

# P 型氧化亚铜光电阴极的原子层沉积法改性

谢静文

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 上海市 200240)

**摘要:** 氧化亚铜是一种来源广、成本低、效率高的光驱动裂解水制氢半导体材料, 然而氧化亚铜在水溶液不稳定性限制了它的广泛应用。本文利用电化学法, 在泡沫铜基底上制备出具备一定光催化性能的氧化亚铜薄膜, 并通过原子层沉积法在表面形成二氧化钛及氧化铝保护膜, 从而增强其光催化性能并提高其稳定性。 $^{**}\text{nm}$  的 $^{****}$ 保护膜的氧化亚铜的最大光电流 $^{***}\text{mA}/\text{cm}^2$ , 光电转化率为 $^{**}\%$ 。

**关键词:** 氧化亚铜, 泡沫铜, 电化学法, 原子层沉积法, 光催化性能

## 0 引言\*

1972 年日本东京大学藤岛昭和本多健一发表半导体二氧化钛光催化分解水制氢的成果后<sup>[1]</sup>, 世界各地纷纷掀起半导体光催化性能的研究热潮, 四十多年来, 人们在光催化剂的制备、改性以及光催化理论上取得巨大的进步, 而这种仅利用水和阳光制备氢气和氧气的技术被称为“人类的理想技术之一”<sup>[2]</sup>。光催化剂驱动水裂解制氢常采用 p 型半导体作为光阴极或 n 型半导体作为光阳极, 对于 n 型半导体, 在还原水生成氢气前, 光生电子需先从外电路中转移到对电极中, 而这个过程往往耗费一定的能量<sup>[3-5]</sup>, 目前大部分天然的半导体为 n 型半导体, 而氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )是少有的 p 型半导体之一。氧化亚铜禁带宽度为  $1.96\text{V}-2.38\text{V}$ <sup>[6]</sup>, 在 AM1.5Spectrum 条件下可产生 $-14.7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的理论光电流密度, 实现 18% 的光电转化效率。除此以外, 氧化亚铜来源广泛、成本低廉、环境友好、无毒无害, 是一种应用潜力巨大的光驱动裂解水制氢半导体材料<sup>[7]</sup>。

目前氧化亚铜的制备方法有多种, 如热氧化法、化学氧化法、反应溅射法、电化学沉积法等。其中电化学法能够通过改变沉积参数有效控制氧化亚铜的结构、形貌, 从而控制其性能, 获得光电转化性能佳的氧化亚铜薄膜, 因此电沉积法是目前制备氧化亚铜使用最广的方法之一。然而氧化亚铜作为裂解水制氢的光催化剂, 存在一个明显的局限性——在水溶液中稳定性差<sup>[9]</sup>。因此我们必须提出一种可靠的表面改性方法, 尝试在其表面覆盖一层保护膜以保持其稳定性, 并希望进一步提高其光催化性能——原子层沉积法。原子层沉积法 (ALD) 是一种基于自限制性和自饱和性的改性 CVD 技术, 在沉积过程中, 通过将气相前驱体脉冲交替地进入反应室并在沉积基体表面发生吸附反应形成薄膜。原子层沉积法有两大优点, 一是能够通过控制循环周期数从而控制薄膜的厚度, 二是在复杂的结构上仍能形成均匀的薄膜。在光电领域中, 原子层沉积技术常被用于光电阴极的表面改性, 即在电极上沉积一层缓冲层和表面钝化层: Jung-Dae Kwon 等利用 ALD 在硅片和刻蚀的硅片上沉积  $\text{TiO}_2$ <sup>[10]</sup>, Yun Seog Lee 等利用 ALD 在以硅片为基底的氧化亚铜薄膜上沉积  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>, Adriana Paracchino 在以 FTO 为基底的氧化亚铜薄膜上沉积  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[12]</sup>, 实现光电转化效率以及稳定性的提高。本文将利用原子层沉积法对氧化亚铜进行表面改性——在氧化亚铜薄膜上沉积保护膜, 以提高氧化亚铜在光催化过程中产生的光电流及增强其稳定性。

