

文章编号: 1001-3806(2020)02-0148-08

激光对羟基磷酸铜的还原机理研究

靳明明¹, 刘若钰², 项徽清¹, 刘建国^{1*}, 曾晓雁¹

(1. 华中科技大学 武汉光电国家研究中心 激光与太赫兹技术功能实验室, 武汉 430074; 2. 武汉市洪山高级中学, 武汉 430075)

摘要: 为了研究激光选区金属化技术中, 激光与尖晶石型化合物的相互作用机理, 选用质优价廉、具有尖晶石结构的可见光和近红外光敏催化物质羟基磷酸铜($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$)作为研究对象, 利用X射线光电子能谱技术, 探讨了波长为1064nm纳秒脉冲光纤激光、连续光纤激光和波长为355nm的纳秒脉冲紫外激光与羟基磷酸铜的相互作用机理。结果表明, 3种激光都能将羟基磷酸铜中的+2价铜元素(Cu^{2+})还原为+1价铜元素(Cu^+), 但还原过程随激光功率(0.13W~3.89W)或激光能量密度($2.76\text{J}/\text{cm}^2 \sim 25.48\text{J}/\text{cm}^2$)的变化呈现不同的规律; 结合羟基磷酸铜的热性能分析和紫外可见光吸收光谱分析, 初步判断, 在上述还原过程中, 可能同时存在光热反应和光化学反应。该研究为羟基磷酸铜作为一种新型的激光活性物质提供了理论基础。

关键词: 激光技术; 激光与物质相互作用; 纳秒脉冲光纤激光; 纳秒脉冲紫外激光; 连续光纤激光; 羟基磷酸铜
中图分类号: TN249 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2020.02.002

Reduction mechanism of laser on copper hydroxyphosphate

JIN Mingming¹, LIU Ruoyu², XIANG Huiqing¹, LIU Jianguo¹, ZENG Xiaoyan¹

(1. Functional Laboratory of Laser and Terahertz Technology, Wuhan National Laboratory of Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Wuhan Formerstudy Senior Middle School, Wuhan 430075, China)

Abstract: In order to study the interaction mechanism between laser and spinel compounds in laser selective metallization technology, copper hydroxyphosphate ($\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$), a cheap and high-quality photocatalyst with spinel structure, was selected as research object. The interaction mechanism between nanosecond pulsed fiber laser with 1064nm, continuous wave fiber laser and nanosecond pulsed ultraviolet laser with 355nm wavelength and copper hydroxyphosphate was discussed by using X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that, all three lasers can reduce +2 copper element (Cu^{2+}) in copper hydroxyphosphate to +1 copper element (Cu^+). The original process varies with laser power (0.13W~3.89W) or laser energy density ($2.76\text{J}/\text{cm}^2 \sim 25.48\text{J}/\text{cm}^2$). Thermal properties and UV-visible absorption spectra of copper hydroxyphosphate were analyzed. In the above reduction process, photothermal and photochemical reactions may exist simultaneously by preliminary judgment. This study provides theoretical basis for copper hydroxyphosphate as new type of laser active material.

Key words: laser technique; laser-matter interaction; nanosecond pulse fiber laser; nanosecond pulse ultraviolet laser; continuous fiber laser; copper hydroxyphosphate

引言

天然的羟基磷酸铜(copper hydroxyphosphate, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$)矿物具有尖晶石结构, 被称为磷铜矿(libethenite), 具有分解温度高、绿色环保、价格低廉等优点, 是一种极具前景的新型催化材料^[1-4], 并在可见

光范围内(波长 $\lambda = 410\text{nm} \sim 800\text{nm}$)具有良好的催化活性, 可用于催化降解亚甲基蓝溶液^[5]、罗丹明B^[6]和过氧硫酸盐^[7]等。近年来, 研究人员发现, 羟基磷酸铜在近红外波段($\lambda = 800\text{nm} \sim 12500\text{nm}$), 也具有优秀的光催化性能, 可用于催化羟化苯酚^[8]和醇的氧化^[9-10]等, 此外, 还探讨了制备条件对羟基磷酸铜的晶体形貌、光催化机理以及光催化降解性能的影响。不过, 与常见的光催化剂作用原理类似^[11-12], 在上述关于光催化的研究中, 羟基磷酸铜通常以固体颗粒或薄膜的形态, 被负载在多孔载体骨架的表面, 通过有效分离光生电子和空穴来提高光催化反应的效率, 其本身

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51775209)

作者简介: 靳明明(1994-), 女, 硕士研究生, 现主要从事激光微加工和先进制造技术方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: liujg@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2019-05-05; 收到修改稿日期: 2019-08-15

