

## 磁控溅射制备 $\text{Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合膜及其光催化活性

刘 灿, 魏子栋, 张 骞, 胡宝山, 齐学强, 陈四国, 丁 炜

(重庆大学 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 化学化工学院, 重庆 400044)

**摘 要:** 采用直流反应磁控溅射的方法在普通玻璃上沉积得到  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜. 用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 对薄膜的晶体结构、表面形态和薄膜元素组成进行了分析. XRD 结果表明, 当反应溅射时间为 5 min 时,  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜由单一的 (111) 晶面组成; 反应时间的延长促进了  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) 和 (220) 晶面的生长. 通过计算得出  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) 更有利于对  $\text{O}_2$  的吸附. 进一步使用氙灯作为光源, 用薄膜对亚甲基蓝 (MB) 的降解率来表征光催化活性. 结果表明,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜的光催化效果随着  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量的增加升高而后降低, 当  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量为 2.6mol% 时, 光催化活性最高. 光催化效率的提高主要归因于  $\text{Cu}_2\text{O}$  的加入引起光生电子-空穴的分离, 而过量的  $\text{Cu}_2\text{O}$  会延长光生电子迁移到  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  界面和空穴迁移至表面所需要的时间, 使电子和空穴复合的几率增大, 从而降低了量子效率.

**关 键 词:** 磁控溅射; 氧化亚铜; 复合薄膜; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Photocatalytic Activity of $\text{Cu}_2\text{O}$ and Bilayer $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Films Prepared by Magnetron Sputtering

LIU Can, WEI Zi-Dong, ZHANG Qian, HU Bao-Shan, QI Xue-Qiang, CHEN Si-Guo, DING Wei

(State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:**  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  and composite  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  films were deposited on slide glass by direct current (DC) reactive magnetron sputtering. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive spectrometry (EDS) were applied to characterize crystal structure, morphology and composition of the films, respectively. Photocatalytic activity was evaluated by the degradation of methylene blue (MB) with Xenon lamp. XRD results show that besides the initial (111) crystal plane at sputtering time of 5 min, (110) and (220) crystal planes gradually develop on the  $\text{Cu}_2\text{O}$  film with the increase of sputtering time. Our calculation result indicates that (111) crystal plane is more beneficial to absorption of  $\text{O}_2$  than other crystal planes. The photocatalytic activity of the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  composite films first increases with increasing  $\text{Cu}_2\text{O}$ -deposited content, and then reaches the highest value when the deposited content of  $\text{Cu}_2\text{O}$  is 2.6mol%, and successively undergoes a drop. The enhancement of the photocatalytic activity is mainly attributed to alleviate the recombination of electron-hole pairs. Excessive  $\text{Cu}_2\text{O}$  will prolong the time for transferring of electrons to  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  interface and holes to surface, which increases the

收稿日期: 2011-06-11; 收到修改稿日期: 2011-10-03

基金项目: 国家自然科学基金(20806096); 国家重点实验室项目(2007DA10512711211); 中央高校基本科研业务费专项基金(CDJXS10221141 和 11132229)

National Natural Science Foundation of China (20806096); The Program of State Key Laboratory (2007DA10512711211); Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. CDJXS10221141 and 11132229)

作者简介: 刘 灿(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: liucan111@yahoo.com.cn

通讯作者: 魏子栋, 教授. E-mail: zdwei@cqu.edu.cn

recombination probability of electrons and holes, and thus reduces the quantum efficiency.

