.0 mol·L⁻¹的NaOH溶液中经阳极氧化, 可制备出具有纳米片形貌的Cu₂O/CuO复合氧化物薄膜, 在零偏压下的光电流密度分别为1.9和1.4 μA·cm⁻²。

关键词

铜锌合金, NaOH, 氧化膜, 光电流

1. 引言

铜的氧化物包括氧化亚铜(Cu₂O)和氧化铜(CuO), 通常为p型半导体, 禁带宽度E_g分别为1.9~2.2 eV和1.2 eV [1]-[4], 能够吸收可见光, 具有可见光光催化活性[1] [4]-[7]。是目前被广泛研究的金属氧化物半导体光催化材料之一。

黄铜是常见的铜锌合金, 在溶液中能够发生化学或电化学腐蚀[8]。在不同的电解质溶液中电化学阳极氧化黄铜时还可以在样品表面得到不同的氧化膜[9]-[14]。Morales [11]等人的研究表明黄铜经过在硼酸盐-硼酸缓冲液和0.5 mol·L⁻¹氯化钠 + 硼酸硼酸盐缓冲液中阳极处理后能产生富铜的钝化层, 具有耐局部腐蚀性。Biton [12]等用恒电位方法研究了黄铜在高浓度KOH溶液中的阳极氧化膜, 表明在较低电位(-350 mV vs. SHE)下黄铜表面主要为Cu₂O, 在较高电位(-150 mV vs. SHE)下则形成Cu₂O/Cu(OH)₂双层结构。Maryam [14]等报道了在0.01~0.2 mol·L⁻¹ NaOH溶液中, 黄铜经过6~24 V的电位阳极氧化后, 通过控制电解液浓度、电压和阳极氧化时间, 可以得到纳米至微米尺寸的球状、花状、多孔、片状、八面体和立方体形状的表面氧化膜。但是以往的研究主要集中在黄铜阳极氧化膜的生成过程和防腐蚀应用方面, 尚未有光电催化性能的研究报道。为了拓展黄铜材料在光电催化方面的应用, 本文通过在NaOH溶液中恒电流阳极氧化, 在黄铜表面构建氧化膜, 分析测试了氧化膜的光电性能及结构、性能, 探讨了NaOH浓度等条件对黄铜薄膜阳极氧化膜形貌、结构和光电化学性能的影响。

2. 实验

2.1. 黄铜表面氧化薄膜的制备

以市售的H70黄铜(α-黄铜, Cu:Zn 70:30)为阳极, 纯铜片(99.99%)为阴极, 采用二电极体系对黄铜进行阳极氧化。黄铜基底经过机械打磨、超声清洗、乙醇和蒸馏水清洗处理后, 在55℃的1~10 mol·L⁻¹的NaOH电解液中, 10 mA·cm⁻²的阳极电流密度极化300 s。固定阴阳极的面积比和间距分别为4:1和2.0 cm。经阳极氧化后的黄铜片经纯水、乙醇清洗后置入马弗炉中, 在空气气氛下, 以5℃·min⁻¹升温至150℃, 恒温加热2 h, 再自然冷却至室温。实验中所用试剂均为分析纯试剂。

2.2. 薄膜物相和形貌表征

采用荷兰 Phillips 公司的 PW3040/60 型 X 射线衍射(XRD)分析薄膜的结构。通过日本 Hitachi 公司的 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜表面形貌。用英国 Renishaw RW1000 型显微共焦激光拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱检测, 激发波长为 514.5 nm。用机械剥离法将氧化膜从基底上剥离后, 在日本电子公司的 JEM.2100F 型透射电子显微镜上进行 TEM 表征。

2.3. 氧化物薄膜的光电性能测试

采用两电极体系, 以经阳极氧化的黄铜片为工作电极, 样品受光面积为 2 cm^2 , Pt 片为对电极, 电解液为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 。光源为 Xe 灯(北京纽比特科技有限公司)并使用紫外截止滤光片 ZJB380 滤去紫外光部分。在零偏压下测试样品的光电流~时间($j\sim t$)曲线。所有的电化学/光电化学测试均在 CHI660C 电化学工作站上进行。