并不参与反应,而且光照条件多为能量较弱的自然散射光。

当采用能量高、单色性好、方向性好和相干性好的激光作为光源时,推测羟基磷酸铜应具有不同的光敏性能。例如,在激光直接结构化技术(laser direct structuring, LDS)中,羟基磷酸铜即被作为一种对光纤激光($\lambda = 1064\text{nm}$)敏感的激光活性物质,在激光作用下,能分解出大量具有还原活性的 Cu^+ 或单质铜(Cu^0)^[13]。在这种条件下,羟基磷酸铜以固体形式均匀掺杂到相关的高分子树脂材料中,质量分数通常在0.15左右,经注塑而成型。ZHANG 等人^[14]认为掺杂在树脂基体内的羟基磷酸铜,在激光的作用下,发生光化学还原反应生成 Cu^0 ,其中激光作用后生成的无定型碳被认为可能起到还原剂的作用。光纤激光作用后生成的 Cu^0 附着在被激光刻蚀粗化后的树脂基体表面,形成金属核心。后续进行化学镀铜时,该金属核心可作为催化化学镀铜的“活性位点”,促使镀液中的金属离子有选择性的沉积在激光扫描区域,从而实现在聚合物基板表面有选择性地制备金属导电路径(即实现激光选区金属化)。但通过此种方法将激光活性物质掺杂到高分子树脂基体内,重新注塑成型后的材料成本比相应的普通高分子材料高3倍~10倍,且会影响基体材料自身的机械性能(如易开裂)和电磁性质(如介电常数会发生明显变化)。此外,也有研究者选择硝酸银或氯化钯等贵金属盐类作为活性剂,实现激光选区金属化^[15-16],但其价格昂贵,大规模工业化生产时成本高昂,且因其被激光作用前后均具有催化活性,所以局域金属化时选择性较差。

因此,为解决激光选区金属化时,贵金属化合物区域选择性差和成本高、LDS 技术对基体本身性能影响大等缺点,作者选择廉价易制备、自身无催化活性的羟基磷酸铜,开展其与激光的相互作用研究。通过对其

进行热重-差热(thermo gravity analysis-differential scanning calorimetry, TGA-DSC)分析和紫外-可见光吸收光谱分析,并对其与激光直接作用后的产物进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析,以期探讨其在不同激光作用下的反应产物、反应过程和相互作用机理,为羟基磷酸铜的激光选区金属化应用提供理论依据。

1 实验

1.1 实验样品

羟基磷酸铜粉末为市售产品,质量分数为0.99,未经进一步提纯干燥而直接使用。

1.2 实验设备与方法

将羟基磷酸铜粉末用压片机压制成直径为10mm、厚度为2mm的圆片样品备用。

实验中采用的激光器为波长355nm的纳秒脉冲紫外激光器、波长1064nm的纳秒脉冲光纤激光器和波长1064nm的连续光纤激光器,三者的参量如表1所示。实验时,将样品固定在工作台上,通过计算机导入CAD图形,控制扫描振镜,在空气中,对焦平面处的样品进行加工,实验装置示意图如图1所示。

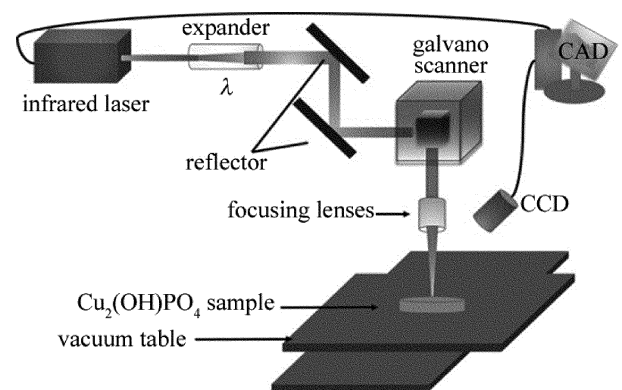


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Table 1 Parameters of three lasers

laser parameters	355nm nanosecond pulse ultraviolet laser	1064nm nanosecond pulse fiber laser	1064nm continuous fiber laser
focusing lightspot diameter $D/\mu\text{m}$	10	20	20
maximum output power P_{max}/W	10	20	20
repeat frequency F/kHz	20 ~ 100	1 ~ 1000	—
pulse width N/ns	10 ~ 60	1 ~ 250	—

由于激光对物质的光热积累会影响激光和物质的相互作用效果,这些因素又取决于包括激光输出功率 P 、光斑搭接率 O 、脉冲宽度 N 、能量密度 Q 等在内的激光参量;而光斑搭接率与振镜扫描速率 v 、扫描填充间

距 U 、重复频率 F 、光斑直径 D 有关。为了对比355nm的纳秒脉冲紫外激光、1064nm的纳秒脉冲光纤激光和1064nm的连续光纤激光对羟基磷酸铜的作用效果,同时也为了减少对材料的热损伤和提高加工效率,且尽

量保证纳秒脉冲紫外激光和纳秒脉冲光纤激光的能量密度变化范围、聚焦光斑直径为 $20\mu\text{m}$ 的纳秒脉冲光

纤激光和连续光纤激光的功率变化范围一致, 设定 $F = 100\text{kHz}$, $O = 0$, 具体实验参量设计见表 2。

Table 2 Processing parameters of three lasers

laser parameters	355nm nanosecond pulse ultraviolet laser	1064nm nanosecond pulse fiber laser	1064nm continuous fiber laser
actual output power P/W	0 ~ 2.00	0 ~ 7.53	0 ~ 1.31
energy density $Q/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$	0 ~ 25.48	0 ~ 24.00	—
scan speed $v/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	1000	2000	2000
scan line interval $U/\mu\text{m}$	10	20	20
repeat frequency F/kHz	100	100	—

1.3 测试与表征

热重-差热分析采用德国耐驰仪器制造有限公司的 STA449F3 热重/差热综合分析仪, 测试氛围为空气, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围为室温至 1000°C 。

X 射线光电子能谱分析采用美国伊达克斯公司 (EDAX Inc) 的 GENESIS 能谱仪, 测试时取 $300\mu\text{m} \times 700\mu\text{m}$ 被测区域, 分析激光刻蚀前后样品表面不同价态铜 (Cu) 元素和氧 (O) 元素的相对含量。