**Key words:** magnetron sputtering; cuprous oxide; composite films; photocatalytic

半导体光催化技术可以将水中难于生物降解的有机物质彻底矿化,具有除净度高、分解速率快和易操作等优点<sup>[1-4]</sup>。TiO<sub>2</sub>以其催化活性高、氧化能力强、无毒、稳定性好而最为常用<sup>[5-7]</sup>。但是,其禁带宽度较大,太阳光的利用率较低,光催化效率低<sup>[8-10]</sup>。减少光生空穴电子复合的一个有效方法是将 TiO<sub>2</sub>与某些窄带半导体进行复合<sup>[11-13]</sup>。Cu<sub>2</sub>O是一种能被可见光激发的 p 型半导体,禁带宽度大约为 2.2 eV<sup>[14-16]</sup>,并且可与表面吸附的活性氧生成高活性的物质<sup>[17]</sup>,已有研究证明 Cu<sub>2</sub>O 是良好的可见光催化剂<sup>[18]</sup>。但是,单一的 Cu<sub>2</sub>O 比较活泼,且光生电子和空穴容易复合。若将 Cu<sub>2</sub>O 与 TiO<sub>2</sub> 复合,利用二者导带及价带位置的差别,光生电子由 Cu<sub>2</sub>O 的导带注入到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,同时 TiO<sub>2</sub> 的光生空穴也会向 Cu<sub>2</sub>O 的价带迁移,促进电子和空穴的分离,提高光催化效率<sup>[11, 19-21]</sup>。为了克服悬浮催化剂难以回收的缺点,本实验采用直流反应磁控溅射的方法,制备了 Cu<sub>2</sub>O 及不同 Cu<sub>2</sub>O 含量的 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 叠层复合薄膜,通过对模拟污染物亚甲基蓝(MB)进行光催化降解,研究了各种薄膜的光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 Cu<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 叠层复合薄膜的制备

实验采用 JGP450 型涡轮泵高分辨率离子溅射仪(中科院沈阳科仪研制中心有限公司)。

溅射 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的制备条件为:纯度为 99.97% 铜靶,尺寸为 60 mm×3 mm。溅射气体和反应气体分别为高纯氩气(99.99%)和高纯氧气(99.99%)。实验衬底为普通玻璃(2.5 mm×3.8 mm),使用前衬底依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗,然后吹干备用。溅射本底真空为  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa,沉积过程中保持反应压强在 1.0 Pa,通入的氩、氧质量流量比为 27:3,溅射功率为 100 W,衬底温度为 300℃,薄膜沉积时间为 5、15 和 30 min。每次溅射前,须在 Ar 气氛中预溅射 2 min 以除去靶表面的氧化物。

溅射 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备条件为:纯度为 99.995% 钛靶,通入的氩氧质量流量比为 10:2, Ti 靶溅射功率为 100 W,衬底不加温,将得到的薄膜放入管式炉中经过 500℃煅烧退火 3 h。

Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 叠层复合薄膜制备条件为:以退火后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜为衬底,再按照之前溅射 Cu<sub>2</sub>O 的条件沉积不同时间的 Cu<sub>2</sub>O,得到不同 Cu<sub>2</sub>O 厚度的 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 叠层复合薄膜。需要指出的是,由于生成 Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 的氧气浓度不同,很难通过溅射的方法获得 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 混合结构的复合薄膜。

### 1.2 薄膜表征及模型计算分析

用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000, Shimadzu)对沉积氧化物的晶体结构进行表征, X 射线能谱仪(EDS, OXFORD Link-ISIS-300)对薄膜的元素组成进行分析。场发射扫描电镜(FEI Nova 400, Peabody, MA, Netherlands)对薄膜的表面形貌进行了分析。通过 EDS 表征不同厚度 Cu<sub>2</sub>O 的复合薄膜中铜和钛元素含量的比值,进而得到各种氧化物的组成含量。

