

# Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 异质结 复合薄膜的光催化性能研究

潍坊学院物理与光电工程学院 山东重点实验室 朱海玲 唐艳艳

**摘要：**采用溶胶-凝胶法和磁控溅射技术制备 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 半导体异质结构的光催化复合薄膜。以钛酸丁酯为原料溶胶浸渍提拉制备均匀透明的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，以金属 Cu 为靶源在 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面反应溅射 p 型 Cu<sub>2</sub>O 薄膜，利用 SEM、XRD、UV-Vis 等分析技术对催化剂进行表征，通过染料的降解实验考查异质结复合薄膜在模拟太阳光下的光催化活性，并对其机理进行探讨。结果表明，TiO<sub>2</sub> 与 Cu<sub>2</sub>O 复合后形成的异质结薄膜在模拟太阳光下具有较好的光催化活性，异质结复合扩展了催化剂的光响应范围及光响应强度，提高了量子效率，是一种充分利用太阳能的光催化复合薄膜。

**关键词：**Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>；复合薄膜；异质结；光催化；太阳能

## 0 引言

近年来，在光催化研究工作中，提高光催化过程量子产率和能量利用效率的研究是最深入的，半导体纳米化<sup>[1]</sup>、半导体晶型控制<sup>[2]</sup>、半导体贵金属沉积<sup>[3]</sup>、离子掺杂<sup>[4]</sup>、半导体光敏化<sup>[5]</sup>和表面处理<sup>[6]</sup>等技术都在一定程度上提高了光催化效率。但这些方法却很难显著拓宽其对光谱的响应范围，从而不能有效提高对可见光的利用率。将 n 型 TiO<sub>2</sub> 与 p 型半导体（如 Cu<sub>2</sub>O）复合<sup>[7]</sup>，是提高光催化性能的较新手段，通过界面异质结的形成及不同带隙的调控，不仅可拓宽太阳光的波段吸收，还可促进光生载流子的分离。目前报道的研究中，n 型 TiO<sub>2</sub> 与 p 型半导体的复合方式主要是颗粒复合<sup>[8]</sup>，以颗粒形式复合时，分离的电子和空穴若能及时接触吸附的分子，则可起到光催化作用。但由于粉末状光催化剂存在易失活、难回收等缺点，使其应用受到限制，因为在颗粒

复合方式中，大量的颗粒被埋在内部，不能与周围的受体充分接触，从而这些活性的电子和空穴就会在局部聚集，反而造成对异性电荷的俘获而降低光催化量子效率。此外，由于采用化学法制取的 Cu<sub>2</sub>O 产品中，通常含有少量的金属 Cu 与 CuO 杂质，也会影响样品的质量和性能。而将光催化剂固化成薄膜则可克服上述问题，具有一定优势。本文采用易于控制薄膜的结构和化学组分的磁控溅射技术来制备 Cu<sub>2</sub>O 薄膜<sup>[9]</sup>，而 TiO<sub>2</sub> 薄膜采用溶胶-凝胶法制备，获得了优于单一半导体的异质结复合薄膜。

## 1 实验

### 1.1 实验原料与制备

浸渍提拉法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜：先将 6.8 mL 钛酸四丁酯注入到装有 100 mL 无水乙醇的烧杯中，磁力搅拌数分钟，然后依次加入 100 μL 盐酸和

收稿日期：2015-12-12

基金项目：国家自然科学基金(61306152)；山东省自然科学基金(ZR2010EQ001)；潍坊学院青年科研基金(2012Z15)

通信作者：朱海玲(1979—)，女，博士、讲师，主要从事太阳能薄膜方面的研究。zhuzhuhailing@163.com

0.72 mL 去离子水, 继续搅拌反应, 最终获得透明的  $\text{TiO}_2$  溶胶。在清洗干净的石英玻璃基片 (35 mm×15 mm×1.5 mm) 上低速率提拉  $\text{TiO}_2$  薄膜, 在空气中干燥一段时间后放入马弗炉中, 450 °C 后处理 2 h, 自然冷却至室温, 得到  $\text{TiO}_2$  底层薄膜<sup>[10]</sup>。

