

钽磷酸盐激光玻璃中金属铂颗粒的 产生与迁移*

张勤远^{1,2} 胡丽丽¹ 姜中宏¹

(¹中国科学院上海光机所 上海 201800; ²同济大学波耳固体物理研究所 上海 200092)

提要 给出了钽磷酸盐激光玻璃中可能存在的铂磷酸盐、偏磷酸盐化合物的热力学参数。利用这些参数,研究了激光玻璃熔制过程中可能发生的液-固、气-固、气-液等化学反应的方向和限度,分析了玻璃中金属铂颗粒的可能来源、存在方式及迁移过程。结合实验讨论了铂的产生及迁移、最佳除铂工艺途径和钽磷酸盐激光玻璃的除铂机理。

关键词 磷酸盐钽玻璃, 激光玻璃, 金属铂颗粒, 化学热力学

钽磷酸盐激光玻璃因其受激发射截面大、输出功率高、非线性折射率低、工艺性能较易掌握等优点,是目前高功率激光系统放大器核心工作介质的首选材料^[1~3]。为了获得高光学质量的激光钽玻璃必须在铂坩埚中熔制,然而由于玻璃中金属铂微粒夹杂物等的形成和存在(尺寸在亚微观范围,直径通常在 5~0.1 μm 以下),使得激光玻璃输出效率下降,抗激光破坏强度大大降低,严重影响激光玻璃的正常工作^[1~4],如何解决这一问题始终是一个难点。我们认为利用化学热力学、化学动力学判据等与实验相结合的方法,研究磷酸盐激光玻璃熔制过程中可能发生的液-固、气-固、气-液等化学反应的方向和限度,来预测和判定金属铂颗粒的产生、迁移和去除机制等,以实现“无铂”高质量激光玻璃的制备,不失为一种经济简便、预测性强的材料科学研究方法。同时,探索各类无机物热力学参数的规律性及计算方法,在理论上和实际上都有重要意义,尤其是对尚无数据可查的情况更显重要。

1 理论基础

由化学热力学定律,对于任一反应 $0 = \sum_B \nu_B B$, 式中 B 表示物质的化学式, ν_B 为物质 B 的化学计量数,当化学反应的摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B < 0$ (μ_B 为物质 B 的化学势) 时,反应正向自发进行,否则,反应不可能发生。利用热力学方法判断磷酸盐激光玻璃熔制过程中化学反应的方向及进程,首要解决的问题是铂及特定元素磷酸盐、偏磷酸盐化合物的热力学参数的确定和计算。在文献[5]中,我们曾给出了由阳离子标准电极电位 φ^\ominus 计算氯化物盐类的生成热(ΔH_{298}^\ominus) 及生成自由能(ΔG_{298}^\ominus) 和由氯化物盐类的生成热及生成自由能预测计算氢氧化

* 国家自然科学基金(59682002)资助项目。

收稿日期: 1999-06-25; 收到修改稿日期: 1999-08-16

物盐类的生成热及生成自由能的两类简单方法。类似地,上述关系式同样可推广至磷酸盐、偏磷酸盐、硅酸盐等其他盐类化合物热力学参数的计算。由上述方法获得的钽磷酸盐激光玻璃中可能存在的铂离子化合物的热力学参数为: $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2$, $\Delta G_f^0 = -1736.0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^0 = -1990.3 \text{ kJ/mol}$; $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$, $\Delta H_f^0 = -1827.5 \text{ kJ/mol}$ 。图 1~4 分别给出了由阳离子标准电极电位和氯化物盐类的生成热或生成自由能预测计算磷酸盐化合物的生成热或生成自由能的关系图。由上述两类方法获得的磷酸盐化合物 ($M_3(\text{PO}_4)_x$, M 为一价或二价阳离子) 生成热及生成自由能数据与实验值的平均相对偏差分别为 1.2%, 0.18% 和 0.17%, 2.46% 及 0.84%,