3. 结果与讨论

3.1. NaOH 浓度对氧化膜形貌、结构的影响

图 1 所示为不同 NaOH 浓度下制备的样品表面的 SEM 图像。可见在相同的阳极氧化电流和时间条件下, 在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中得到的氧化膜为数十纳米的颗粒(图 1(a))。NaOH 浓度为 $3.0\sim 5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时则得到纳米片(图 1(b)和图 1(c)), 尺寸约数百纳米, 边缘不规则。NaOH 浓度继续升高至 $8.0\sim 10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 样品表面又变成尺寸不均一的多面体颗粒, 但与在 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液得到样品相比, 颗粒尺寸更加不均匀。

图 2 所示为不同 NaOH 浓度下制备的样品的 XRD 图谱。所有的样品中都出现 2θ 为 42.324° 、 49.274° 、 72.243° 和 87.452° 的四个强峰, 分别对应于基底的 α -黄铜相(111)、(200)、(220)和(311)晶面的衍射峰(JCPDS NO.50-1333)。经阳极氧化后, 出现了一些新的衍射峰, 这些衍射峰很弱, 表明样品表面生成的氧化膜非常薄。但可以清楚分辨出在 $1.0\sim 5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中阳极氧化后的样品(图 2(a)~(c)), 在 32.563° 、 35.604° 、 38.712° 和 67.985° 处出现 CuO(110)、(200)、(111)和(113)晶面的衍射峰(JCPDS NO. 80-1268), 在 29.521° 、 36.507° 和 61.908° 出现 Cu_2O (110)、(111)和(220)晶面的衍射峰(JCPDS NO. 74-1230)。而在 8 和 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中阳极氧化的样品, 32.563° 、 35.604° 、 38.712° 和 67.985° 的衍射峰基本消失, 29.521° 和 61.908° 的衍射峰明显增强, 并且在 84.337° 出现对应于 Cu_2O (321)晶面的衍射峰(图 2(d)、图 2(e))。可见, 当其它实验条件不变时, 在 $1.0\sim 5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中阳极氧化的样品, 表面氧化膜中主要存在 Cu_2O 和 CuO。而在 $8.0\sim 10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中阳极氧化的样品, 表面只有 Cu_2O 。在 XRD 谱图中没有出现 ZnO 的衍射峰, 这应该是由强碱性条件下, 黄铜中的 Zn 被氧化后转变成了可溶性的锌酸盐类物种而扩散进入液相, 固相氧化膜不含 ZnO。

图 3 给出了样品的表面 Raman 散射分析结果。NaOH 浓度为 $1.0\sim 5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时阳极氧化的表面膜在 300 、 348 、 630 和 1133 cm^{-1} 处出现 Raman 散射峰, 浓度为 $8.0\sim 10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的氧化膜则在 150 、 221 、 297 、 417 、 513 、 649 和 789 cm^{-1} 处出现 Raman 散射峰。Hamilton [15]等人通过原位 Raman 研究了 NaOH 溶液中铜的阳极氧化膜, 将 147 、 220 、 297 、 412 、 492 、 515 、 609 、 649 、 661 和 786 cm^{-1} 处的峰归属于 Cu_2O 的 Raman 散射峰, 而指认 300 、 347 和 635 cm^{-1} 的峰为 CuO 的 Raman 散射峰。Hagemann [16]等人则报道了单晶 CuO 在 $1100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 之间存在 Raman 峰。可推知在 $1.0\sim 5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中得到的氧化膜主要为 CuO, 但在 140 和 230 cm^{-1} 弱峰显示有少量的 Cu_2O 存在, $8.0\sim 10.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中得到的氧化膜表面主要为 Cu_2O 。所有样品中也没有检测出 ZnO 的存在。在 $1.0\sim 5.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 中得到