本文采用电化学法在泡沫铜上刻蚀出氢氧化亚铜纳米阵列, 经  $550^\circ\text{C}$  退火后制得氧化亚铜薄膜, 通过

原子层沉积法在氧化亚铜薄膜上沉积一种或多种氧化物（氧化钛  $\text{TiO}_2$ 、氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及氧化锌  $\text{ZnO}$  等），对不同保护膜改性的氧化亚铜薄膜进行结构表征和光催化性能测试，分析比较各种氧化物保护膜对氧化亚铜性能的影响，并对这种影响机制进行初步的探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 氧化亚铜薄膜的电化学法制备

实验采用的铜基底有铜网（上海衡信金属丝网制品有限公司，含铜量 99.8%，100 目，铜丝直径 0.1mm）、铜片（上海古银有色制品有限公司，含铜量 99.99%，厚度 0.2mm）以及泡沫铜（苏州泰立材料科技有限公司，孔径 0.1-10mm，孔数 5-130PP，通孔率 $\geq$ 98%，厚度 1.6mm）。

实验先采用阳极氧化法（辰华电化学工作站 CHI660D）在铜基底上生成氢氧化铜纳米阵列，铜基底为工作电极，铂丝为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极，电解液为 3.0M NaOH 溶液，采用计时电位技术，扫描速度为 0.01V/s，在电流密度为 15mA/cm<sup>2</sup>，室温的条件下反应 20 分钟得到氢氧化铜薄膜。实验前将切好的铜基底（20mm $\times$ 30mm）用砂纸打磨光滑后置于无水乙醇中超声波清洗 5 分钟，然后取出用去离子水冲洗干净并自然干燥。不同的铜基底，电流密度在 4mA/cm<sup>2</sup>-15mA/cm<sup>2</sup> 范围之内。电化学反应结束后，将铜基底取出并用清水缓慢冲洗 1 分钟，自然干燥后至于样品盒中。在阳极氧化法制备氧化亚铜的过程中，阴极上会产生海绵状金属铜粉，造成氧化亚铜质量下降<sup>[13]</sup>。因此在每次结束反应后，需要进行电极反接：铂丝作为工作电极，另取一片铜基底作为对电极，在相同阳极氧化法的参数下将铂丝上的铜溶解。

将制备好的氢氧化铜薄膜/铜基底至于氮气氛围中，在 550℃ 下退火 4 小时（升温速度 5℃/min），得到氧化亚铜薄膜。

### 1.2 氧化物保护膜的原子层沉积

利用 ALD 系统（Ultratech/Cambridge Tech）在氧化亚铜薄膜表面沉积 n 型半导体氧化物保护膜：二氧化钛  $\text{TiO}_2$ 、氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及氧化锌  $\text{ZnO}$  等。为除掉氧化亚铜薄膜表面的有机污染物<sup>[14]</sup>，并在氧化亚铜表面形成 ALD 所需的羟基，在进行 ALD 前先将氧化亚铜薄膜/铜基底在 30% $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浸泡 10s，并迅速用去离子水冲洗。此过程重复一次后，自然干燥。实验采用二乙基锌作为锌的前驱体，三甲基铝作为铝的前驱体，四异丙醇钛作为钛的前驱体，水作为氧的前驱体。ALD 反应温度为 150℃，每个前驱体在反应室静置 2 秒后通入 15 秒的氮气脉冲。三种氧化物的单个循环生长速度（Growth Rate per Cycle, GPC）分别控制在：二氧化钛 0.4Å，氧化锌 2.0 Å，氧化铝 1.7 Å。根据每种氧化物的单个循环生长速度，通过改变循环数来改变其厚度。

### 1.3 形貌与结构表征

利用场发射扫描电子显微镜（FESEM, FEI Sirion 200）观察氧化亚铜/铜基底光电阴极的形貌，利用 X 射线衍射仪（XRD, Ultima IV，靶元素为 Cu， $K\alpha=1.540598\text{\AA}$ ，滤片为 Ni- $\beta$ ）分析氧化亚铜薄膜/铜基底的结构。另外，所有的样品宏观照片由 Casio ZR1200 拍摄所得。

