

磷酸盐激光玻璃中铂颗粒密度与氧化还原平衡关系的研究*

姜 淳 卓敦水 张俊洲

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 用吸收光谱法研究了 $R_2O-BaO-P_2O_5$ 系统磷酸盐激光玻璃中铂颗粒密度与铂的氧化还原平衡的关系。结果表明, 玻璃中铂颗粒密度随 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 平衡向右移动而减小; 玻璃中 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 平衡随熔炼气氛中氧分压增大、熔炼温度升高而向右移动, 当 $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$ 足够大时, 铂颗粒不能形成。

关键词 磷酸盐激光玻璃, 铂颗粒, 氧化还原平衡

1 引言

磷酸盐激光玻璃是高功率激光系统的核心材料, 为了制得高质量的磷酸盐激光玻璃, 必须在铂坩埚中熔制。在熔炼过程中, 由于铂颗粒的形成, 使玻璃的抗激光破坏强度大大降低。

国内外曾对激光玻璃中铂颗粒的减少方法进行不少实验研究^[1~4], 普遍认为, 铂颗粒的产生与铂的氧化还原有关。但关于玻璃中铂的氧化还原平衡如何影响铂颗粒的产生和消除、如何受工艺参数和玻璃成份的影响等问题还未进行过系统的和深入的研究。

为了熔制无铂颗粒的优质磷酸盐激光玻璃, 必须从铂颗粒与铂的氧化还原平衡的内在联系出发, 研究铂颗粒的产生和消除机理; 研究影响氧化还原平衡的因素, 从而确定熔炼无铂颗粒磷酸盐激光玻璃的工艺条件。

本文将报道 $R_2O-BaO-P_2O_5$ 系统磷酸盐激光玻璃(HLC-5)的研究结果。

2 实验

将盛有 600 g 玻璃熟料的石英坩埚放入硅碳棒电炉中, 加热到 1300 °C, 澄清 1 h 后, 调到所需的试验温度恒温, 然后, 将表面积为 102 cm² 的铂片浸入玻璃熔体中, 通入试验气氛。4 h 后, 快速降温至 850 °C, 将熔体浇出, 退火。

铂离子吸收光谱用 DMS100s 型紫外-可见光谱仪示差光谱法进行测定, 参比样品为不含铂而成份与样品相同的基质玻璃。铂颗粒密度用金蒸气激光散射法(AVL)检测^[5]。

* 863-416 资助项目。

3 结果和讨论

3.1 R₂O—BaO—P₂O₅ 系统磷酸盐玻璃中 Pt⁴⁺, Pt²⁺ 铂离子的吸收光谱

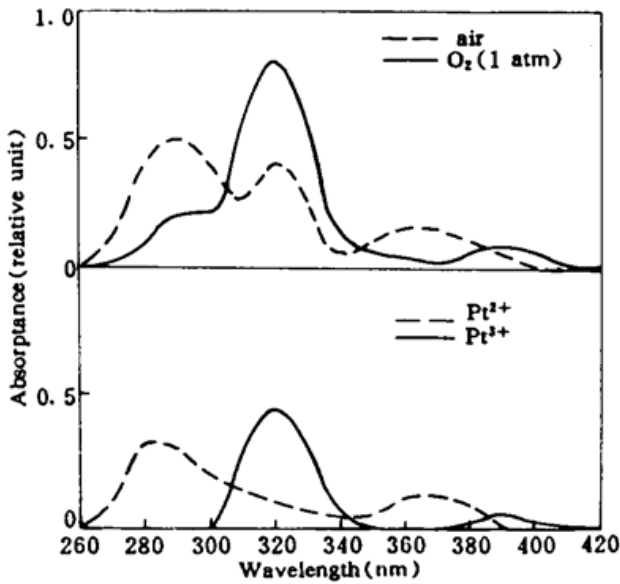


Fig. 1 Absorption spectra of platinum ions in HLC-5 phosphate laser glass, melting temperature 1200 °C

根据化学平衡理论,含一定量铂离子的玻璃在纯氧气气氛中熔炼,则 Pt⁴⁺ 与 Pt²⁺ 浓度的相对比例必然高于在空气气氛中熔炼的玻璃。将两种气氛下熔炼的玻璃所测得的铂离子吸收光谱,各波长处吸光值相减,所得吸收曲线,应分别是 Pt⁴⁺, Pt²⁺ 在玻璃中的吸收光谱。