紫外 (ultra violet, UV)-可见光分光光度分析采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda35 型紫外可见光分光光度计, 扫描范围为 $250\text{nm} \sim 1200\text{nm}$, 扫描步长为 2nm 。

2 结果与讨论

2.1 羟基磷酸铜的紫外-可见光吸收及热性能

图 2 为羟基磷酸铜的紫外-可见光吸收光谱图。可以看出, 随着波长的增加, 吸收率先逐渐减小然后增大, 最后趋于稳定。虽然在波长 $\lambda = 355\text{nm}$ 处的吸光度略小于波长为 1064nm 处的吸光度, 但都大于 1, 表明羟基磷酸铜对近紫外和近红外光都有较强的吸收。

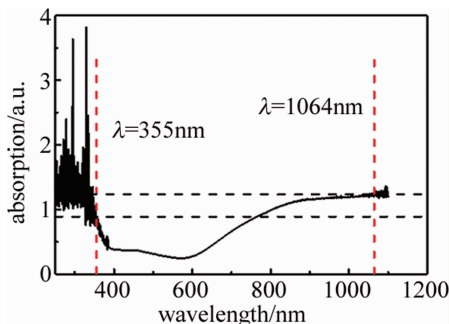


Fig. 2 UV-visible absorption spectrum of copper hydroxyphosphate

图 3 为羟基磷酸铜在室温至 1000°C 、升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的热重分析曲线。由图可知, 羟基磷酸铜在被加热过程中, 室温至 600°C 之间的减重, 可能是羟基磷酸铜粉末吸收的空气中的水分被脱除的过程; 大于

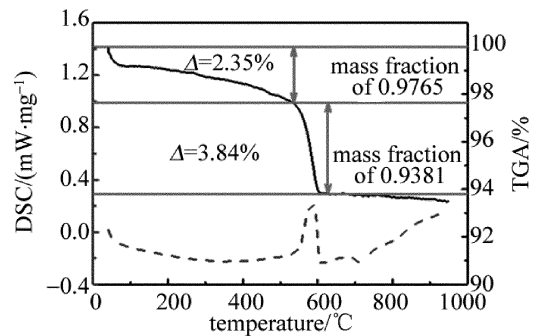
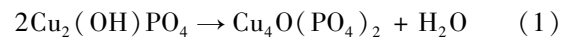


Fig. 3 TGA-DSC curves of copper hydroxyphosphate (air atmosphere, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate)

600°C 的高温下的失重, 可能是分子间的脱水, 反应方程式如 (1) 式所示, 即两分子羟基磷酸铜中的羟基脱除一分子水生成 $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ^[17], 实际脱重 $\Delta = 3.84\%$, 理论脱重为 3.97% 。此过程中, 温度升高使分子间振动加剧, 引起化学键的断裂和重新组合。因此推测激光和羟基磷酸铜相互作用时, 光能和热能的相互转化也可能引起复杂的物理、化学变化。



2.2 1064nm 纳秒脉冲光纤激光与羟基磷酸铜的作用

WANG 等人^[18]发现 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 存在两种不同的结构, 分别如图 4a 和图 4b 所示, 即 $\text{CuO}_4(\text{HO})_2$ 八面体结构和 $\text{CuO}_4(\text{OH})$ 三角双锥结构, 它们均含有连接两种金属原子结构的 -OH。这种独特的晶体结构和与之桥联的氧原子, 使 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 在光、电、磁以及光催化等方面具有独特的性质, 例如其可在近红外光波段催化分解 2,4-二氯苯酚。依据密度泛函理论并分析其电子结构发现, $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ 中三角双锥和八面体位点具有几乎相等的 Cu 3d 和 O 2p 的贡献, 但来自八面体的稍大。这表明来自三角双锥 $\text{CuO}_4(\text{OH})$ 的电子转移到了与它共顶的八面体 $\text{CuO}_4(\text{HO})_2$ 上, 所以导致 $\text{CuO}_4(\text{OH})$ 中的 Cu 元素以 +3 价形式存在, 而 $\text{CuO}_4(\text{HO})_2$ 则为 +1 价。具体过程可用以下反应式解释:

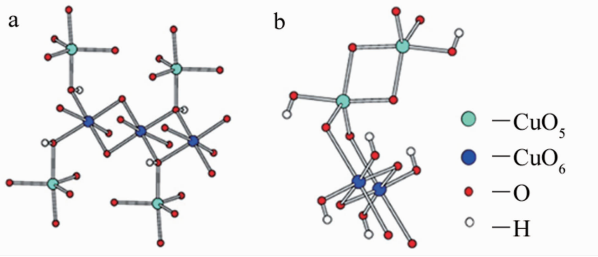


Fig. 4 Crystal structures of copper hydroxyphosphate

a— $\text{CuO}_4(\text{OH})_2$ octahedral structure (sharing oxygen atoms through—OH)
 b— $\text{CuO}_4(\text{OH})$ triangular bipyramidal structure (sharing oxygen atoms; except for—OH, all O and— PO_4 are shared)