### 1.4 光催化性能测试

利用三电极体系测试氧化亚铜薄膜/铜基底的光催化性能，测试在一个太阳光强度的模拟光照条件下（300W 氙灯（PLS-SXE300），灯开关周期 30s）进行，电解液为 1.0M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液，对电极为铂丝，参比电极为 Ag/AgCl（饱和 KCl 溶液）。采用线性扫描伏安法，扫描速度为 0.01V/s，为同时测量光电流和暗电流，扫描过程中以 0.2Hz 的频率斩断光源。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 分析

图 1 是利用阳极氧化法得到的氢氧化铜/泡沫铜基底经过 550℃ 退火 4 小时后得到的氧化亚铜/泡沫铜

基底得到的 XRD 图谱，可以看出，显示在 $2\theta=29.5^\circ$ ， $36.5^\circ$ ， $43.0^\circ$ ， $62.0^\circ$ ， $74.0^\circ$  的五个峰分别为氧化亚铜的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311) 的晶面衍射峰，而显示在 $2\theta=44.5^\circ$ ， $51.3^\circ$ ， $74.5^\circ$  的三个峰分别为铜的 (111)、(200)、(220) 的晶面衍射峰，除此以外没有明显的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CuO}$ 的衍射峰。从特征峰的峰形可以看出氧化亚铜的生长取向有多个，但以 (111) 方向为主，结晶度较高。

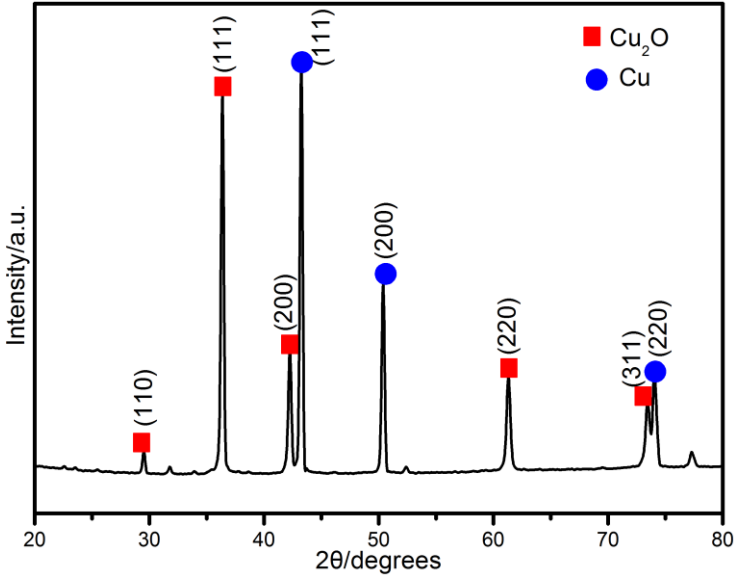


图 1 氧化亚铜/铜基底 XRD 谱图

### 2.2 形貌分析

氧化亚铜的制备分为电化学法制备氢氧化铜薄膜以及  $550^\circ\text{C}$  退火 4 小时。用数码相机和扫描电子显微镜分别对退火前后的铜基底表面进行宏观形貌以及微观形貌进行观察记录。图 2 是氢氧化铜/泡沫铜基底以及氧化亚铜/泡沫铜基底的宏观形貌图片，图 3 是氢氧化铜/泡沫铜基底以及氧化亚铜/泡沫铜基底的 SEM 图片。

图 2 (a) 显示泡沫铜在  $15\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下反应 20 分钟的所得产物：蓝色氢氧化铜薄膜；图 2 (b) 显示氧化亚铜/泡沫铜基底经  $550^\circ\text{C}$  退火处理后所得产物：砖红色氧化亚铜薄膜。图 3 (a) (b) 显示氢氧化铜在泡沫铜上一维定向生长，呈现出纳米线状，其横截面直径约为  $3\mu\text{m}$ 。图 3 (c) (d) 显示，经退火处理的氢氧化铜/铜基底的形貌发生一些明显变化，部分纳米线在高温环境下被烧断，并相互结成团簇状。

