

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.05.012

等离子体放电电解制备纳米氧化亚铜

沈玲玲¹, 赵博¹, 徐君莉², 石忠宁¹

(1. 东北大学 教育部多金属矿物生态冶金重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用非接触阴极等离子体放电电解法在硫酸铜水溶液中制备纳米氧化亚铜, 分析不同浓度、放电电压和电解时间等因素对产物形貌及其组成的影响. 结果表明: 增加硫酸铜浓度有利于产物中氧化亚铜的形成; 延长电解时间会使颗粒发生聚合, 尺寸由 100 nm 增大至 400 nm; 电解电压升高, 颗粒尺寸从 200 nm 减小到 40 nm. 发射光谱分析表明发光区域存在大量激发态铜原子和羟基自由基, 构成了 Cu_2O 的形成机理. 理论计算表明, 等离子体电子激发温度为 9 563 K, 电场强度为 2.4×10^5 V/m, 弧柱射流速度为 73 m/s.

关键词: 等离子体电解; 电化学反应; 自由基; 纳米氧化亚铜; 形成机理

中图分类号: O 646 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)05-0668-05

Preparation of Nano Cuprous Oxide by Plasma Induced Cathode Discharge Electrolysis

SHEN Ling-ling¹, ZHAO Bo¹, XU Jun-li², SHI Zhong-ning¹

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHI Zhong-ning, E-mail: znshi@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Nano cuprous oxide (Cu_2O) powders were prepared by plasma induced cathode discharge electrolysis in CuSO_4 solution, and the components and morphology of the prepared particles were investigated by various concentrations, electrolysis voltage and time. The results showed that a higher concentration of solution had a positive effect on the formation of Cu_2O phase. As the discharge time extended, the particles aggregated and the size increased from 100 nm to 400 nm. Increasing the voltage was beneficial for the refinement of particles from 200 nm to 40 nm. Emission spectrum analysis indicated that there existed hydroxyl radicals and Cu atoms in plasma emission area, which was suggested that the formation mechanism of Cu_2O . Theoretical calculation showed that excitation temperature, the electric field intensity and the arc column jet velocity was 9 563 K, 2.4×10^5 V/m, and 73 m/s, respectively.

Key words: plasma electrolysis; electrochemistry reaction; free radicals; nano cuprous oxide; formation mechanism

纳米氧化亚铜(Cu_2O)是一种窄带隙 p 型半导体功能材料,与 TiO_2 相比,纳米 Cu_2O 可以吸收更宽波长范围的可见光,可用作光催化剂材料^[1],且由于稳定性和相容性好,纳米 Cu_2O 成为优质海洋污染涂料^[2]和传感器材料^[3].

纳米 Cu_2O 有优良的性能和广泛的应用前景,但其制造流程复杂,且对制备环境要求严苛,

因此要求改进和开发一种绿色有效的制备方法.目前,纳米 Cu_2O 的制备方法可以分为固相、液相和气相法三种.固相法和气相法由于条件难以精确控制以及操作条件苛刻等缺点使得液相法备受关注.液相法主要包括溶剂热法(水热法和有机溶剂热法)^[4-5].水热法一般以 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 为前驱体,加入葡萄糖等还原剂制备 Cu_2O ,在这一过程

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N172502003); 国家科技攻关计划项目(2017YFC0805101).

作者简介: 沈玲玲(1990-),女,黑龙江海伦人,东北大学博士研究生; 石忠宁(1975-),男,广西都安人,东北大学教授,博士生导师.