式中, TBP(triangular bipyramid)和 OCT(octahedron)分别代表三角双锥和八面体位点, h 为普朗克常量, ν 为光频率。

图 5 为纳秒脉冲光纤激光作用羟基磷酸铜样品前后被作用区域的 XPS 能谱图。图 5a 和图 5c 分别为纳秒脉冲光纤激光作用前的 XPS 全谱图和 Cu 元素的 Cu 2p 分峰之后的谱图, 图 5b 和图 5d 分别为用能量密度 $Q = 9.34\text{J}/\text{cm}^2$ 的激光作用后的 XPS 全谱图和 Cu 元素的 Cu 2p 分峰后的谱图。由图 5c 可知, 激光作用前, 铜元素分峰后的 XPS 图谱只有 +2 价铜元素对应的键合能为 934.6eV 的 Cu 2p_{3/2} 特征峰和键合能为 954.6eV 的 Cu 2p_{1/2} 特征峰; 而图 5d 中, 纳秒脉冲红外激光作用后的 Cu 2p_{3/2} 特征峰出现在 932.6eV, Cu 2p_{1/2} 特征峰出现在 952.8eV, 查阅 X 射线光电子能谱手册^[19], 对照表 3 可发现, Cu⁰ 和 Cu⁺ 的特征峰在 2p_{3/2} 处的特征峰结合能非常近似, 但根据 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 处结合能的差值, 可以判断纳秒脉冲光纤激光作用后的产物中含有 Cu⁺。

Table 3 Binding energy reference value of respective valence copper element in XPS spectra

binding energy	Cu ²⁺	Cu ⁺	Cu ⁰
Cu 2p _{3/2}	934.6eV ± 0.2eV	932.5eV ± 0.2eV	932.9eV ± 0.2eV
Cu 2p _{1/2}	954.6eV ± 0.2eV	952.8eV ± 0.2eV	952.1eV ± 0.2eV
difference	20.0eV	20.3eV	19.2eV

当激光作用于物质表面时, 能快速提高材料表面的温度, 并引起气化、飞溅等现象的发生^[20-21]。结合图 3 羟基磷酸铜的热重-差热曲线可知, 当激光作用于羟基磷酸铜时, 其吸收激光能量, 温度有可能瞬间升高, 并达到羟基磷酸铜的分子内脱水温度的临界值(约 600℃), 从而导致羟基磷酸铜分子内羟基的剧烈振动, 使羟基断开并重新组合, 该过程使两分子羟基磷

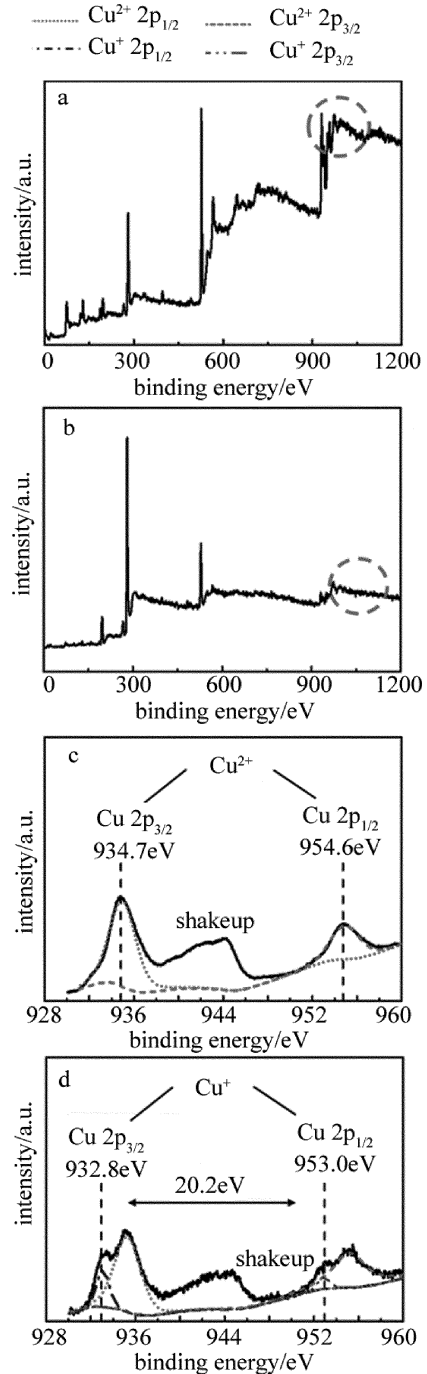
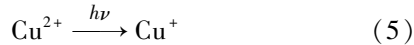
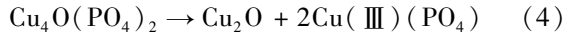


Fig. 5 XPS spectra of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ before and after nanosecond pulse fiber laser etching

a—XPS full spectrum before etching, $Q = 0\text{J}/\text{cm}^2$ b—XPS full spectrum after etching, $Q = 9.34\text{J}/\text{cm}^2$ c—high-resolution Cu 2p XPS spectra before etching, $Q = 0\text{J}/\text{cm}^2$ d—high-resolution Cu 2p XPS spectra after etching, $Q = 9.34\text{J}/\text{cm}^2$

酸铜脱去一分子水, 发生光热反应, 发生(3)式所示的反应生成 $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$; 另一部分激光能量用来引起 $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 中铜原子外层电子发生转移, 发生光化学反应生成 Cu⁺, 羟基磷酸铜分子内脱水生成的 $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ 中的氧元素起类似催化剂的作用, 促进

Cu^{2+} 歧化为 +3 价和 +1 价铜元素, 这个过程可以用 (4) 式表示。由于 Cu 元素在自然状态下不能以 +3 价的形式稳定存在, 最终分解为 +1 和 +2 价的铜。激光和羟基磷酸铜作用生成 Cu^+ 的整个过程可简化为 (5) 式。