从图 1 可知,在 R₂O—BaO—P₂O₅ 系统磷酸盐激光玻璃中,在近紫外和可见光谱区, Pt⁴⁺ 的吸收峰在 320 nm 和 390 nm 附近。另外,在 480 ~ 500 nm 之间还有一个很弱的吸收峰(图中未表示)。 Pt²⁺ 的吸收峰在 290 nm 和 360 nm 附近。

3.2 玻璃中铂颗粒密度与铂的氧化还原平衡的关系

图 2、图 3 分别为在相同熔炼温度不同氧分压和相同氧分压不同熔炼温度时玻璃中铂离子在 280~350nm 波长范围内的吸收光谱。

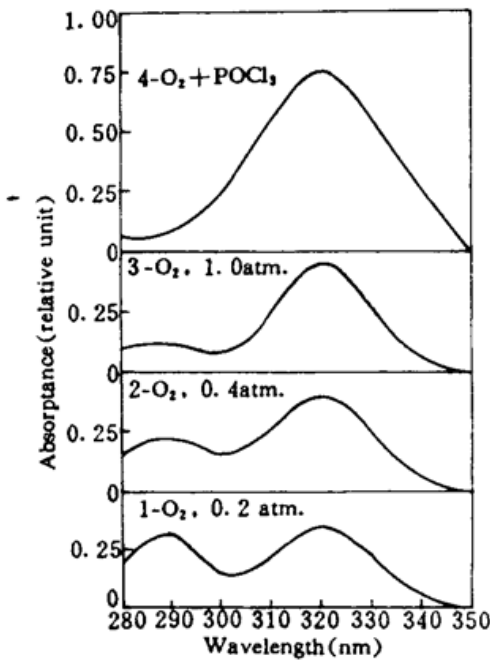


Fig. 2 Absorption spectra of platinum ions in HLC-5 glass melted under the atmosphere containing different O₂ partial pressures, melting temperature 1200 °C

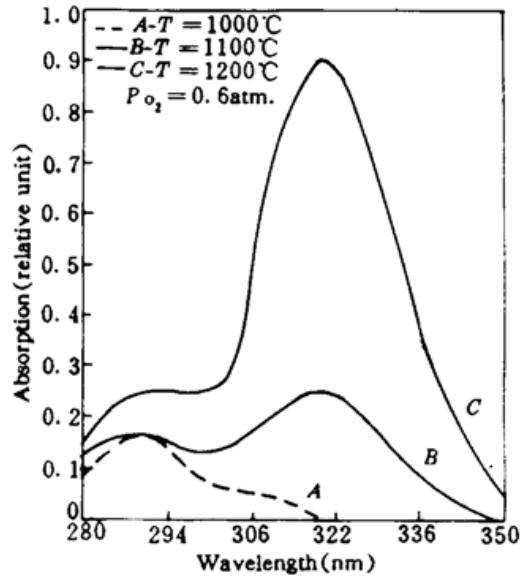


Fig. 3 Absorption spectra of platinum ions in HLC-5 glass melted at different temperatures

从图 2、图 3 可知,在一定熔炼条件下, Pt⁴⁺, Pt²⁺ 同时存在于玻璃熔体中。因此,我们认为,铂从铂片进入玻璃液后,存在着下列物理化学平衡:



将(1), (2)式简写为 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 。显然, 玻璃中 $[Pt^0]$ 与氧化还原平衡(1), (2)具有密切联系。

通过研究不同熔炼条件下铂离子(Pt^{4+}, Pt^{2+})在磷酸盐激光玻璃中的吸收光谱, 可以得到磷酸盐激光玻璃中铂的氧化还原平衡与铂颗粒密度的相互关系。

设吸收光谱中 320 nm 附近吸收峰高为 H , 290 nm 附近吸收峰高为 h , 则 H, h 反映了玻璃中 Pt^{4+}, Pt^{2+} 的相对浓度^[6], 令 $H/h = K$, 则 $K \propto [Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$, 可根据 K 值的大小来判断铂的氧化还原平衡的状态和方向。