直流磁控溅射制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜: 采用 JGP-350C 型多靶溅射系统 (沈科仪生产), 靶材为金属 Cu (纯度 >99.99%), 真空溅射室内的本底真空度可达  $6 \times 10^{-4}$  Pa, 采用  $\text{O}_2$  (纯度 >99.999%) 作为反应气体。靶基距调整为 70 mm,  $\text{O}_2$  和 Ar 的流量按 1:10 调节, 溅射气压为 1 Pa, 溅射功率为 70 W。每次溅射前, 需在纯 Ar 气体中放电数分钟, 达到清除靶材表面氧化物的目的。溅射镀膜过程中, 在稳定的工作气压和恒定的溅射功率下,  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的沉积速率可保持恒定, 经薄膜台阶仪测量约为 2 nm/s, 调节溅射时间, 得到不同  $\text{Cu}_2\text{O}$  负载量的薄膜样品<sup>[11]</sup>。

## 1.2 表征

采用日本理学 Rigaku 公司 D/max-2200 型 X 射线衍射仪对样品进行物相结构分析, 扫描步长为 0.02 °; 采用日立 S4200 型扫描电镜 (配有能谱仪), 进行表征薄膜的表面形貌和 EDS 元素分析; 采用 Dektak 6M 型台阶仪测量薄膜的厚度; 采用日立 UV-Vis 分光光度计 (U-3010 型) 测量薄膜在紫外 - 可见光区的透射光谱。

## 1.3 光催化性能测试

将样品放入 5 mL、浓度为 5 mg/L 亚甲基蓝 (MB) 溶液, 利用 20 W 杀菌灯及 35 W 氙灯作为光源, 测量剩余溶液吸光度, 折合成浓度计算光催化降解量, 用以比较样品光催化性能的优劣<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 薄膜的光催化活性

采用浸渍 - 提拉法制得不同层数的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 通过 254 杀菌灯照射 1 h 进行光催化对比实验, 图 1 为浸渍 - 提拉法获得不同厚度的  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化降解 MB 的光催化活性。结果显示,

薄膜较薄时, MB 剩余浓度低, 样品光催化活性高; 随薄膜厚度增加, 样品光催化性能减弱至最低值; 当薄膜厚度继续增加时, 样品光催化活性又开始增强, 且随厚度的增加趋于稳定。

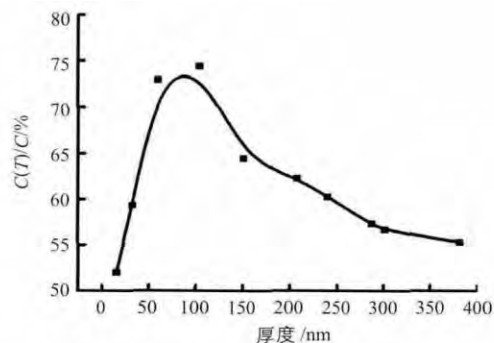


图 1 不同厚度  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性

光催化性能变化主要与薄膜的微结构密切相关。溶胶 - 凝胶法制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜是颗粒堆积结构, 在紫外辐照下存在表层颗粒激发和深层颗粒激发及其相互作用的过程。对于较薄的颗粒薄膜, 表层颗粒激发将占主要地位, 光催化活性高; 随着薄膜的厚度增加, 表层和内层颗粒的相互作用不能忽视, 由于内层  $\text{TiO}_2$  颗粒不能与反应物接触, 光激发产生的电子 - 空穴对只能通过复合而消耗, 将直接影响薄膜光催化性能, 即共振损耗效应, 导致样品光催化性能的降低; 另外, 半导体薄膜与电解质溶液接触将引起薄膜中的能带弯曲, 会导致光生载流子从体内向表面的定向扩散, 薄膜厚度越厚, 能吸收的总体光子数就越多, 光生载流子扩散到薄膜表面的总数也就越多, 样品的光催化性能也就越强<sup>[12]</sup>, 因此薄膜的光催化性能又会随薄膜的厚度增加而增强; 然而, 由于总光强是固定的, 薄膜厚度增加到一定程度时, 扩散到薄膜表面的载流子总数趋于稳定, 样品光催化活性也趋于不变。