可见, 纳秒脉冲光纤激光在与羟基磷酸铜的相互作用的过程中, 可能同时发生了光热和光化学反应, 并生成了 Cu^+ 。

2.3 不同能量密度的纳秒脉冲光纤激光与羟基磷酸铜的相互作用

图 6 是在不同能量密度的红外纳秒脉冲激光作用下, 羟基磷酸铜中 Cu 2p 峰的分峰 XPS 图。对特定定位

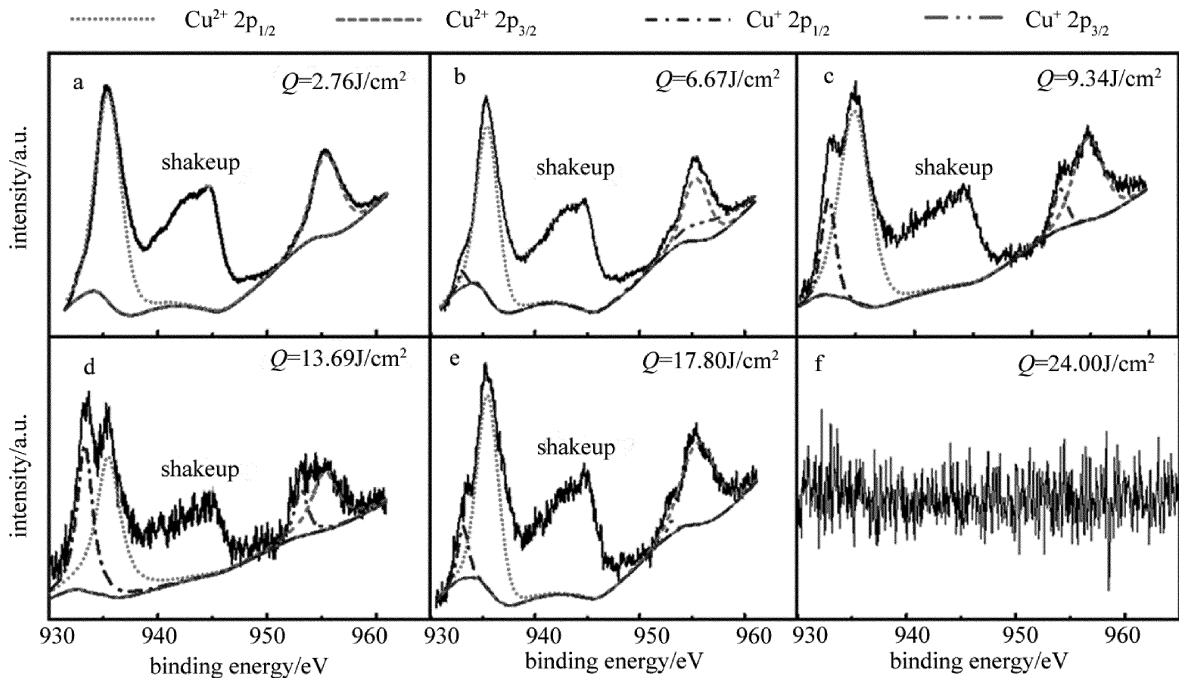


Fig. 6 High-resolution XPS spectra of Cu 2p of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ after nanosecond pulse fiber laser ablation with different fluences

Table 4 Percentages of different valence copper elements of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ after nanosecond pulse fiber laser ablation with different fluences

energy density $Q/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$	power P/W	$\text{Cu}^{2+}/\%$	$\text{Cu}^+/\%$	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$
2.76	0.84	100	0	—
6.67	2.09	95.26	4.74	0.05
9.34	2.84	78.66	21.34	0.27
13.69	4.30	52.85	47.15	0.89
17.80	5.59	85.26	14.72	0.17
24.00	7.53	0	0	—

具体过程可能为: 当激光作用于羟基磷酸铜时, 羟基磷酸铜吸收激光能量, 同时将光能转化为热能, 引起

置的峰面积进行积分并归一化处理后, 得到不同价态的铜元素的相对含量如表 4 所示。图 6a 中, 当用能量密度为 $2.76\text{J}/\text{cm}^2$ 的激光作用时, XPS 图谱中未检测到 Cu^+ 的峰, 说明当激光能量密度较小时, 要么没有达到羟基磷酸铜发生光化学反应的能量阈值, 未能将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 或者即使达到反应的能量阈值, 但 Cu^+ 含量少, 未被检测到; 随着激光能量密度的增大, 如图 6b、图 6c、图 6d 所示, $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ 峰面积逐渐增大, 振动峰强度降低, 峰面积减小; 当激光能量密度为 $13.69\text{J}/\text{cm}^2$ 时, $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ 峰面积达到最大, 振动 (shakeup) 峰降至最低; 此后随着激光能量密度的继续增大, $\text{Cu}^+ 2p_{1/2}$ 峰面积又呈现逐渐减小的趋势; 如图 6f 所示, 当激光能量密度为 $24.00\text{J}/\text{cm}^2$ 时, XPS 图谱无稳定谱线, 说明此时表面已检测不到铜元素。

原子的剧烈振动, 致使羟基磷酸铜温度瞬间升高, 原始的羟基磷酸铜晶体结构被破坏, 高能量的激光通过光热作用打断铜离子、磷酸根离子和羟基之间的化学键, 并且当激光的能量足够大时, 在较短的时间内能够提供铜离子表层电子转移所需要的能量, Cu^{2+} 被还原, 生成 +1 价 Cu^+ ; 若激光的能量密度较低, 即使羟基磷酸铜的温度瞬间可升高到分子内脱水的温度, 但由于没有达到 Cu^{2+} 外层电子转移的能量阈值, 也不会有 Cu^+ 的生成, 因而产物中检测不到 Cu^+ ; 当激光的能量密度逐渐增大到某一合适值如 $13.69\text{J}/\text{cm}^2$ 时, Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 的比例达到最大; 当激光能量密度继续增