采用 Materials Studio 软件中 DMol<sup>3</sup> 程序来模拟 Cu<sub>2</sub>O(111)和 Cu<sub>2</sub>O(110)的几何构型和电子构型,三层(2×2)的 Cu<sub>2</sub>O(111)和 Cu<sub>2</sub>O(110)表面的超晶胞的平板模型上。全部计算工作使用 DMol<sup>3</sup> 程序包进行。计算采用 effective core potentials 对原子内层电子冻结;价电子采用双数值基组加极化函数展开(DNP);交换相关势采用广义梯度近似和 Perdew-Wang-91 泛函(GGA-PW91)相结合的方法。对各模型优化时,将超晶胞平板模型的最底层固定,采用 1×1×1 的 Monkhorst-Pack K 点计算氧分子在 Cu<sub>2</sub>O 不同晶面的吸附能。定义 O<sub>2</sub> 的吸附能为  $E_{\text{abs}}$ (单位为 kJ/mol),其计算式为:

$$E_{\text{abs}} = -\left[E_{\text{O}_2/\text{surface}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{O}_2})\right] \quad (1)$$

由于(220)晶面表面结构与(110)晶面相同,因此只计算了(111)和(110)两个晶面作为对比。

### 1.3 光催化测试

光催化效果分析是利用模拟太阳光的氙灯(100 W, 北京畅拓)垂直照射薄膜分解溶液中的 MB 完成的。通过紫外-可见分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司)测定 640 nm 的吸光度的变化,计算得到光催化降解率 $(c_0 - c)/c_0$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溅射 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的表征

图 1 是不同溅射时间获得的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的 XRD

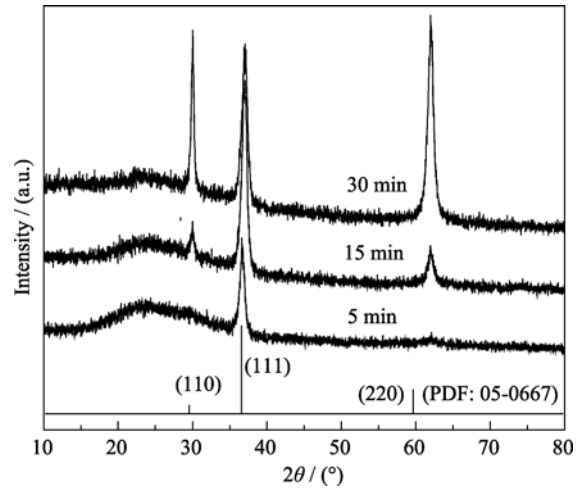


图 1 不同溅射时间获得的  $\text{Cu}_2\text{O}$  的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Cu}_2\text{O}$  after sputtered for different time

图谱,从图中可以看出,氧化物衍射峰出峰位置在  $29.55^\circ$ 、 $36.40^\circ$ 和  $61.34^\circ$ ,分别对应  $\text{Cu}_2\text{O}$  的(110)、(111)和(220)晶面,未出现  $\text{CuO}$  或者  $\text{Cu}$  相的衍射峰,因此可以确定薄膜的成份为单一的  $\text{Cu}_2\text{O}$ . 从 XRD 图谱中还可以发现,溅射时间为 5 min 时,衍射谱中仅有  $\text{Cu}_2\text{O}$ (111)晶面衍射峰. 随着溅射时间的延长,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111)晶面衍射峰相对强度逐渐减弱,而  $\text{Cu}_2\text{O}$ (110)和(220)衍射峰的强度迅速增强;溅射 30 min 时,(110)和(220)晶面的衍射强度超过了(111)晶面. 可见溅射时间的增加促进了  $\text{Cu}_2\text{O}$ (110)和(220)晶面的生长.

2.2 不同溅射时间  $\text{Cu}_2\text{O}$  光催化活性比较

图 2 是不同溅射时间获得的  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光催化活性的比较,从图中可以看出,在实验的光强度照射下,60 min 内无催化剂时 MB 分子的光化学自敏化降解率为 8.9%. 溅射时间为 5、15 和 30 min 得到