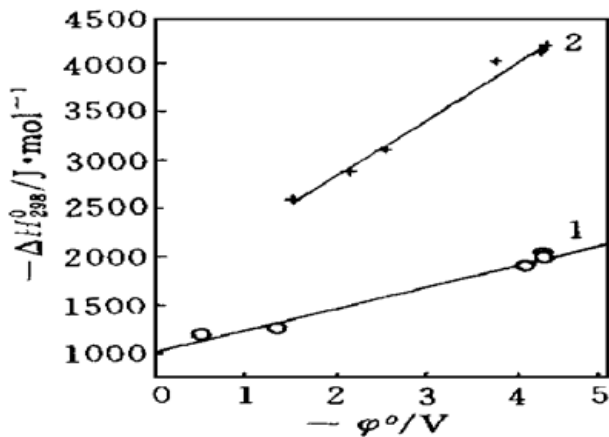


图 1 由阳离子标准电极电位 φ^0 预测计算磷酸盐化合物的生成热 (ΔH_{298}^0) 的关系图
1, 2 分别代表一价、二价阳离子

—: 计算曲线, $\square, \circ, +, \times$: 实验值(下同)

Fig. 1 Relationship between formation enthalpies and standard electromotive force of phosphate compounds

1: indicates univalent cations; 2: indicates bivalent cations

—: calculated curve; $\square, \circ, +, \times$: measured data

(Following captions in Fig. 2, 3, 4 are same as in Fig. 1)

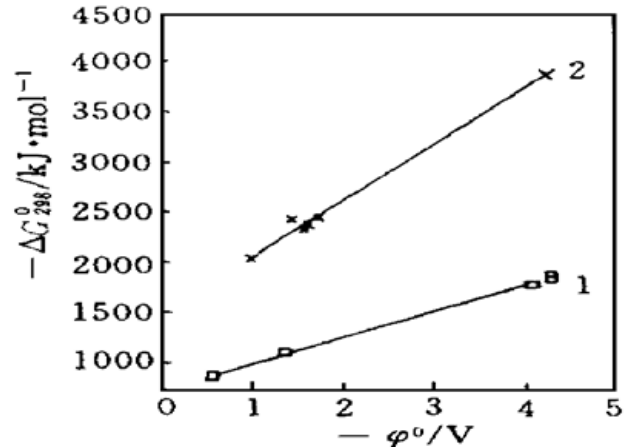


图 2 由阳离子标准电极电位 φ^0 预测计算磷酸盐化合物的生成自由能 (ΔG_{298}^0) 的关系图

Fig. 2 Relationship between free energies of formation and standard electromotive force of phosphate compounds

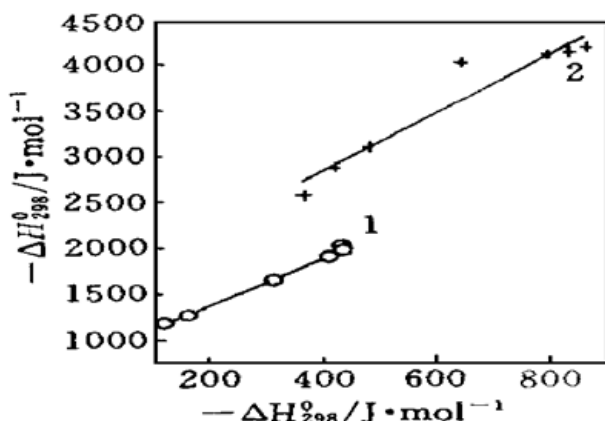


图 3 由氯化物盐类的生成热 (ΔH_{298}^0) 预测计算磷酸盐化合物的生成热的关系图

Fig. 3 Relationship between formation enthalpies of chloride and formation enthalpies of phosphate compounds

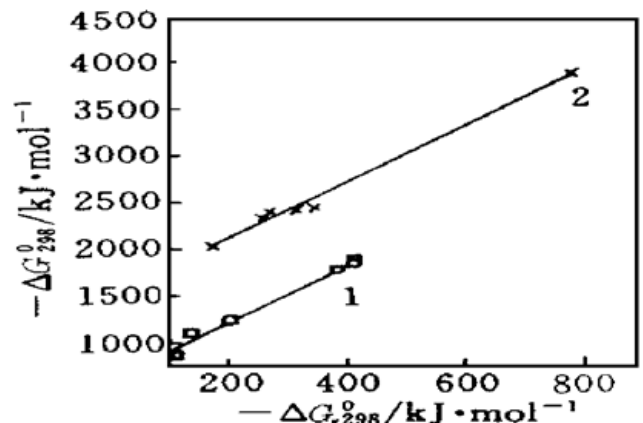


图 4 由氯化物盐类的生成自由能 (ΔG_{298}^0) 预测计算磷酸盐化合物的生成自由能的关系图

Fig. 4 Relationship between free energies of formation of chloride and free energies of formation of phosphate compounds