大时,由于过大的激光能量会使羟基磷酸铜产生飞溅、气化或者将生成的 Cu^+ 在空气中重新被氧化成 Cu^{2+} , 从而导致表面的 Cu^+ 含量减小;所以当激光的能量密度增大到 $24.00\text{J}/\text{cm}^2$ 时,产物中已检测不到铜元素。

2.4 不同类型的激光对羟基磷酸铜的作用效果

由上可知,同种波长、不同能量密度的纳秒脉冲光纤激光对羟基磷酸铜中 Cu^{2+} 的还原比例有明显影响,而激光的波长和脉冲宽度也是激光的重要参量,也可能对羟基磷酸铜产生不同的作用效果。图 7 为在不同能量密度的纳秒脉冲紫外激光作用下,羟基磷酸铜作

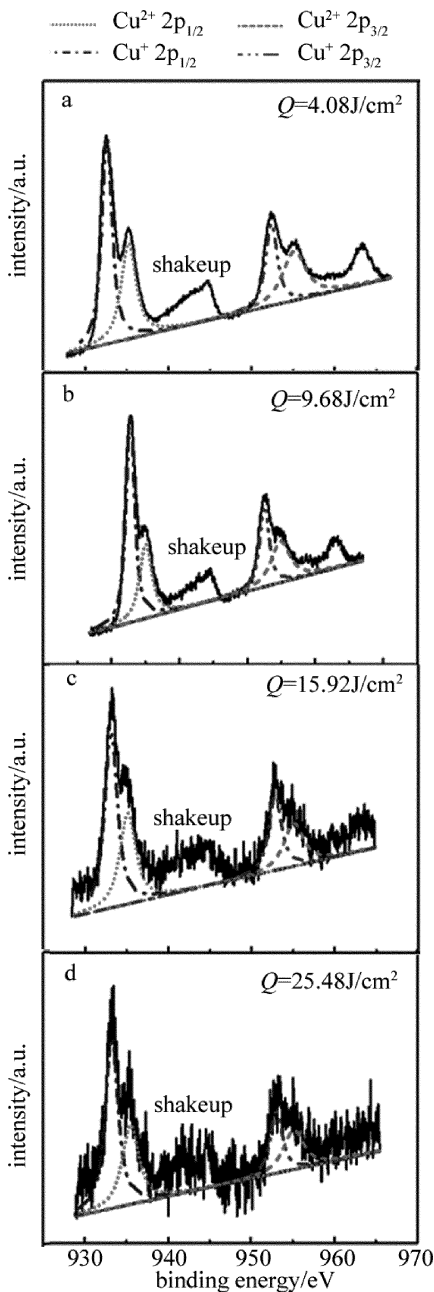


Fig. 7 High-resolution XPS spectra of Cu 2p of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ after nanosecond pulse UV laser ablation with different fluences

用后产物中 Cu 2p 峰 XPS 分峰图。对特定位置的峰面积进行积分并归一化处理得到不同价态的铜元素的相对含量如表 5 所示。对比纳秒脉冲光纤激光对羟基磷酸铜的作用效果可以看出,在相同的激光能量密度变化范围内,纳秒脉冲紫外激光作用后,产物中 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 含量的比值呈现一直增大的趋势;并且在相同的能量密度下,纳秒脉冲紫外激光作用后的 shakeup 峰值更低、峰面积更小,因此纳秒脉冲紫外激光对羟基磷酸铜的还原效果优于纳秒脉冲光纤激光。这可能是因为纳秒脉冲紫外激光的单光子能量 (3.48eV) 比纳秒脉冲光纤激光的单光子能量 (1.16eV) 大,能瞬间将更多的 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ;此外,由于紫外激光单光子能量较高,当其作用于羟基磷酸铜时,可直接将其中的某些化学键(如 P—O 键,其键能约为 3.45eV) 打断,化学键断裂的瞬间有可能会产生大量飞溅的残片,同时带走一部分热量,这样羟基磷酸铜表面的热积累较少,热影响较小,在空气中加工时, Cu^+ 被重新氧化成 Cu^{2+} 的几率减小。所以随着紫外激光能量密度的增大, Cu^{2+} 转化为 Cu^+ 的还原率逐渐增大。

Table 5 Percentages of different valence copper elements of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ after nanosecond pulse UV laser ablation with different fluences

energy density $Q/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$	power P/W	$\text{Cu}^{2+}/\%$	$\text{Cu}^+/\%$	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$
4.08	0.37	40.11	59.89	1.49
9.68	0.76	37.82	62.18	1.64
15.92	1.25	39.37	60.63	1.54
25.48	2.00	34.26	65.74	1.92