由于底层  $\text{TiO}_2$  薄膜与上层  $\text{Cu}_2\text{O}$  接触面积一定, 底层过厚只会增加光生载流子的复合几率, 降低光催化活性, 因此, 复合薄膜的底层选用紫外光催化活性较好的厚度约为 33 nm 的  $\text{TiO}_2$  薄膜。

### 2.2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结复合薄膜的表征

对底层  $\text{TiO}_2$  薄膜及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜的

表面形貌进行 SEM 表征。图 2a 为底层 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌图，由 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒组成，薄膜厚度为 33 nm，颗粒约为 10 ~ 20 nm，颗粒排布相对疏松、平整。图 2b 是在 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面直流反应溅射 Cu<sub>2</sub>O 颗粒后（溅射时间为 30 s）的复合薄膜 SEM 图，Cu<sub>2</sub>O 颗粒均匀地沉积在疏松底层的表面，颗粒的致密程度相对提高，同时颗粒间的孔隙度利于吸附降解物；从图中还可看出，Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 颗粒结合紧密，颗粒大小均一，颗粒尺寸为纳米量级。图 2c 为溅射 Cu<sub>2</sub>O（溅射时间为 90 s）后的样品表面形貌，对比图 2b，颗粒明显长大，且有团聚结块现象，表面又趋于平整，不利于吸附降解物。因此，溅射时间为 30 s 是 Cu<sub>2</sub>O 最佳负载量，此时按 Cu<sub>2</sub>O 沉积速率推算，可得上层薄膜厚度约为 60 nm，该复合薄膜应具有最优的光催化活性。

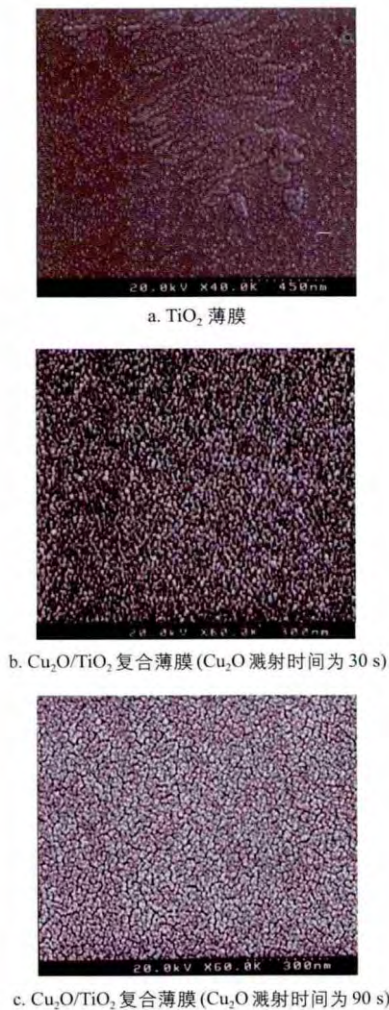


图 2 薄膜的表面形貌

图 3 为溅射 Cu<sub>2</sub>O（溅射时间为 30 s）后制备的 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 EDS 元素分析，分别选取不同位置进行扫描分析。由图 3 可知，除衬底玻璃基片的组成元素外，只有 Ti、Cu 和 O 元素存在，证明薄膜成分为 Ti 和 Cu 的氧化物。3 个不同位置的元素分析结果对应 3 组表格，每组表格中 Ti 和 Cu 的百分含量相差较小，在 0.1% 范围以内；同时 3 组结果相近，说明双层复合薄膜的元素分布较均匀，未出现局部单类元素过多的情况。这样，两种半导体颗粒复合的均匀程度有利于异质结的形成。