图 4 为实验求得的在 1200 °C、不同氧分压的气氛下熔炼的玻璃中铂颗粒密度 N (个/升) 和 K 之间的关系, 由图 4 实验曲线可知, 铂颗粒密度 N 与 K 存在着下列函数关系:

$$N = Q/(1 + K) \quad (Q \text{ 为常数}) \quad (3)$$

当 K 越大, 即平衡 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 越向右移动时, 铂颗粒密度 N 越小。

也可以从理论上推导铂颗粒密度 N 与 K 的函数关系, 根据(1), (2)式和文献[7]有

$$[Pt^{2+}]/[Pt^0] = k' = \alpha^-(P_{O_2})^{1/2} \exp[-\Delta G_1/(RT)] \quad (4)$$

$$[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}] = k = \alpha^-(P_{O_2})^{1/2} \exp[-\Delta G_2/(RT)] \quad (5)$$

其中 α 为玻璃中氧离子活度, $\Delta G_1, \Delta G_2$ 分别为 PtO, PtO_2 在玻璃熔体中的标准生成自由焓, R 为常数。

根据文献[8], 铂片在玻璃中的溶解应按(1)式进行。因此, 在一定时间内, 玻璃中铂离子总浓度 $[Pt^{4+}]$ 与熔炼温度 T 、氧分压 P_{O_2} 的关系^[4]为

$$[Pt^{4+}] = [Pt^{2+}] + [Pt^{4+}] = A_1 \exp[-E_s/(RT)] (P_{O_2})^{1/2} \quad (6)$$

其中, E_s 为玻璃中铂与氧反应的活化能, A_1 为频率因子。联立(4), (5), (6)式解得:

$$[Pt^0] = \{A_1 \alpha \exp(\Delta G_1 - E_s)/(RT)\} / (1 + K) \quad (7)$$

根据文献[9], $\Delta G_1 = E_s + \ln(A_1/A_2)$, $A_1 \approx A_2$, A_2 为(1)式中逆反应的频率因子, 因此, $\Delta G_1 - E_s$ 近似常数, 在本实验中 T 的相对变化不大。

玻璃中铂颗粒是由铂原子相互碰撞、聚集而成, 因此铂颗粒密度 N 应与原子态铂浓度 $[Pt^0]$ 成正比, 即 $N \propto [Pt^0]$, 由(7)式得

$$N \propto \frac{Q'}{1 + K}$$

其中 $Q' = A_1 \alpha \exp[(\Delta G_1 - E_s)/(RT)]$ 。可见, 实验曲线与理论推导趋势一致。

因此, 我们认为, $N = Q/(1 + K)$ 反应了玻璃中铂颗粒密度与氧化还原平衡常数间的内在联系。从(3)式可知, 当 K 足够大时, $N \rightarrow 0$, 即铂颗粒不能形成。

研究工艺参数(如熔炼气氛、熔炼温度)对体系中铂的氧化还原平衡常数的影响, 对熔制无铂颗粒的优质磷酸盐玻璃至关重要。

3.3 熔炼气氛中氧分压对铂的氧化还原平衡的影响

图 5 为氧分压在 0~1.0 atm 范围内时, 玻璃中 $\ln\{[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]\}$ 与氧分压对数为线性关

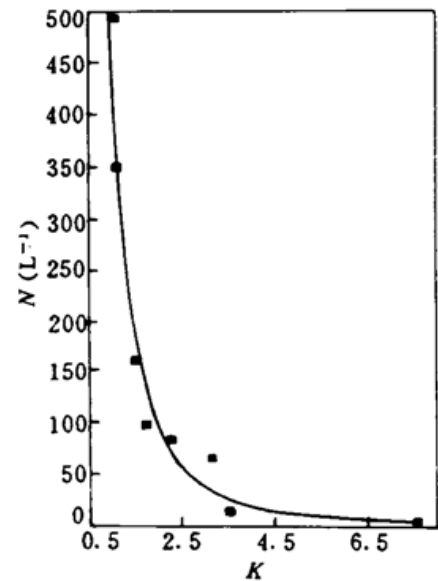


Fig. 4 Relationship between platinum inclusion density and $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$ in HLC-5 glass