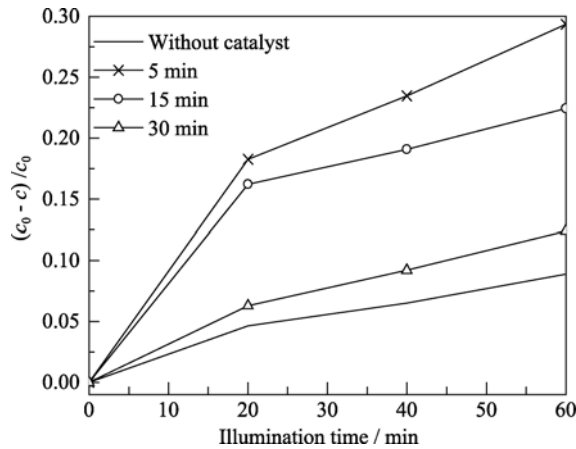


图 2 不同溅射时间获得的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的光催化活性  
Fig. 2 Photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}$  film after deposited for different time

的薄膜,其 MB 降解率分别为 29.4%、22.5%和 12.4%.

图 3 是  $\text{Cu}_2\text{O}$  不同晶面表面结构的模型图,从图中可以看出,(111)晶面表面的  $\text{Cu}$  原子有更多的悬挂键. 根据孙宝珍等<sup>[22]</sup>提出的氧分子在  $\text{Cu}_2\text{O}$ (111)晶面的吸附模型,本工作计算了  $\text{O}_2$  在(110)和(111)晶面的吸附情况.  $\text{O}_2$  吸附后的结构模型和计算结果,分别如图 4 和表 1 所示. 从计算结果可以看出,  $\text{O}_2$  在  $\text{Cu}_2\text{O}$ (110)晶面的吸附能为  $-44.78 \text{ kJ/mol}$ ,属于物理吸附的范畴;而在  $\text{Cu}_2\text{O}$ (111)晶面的吸附能为  $-157.45 \text{ kJ/mol}$ ,属于化学吸附的范畴,意味着  $\text{O}_2$  在  $\text{Cu}_2\text{O}$ (111)晶面的吸附强于在  $\text{Cu}_2\text{O}$ (110)晶面的吸附,根据光催化机理,这种强吸附作用有利于更多的氧分子捕获表面的光生电子,提高电子-空穴的分离效率,从而导致各薄膜活性不同的情况.

2.3  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜的表征

图 5 为  $\text{TiO}_2$  薄膜和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜的 XRD 图谱,从图中可以看出,经过  $500^\circ\text{C}$  退火后的  $\text{TiO}_2$

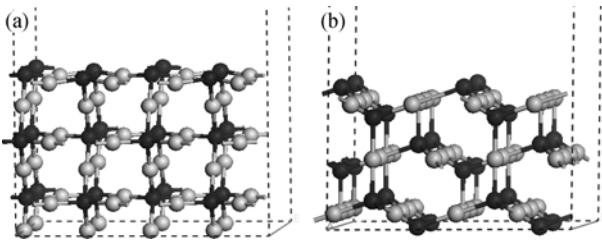


图 3  $\text{Cu}_2\text{O}$ (110)晶面(a)和(111)晶面(b)表面结构模型图  
Fig. 3 Structural models for  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) (a) and (111) (b) surface  
Light circles indicate Cu atoms, dark circles indicate O atoms

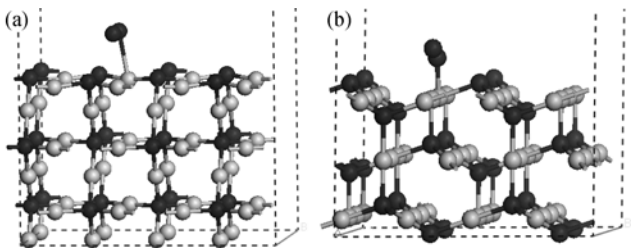


图 4  $\text{Cu}_2\text{O}$ (110)晶面(a)和(111)晶面(b)吸附  $\text{O}_2$  后的结构模型  
Fig. 4 Structural model for  $\text{Cu}_2\text{O}$  (110) (a) and (111) (b) surface after  $\text{O}_2$  adsorption  
Light circles indicate Cu atoms, dark circles indicate O atoms