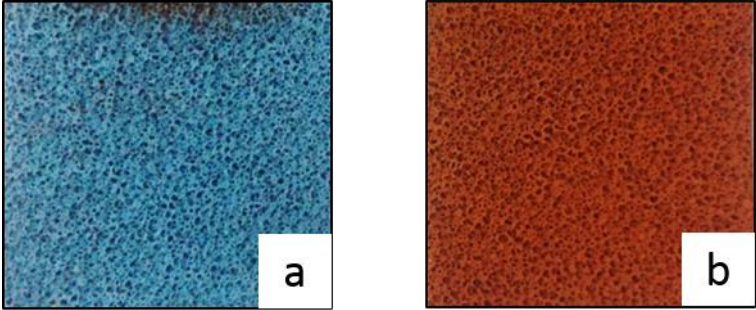


图 2 (a) 氢氧化铜/泡沫铜基底以及 (b) 氧化亚铜/泡沫铜基底的宏观形貌

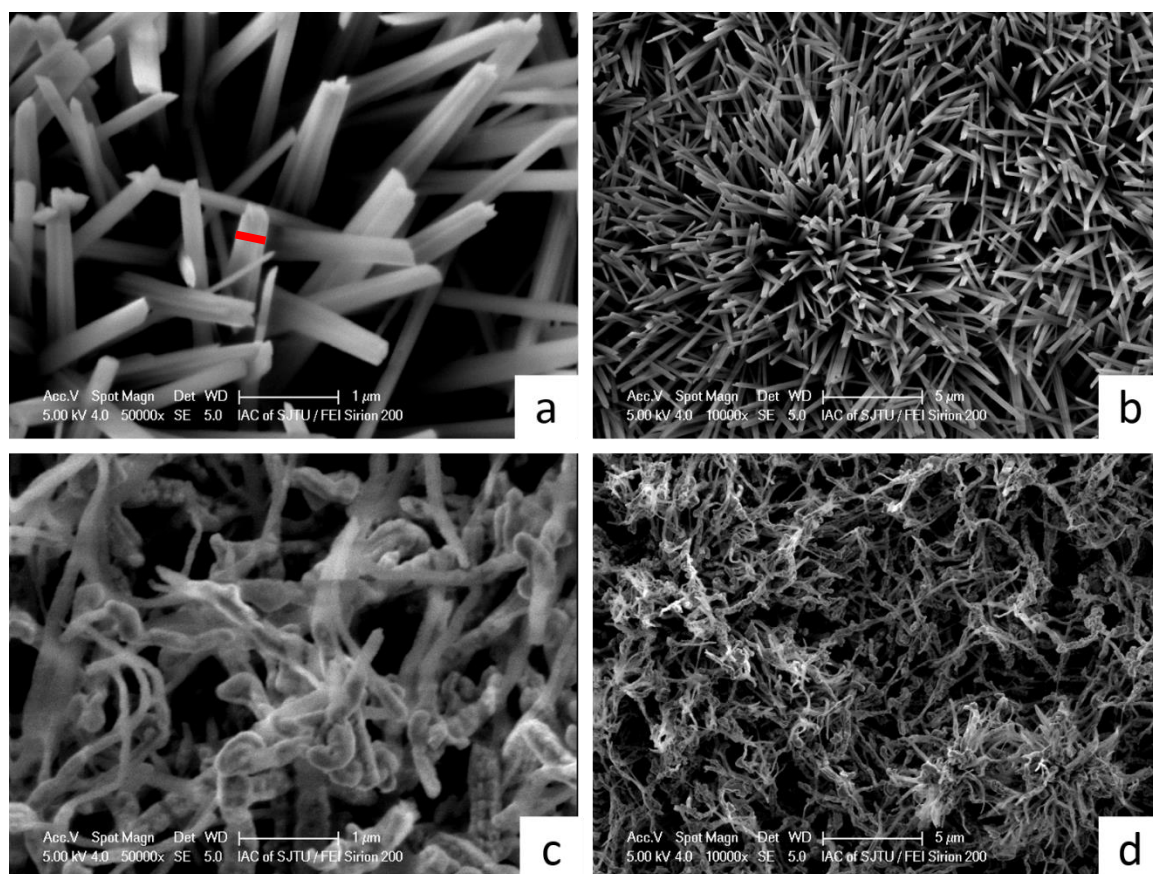


图 3 氢氧化铜/泡沫铜基底(a)50000 倍 (b) 10000 倍以及氧化亚铜/泡沫铜基底 (c) 50000 倍 (d) 10000 倍 SEM 图片

## 2. 3 氧化亚铜薄膜反应机理

图 4 为铜网在不同电流密度 ( $5 \text{ mA/cm}^2$ 、 $7 \text{ mA/cm}^2$ 、 $9 \text{ mA/cm}^2$ 、 $11 \text{ mA/cm}^2$ 、 $13 \text{ mA/cm}^2$ ) 下电化学法制备氢氧化铜的时间-电压曲线, 对应五种电流密度下电化学反应完成 (电压发生突跃时反应完成) 所需的时间分别为 1650s、950s、720s、450s 和 380s。图 5 为铜片在不同电流密度 ( $5 \text{ mA/cm}^2$ 、 $8 \text{ mA/cm}^2$ 、 $9 \text{ mA/cm}^2$ 、 $10 \text{ mA/cm}^2$ 、 $15 \text{ mA/cm}^2$ ) 下电化学法制备氢氧化铜反应时电压-时间曲线, 对应五种电流密度下电化学反应完成所需的时间分别为 945s、410s、350s、260s 和 120s。由此可见, 所施加的电流密度越大, 反应完成的时间则越短。