图 8 为不同功率的连续光纤激光作用下,羟基磷酸铜中铜元素 2p 峰 XPS 分峰图。对特定位置的峰面积进行积分并归一化处理,得到不同价态的铜元素的相对含量如表 6 所示。对比表 4 可知,当纳秒脉冲光纤激光与羟基磷酸铜作用后,若功率 $P < 0.84\text{W}$,对羟基磷酸铜没有还原作用,或还原作用很弱,检测不到;当其功率 $P = 0.84\text{W} \sim 4.30\text{W}$ 时,达到羟基磷酸铜的还原功率阈值,在此范围内 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 的还原率最高可达 47.15% 。对比图 6 和图 8 可以看出,在相同功率范围内,当连续光纤激光作用时,振动 (shakeup) 峰值更低、峰面积更小,所以整体上连续光纤激光作用下 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ 的比例远大于纳秒脉冲光纤激光,但随着激光功率的增大呈波动趋势,在所测范围内 $P = 1.31\text{W}$ 时,还原百分比达到最大,为 78.31% ;但当功率 $P > 2.56\text{W}$ 时,亚铜离子的含量明显减少。

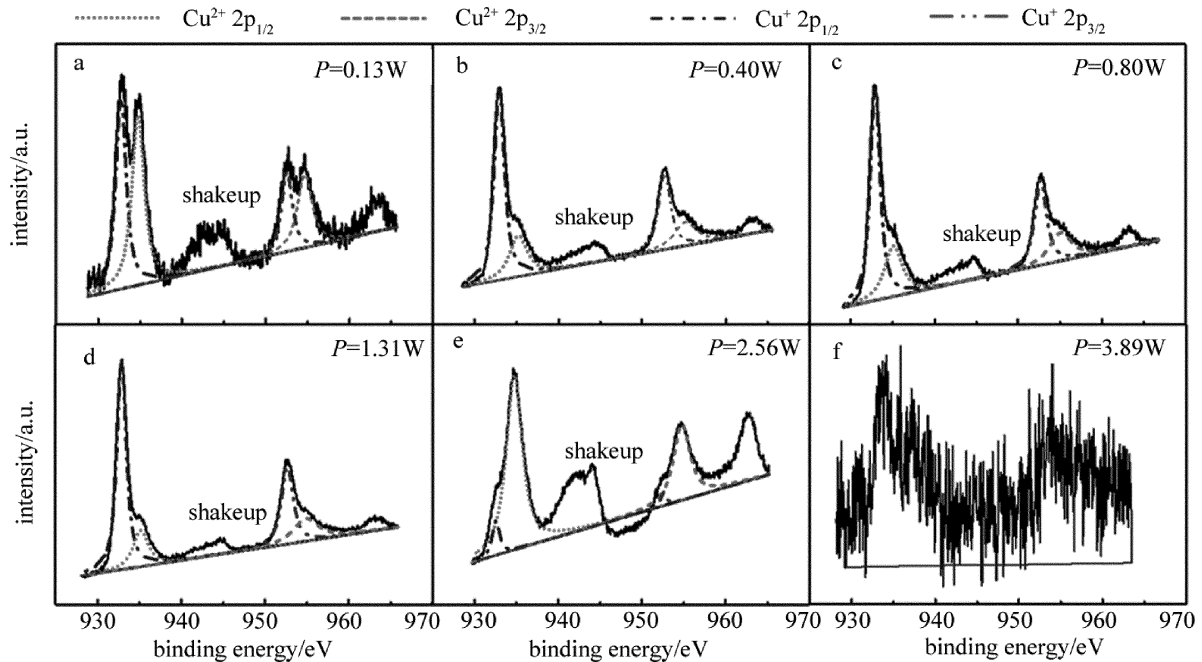


Fig. 8 High-resolution XPS spectra of Cu 2p of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ after continuous fiber laser ablation with different powers

Table 6 Percentages of different valence copper elements of $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$ after continuous fiber laser ablation with different powers

power P/W	$\text{Cu}^{2+}/\%$	$\text{Cu}^+/\%$	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$
0.13	51.72	48.28	0.93
0.40	26.67	73.33	2.75
0.80	29.79	70.21	2.36
1.31	21.69	78.31	3.61
2.56	90.55	9.45	0.10
3.89	—	—	—

产生上述现象的可能原因是:在连续光纤激光作用下,即使激光功率较小,由于光源是连续激光,和脉冲激光相比,其与物质的相互作用时间更长,相同时间内聚集的能量更多,并可瞬间达到羟基磷酸铜的分解阈值,使+2价铜元素被还原为+1价,促进(4)式和(5)式的进行;但当激光功率进一步增大时,由于连续激光比短脉冲激光作用时间长,物质对激光能量的吸收更大,热作用更加明显,有可能使新生成的 Cu^+ 在高温下被空气中的氧气重新氧化为 Cu^{2+} ;且此时因表面热量积累较多,使羟基磷酸铜的表面结构发生变化,影响其对激光能量的吸收,因而还原效果呈现波动趋势。

3 结论

羟基磷酸铜作为一种具有尖晶石结构的化合物,是一种优良的可见光和近红外光敏物质。作为光催化剂时,其只是起到电子传递媒介的作用,反应前后自身结构无变化,自身无光化学反应发生;作为LDS技术掺杂剂时,激光作用使之发生分解反应生成了单质铜。