表 1  $\text{O}_2$  在  $\text{Cu}_2\text{O}$  不同晶面的吸附参数

Table 1 Adsorption parameter of  $\text{O}_2$  on different crystal planes of  $\text{Cu}_2\text{O}$

	$E_{\text{abs}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$d_{\text{Cu-O}}/\text{nm}$	$d_{\text{O-O}}/\text{nm}$
$\text{O}_2/\text{Cu}_2\text{O}(110)$	-44.78	0.2383	0.1225
$\text{O}_2/\text{Cu}_2\text{O}(111)$	-157.45	0.1821	0.1225

谱图中出现三个明显 XRD 衍射峰, 分别位于  $25.28^\circ$ 、 $37.85^\circ$  和  $54.11^\circ$ , 对比标准衍射峰卡片(PDF: 21-1272), 可以确定它们分别为  $\text{TiO}_2$  锐钛矿(101)、(004)和(105)晶面的衍射峰. 根据 Scherrer 公式计算薄膜晶粒的平均大小为 21.8 nm. 表面的  $\text{Cu}_2\text{O}$  以(111)晶面存在, 根据 Scherrer 公式计算其晶粒的平均大小为 12.5 nm. 从上面的计算可以得出,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111)晶面的存在有利于复合薄膜对氧分子的吸附. 图 6 为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜的 SEM 照片, 从图中可以看出, 复合薄膜  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  表面的颗粒粒径小于  $\text{TiO}_2$  薄膜, 这种结构特征有利于比表面积的增大和对亚甲基蓝分子和氧分子的吸附.

## 2.4 $\text{TiO}_2$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的光催化活性

图 7 为  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜中  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量对 MB 降解率的影响(降解时间为 60 min), 从图中可以看出, 纯  $\text{TiO}_2$  薄膜对 MB 的降解率为 57.8%, 复合薄膜对 MB 的光催化降解率随着  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量的增加先升高后降低. 在  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量为 2.6 mol% ( $\text{Cu}_2\text{O}$  的溅射时间为 6 s)时催化活性最好, MB 降解率达到了 73.6%. 这是由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  导带更负, 而氧化钛导带

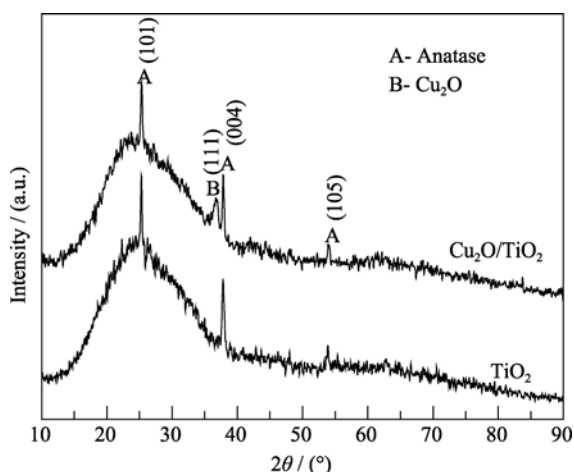


图 5  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  composite film  
Sputtering  $\text{Cu}_2\text{O}$  for 6 s

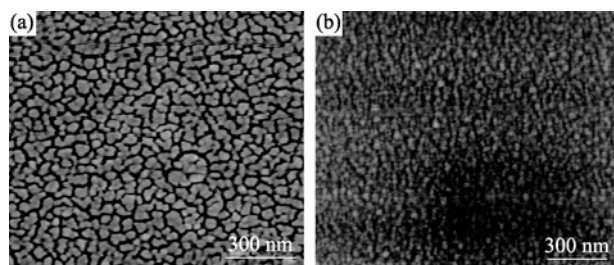


图 6  $\text{TiO}_2$ (a)和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (b)复合薄膜的 SEM 照片  
Fig. 6 SEM images of  $\text{TiO}_2$  (a) and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  composite films (b)  
Sputtering  $\text{Cu}_2\text{O}$  for 6 s