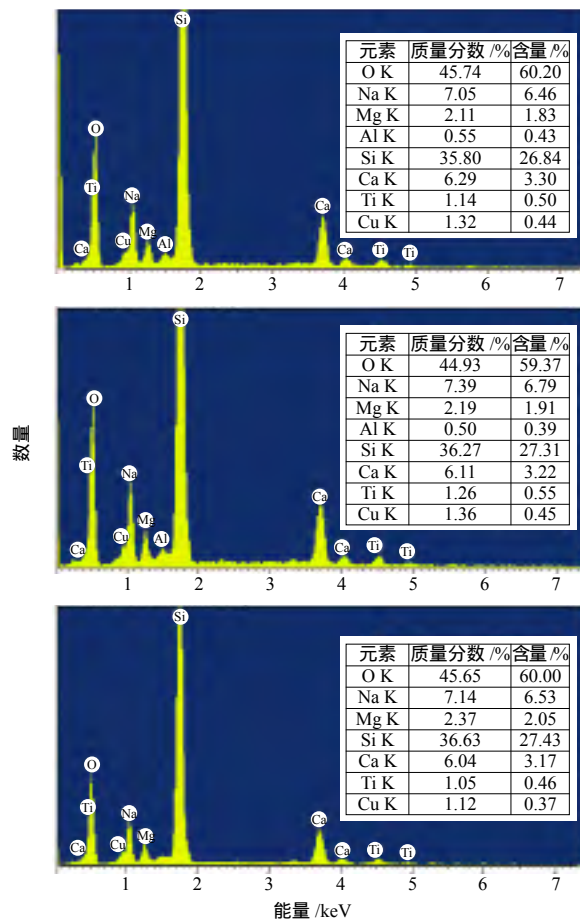


图 3 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 EDS 元素分析  
(Cu<sub>2</sub>O 溅射时间为 30 s)

图 4 为 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 纳米复合膜的 XRD 图。复合薄膜中的 TiO<sub>2</sub> 主要存在 (101) 衍射峰，而 Cu<sub>2</sub>O 主要为 (111) 衍射峰，峰强显示复合薄膜中两种半导体颗粒的结晶度良好。为了确保纳米 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 复合膜在空气中的稳定性，放置数月

后重新测量 XRD 谱线, 未出现 Cu 和 CuO 的衍射峰, 说明复合薄膜中 Cu<sub>2</sub>O 化学性能稳定, 不易被氧化成 CuO, 也不易还原成单质 Cu。

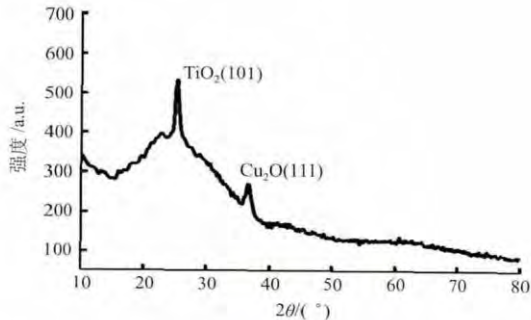


图 4 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 XRD 图

异质复合的两种半导体结合成为纳米薄膜, 可在光照下各自吸收紫外光和可见光, 因此复合后的光吸收特性不同于单一薄膜。图 5 中的透过谱线显示, TiO<sub>2</sub> 薄膜在紫外区透射率较低, 对紫外光吸收性能好, 而在可见光区透射率很高, 很难利用可见光。另外, Cu<sub>2</sub>O 薄膜的光响应范围比较广, 这是由于当半导体粒子尺寸小到纳米尺度时, 电子和空穴存在空间限域, 量子尺寸效应会带来能级改变及能隙变宽的现象<sup>[13]</sup>, 使 Cu<sub>2</sub>O 在整个光谱范围内透射率较低。复合薄膜在紫外与可见光范围内光的响应能力均明显优于 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 薄膜, 两种半导体的匹配扩展了吸光范围, 同时提高了整个光区的吸光强度。材料的光学特性是光催化反应的重要性能指标, 复合薄膜在整个紫外可见光区的吸光能力将激发产生更多的光生载流子, 提供更多光催化氧化还原的活性位, 该催化剂在太阳光照射下的催化性能必优于单一的半导体薄膜。