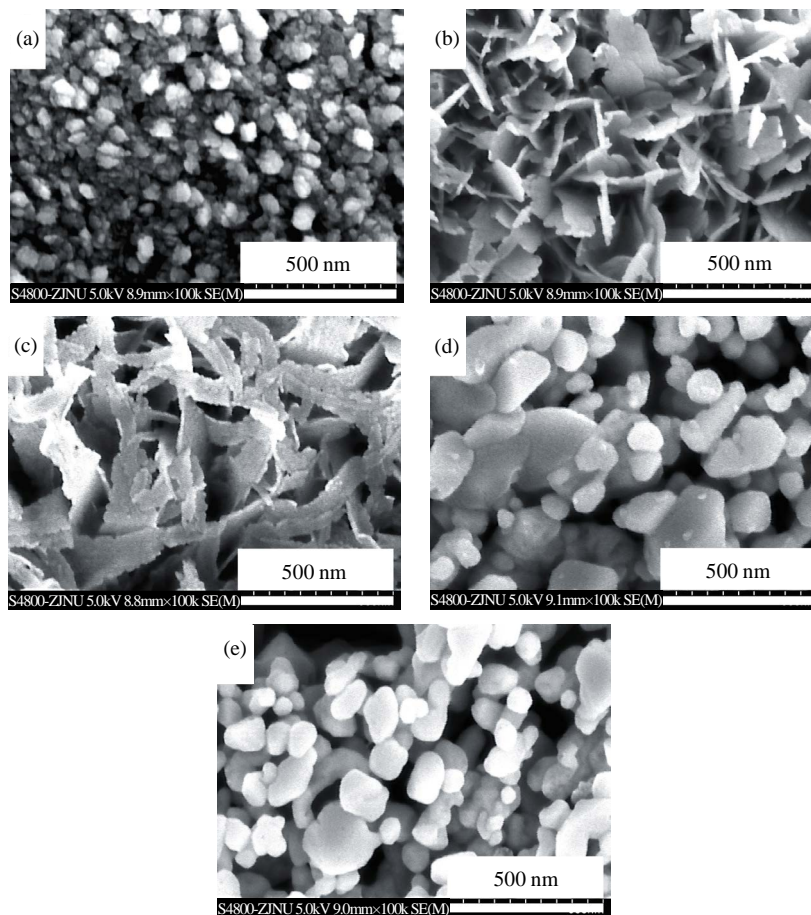


Figure 1. Morphologies of the anodic oxide films on the brass grown in various NaOH concentration (mol/L, 55°C): (a) 1.0; (b) 3.0; (c) 5.0; (d) 8.0; (e) 10.0

图 1. 不同 NaOH 浓度下黄铜阳极氧化膜的表面形貌: NaOH 浓度(mol/L, 55°C): (a) 1.0; (b) 3.0; (c) 5.0; (d) 8.0; (e) 10.0

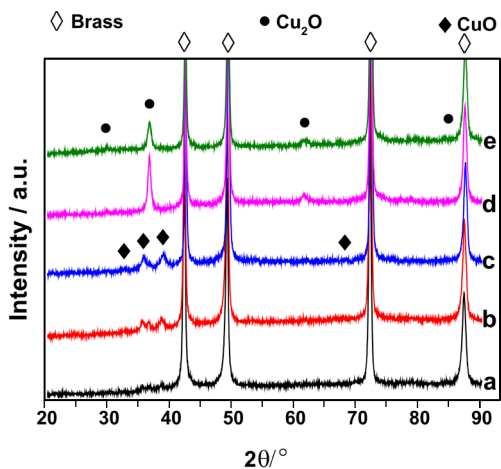


Figure 2. XRD pattern of the anodic oxide films on the brass grown in various NaOH concentration(mol/L, 55°C): (a) 1.0 (×5); (b) 3.0 (×5); (c) 5.0 (×5); (d) 8.0; (e) 10.0

图 2. 不同 NaOH 浓度下黄铜阳极氧化膜的 XRD 图谱: NaOH 浓度(mol/L, 55°C): (a) 1.0; (b) 3.0; (c) 5.0; (d) 8.0; (e) 10.0

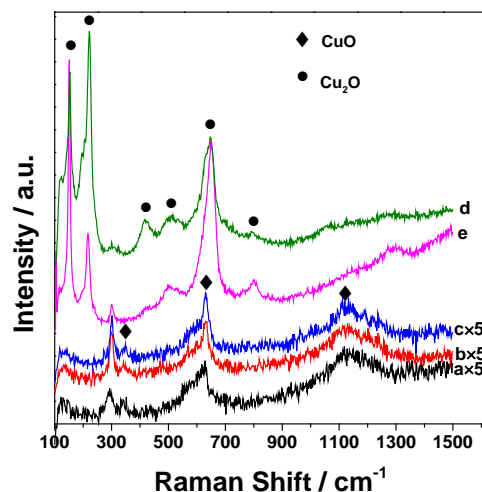


Figure 3. Raman spectra of the anodic oxide films on the brass grown in various NaOH concentration (mol/L, 55°C): (a) 1.0 ($\times 5$); (b) 3.0 ($\times 5$); (c) 5.0 ($\times 5$); (d) 8.0; (e) 10.0