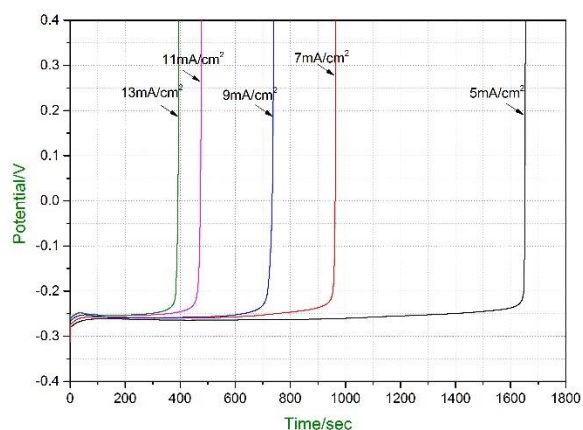


图 4 铜网在不同电流密度下反应的电压-时间曲线

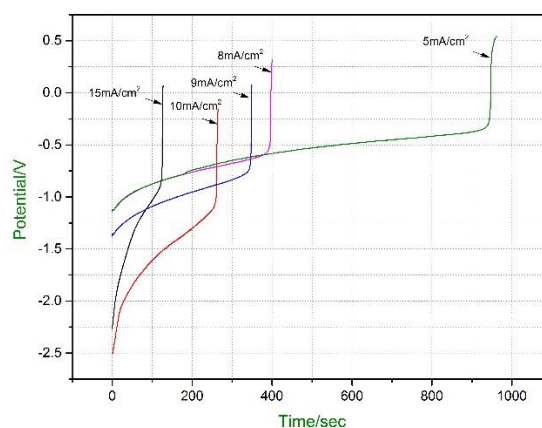
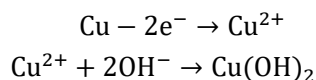


图 5 铜片在不同电流密度下反应的电压-时间曲线

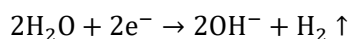
利用阳极氧化法制备氢氧化铜薄膜，其主要过程是：铜在阳极被氧化成 $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Cu}^{2+}$ 和电解液中 $\text{OH}^-$ 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 并沉积在铜基底表面形成蓝色氢氧化铜薄膜，而 $\text{H}_2\text{O}$ 在阴极失去电子被还原为 $\text{H}_2$ 。在退火过程中， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 先经过脱水过程生成 $\text{CuO}$ ，继而被铜基底还原为生成 $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