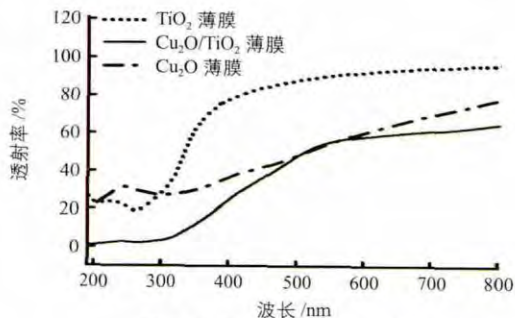


图 5 紫外-可见光光谱图

### 2.3 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 异质复合薄膜的光催化性能

从以上表征结果看, Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 双层复合半导体薄膜中纳米颗粒大小均匀、结晶度好, 同时具有物化性能稳定、光学性能优良等特点。由于两种半导体能带结构的匹配, Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 类型双层复合薄膜可看作是一个异质结结构, 两种半导体膜层均较薄且均由纳米颗粒组成, 膜层中半导体颗粒均直接接触并通过异质结实现光生载流子的有效分离, 半导体颗粒具有晶界连接并非孤立存在, 由于异质结空间电荷区宽度可达到数百纳米甚至微米级, 因此两种半导体可在大范围内实现电子和空穴的转移。即使不与 Cu<sub>2</sub>O 直接接触的 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 在内建电场的作用下也可通过相邻 TiO<sub>2</sub> 颗粒实现与 Cu<sub>2</sub>O 之间的光生电子和空穴转移; 同样, 不与 TiO<sub>2</sub> 直接接触的 Cu<sub>2</sub>O 也可通过相邻的 Cu<sub>2</sub>O 颗粒实现与 TiO<sub>2</sub> 之间的光生电子和空穴的转移。即无外加电场也可有效地抑制光生电子与光生空穴的复合, 增强催化反应的量子效率<sup>[14,15]</sup>。

从图 6 可以看出, 不同 Cu<sub>2</sub>O 负载量的复合薄膜光催化活性不同, 光催化活性随 Cu<sub>2</sub>O 负载量的增加先增后减, 即 Cu<sub>2</sub>O 负载量存在最佳值, 溅射时间为 30 s 的催化剂活性最高, 这与表面形貌表征中得出的结论一致。而且, 只有溅射时间为 10 s 和 30 s 时制备的复合薄膜光催化活性优于 TiO<sub>2</sub> 薄膜。10 s 样品由于沉积时间短, 与 TiO<sub>2</sub> 复合的 Cu<sub>2</sub>O 少, 即两种半导体相互接触的颗粒少, 异质结合的耦合效应不明显, 并未对复合薄膜的光催化活性起到促进作用; Cu<sub>2</sub>O 的沉积时间为 30 s 时, 在 TiO<sub>2</sub> 表面的 Cu<sub>2</sub>O 颗粒增多, 复合薄膜 (图 2b) 中颗粒大小较为均一, 两种颗粒结合紧密, 形成异质结合的耦合效应, 有助于提高复合薄膜的光催化活性, 具有较好的紫外-可见光催化活性。当 Cu<sub>2</sub>O 负载量继续增加时, 即使初始光生电子-空穴能得到分离, 但光生电子和空穴分别在 TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 上大量富集, 若不能及时被消耗, 就易成为异性电荷的复合中心。

另外,表层  $\text{Cu}_2\text{O}$  负载量的增加,对底层  $\text{TiO}_2$  薄膜的遮蔽效应也逐渐增强,使底层  $\text{TiO}_2$  不仅受光激发的机会减少,还不能及时将电子传递给受体,积累的大量载流子会成为内部复合中心,造成光催化效率的降低。

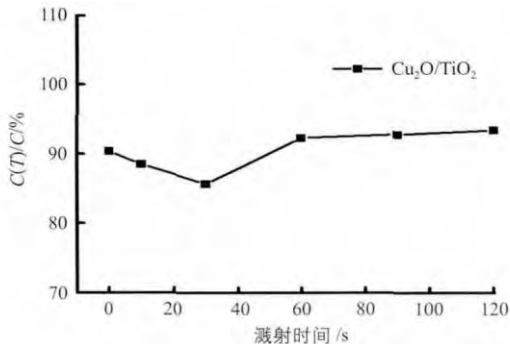


图6 复合薄膜(改变  $\text{Cu}_2\text{O}$  溅射时间)的紫外-可见光催化活性

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合半导体薄膜的光催化活性主要是由于窄禁带半导体吸收可见光并与宽禁带半导体协同作用而引发的,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合膜比单一半导体膜的降解性能增强很多,如图7所示。这说明在不加滤波片条件下氙灯照射时,  $\text{TiO}_2$  可吸收紫外光,  $\text{Cu}_2\text{O}$  可吸收可见光,同时两者形成异质结提高载流子的利用率,具有好的太阳光催化活性,且随着时间的延长优势愈加明显。