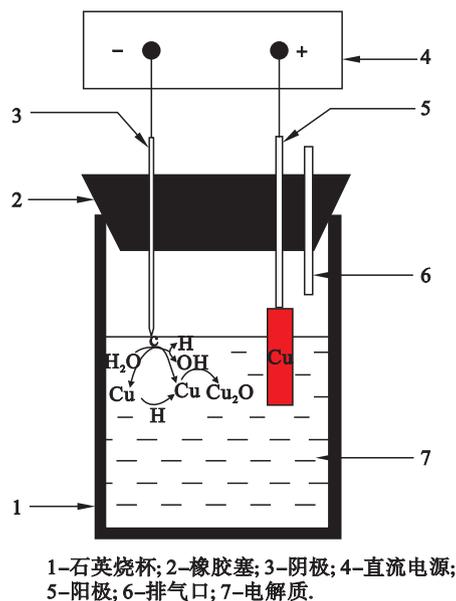
中需要添加表面活性剂获得所需要的颗粒形貌和调控尺寸,且操作需在强碱性条件下进行.而有机溶剂法一般需要在高温高压条件中进行,由于有机溶剂的挥发性和毒性,此方法需要在密闭系统中进行.电化学方法因操作简单可控,成本低廉等特点成为制备 Cu_2O 颗粒的重要方法.等离子体放电阴极诱导电解是一种新兴的电化学方法,利用等离子体中高速电子和活性离子可以还原金属阳离子,又由于阴极与电解液表面非接触,因此颗粒互相附着和互相聚集长大的现象明显减弱,可以获得更加细小的颗粒.

应用等离子体放电电解合成纳米颗粒的文章大多数于2005年以后发表,其中Goli以铜为电极,纯水为电解质,设定极间距离为1~7 mm,得到 Cu_2O 和 CuO 的混合物^[6]. Yao采用0.1 mol NaNO_3 为电解质并添加0.1 mol/L抗坏血酸,150 V下电解得到 Cu_2O ,提出定向附着原理^[7]. Liu等的研究证明 Cu_2O 颗粒的形状与添加剂的类型有关,并且颗粒的形状直接影响光催化性能^[8]. Lu等以阳极非接触的方式产生微等离子体,当 CuSO_4 电解质浓度降为0.1 mol/L,电解温度为70 °C可以得到纯 Cu_2O ^[9]. 本研究以硫酸铜水溶液为电解质溶液,在大气压条件和室温下进行,研究了不同电解质浓度、放电时间和放电电压对产物粉末的组分和形貌的影响.通过发射光谱测量等离子体激发温度和通道射流速度等物理参数.由于不使用添加剂等有机溶剂,且实验在室温环境下进行,具有节约能源、对环境友好、成本低廉的特点.

1 实验方法

1.1 制备过程

按照实验所需要的浓度称取一定量的五水硫酸铜于100 mL烧杯中,量取相应体积去离子水加入烧杯中,溶解后转移至100 mL容量瓶中定容.用于等离子放电的阴极为直径1 mm的钨丝,放电电解前将钨丝尖端用砂纸打磨,使之呈圆锥状,阳极采用表面积更大的铜片(15 mm × 25 mm,纯度为99.9%).直流电源型号为(IT6515E, ITECH, China),接通电源后会在阴极放电部分笼罩一层水蒸气和氢气的混合气层.放电过程中阴极与电解液表面非接触,实验装置如图1所示.实验中电源电压根据条件设定在100~210 V,电流量上限值为1.0 A.



1-石英烧杯;2-橡胶塞;3-阴极;4-直流电源;5-阳极;6-排气口;7-电解质.

图1 等离子体放电电解装置

Fig. 1 Setup of plasma electrolysis

1.2 产物收集和表征

放电电解结束后,采用离心机(3 000 r/min)旋转分离,产物经两次水洗、两次离心分离后再使用乙醇清洗和离心分离,取出粉末于载玻片上自然干燥.

在放电过程中采用 Ocean Maya 2000Pro 对等离子体辉光放电区域的发射光谱采集和分析,以此分析放电过程的化学反应途径.产物颗粒采用荷兰帕纳卡公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,德国蔡司 Ultra Plus 型场发射分析扫描电镜(SEM/EDS)仪器公司对颗粒形貌和元素进行分析,采用日本电子株式会社 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜(TEM)分析颗粒形貌和聚合状态.