本文中利用波长为1064nm纳秒脉冲光纤激光、355nm纳秒脉冲紫外激光和1064nm连续光纤激光,在空气中作用羟基磷酸铜样品的表面,借助于XPS技术,探讨了3种激光作用后的产物。结果表明,3种激光作用后的产物中都能检测到 Cu^+ 的生成;但不同类型激光的参量变化对羟基磷酸铜的转换产物的影响规律不同:纳秒脉冲光纤激光作用时,在激光能量密度为 $2.76\text{J}/\text{cm}^2 \sim 24.00\text{J}/\text{cm}^2$ 范围内,随着能量密度的增大, Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 的比例呈现先增大后减小的趋势,当能量密度为 $13.69\text{J}/\text{cm}^2$ 时,还原比例达到最大;纳秒脉冲紫外激光作用时,在激光能量密度 $4.08\text{J}/\text{cm}^2 \sim 25.48\text{J}/\text{cm}^2$ 范围内,随着能量密度的增大,还原比例逐渐增大;当用连续光纤激光作用时,在激光功率 $0.13\text{W} \sim 3.89\text{W}$ 范围内,随着功率的增大,还原比例在所测范围内呈现波动趋势,但整体比纳秒脉冲光纤激光作用时的还原比例明显增大。上述变化是由于激光的单光子能量和脉冲类型不同所致,因此,还原过程中发生的光热和光化学反应程度也有所不同。以上研究表明,激光作用可以使羟基磷酸铜生成具有还原性的 Cu^+ ;这为其在激光选区金属化技术中,作为一种新型的激光活性物质提供了理论基础,并在一定程度上解决了贵金属活化剂成本高、选择性差和LDS技术对基体性能影响大的问题,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] XIAO F Sh, SUN J, MENG X, *et al.* Synthesis and structure of copper hydroxyphosphate and its high catalytic activity in hydroxylation of

- phenol by H_2O_2 [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(2): 273-281.
- [2] LI M, CHENG Q, WITTMAN R M, *et al.* Electrochemical and photoelectrochemical properties of the copper hydroxyphosphate mineral libethenite [J]. *Chemelectrochem*, 2014, 1(3): 663-672.
- [3] CHO I S, KIM D W, LEE S, *et al.* Synthesis of Cu_2PO_4OH hierarchical superstructures with photocatalytic activity in visible light [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(15): 2154-2162.
- [4] GAO X B, GU T, HAN L, *et al.* Research advance in morphology control and catalytic performance of copper hydroxyphosphate [J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(7): 24-26 (in Chinese).
- [5] JI L, YU R. Hydrothermal synthesis of copper hydroxyphosphate hierarchical superstructures and its photocatalysis activity in UV light [C]//2015 Asia-Pacific Energy Equipment Engineering Research Conference. New York, USA: Atlantis Press, 2015: 224-228.
- [6] ZHAO Y, TENG F, XU J, *et al.* Facile synthesis of Cu_2PO_4OH hierarchical nanostructures and the improved catalytic activity by hydroxyl group [J]. *RSC Advances*, 2015, 122(5): 100934-100942.
- [7] LIU G, ZHOU Y, TENG J, *et al.* Visible-light-driven photocatalytic activation of peroxymonosulfate by $Cu_2(OH)PO_4$ for effective decontamination [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 197-205.
- [8] DING H, DI Y, WANG R W, *et al.* Kinetics study of phenol hydroxylation by hydrogen peroxide over copper hydroxyphosphate catalyst [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(9): 1629-1632 (in Chinese).
- [9] XU J, ZHANG J, LIU X. Hydrothermal synthesis of copper hydroxyphosphate hierarchical architectures [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2012, 35(12): 2189-2194.
- [10] LIN K F, MENG X J, SUN Zh H, *et al.* Catalytic oxidation of alcohols with H_2O_2 in mild conditions over catalyst $Cu_2(OH)PO_4$ [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2003, 41(3): 369-373 (in Chinese).
- [11] ZENG F J, TAN Y Q, YU Y Sh, *et al.* Electronic structure and optical property of Ag-Ce Co-doped anatase TiO_2 [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(7): 071601 (in Chinese).
- [12] SUN X L, CHEN P H, ZHOU L, *et al.* Effect of polyethylene glycol on microstructure and self-cleaning properties of titanium dioxide films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(1): 0116001 (in Chinese).
- [13] ZENG X B, YANG H X, LONG J M, *et al.* Study on synthesis of copper hydroxyphosphate and its properties of laser direct structuring [J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(2): 34-38 (in Chinese).
- [14] ZHANG J, ZHOU T, WEN L, *et al.* Fabricating metallic circuit patterns on polymer substrates through laser and selective metallization [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(49): 33999-34007.
- [15] HOU T J, AI J, LIU J G, *et al.* Selective preparation of metal copper layer on silicate glass by laser surface modification [J]. *Laser Technology*, 2018, 42(2): 176-180 (in Chinese).
- [16] RATAUTAS K, ANDRULEVI CIUS M, JAGMINIENE A, *et al.* Laser-assisted selective copper deposition on commercial PA6 by catalytic electroless plating-process and activation mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 405-410.
- [17] ZHAN Y Zh, ZHOU X, HU B, *et al.* Synthesis and characterization of copper hydroxyphosphate [J]. *Journal of Zhengzhou University (Engineering Science Edition)*, 2010, 31(2): 76-79 (in Chinese).
- [18] WANG G, HUANG B, MA X, *et al.* $Cu_2(OH)PO_4$, A near-infrared-activated photocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 44(31): 4810-4813.
- [19] LIU Sh H. X-ray photoelectron spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 1988: 37-54 (in Chinese).
- [20] ZHANG L, NI X W, LU J. Comparative experimental research of molten liquid ejection from solid targets induced by millisecond pulse laser [J]. *Laser Technology*, 2018, 42(4): 446-450 (in Chinese).
- [21] ZHONG F C, LÜ X M, LI J G, *et al.* Numerical analysis of thermal effect of the combined laser on single crystal silicon [J]. *Laser Technology*, 2017, 41(5): 637-643 (in Chinese).