

溶液 pH 值对 Cu_2O 光电薄膜结构及性能影响的研究*

张艳辉, 郝金铃, 刘晓峰, 杨 鑫, 刘尚军, 王瑞林

(四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 用电沉积法在导电玻璃 ($\text{SnO}_2:\text{F}$) 上制备了具有良好光电特性的 Cu_2O 光电薄膜, 系统地研究了电解质溶液的 pH 值对所制样品形貌结构以及光电性能的影响。实验结果显示不同 pH 下薄膜的优势生长面不同, 样品结晶度随电沉积 pH 值的增加而提高, 光电转换效率值也随 pH 的升高而增加, 且当 $\text{pH} = 12$ 时制得的 Cu_2O 薄膜综合性能最好, 在 400 nm 处的光电转换效率达 60%。

关键词: 电沉积 Cu_2O 薄膜; pH 影响; 高光电转换效率

Studies of the Solution pH on Structure and Photoelectric Properties of Cu_2O Films Prepared by Electrodeposition*

ZHANG Yan-hui, HAO Jin-ling, LIU Xiao-feng, YANG Xin, LIU Shang-jun, WANG Rui-lin
(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Sichuan Chengdu 610065 China)

Abstract Cu_2O films were prepared on FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) glasses by electrodeposition, the influence of the solution pH on structure and photoelectric properties of Cu_2O films were investigated carefully. The results indicated that the preferential growth surface of Cu_2O films changed with different pH, and the crystallinity and the incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE) increased gradually as the pH value increased. When the pH of the deposition solution was 12, the film had the best photoelectric properties, the IPCE reached to 60% at 400 nm, indicating that the Cu_2O films obtained were the promising candidates for water splitting.

Key words Cu_2O films prepared by electrodeposition; influence of pH; high IPCE

近十几年来, 作为一种有较高光电、光化学活性的半导体氧化物薄膜, Cu_2O 引起了研究者的广泛关注。 Cu_2O 是一种 Cu 离子缺位的 p 型直接带隙半导体材料, 禁带宽度为 2.2 eV, 可以吸收太阳光中 50% 能量, Cu_2O 的能量转换效率理论上可以达到 20%^[1], 在可见光范围内即可引发光催化反应, 实现对太阳光能量转换的充分利用, 是一种极具潜力的光催化剂^[2-4], 实验证实多晶态的 Cu_2O 稳定性较好, 可长时间使用同时不被氧化或还原^[5]。同时 Cu_2O 来源丰富且成本低, 其制备方法多样, 因此 Cu_2O 是首选的光催化半导体材料之一, 在光催化、光伏电池等领域得到了广泛的研究^[1-4, 6-11]。

虽然 Cu_2O 具有作为光催化剂的许多优势, 但是目前工业中的应用却很少。主要原因是现今制备的 Cu_2O 薄膜光电活性不高, 目前所见报道的 Cu_2O 薄膜的光电转换效率 (IPCE) 不高, 最高才 26%^[12], 能量利用效率仅为 2%^[1]。如果能将其能量转换效率提高到 5%, 那么 Cu_2O 将是非常有工业应用潜力的太阳能电池材料。 Cu_2O 薄膜制备方法多样, 如磁控溅射法 (Magnetron Sputtering)^[13-14]、金属有机化合物气相沉积法 (MOCVD)^[15]、喷雾热分解法 (Spray pyrolysis)^[16]、溶胶凝胶法 (Sol-Gel)^[17] 和电沉积法 (Electrodeposition)^[13, 5, 7, 9, 11-12] 等。电沉积法是一种可以

精确控制薄膜组成, 制备条件简单, 成本低, 且可以不同形状的衬底获得均匀薄膜制备方法。但 Cu_2O 电阻率较大^[18-19], 随着沉积过程的进行, 膜层厚度增大, 工作电极电阻不断升高, 必须使用电压补偿法来进行校正沉积电位。本文采用恒电位沉积方法制备了致密的 Cu_2O 薄膜, 并研究了溶液 pH 对薄膜结构和光电性能的影响。

1 实验部分

实验前用稀盐酸溶液、乙醇丙酮混合溶液以及去离子水超声清洗 FTO 导电玻璃, 干燥后待用。电沉积溶液为 CuSO_4 和乳酸钠混合液, 通过滴加 5 mol/L 的 NaOH 溶液调节其 pH 值。以 FTO 导电玻璃为工作电极, 铂网、Ag/AgCl 分别为辅助电极与参比电极, 在电化学工作站 (CHI760C, 上海辰华仪器公司) 上进行恒电位制备所需厚度的 Cu_2O 薄膜。