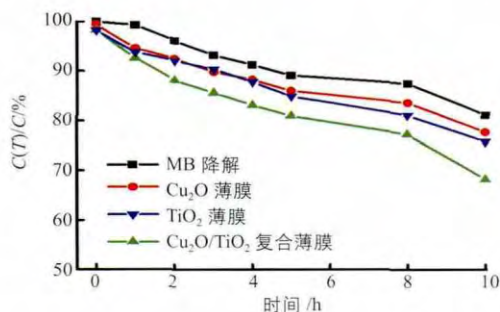


图7 溅射时间30 s的复合薄膜MB降解曲线(模拟太阳光)

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法结合磁控溅射技术制备出均匀  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合异质结构光催化薄膜材料。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  双层复合薄膜结构可控,  $\text{Cu}_2\text{O}$  在复合薄膜中晶型稳定;复合薄膜中的纳米颗粒大小均一、结合紧密;对光的响应能力明显提高,同

时扩展了光催化剂的吸光范围。复合薄膜的光催化活性随  $\text{Cu}_2\text{O}$  负载量的增加先增后减;光催化活性最好的复合薄膜中,  $\text{TiO}_2$  厚度约为33 nm,  $\text{Cu}_2\text{O}$  厚度约为60 nm;在氙灯照射下,复合薄膜催化活性优于单一薄膜,且时间越长光催化降解MB的优势越明显。因此,该催化剂是一种充分利用太阳能的异质结复合薄膜。

### 参考文献

- [1] Gu G R, He Z, Tao Y C, et al. Conductivity of nanometer  $\text{TiO}_2$  thin films by magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2003, 70(1): 17 - 20.
- [2] Meyer K, Zimmermann I. Effect of glidants in binary powder mixtures[J]. Powder Technology, 2004, 139(1): 40 - 54.
- [3] 甘玉琴, 邹翠娥, 杨平, 等. Au 纳米粒子大小对  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  薄膜光催化活性的影响[J]. 石油化工, 2005, 34(6): 578 - 581.
- [4] Mao Liqun, Li Qinglin, Zhang Zhijun. Study on surface states of  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  thin film in different atmospheres[J]. Solar Energy, 2007, 81(10): 1280 - 1284.
- [5] Kim J C, Choi J K, Lee Y B, et al. Enhanced photocatalytic activity in composites of  $\text{TiO}_2$  nanotubes and CdS nanoparticles[J]. Chemical Communication, 2006, 48: 5024 - 5026.
- [6] 王百齐, 井立强, 屈宜春, 等. DBS 包覆  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的表面光伏及光致发光性能[J]. 化学物理学报, 2005, 18(5): 807 - 811.
- [7] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. Photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunctions[J]. Catalysis Today, 2005, 101(3-4): 315 - 321.
- [8] 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.
- [9] Zhu Hailing, Zhang Junying, Li Chunzhi, et al.  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(19): 5700 - 5704.
- [10] 朱海玲. Cu 微网格修饰  $\text{TiO}_2$  薄膜的结构及性能[J]. 潍坊学院学报, 2011, 11(6): 41 - 44.
- [11] 朱海玲. 直流反应磁控溅射制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜[J]. 潍坊学院学报, 2010, 10(4): 111 - 114.
- [12] Andrew M, George H, Sharan B, et al. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 160(3): 185 - 194.
- [13] Senevirathna M K I, Pitigala P K D D P, Tennakone K. Water photoreduction with  $\text{Cu}_2\text{O}$  quantum dots on  $\text{TiO}_2$  nano-particles[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 171(3): 257 - 259.
- [14] Zhang Junying, Zhu Hailing, Zheng Shukai, et al.  $\text{TiO}_2$  film/ $\text{Cu}_2\text{O}$  microgrid heterojunction with photocatalytic activity under solar light irradiation[J]. Applied Materials & interfaces, 2009, 1(10): 2111 - 2114.
- [15] 李素琴, 罗永松, 任沁峰, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  复合膜的制备及其荧光性质的研究[J]. 化学通报, 2007, (8): 629 - 632. 中国知网