反应式如下：

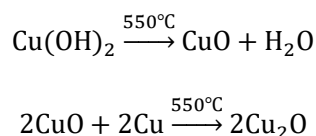
阳极：



阴极：



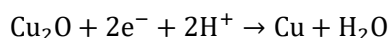
退火：



值得注意的是，在计时电位法生长氢氧化铜的时候，阴极表面明显沉积上一层铜，说明铜在阳极被氧化后形成的 $\text{Cu}^{2+}$ 扩散速度比较快，在与 $\text{OH}^-$ 结合  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 之前已经扩散至阴极氢气被还原，生成铜附着在阴极铂丝上。文献 15 提出在电解液中加入乙醇能够减缓铜离子的扩散速度，抑制铜离子在阴极被还原。而本文中为控制实验变量，并未在电解液中加入乙醇，而是在反应结束后，利用上述铜生成氢氧化铜的原理，以新的铜基底作为对电极，附有铜的铂丝作为工作电极，除去铂丝表面附着的铜。

### 2.3 光电催化性能测试

在光催化中，被光照的部分氧化亚铜薄膜颜色宏观上可以看出变深，氧化亚铜薄膜光催化性能稳定性差是因为它在电解液中以下还原性分解：



为了抑制氧化亚铜的在光催化过程中被还原，我们利用原子层沉积法在氧化亚铜上沉积一层与电解液隔绝的保护膜，这种保护膜要满足三个要求：具备和氧化亚铜错开的带阶，保证光电子能从氧化亚铜流过保护膜至电解液从而还原水制氢；n 型半导体的导带必须高于水还原电势，且在带隙内的电势下不会降解；保护膜和电解液形成对氢气的生长有利的反应动力学的界面。

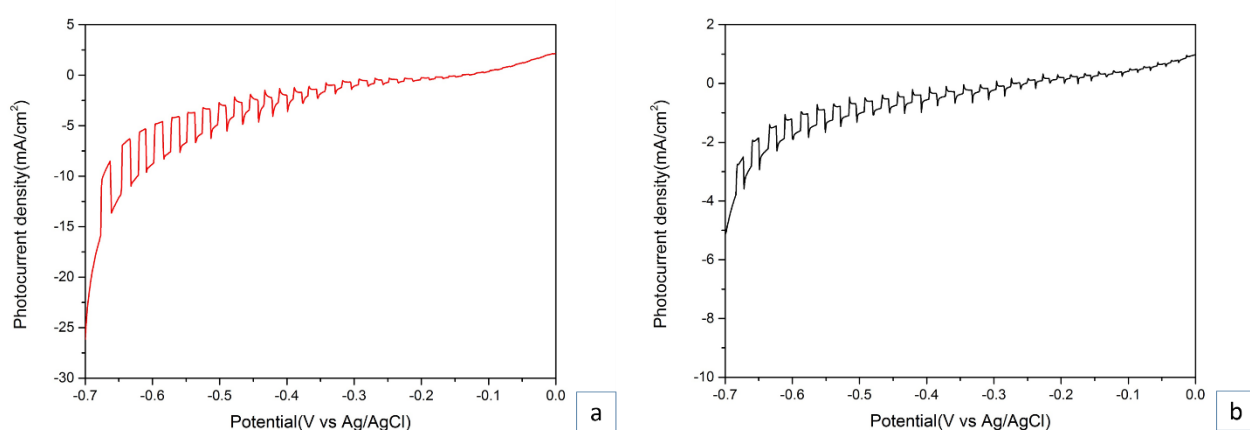


图 6 (a) 氧化亚铜/泡沫铜 (b) 10nmTiO<sub>2</sub>/氧化亚铜/泡沫铜的 LSV 曲线

图 6 为沉积基底为泡沫铜、电解液为 3.0M NaOH，电流密度为 15mA/cm<sup>2</sup> 沉积 20min，并经 550℃ 退火所得氧化亚铜薄膜在 1.0M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中的线性扫描伏安 (LSV) 曲线。结果显示，在电压为 -0.6V vs Ag/AgCl 时，氧化亚铜/铜基底产生的光电流密度为 -10.0mA/cm<sup>2</sup>，暗电流为 -5.5mA/cm<sup>2</sup>；10nmTiO<sub>2</sub>/氧化亚铜/铜基底产生的光电流密度为 -2.3mA/cm<sup>2</sup>，暗电流为 -1.3mA/cm<sup>2</sup>。由此可见，单独一层 TiO<sub>2</sub> 薄膜虽然能够降低暗电流，