2 结果与讨论

2.1 浓度对放电电压及产物的影响

接通电源后,在阴极和电解液表面之间会产生稳定的等离子体.用于研究电解液组成与放电电压关系的电解质分别为0.2, 0.4, 0.6和0.8 mol/L CuSO_4 .

实验结果表明电解液浓度升高导致放电电压明显下降.电解液浓度为0.2 mol/L时,放电电压为155 V,浓度增加到0.4 mol/L时,放电电压降为140 V,继续增加浓度至0.6 mol/L和0.8 mol/L,放电电压下降为125 V和105 V.造成此现象的原因可能是电解质浓度升高导致的电导

率变大,从而使得所需放电电压降低.因此当电解质浓度增大为 0.8 mol/L 时,放电所需电压大大降低.

各浓度对应的放电电压下进行放电电解 30 min 后,收集产物进行 XRD 和 SEM 表征,如图 2 和图 3 所示.

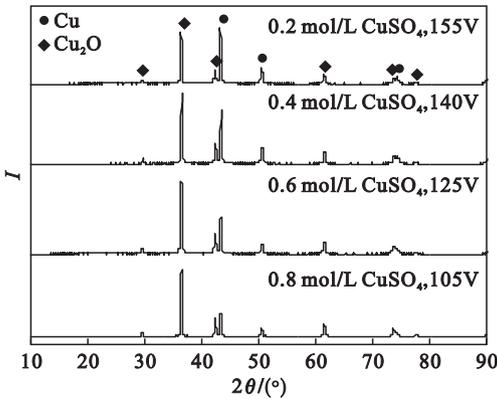


图 2 不同浓度 CuSO_4 放电电压下电解得到颗粒的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of obtained particles by plasma discharge electrolysis at different ignition voltage in various concentration

由 XRD 图可以看出,在各个条件下得到的产物均为 Cu 和 Cu_2O 的混合物.随着电解质浓度的增大,电解产物中金属 Cu 相不断减少,更有利

于 Cu_2O 相的形成.EDS 检测结果表明,随着电解质浓度升高,产物组分 $a(\text{Cu})/a(\text{O})$ 原子比逐渐减小,分别为 82:18, 77:23, 72:28 和 67:33.

2.2 放电电压对产物形貌的影响

由于在 2.1 节中,当颗粒浓度和电解电压同时变化时,颗粒形貌的变化未看到明显规律,因此研究在 0.2 mol/L CuSO_4 体系中,不同电压对颗粒形貌的影响,电解电压分别设定为 130, 170, 190 和 210 V 时,电解时间为 30 min,研究结果如图 3 所示.由 SEM 图可以看到当电压为 130 V (放电区为不发光状态),颗粒尺寸约为 200 nm,可以看到明显的多面体形状.当增加电解电压为 210 V 时,颗粒得到细化,尺寸仅为 40 nm 左右.此结论说明增加电压可以有效减小颗粒尺寸.

增加电压导致颗粒尺寸减小的现象可以通过图 4 解释.如图 4 所示,可以将电解质溶液分为 A, B 两个部分^[10], A 部分为电极下方放电区, B 为远离放电区的主体溶液.颗粒的形成机理分为三种:在 A 区的电化学反应形核,在 B 区碰撞形核以及聚合长大.当施加电压变大,电子颗粒获得更大的动能和速度,进入 A 区的 Cu^{2+} 经过与具有更高动能电子的非弹性碰撞获得了更高的动量.因此在 B 区与其他颗粒聚合长大的几率变小,经过此过程颗粒尺寸变小.