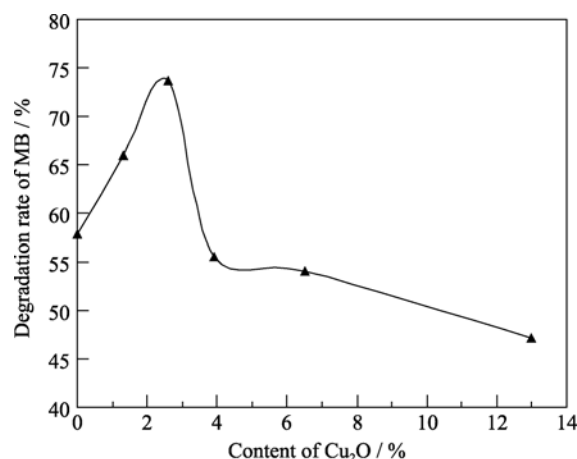


图 7  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜中  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量对亚甲基蓝(MB)降解率的影响

Fig. 7 Dependence of MB degradation rate on  $\text{Cu}_2\text{O}$  content in  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  composite film

更正<sup>[11, 20]</sup>, 光生电子从  $\text{Cu}_2\text{O}$  的导带转移到  $\text{TiO}_2$  的导带, 造成电子在  $\text{TiO}_2$  晶体导带中积累; 而  $\text{TiO}_2$  的价带空穴则会向表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  的价带迁移, 从而使电子-空穴对有效分离, 增强了复合薄膜的光催化效率<sup>[21]</sup>.  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜过厚时, 表面的  $\text{Cu}_2\text{O}$  层内产生的光生电子离  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  界面较远, 光生电子到达界面需要更长的时间, 光生电子不能发生有效的迁移. 此外, 薄膜表面光生电子迁移到界面所需要的时间越长, 电子和空穴复合的几率越大, 因此复合薄膜的光催化效率降低. 从图 7 中还可以看出, 当表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量大于 6.5mol% (溅射时间大于 15 s) 时, 表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜太厚, 复合薄膜的催化效果和单一  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的催化效果相近.

## 3 结论

通过直流反应磁控溅射制备了  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜及不同厚度的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜, 通过 XRD 分析发现当反应溅射时间为 5 min 时,  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜由单一的(111)晶面组成; 反应时间的延长促进了  $\text{Cu}_2\text{O}$ (110)和(220)晶面的生长. 光催化活性测试和理论计算结果表明, (111)晶面的光催化效率和对氧气分子的吸附优于(110)及(220)晶面.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜光催化降解 MB 的实验表明,  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量为 2.6mol% 的复合薄膜对 MB 的光催化降解率最好, 60 min 内达到了 73.6%. 过量的  $\text{Cu}_2\text{O}$  会导致表面的  $\text{Cu}_2\text{O}$  层内产生的光生电子离  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  界面较远, 增加光生电子迁移到界面所需要的时间, 提高电子和空穴复合的几率. 当  $\text{Cu}_2\text{O}$  含量大于 6.5mol% 时, 复合薄膜  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  与单一  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的活性接近.