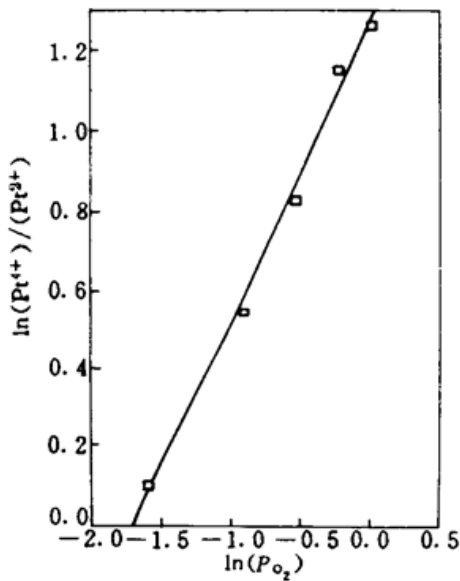


Fig. 5 Relationship between logarithm of $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$ in HLC-5 glass and logarithm of O_2 partial pressure

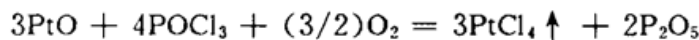
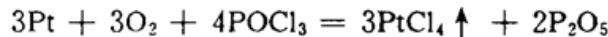
系, 或 $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}] \propto (P_{O_2})^\beta$, 其中 β 为直线的斜率, $\beta > 0$, 即随着氧分压增大, $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$ 比值增大, $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 平衡向右移动。

从图 4、图 5 相对照可以看出, 氧分压是决定氧化还原平衡方向的最重要的参数之一。由实验测得, 在一定温度条件下, 当 $P_{O_2} > 1.0 \text{ atm}$ 时, $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}] \rightarrow \infty$, 铂颗粒密度为零。

T. Izumitani 和 J. H. Campbell^[10,11] 曾报道熔炼气氛 $O_2 + POCl_3$ 与玻璃中铂的溶解度的关系。本文进一步研究了 $O_2 + POCl_3$ 对铂的氧化还原平衡的影响。从图 2 可看出, 在 $O_2 + POCl_3$ 气氛下熔炼的玻璃中, 290 nm 附近吸收带的强度为零, 即 $[Pt^{2+}] \rightarrow 0$, 在紫外区仅存在 320 nm

吸收带。在实验中发现, 玻璃中无铂颗粒。

可见, 在相同条件下, 熔炼气氛 $O_2 + POCl_3$ 与 $O_2 (> 1.0 \text{ atm})$ 在消除铂颗粒方面有相同效果。我们认为, 在 $O_2 + POCl_3$ 气氛下熔炼的玻璃中, 将会发生下列反应



即玻璃中 Pt 和 PtO 与 $POCl_3$ 反应, 生成挥发性产物 $PtCl_4$, 促进了原子态 Pt 的溶解和氧化; 在我们的实验条件下, 在熔炼温度为 1200 °C 时, 玻璃中铂离子可与气氛 $O_2 + POCl_3$ 反应平均每小时可挥发 15~20%。因此, 熔炼气氛中含氯化物的加入, 有利于平衡 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 进一步向右移动, 而抑制铂颗粒的形成。

3.4 熔炼温度对铂的氧化还原平衡的影响

图 3 表明随着熔炼温度的升高, 320 nm 附近吸收带的吸收强度增大, 而 290 nm 附近吸收带的吸收强度变化不明显, 即随着熔炼温度的升高, HLC-5 型磷酸盐玻璃中 Pt^{4+} 的浓度升高, 而 Pt^{2+} 浓度变化不大, 这说明 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 平衡向右移动。

但又如图所示, 在氧分压较低时, 仅仅提高熔炼温度, 难以满足 $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$ 比值足够大的条件, 即铂颗粒不能形成的条件。因此, 只有在较高的氧分压条件下, 适当提高熔炼温度, 才能减少和消除玻璃中的铂颗粒。

表 1 为在氧分压约为 1 大气压时不同熔炼温度条件下的熔炼结果。由表列数据可以看出, 在相同氧分压条件下, 熔炼温度较高时, 玻璃中铂颗粒密度较低。

Table 1 Correlation between platinum inclusion density N and melting temperature, under O_2 atmosphere (1 atm.)