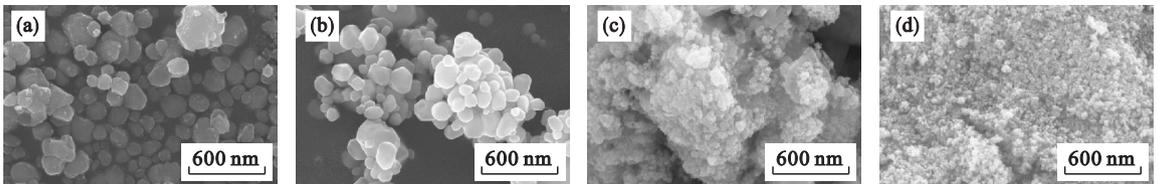


图 3 0.2 mol/L CuSO_4 不同电压下等离子体放电电解颗粒 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the obtained particles by plasma discharge electrolysis at different voltages in 0.2 mol/L CuSO_4 solution

(a)—130 V; (b)—170 V; (c)—190 V; (d)—210 V.

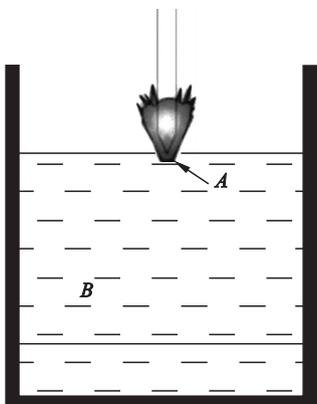


图 4 反应区域示意图

Fig. 4 Schematic of reaction field

此外,实验过程中电解液表面由于电子射流产生的箍缩效应,电解液表面被等离子体流产生的压强冲击形成涡旋.根据 Bennett 理论,弧柱轴上的动力压强以式(1)表示,

$$p_a = \mu_0 I_0^2 / 4\pi^2 a^2. \quad (1)$$

假设径向电弧边界 $B \gg A$, 在 B 点和 A 点产生压强差 Δp :

$$\Delta p = 1/2\rho V_0^2. \quad (2)$$

其中: μ_0 为自由空间磁导率; I_0 为电弧电流; a 为箍缩平衡半径; ρ 为等离子体质量密度.以此估算可以得到射流速度为 73 m/s.

2.3 电解时间对颗粒形貌的影响

为了探讨时间对颗粒形貌的影响,采用

0.2 mol/L CuSO₄ 电解质, 于 170 V 下放电, 电解时间设定为 10, 20, 30 和 60 min, 颗粒 SEM 检测结果如图 5 所示.

由图 5 可以看到, 放电电解时间为 10 min 时, 产物颗粒平均直径为 100 nm, 但是当电解时间延长至 60 min 时, 颗粒产生明显的聚合倾向, 聚合后的颗粒直径达到 400 nm. 并且颗粒之间不仅互相聚合生长, 还在已形成的颗粒表面产生新

的形核. 产生这种现象的原因一方面由于放电时间延长, 颗粒在图 4 中 B 区域长大时间延长, 导致颗粒尺寸变大. 另一方面由于等离子体放电区域对液面的扰动, 使得已具有一定尺寸的颗粒被带回到放电区, 新的颗粒形核和长大在产物颗粒表面进行. 当放电电解时间小于 30 min, 颗粒的长大过程主要在 B 区域进行.

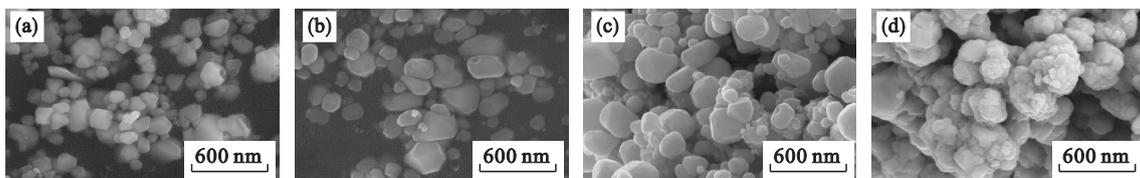


图 5 0.2 mol/L CuSO₄ 溶液中 170 V 等离子体电解不同时间所得颗粒形貌 SEM
Fig. 5 SEM images of the obtained particles by plasma discharge electrolysis at 170 V in 0.2 mol/L CuSO₄ solution with different time

(a)—10 min; (b)—20 min; (c)—30 min; (d)—60 min.