但是并不能提高氧化亚铜的光催化性能和稳定性。这是因为以异丙醇钛和水作为前驱体沉积的  $\text{TiO}_2$  生长不均匀,从而不能完全包覆氧化亚铜薄膜。

【此处继续补充 ald 沉积其他氧化物保护膜的性能测试结果】

### 3 结论

用电化学法生长横截面直径为  $33\mu\text{m}$  的氢氧化铜纳米线,经过  $550^\circ\text{C}$  退火 4 小时候得到晶相以 (111) 为主的氧化亚铜,在光催化性能测试中,其最大光电流为\*\*\*,光电转化效率为\*\*%,利用原子层沉积法在氧化亚铜表面沉积\*\*nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /\*\*nm  $\text{TiO}_2$ /\*\*nm  $\text{ZnO}$  保护膜,其最大光电流达\*\*\*,光电转化效率为\*\*%。

### [参 考 文 献]

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. nature, 1972 (238): 37-8.
- [2] 黄昀, 吴季怀. 半导体氧化物光催化裂解水制氢[J]. 化学进展, 2006, 18(7).
- [3] Liu C, Sun J, Tang J, et al. Zn-doped p-type gallium phosphide nanowire photocathodes from a surfactant-free solution synthesis[J]. Nano letters, 2012, 12(10): 5407-5411.
- [4] Xiong L, Huang S, Yang X, et al. p-Type and n-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(6): 2735-2739.
- [5] Zhang Z, Dua R, Zhang L, et al. Carbon-layer-protected cuprous oxide nanowire arrays for efficient water reduction[J]. Acs Nano, 2013, 7(2): 1709-1717.
- [6] J, Katayama. Performance of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  solar cell prepared by two-step electrodeposition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, (34): 687-692.
- [7] McShane C M, Siripala W P, Choi K S. Effect of junction morphology on the performance of polycrystalline  $\text{Cu}_2\text{O}$  homojunction solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(18): 2666-2670.
- [8] Somasundaram S, Chenthamarakshan C R N, de Tacconi N R, et al. Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p- $\text{Cu}_2\text{O}$  film and sacrificial electron donors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(18): 4661-4669.
- [9] Nian J N, Hu C C, Teng H. Electrodeposited p-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  for  $\text{H}_2$  evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination[J]. International journal of hydrogen energy, 2008, 33(12): 2897-2903.
- [10] Hwang Y J, Boukai A, Yang P. High density n-Si/n- $\text{TiO}_2$  core/shell nanowire arrays with enhanced photoactivity[J]. Nano letters, 2008, 9(1): 410-415.
- [11] Kwon J D, Kwon S H, Jung T H, et al. Controlled growth and properties of p-type cuprous oxide films by plasma-enhanced atomic layer deposition at low temperature[J]. Applied Surface Science, 2013, 285: 373-379.
- [12] Paracchino A, Laporte V, Sivula K, et al. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction[J]. Nature materials, 2011, 10(6): 456-461.
- [13] 陈善亮, 朱耿臣, 应鹏展等. 纳米氧化亚铜电化学制备及催化研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(5)
- [14] Nadesalingam M P, Mukherjee S, Somasundaram S, et al. Effect of vacuum annealing on the surface chemistry of electrodeposited copper (I) oxide layers as probed by positron annihilation induced auger electron spectroscopy[J]. Langmuir, 2007, 23(4): 1830-

1834.

- [15] 李素, 梁镇海, 芦鹏曾. 电化学方法制备氧化铜晶须[J]. 化工学报, 2010, 61(S1): 112-115
- [16] Standridge S D, Schatz G C, Hupp J T. Toward plasmonic solar cells: protection of silver nanoparticles via atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub>[J]. Langmuir, 2009, 25(5): 2596-2600.