T (°C)	900	1000	1050	1100	1200	1300
N (L^{-1})	10000	2000	493	160	15	5

综上所述, 熔制无铂颗粒的优质磷酸盐激光玻璃的工艺条件是: 熔炼气氛中有足够的氧分

压或氧气气氛中含有含氯化物,适当提高熔炼温度。

根据上述工艺条件,采用适当的设备和技术,经过批量熔制试验表明,可以重复性地制得不含铂颗粒的优质磷酸盐激光玻璃。

4 结 论

4.1 $R_2O-BaO-P_2O_5$ 系统磷酸盐激光玻璃中 Pt^{4+} 、 Pt^{2+} 在近紫外和可见光谱区的吸收峰分别在 320 nm、390 nm 和 290 nm、360 nm 附近。可根据玻璃中铂离子的吸收光谱来判断铂的氧化还原平衡的状态。

4.2 在磷酸盐激光玻璃中,铂颗粒密度随 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 氧化还原平衡向右移动而减小,铂颗粒不能形成的条件是 $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$ 比值足够大。

4.3 $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ 平衡随熔炼气氛中氧分压增大和熔炼温度升高而向右移动,当熔炼气氛中氧分压足够大,且在适当高的熔炼温度下,可以消除磷酸盐玻璃中的铂颗粒。

致谢 对上海大学射线应用研究所的周世新副教授在示差光谱测试方面的帮助,本所韩绍琴工程师等在铂颗粒密度测试,赵影在样品加工方面的帮助,以及对审阅过本文并提出宝贵意见的先生们致以诚挚的谢意。

参 考 文 献

- 1 Joseph S. Hayden, David L. Sapak, Alexander J. Marker III. Elimination of Metallic Platinum in Phosphate Laser Glasses. 176/SPIE, 1988, 895. Laser Optics for Intracavity and Extracavity Applications. 176~181
- 2 J. H. Campbell, J. S. Hayden, T. Izumitani. Elimination of Platinum Inclusions in Phosphate Glasses. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-53932, 1989. 1~62
- 3 卓敦水, 刘国平, 张俊洲 等. N21 型磷酸盐激光玻璃中铂离子的吸收光谱及其与铂微粒的关系. 中国激光, 1993, A20(12): 926
- 4 蒋仕彬, 蒋亚丝, 卓敦水. 磷酸盐激光玻璃中的铂污染. 中国激光, 1991, 18(12): 913
- 5 卓敦水, 刘国平, 张俊洲 等. 掺钕磷酸盐激光玻璃中铂颗粒夹杂物的检验. 中国激光, 1994, A21(1): 69
- 6 J. A. Blair, J. A. Duffy. Effect of temperature on redox equilibria in phosphate glasses and melts. *Phys. Chem. Glasses*, 1995, 36(2): 75
- 7 F. G. K. Baucke, J. A. Duffy. The effect of basicity on redox equilibria in molten glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1991, 32(5): 211
- 8 J. H. Campbell, J. S. Hayden, T. Izumitani. Elimination of Platinum Inclusions in Phosphate Glasses. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-53932, 1989. 19, 34
- 9 [苏]B. И. 巴布什金, Г. М. 马特维耶夫编著, О. П. М. 别特罗雅 主编, 浦心诚, 曹建华 译. 硅酸盐热力学, 北京: 中国建筑工业出版社, 1983. 63
- 10 T. Izumitani, M. Matsukawa, H. Miyade. Solubility of Platinum in Nd^{3+} -doped phosphate laser glass, in Laser Induced Damage in Optical Materials, Proc. of the Boulder Damage Symposium, 1987 National Institute of Standards and technology, Spec. Pub. 756, Boulder, Co., 29~34
- 11 J. H. Campbell, J. S. Hayden, T. Izumitani. Elimination of Platinum Inclusions in Phosphate Glasses. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-53932, 1989. 40~45

Investigation on Relationship between Platinum Inclusion Density and Platinum Redox Equilibrium in Phosphate Laser Glass

Jiang Chun Zhuo Dunshui Zhang Junzhou

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract With absorptance spectra of platinum ions, relationship between platinum inclusion density and platinum redox equilibrium in $R_2O-BaO-P_2O_5$ system phosphate laser glass was investigated. The results show that platinum inclusion density reduces as the equilibrium $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ shifts towards right. With the melting temperature or O_2 partial pressure of melting atmosphere increased, the equilibrium $Pt^0 \rightleftharpoons Pt^{2+} \rightleftharpoons Pt^{4+}$ shifts towards right. When $[Pt^{4+}]/[Pt^{2+}]$ is large enough, platinum inclusions can not be formed.

Key words phosphate laser glass, platinum inclusion, redox equilibrium