2.4 等离子体物理参数及氧化亚铜形成机理

为探究氧化亚铜的形成机理, 采用光纤光谱仪对等离子体放电电解辉光区的光谱数据采集分析, 如图 6 所示. 由图 6 可以看到在发射光谱区存在着大量激发态的 Cu 原子, 以及 OH 自由基在 309 nm 处的能级跃迁(A²Σ⁺, v=0→X²Π, v=0).

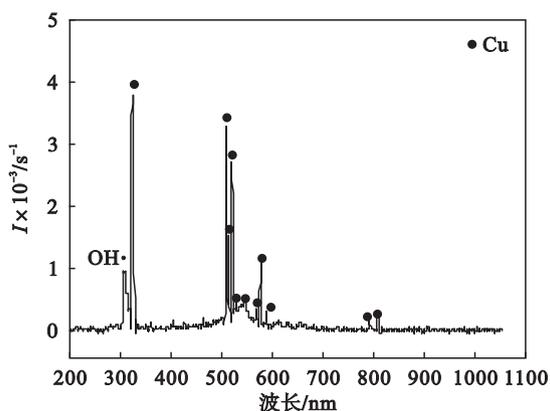


图 6 0.2 mol/L CuSO₄ 体系中辉光放电区发射光谱
Fig. 6 Emission spectrum of glow discharge in 0.2 mol/L CuSO₄ at 170 V

根据发射光谱线谱线强度式(3)估算等离子体激发温度:

$$I = Ahvge^{-E/kT} \quad (3)$$

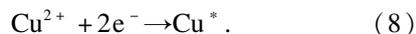
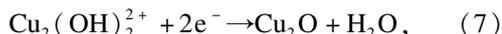
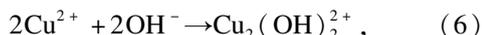
式中: I 为谱线强度; A 为跃迁几率; h 为普朗克常数; g 为谱线上能级的统计权重; E 为谱线激发能; k 为玻尔兹曼常数; T 为激发温度.

两个较强光谱线峰值作比可以得到

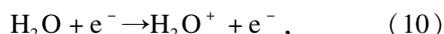
$$T = \frac{5040(E_1 - E_2)}{\lg \frac{A_1 g_1}{A_2 g_2} - \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \lg \frac{I_1}{I_2}} \quad (4)$$

若以激发态 Cu 元素在 325 nm (λ_1) 和 510 nm (λ_2) 处的数据进行计算, 并且通过查阅原子光谱数据库 (NIST), 计算得到激发温度 T 为 9 563 K.

由于羟基自由基是一种氧化性极高的粒子, 因此氧化亚铜的形成过程一方面来自于羟基自由基对已生成 Cu 氧化反应(5), 另一方面来自 Cu²⁺ 与 OH⁻ 的电化学反应(6)和(7). 发射光谱中的激发态 Cu 原子来自于反应(8).



阴极发射电子流发生三种反应. 反应路径 1 为阴极发射的电子与进入等离子体放电区的 Cu²⁺ 经反应(8)形成激发态 Cu*, 激发态跃迁回基态 Cu 并同时发射一定波长的可见光. 反应路径 2 是阴极发射电子直接作用于电解液表面通过反应(6)和(7)生成 Cu₂O. 反应路径 3 是由于液面水蒸气进行放电的结果, 发生反应(9)~(11)并产生羟基自由基(OH·).