图 3. 不同 NaOH 浓度下黄铜阳极氧化膜的 Raman 散射图谱: NaOH 浓度 (mol/L, 55°C): (a) 1.0 ($\times 5$); (b) 3.0 ($\times 5$); (c) 5.0 ($\times 5$); (d) 8.0; (e) 10.0

的氧化膜没有出现明显的 Cu_2O Raman 散射峰, 与 XRD 分析显示的明确存在 Cu_2O 的结果不完全一致, 可能与此条件下的氧化膜具有 Cu_2O 为底层而 CuO 在表层的双层结构以及表面 Raman 分析的检测深度比 XRD 浅有关[12]。

综合 SEM、XRD 和 Raman 的分析结果, 可以看到, 在其它制备条件都相同时, 随着 NaOH 浓度从 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 黄铜表面的氧化膜形貌和组成都发生明显的变化。在 NaOH 浓度为 3.0 和 $5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 氧化膜为纳米片状的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 结构。TEM 分析进一步表明, 纳米片上存在很多无序堆积的纳米棒。这些纳米棒长度为数十纳米(图 4)。La [17]等在碱性溶液中阳极氧化纯铜的研究结果揭示, 在 20°C 的 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 阳极氧化得到沿着[100]晶向优先取向生长的斜方相 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米束, 当电解液温度高于 50°C 时, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 形成之后会发生后续的脱水过程形成纳米片状 CuO 。在黄铜阳极氧化过程中形成氧化物纳米片的过程可能与此类似。但详细的形成机理及阳极氧化参数的影响, 还需进一步研究。

3.2. 薄膜光电性能分析

在含 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 的电解液, 用两电极体系, 在零偏压情况下测试了样品的光电化学性能。图 5(a)是在 $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中阳极氧化得到的样品在可见光照射下产生的光电流响应曲线。从图中可以看到, 在开始光照的瞬间, 出现明显的阴极光电流, 然后逐渐降低, 最终出现 $\sim 2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的阴极电流平台。阴零偏压下出现阴极光电流是 p 型半导体的典型特征[18]。当光源被遮住时阴极光电流立即消失, 电流密度趋于零。所有经阳极氧化后得到的样品都有类似的光电响应行为。我们取无光和有光条件下的相邻电流平台的电流差值并取绝对值, 以多次光电流测试结果的平均值作为衡量样品光电化学性能的指标。在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 阳极氧化时间为 300 s, 电解液温度为 55°C , 退火条件为 150°C 2 h 的条件下, 不同 NaOH 浓度中制备的样品的光电流密度总结在图 5(b)中。

从图 5(b)中可以看出, 在 $1.0\sim 10.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的范围内, 随着 NaOH 浓度的升高光电流密度值先增大后减小。在 NaOH 浓度为 $3.0\sim 5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时得到的阳极氧化膜显示最大的光电流(平均光电流密度分别为 1.9 和 $1.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。结合 SEM、XRD 和 Raman 的分析结果, 可知在 $3.0\sim 5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中制得的样