Cu_2O 薄膜分别用 XRD (DX-2000 丹东方圆仪器有限公司, 以 Cu 靶 K_α 线作为入射线, 其波长为 1.54056 Å)、原子力显微镜 (CSPM 4000 本原纳米科技有限公司)、自制的 IPCE 测试系统、电流电压 (I-V) 测试系统等进行表征分析。所有电化学表征体系均采用三电极, 以 FTO/ Cu_2O 为工作电极, Ag/AgCl 电极

* 基金项目: 科技部 863 (No. 2006AA05Z102); 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目资助 (No. 707050); 成都市科技局攻关计划 (No. 10GGYB380GX-023, 10GGYB828GX-023)。

作者简介: 张艳辉 (1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事太阳能半导体材料的研究。E-mail: zhangyanhu108@yahoo.cn

通讯作者: 王瑞林, 男, 教授、博导, 主要从事新能源与新能源材料的研究。E-mail: rdwang@scu.edu.cn

为参比电极, Pt 电极为对电极, 0.5 M Na₂SO₄ 为电解液。不同 pH 下所获的样品编号如表 1。文章中除特殊说明外所加电压均是相对于 Ag/AgCl 参比电极, 所有测试溶液在测试前先通 Ar 除氧 30 min。

表 1 Cu₂O 薄膜的实验条件及样品编号

样品编号	溶液 pH
P1	7
P2	8
P3	9
P4	10
P5	11
P6	12

2 结果与讨论

2.1 Cu₂O 薄膜的物相结构分析

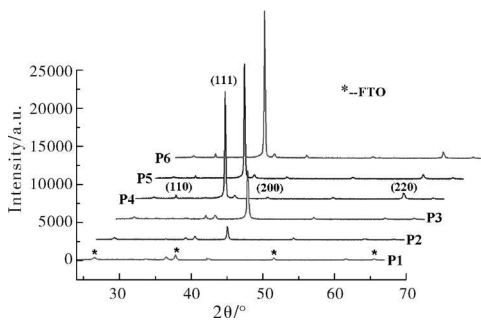


图 1 不同 pH 下制备 Cu₂O 薄膜的 XRD 图谱

图 1 是不同 pH 下得到 Cu₂O 的 XRD 图谱, 通过与标准卡片的对比可知所获得 Cu₂O 薄膜均没有发现 Cu 和 CuO 的衍射峰, 表明制得的薄膜纯度高。从图中可以得出如下结论: 当 pH = 7 时所获薄膜是多晶混合物; 当 7 < pH ≤ 9 时, 样品在 (200) 晶面择优生长; 当 pH ≥ 10 时, 样品在 (111) 择优生长。这与文献报道的研究结果一致 [20-21]。

2.2 Cu₂O 薄膜的表面形貌分析

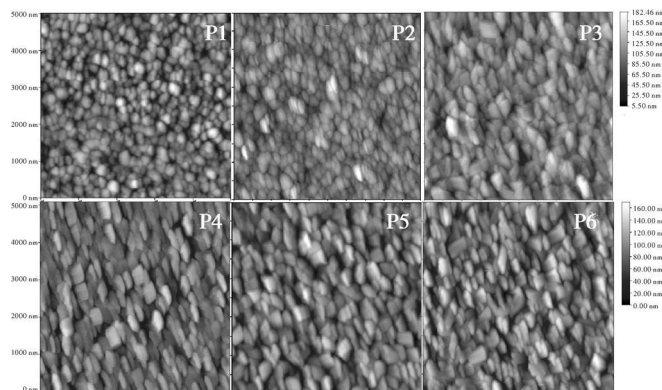
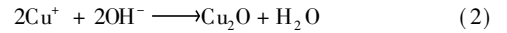


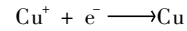
图 2 不同 pH 值下制备 Cu₂O 薄膜的 AFM 图像

为了更深入探究电解液 pH 对薄膜性能的影响, 我们利用原子力显微镜对 P1~P6 样品的表面形貌进行了观察, 如图 2 所示。从图中可以看出随着电解液 pH 的增加, Cu₂O 薄膜颗粒越

大并且结晶性越好。这是由电沉积制备 Cu₂O 薄膜的机理所决定的, 其反应机理如下:



同时可能存在如下反应



开始反应时 (1) 过程反应速度快, 阴极附近积累大量的 Cu⁺, 在碱性溶液中 Cu⁺ 跟 OH⁻ 快速结合形成 Cu₂O, 吸附在衬底上。反应开始后出现的 Cu₂O 作为晶核继续吸附其他的 Cu₂O 颗粒, 导致晶粒逐渐长大, 薄膜也逐渐变厚。实验发现在较高的 pH 下沉积电流也比较大, 原因可能是随着 OH⁻ 浓度的增加 (1)、(2) 反应右移, 阴极附近出现大量的 Cu₂O 成核中心, 同时也促进了晶粒的快速长大。薄膜形成过程包括成核以及晶体生长两个过程, 在恒电位沉积 Cu₂O 薄膜时, 外加偏压充当成核驱动力, 成核中心较多, 因此晶体生长过程是控制其形貌、颗粒大小等的关键步骤。如图 2 所示, pH 较低时, 电解液中 OH⁻ 浓度较低, 由 (2) 可知 Cu₂O 生成很慢, 故颗粒长大困难, 因此结晶性也相对偏低; pH 值较高时, 电解液中 OH⁻ 浓度较高, Cu₂O 生成较快, 所制得的样品颗粒尺度较大, 结晶性也比较好。从图 2 可明显看出, P1、P2 样品以球形颗粒为主, 平均颗粒尺寸较低, P2 开始出现较少的结晶颗粒; P3 样品虽然有一定的结晶度, 但是明显可以看到其晶格内部还存在较少的球形微粒, 不利于载流子的传输; pH 到 10 以后基本 Cu₂O 呈现规整的多面体颗粒排列。当 pH > 12 时, (1) 过程进行很慢, 所以 (2) 反应速率也很低, 溶液中发生的反应主要是 Cu²⁺ + 2OH⁻ → Cu(OH)₂, 样品中 Cu₂O 含量不大。

2.3 Cu₂O 光电性能表征

对于半导体材料, 其光电性能可以用 IPCE 来评估。图 3 所示是不同 pH 值下制备 Cu₂O 薄膜的 IPCE 曲线, 从图中可见所得样品的光电转换效率均较高, 同时 IPCE 随电解液 pH 增大而升高。我们认为一方面高 pH 下薄膜生长速度快, 得到的样品颗粒较大, 结晶性好, 内部缺陷或者杂质较少, 光激发载流子的复合中心少, 光生载流子容易分离从而被收集, 得到较高的光电流。另一方面, 高 pH 下样品 (111) 晶面取向增强, 而低 pH 下 (111) 面取向较差, (111) 面由于存在悬空键其催化活性比 (110) 面要高 [22], 与之相吻合, P6 的 IPCE 最高, 在 400 nm 处接近 60%。对 P6 进行了 I-V 曲线测试, 如图 3 中插图所示, 该样品 IPCE 较高的同时, 光电流密度在 -0.7V 偏压下只有 0.13 mA/cm² 较之前研究结果略有提高 [1,4,7,11]。综上所述恒电位沉积得到的 Cu₂O 薄膜具有较高的光电活性, 又因为 Cu₂O 本身是直接带隙半导体材料, 吸光系数较大, 故能对太阳光能有更高效的利用。

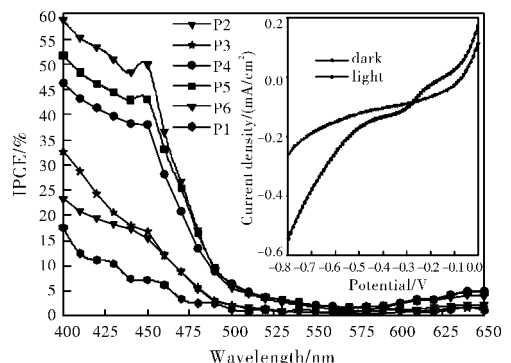


图 3 不同 pH 下薄膜的 IPCE 曲线

测试溶液为 0.5 M Na_2SO_4 , 装置是带石英窗口的标准三电极电解池, 测试偏压为 -0.5 V。内插图是 P6 样品的 I-V 曲线, 光强度为 1000 W/m^2 (AM 1.5)。

3 结 论

在不同 pH 值下, Cu_2O 生长速度不同, 薄膜光电性质也随之变化。但所获得的 Cu_2O 薄膜均为单一的立方相 Cu_2O , 且薄膜随 pH 不同择优取向不同, 其 PCE 随着 (111) 晶面的增强而提高。所有制得的薄膜表面均匀致密, 在 $\text{pH} < 10$ 时结晶性较差, 以球形颗粒为主, $\text{pH} \geq 10$ 时薄膜结晶完整性好, 颗粒是均匀排列的规则多面体。在 $\text{pH} = 12$ 时所制 Cu_2O 薄膜的综合性能最佳。因此电沉积法可获得高光电性能 Cu_2O 薄膜。

参考文献

[1] Mittiga A., Salza E., Sarbo F., et al Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu_2O substrate [J]. Applied Physics Letters 2006 88(16): 163- 502

[2] Herion J., Niekisch E., Scharl G. Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells [J]. Solar Energy Materials 1980, 4(1): 101- 112