## 参考文献:

- [1] Zhu X L, Yuan C W, Bao Y C, *et al.* Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on  $\text{TiO}_2$  particles. *J. Mol. Catal.*, 2005, **229**(1/2): 95–105.
- [2] ZHANG Qing-Hong, GAO Lian, GUO Jing-Kun. Photocatalytic activity of nanosized  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(3): 556–560.
- [3] 翟晓辉, 龙绘锦, 董江舟, 等 (ZHAI Xiao-Hui, *et al.*). N- $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  复合纳米管阵列的掺杂机理及其光催化活性. 物理化学学报(Acta Physico-Chimica Sinica), 2010, **26**(3): 663–668.
- [4] Nguyen-Phan T D, Pham V H, Cuong T V, *et al.* Fabrication of  $\text{TiO}_2$  nanostructured films by spray deposition with high photocatalytic activity of methylene blue. *Mater. Lett.*, 2010, **64**(12): 1387–1390.
- [5] 朱建, 杨俊, 陈麟, 等 (ZHU Jian, *et al.*). 低温苯甲醇醇解法制备高活性锐钛矿型纳米晶  $\text{TiO}_2$  光催化剂. 催化学报(Chinese Journal of Catalysis), 2006, **27**: 171–177.
- [6] Dillert R, Cassano A E, Goslich R, *et al.* Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catal. Today*, 1999, **54**(2/3): 267–282.
- [7] Cao S, Yeung K L, Yue P L. Preparation of freestanding and crack-free titania-silica aerogels and their performance for gas phase, photocatalytic oxidation of VOCs. *Appl. Catal. B*, 2006, **68**(3/4): 99–108.
- [8] Zhao G L, Tian Q H, Li Q H, *et al.* Effects of HPC on the microstructure and hydrophilicity of Sol-Gel-derived  $\text{TiO}_2$  films. *Surf. Coat. Tech.*, 2005, **198**(1/2/3): 55–58.
- [9] Zhang W J, He Y Q, Qi Q. Synthesize of porous  $\text{TiO}_2$  thin film of photocatalyst by charged microemulsion templating. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **93**(2/3): 508–515.
- [10] 籍宏伟, 马万红, 黄应平, 等. 可见光诱导  $\text{TiO}_2$  光催化的研究进展. 科学通报, 2003, **48**(21): 2199–2204.
- [11] 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. *Catal. Today*, 2005, **101**(3/4): 315–321.
- [12] Serpone N, Maruthamuthu P, Pichat P, *et al.* Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J. Photoch. Photobio. A*, 1995, **85**(3): 247–245.
- [13] Kang M G, Hen H E, Kim K J. Enhanced photodecomposition of 4-chlorophenol in aqueous solution by deposition of CdS on  $\text{TiO}_2$ . *J. Photoch. Photobio. A*, 1999, **125**(1/2/3): 119–125.
- [14] Nolan M, Elliott S D. The p-type conduction mechanism in  $\text{Cu}_2\text{O}$ : a first principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**: 5350–5358.
- [15] CHEN Zhi-Gang, TANG Yi-Wen, JIA Zhi-Jie, *et al.* Electrodeposition and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films on transparent conducting glass. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(2): 367–372.
- [16] Ghijsen J, Tjeng L H, Eskes H, *et al.* Resonant photoemission study of the electronic structure of CuO and  $\text{Cu}_2\text{O}$ . *Phys. Rev. B*, 1990, **42**(4): 2268–2274.
- [17] 甄开吉, 王国甲, 李荣生, 等. 催化作用基础, 3 版. 北京: 科学出版社, 2005: 226–227.
- [18] Hava M, Kondo T, Komoda M, *et al.*  $\text{Cu}_2\text{O}$  as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chem. Commun.*, 1998, **3**: 357–358.
- [19] Xu Y H, Liang D H, Liu M L, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ : efficient photocatalytic degradation of methylene blue. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(12): 3474–3482.
- [20] Siripala W, Ivanovskaya A, Jaramillo T F, *et al.* A  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2003, **77**(3): 229–237.
- [21] Yasomanee J P, Bandara J. Multi-electron storage of photoenergy using  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  thin film photocatalyst. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2008, **92**(3): 348–352.
- [22] 孙宝珍, 陈文凯, 王霞, 等 (SUN Bao-Zhen, *et al.*). 氧分子在  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  表面吸附与解离的理论研究. 无机化学学报(Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2008, **24**(3): 340–350.