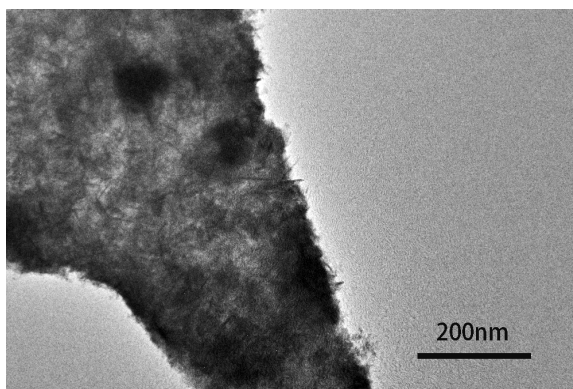


Figure 4. TEM image of nanoplate oxide obtained from 3.0 mol·L⁻¹ NaOH

图 4. 3.0 mol/L NaOH 溶液中得到的氧化物纳米片的 TEM 图像

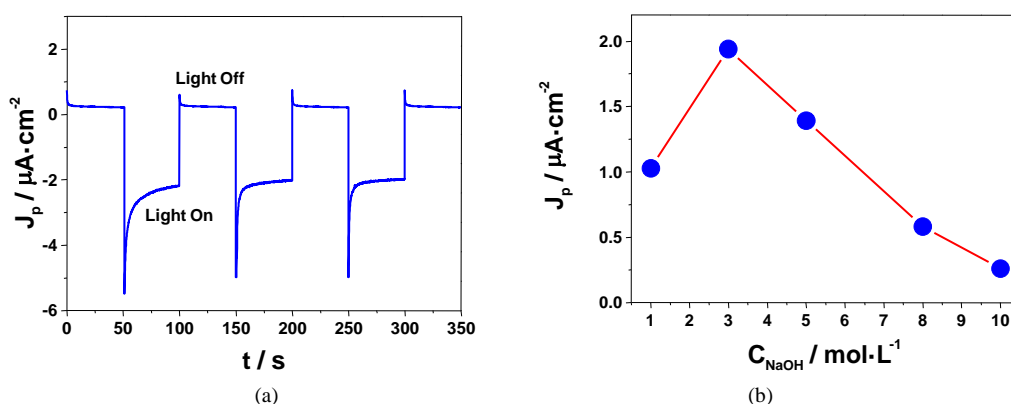


Figure 5. (a) The photocurrent- t plot of the oxide film obtained from 3.0 mol/L NaOH at zero bias potential in 0.1 mol/L Na₂SO₄ electrolyte under visible light; (b) the photocurrents of the oxide films obtained from various concentration NaOH solution

图 5. (a) 3.0 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中得到的样品在零偏压下的可见光光电流 - 时间曲线; (b) 光电流密度值随阳极氧化时电解液中 NaOH 浓度变化曲线

品都是具有纳米片形貌的 Cu₂O/CuO 复合氧化物。这些纳米片在样品表面堆积成多孔结构，使样品表面比表面积增大，可以增加光生载流子与溶液中反应物的接触几率。而且纳米片氧化物中产生的光生载流子扩散纳米片/溶液界面的路径较短，降低了光生载流子复合几率。同时多孔结构便于光子进入氧化膜深处，并能使光子在孔内多次反射，有利于提高薄膜的吸光效率。因此它们显示出良好的光电化学性能。二者在光电流密度上的差别，可能是两种氧化膜的形貌、Cu₂O/CuO 的相对比例及厚度有所不同所导致的。Wu [19]等通过 PVA 的辅助作用两步法制备出 Cu₂O/CuO 纳米棒薄膜，在可见光下测得 Cu₂O/CuO 纳米棒薄膜的光电流约为 6 μA·cm⁻²。本文所得 Cu₂O/CuO 纳米片样品的光电化学性能比 Cu₂O/CuO 纳米棒差，但本文的制备过程更为简便。通过探索优化阳极氧化的参数，可望在黄铜表面制备出光电化学性能更加优异的纳米结构氧化膜。

4. 结论

1) 采用恒电流阳极氧化法，在二电极体系中电流密度为 10 mA·cm⁻²，时间为 300 s，电解液温度为 55℃的条件下，在 1.0~10.0 mol·L⁻¹ 范围内改变阳极氧化时的 NaOH 浓度，在黄铜表面制备出不同形貌和

组成的氧化物薄膜。这些氧化膜在可见光照射下都产生 p 型半导体的阴极光电流。

2) 在 $3.0\sim 5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中得到的氧化膜具有纳米片状的多孔形貌和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 双层结构。在 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液中, 它们在零偏压条件下的可见光光电流密度分别为 1.9 和 $1.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。显示出较好的光电化学性能。

致 谢

感谢国家自然科学基金(No 21173196)的资助。

参考文献 (References)