根据非热等离子体通道模型, 假设放电稳定, 将放电电弧假设成对称圆柱形, 进一步假设将电弧分为两个通道: ①等离子体核心通道(0 ≤ r ≤ r₁), 假设电流全部通过此部分; ②等离子体晕通道(r₁ ≤ r ≤ R), 无电流通过化学反应发生于此区域. 根据爱伦勃斯 - 海勒方程 (Elenbass -

Heller), 电弧的能量平衡方程(12):

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \chi \frac{dT}{dr} \right] + \sigma E^2 = 0. \quad (12)$$

可以得到方程(13):

$$\theta(r) - \theta_1 = (\theta_0 - \theta_1) J_0(E(Kr)), r \leq r_1. \quad (13)$$

式中: σ 为电导率; χ 为热导率; θ 为热势; $J_0(X)$ 为零阶贝塞尔函数; r 为电弧弧柱的径向坐标; E 为电场强度; T 为温度. 可估算电场强度为 2.4×10^5 V/m, 此电场强度符合非平衡等离子体场强特征.

3 结 论

1) 电解液的浓度从 0.2 mol/L 增加到 0.8 mol/L, 由于电导率的增加, 放电电压从 155 V 降低到 105 V.

2) 通过对发光区发射光谱进行分析推测 Cu_2O 的形成来自于 $\text{OH} \cdot$ 的氧化和 OH^- 的电化学反应.

3) 电解电压从 100 V 增加到 210 V, 颗粒得到细化, 尺寸从 200 nm 减小为 40 nm. 随着电解延长, 颗粒有明显的聚合和新形核倾向, 聚合后的颗粒直径由 100 nm 增加到 400 nm.

4) 等离子体放电过程中等离子体电子激发温度、弧柱射流速度、电场强度分别为 9 563 K, 73 m/s 和 2.4×10^5 V/m.

参考文献:

[1] Joseph S, Kamath P V. Growth of Cu_2O nanocrystals on stainless steel substrates by electrodeposition in presence of

surfactants[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(10):143-147.

- [2] 李如, 闫雪峰, 于良民, 等. 氧化亚铜微/纳米结构的形貌可控制备及光催化和防污性能[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(10):2258-2269.
(Li Ru, Yan Xue-feng, Yu Liang-min, et al. Dependence of micro/nano- Cu_2O structures; controlled morphology synthesis, and photocatalytic and antifouling property [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 30(10):2258-2269.)
- [3] 刘儒平, 杜利东, 岳钊, 等. Cu_2O 纳米晶制备及其在乙醇气体传感器中的应用[J]. *传感器与微系统*, 2013, 32(12):138-141.
(Liu Ru-ping, Du Li-dong, Yue Zhao, et al. Preparation of Cu_2O nanocrystalline and its application in ethanol gas sensor [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2013, 32(12):138-141.)
- [4] Yin H, Wang X, Wang L, et al. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterostructured hollow sphere with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 72:76-183.
- [5] Das K, De S. Optical and photoconductivity studies of Cu_2O nanowires synthesized by solvothermal method [J]. *Journal of Luminescence*. 2009, 129(9):1015-1022.
- [6] Goli M, Haratizadeh H, Abrishami M E. Growth of flower-like copper oxide nanostructures by glow discharge in water [J]. *Ceramics International*, 2014, 40:16071-16075.
- [7] Yao W T, Yu S H, Zhou Y, et al. Formation of uniform CuO nanorods by spontaneous aggregation; selective synthesis of CuO , Cu_2O , and Cu nanoparticles by a solid-liquid phase arc discharge process [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(29):14011-14016.
- [8] Liu J D, He B B, Chen Q, et al. Plasma electrochemical synthesis of cuprous oxide nanoparticles and their risible-light photo catalytic effect [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222:1677-1681.
- [9] Lu Y, Ren Z, Yuan H, et al. Atmospheric-pressure microplasma as anode for rapid and simple electrochemical deposition of copper and cuprous oxide nanostructures [J]. *Rsc Advances*, 2015, 77(5):62619-62623.
- [10] Oishi T, Kawamura H, Ito Y. Formation and size control of titanium particles by cathode discharge electrolysis of molten chloride [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(7):819-824.