[3] Osen L. C., Addis F. W., Miller W. Experimental and theoretical studies of Cu_2O solar cells [J]. Solar Cells 1982 7(3): 247- 279

[4] Rai B. Cu_2O solar cells: A review [J]. Solar Cells 1988 25(3): 265- 272

[5] De Jongh P., Vannaekebergh D., Kelly J. Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu_2O [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2000 147(2): 486- 489

[6] Hara M., Hasei H., Yashima M., et al Mechano-catalytic overall water splitting (II) nafion-deposited Cu_2O [J]. Applied Catalysis A: General 2000 190(1-2): 35- 42

[7] Hara M., Kondo T., Komoda M., et al Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. Chemical Communications 1998(3): 357- 358

[8] Ikeda S., Takata T., Kondo T., et al Mechano-catalytic overall water splitting [J]. Chemical Communications 1998(20): 2 185- 2 186

[9] Jongh P. E., Vannaekebergh D., Kelly J. Cu_2O : a catalyst for the photochemical decomposition of water [J]. Chemical Communications 1999 1999(12): 1 069- 1 070.

[10] Siripala W., Ivanovskaya A., Jaramillo T. F., et al $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Tl}_2\text{O}_3$ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells 2003, 77(3): 229- 237.

[11] Akinoto K., Ishizuka S., Yanagita M., et al Thin film deposition of Cu_2O and application for solar cell [J]. Solar Energy, 2006 80(6): 715- 722.

[12] Nian J. N., Hu C. C., Teng H. Electrodeposited p-type Cu_2O for H_2 evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2008 33(12): 2 897- 2 903

[13] Parretta A., Jayaraj M., DiNocera A., et al Electrical and optical properties of copper oxide films prepared by reactive RF magnetron sputtering [J]. physica status solidi (a), 1996, 155(2): 399- 404.

[14] Ishizuka S., Kato S., Maniyama T., et al Nitrogen Doping into Cu_2O Thin Films Deposited by Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering [J]. Jpn. J Appl Phys., Part 1, 2001, 40(4): 2 765- 2 768.

[15] Lee H. H., Lee C., Kuo Y. L., et al A novel two-step MOCVD for producing thin copper films with an mixture of ethyl alcohol and water as the additive [J]. Thin Solid Films 2006 498(1-2): 43- 49

[16] Kosugi T., Kameko S. Novel Spray-Pyrolysis Deposition of Cuprous Oxide Thin Films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(12): 3 117- 3 124.

[17] Ameko L., Barreca D., Bertapelle M., et al A sol-gel approach to nanophase copper oxide thin films [J]. Thin Solid Films 2003, 442(1-2): 48- 52

[18] MUSA A., Akmalofa T., Carter M. Production of cuprous oxide: a solar cell material by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells 1998 51(3-4): 305- 316

[19] Mahalingam T., Chitra J., Rajendran S., et al Galvanostatic deposition and characterization of cuprous oxide thin films [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 216(1-4): 304- 310

[20] Wang L., De Tacconi N., Chen Shanakshan C., et al Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior [J]. Thin Solid Films 2007, 515(5): 3 090- 3 095.

[21] Rakhshani A., Varghese J. Surface texture in electrodeposited films of cuprous oxide [J]. Journal of Materials Science 1988, 23(11): 3 847- 3 853.

[22] Zhang Y., Deng B., Zhang T., et al Shape Effects of Cu_2O Polyhedral Microcrystals on Photocatalytic Activity [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010 114(11): 5 073- 5 079.

稀土复合助剂提高聚氨酯橡胶耐热性能

由包头稀土研究院与清华大学合作完成的“稀土复合助剂提高聚氨酯橡胶耐热性能研究”使聚氨酯橡胶的“耐热性能显著提高, 综合性能有效改善和生产成本明显降低”。这项成果填补了国内外低成本耐高温耐磨橡胶的空白, 为稀土在聚氨酯橡胶中的应用乃至整个高分子材料中的应用奠定了基础。

聚氨酯橡胶既具有橡胶的高弹性又具有塑料的刚性, 被称为“耐磨橡胶”, 在工业生产和国防建设中被广泛应用。但是, 这种材料存在的耐热性能差的问题, 使其应用受到限制。针对这种情况, 国内外生产企业和科研机构围绕聚氨酯橡胶耐热性的提高进行了大量研究, 但一直没有取得理想的效果。

稀土复合助剂提高聚氨酯橡胶耐热性能研究解决了这一问题。该课题不仅在硝酸体系中合成了稀土复合助剂, 形成了 10 万 t/a 的生产能力, 而且成功确定了制备稀土复合助剂的工艺条件, 添加复合助剂的聚氨酯橡胶各项指标均有提高, 尤其是耐热性能提高了 30%。

(摘自《中国化工信息》)