- [1] Hara, M., Kondo, T., Komoda, M., Ikeda, S., Shinohara, K., Tanaka, A., Kondo, J.N. and Domen, K. (1998) Cu_2O as a Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation. *Chemical Communications*, No. 3, 357-358. <http://dx.doi.org/10.1039/a707440j>
- [2] Hai, Z., Zhu, C., Huang, J., Liu, H. and Chen, J. (2010) Controllable Synthesis of CuO Nanowires and Cu_2O Crystals with Shape Evolution via γ -Irradiation. *Inorganic Chemistry*, **16**, 7217-7219. <http://dx.doi.org/10.1021/ic101143u>
- [3] 罗晶晶, 范旭良, 马荣伟, 等. 超薄 SnO_2 修饰 Cu_2O 多孔薄膜的可见光光电化学性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(12): 650-655.
- [4] 云广平, 梁燕萍, 吴振森. Ni-P/ TiO_2 / Cu_2O 复合膜的制备及其可见光催化活性研究[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(2): 12-14.
- [5] Jiang, C.X., Hu, Y.X., Dong, W., Zheng, F.G., Su, X.D., Fang, L. and Shen, M.R. (2014) Bias-Determined Cu_2O and Cu Growth on TiO_2 Surface and Their Photoelectrochemical Properties. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **10**, 1867-1875.
- [6] Chang, Y.N., Zhang, M., Xia, L., Zhang, J. and Xing, G. (2012) The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. *Materials*, **12**, 2850-2871. <http://dx.doi.org/10.3390/ma5122850>
- [7] Ramirez Ortiz, J., Ogura, T., Medina Valtierra, J., Acosta Ortiz, S.A.E., Pedro, B., Antonio de los Reyes, J. and Lara, V.H. (2001) A Catalytic Application of Cu_2O and CuO Films Deposited over Fiberglass. *Applied Surface Science*, **3**, 177-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00822-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00822-9)
- [8] Selvaraj, S., Ponmariappan, S., Natesan, M. and Palaniswamy, N. (2003) Dezincification of Brass and Its Control—An overview. *Corrosion Reviews*, **1**, 41-74. <http://dx.doi.org/10.1515/corrrev.2003.21.1.41>
- [9] 李勇, 朱应禄. 黄铜脱锌腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(5): 222-226.
- [10] 孟新静, 周琼宇, 钟庆东. 阳极钝化电位对黄铜表面钝化膜半导体性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 12-16.
- [11] Morales, J., Esparza, P., Fernandez, G.T., Gonzalez, S., Garcia, J.E., Caceres, J., Salvarezza, R.C. and Arvia, A.J. (1995) A Comparative Study on the Passivation and Localized Corrosion of and Brass in Borate Buffer Solutions Containing Sodium Chloride-II.X-Ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopy Data. *Corrosion Science*, **2**, 231-239. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)00109-J](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(94)00109-J)
- [12] Biton, M., Salitra, G., Aurbach, D., Mishkov, P. and Ilzycer, D. (2006) On the Electrochemical Behavior and Passivation of Copper and Brass ($\text{Cu}_{70}/\text{Zn}_{30}$) Electrodes in Concentrated Aqueous KOH Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, **12**, B555-B565. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2360735>
- [13] Soejima, T., Takada, K. and Ito, S. (2013) Alkaline Vapor Oxidation Synthesis and Electrocatalytic Activity toward Glucose Oxidation of CuO/ZnO Composite Nanoarrays. *Applied Surface Science*, **277**, 192-200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.024>
- [14] Dezfoolian, M., Rashchi, F. and Nekouei, R.K. (2015) Synthesis of Copper and Zinc Oxides Nanostructures by Brass Anodization in Alkaline Media. *Surface and Coatings Technology*, **275**, 245-251. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.011>
- [15] Hamilton, J.C., Farmer, J.C. and Anderson, R.J. (1986) In Situ Raman Spectroscopy of Anodic Films Formed on Copper and Silver in Sodium Hydroxide Solution. *Journal of the Electrochemical Society*, **4**, 739-745. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2108666>
- [16] Hagemann, H., Bill, H., Sadowski, W., Walker, E. and François, M. (1990) Raman Spectra of Single Crystal CuO . *Solid State Communications*, **6**, 447-451. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90048-G](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(90)90048-G)
- [17] La, D.D., Park, S.Y., Choi, Y.W. and Kim, Y.S. (2010) Wire-Like Bundle Arrays of Copper Hydroxide Prepared by the Electrochemical Anodization of Cu Foil. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **8**, 2283-2288. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.8.2283>

- [18] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 第七版. 北京: 电子工业出版社, 2013: 52-77.
- [19] Wu, H.W., Lee, S.Y., Lu, W.C. and Chang, K.S. (2015) Piezoresistive Effects Enhanced the Photocatalytic Properties of Cu₂O/CuO Nanorods. *Applied Surface Science*, **344**, 236-241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.122>