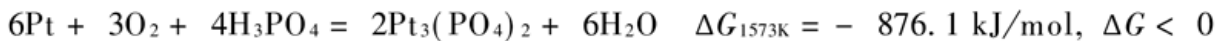
0.59% 和 2.73%, 2.43%, 均小于 5%, 表明这类方法具有较高的计算精度。

铂及特定元素磷酸盐、偏磷酸盐离子化合物标准熵的计算可应用组成氧化物熵的加合法^[6]或 Latimer 法^[7]获得。由组成氧化物熵的加合法计算获得的铂磷酸盐、偏磷酸盐离子化合物标准熵 $S_{298}^0(\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2) = 283.8 \text{ J/kmol}$, $S_{298}^0(\text{Pt}_3(\text{PO}_3)_2) = 171.0 \text{ J/kmol}$ 。

2 金属铂颗粒的产生、迁移、存在方式及去除

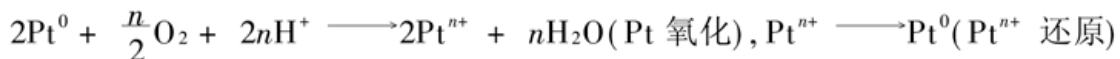
温度为 T 时, 单个原子由熔体转变为晶体时吉布斯自由能降低为 $\Delta G = -l_m \frac{\Delta T}{T_m}$, 其中单个原子的熔化潜热 $l_m = \frac{L_m}{N_0}$, L_m 为摩尔相变潜热, T_m 为熔点温度, 熔体过冷度 $\Delta T = T_m - T$, 过冷度 ΔT 越大, 则自由能 ΔG 值越大, 析晶驱动力就越大。玻璃浇注过程中熔体过饱和析晶是激光玻璃中金属铂颗粒产生的主要原因之一。实验表明, 从高温 1200°C 直接浇注的玻璃中存在较多的 Pt 金属颗粒, 而将高温熔体由 1200°C 降至 950°C , 再浇注的玻璃中 Pt 金属粒子含量极少, 因此工艺过程中应避免由高温直接浇注。

以往认为, 激光玻璃中铂金属颗粒的产生主要是由于铂的气相转移所致^[1,3,8], 即气氛与铂坩埚气-固反应: $\text{Pt}^0 + \frac{n}{4}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Pt}^{n+} + \frac{n}{2}\text{O}^{2-}$ 。然而, 由化学热力学可知上式一般不能发生 ($\Delta G > 0$), 且铂的氧化物 (PtO_x ($x = 1, 2$)) 分解温度在 800°C 附近, 高温下一般不能存在, 因而在磷酸盐激光玻璃中铂的气相转移并不是铂金属颗粒形成的主要原因。实验表明, 玻璃熔体中 Pt^{n+} 浓度与熔制温度、时间、熔体中氧含量有关。在酸性 (H_3PO_4 , HPO_3 存在)、氧化环境下, Pt 可氧化进入玻璃熔体, 即



由于熔体中存在游离氧化物 BaO , Al_2O_3 , Nd_2O_3 等, 因而熔体中的 Pt^{n+} 又有可能被还原而析出, 如: $2\text{Pt}(\text{PO}_3)_2 + 2\text{BaO} = 2\text{Pt} + 2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 + \text{O}_2$, $\Delta G_{1573\text{K}} = -741.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G < 0$ 。

磷酸盐激光玻璃中金属铂颗粒的化学迁移和形成可概括为



由化学动力学, 激光玻璃中 Pt^{n+} 形成的反应速率方程式可表达为: $\frac{dx}{dt} = k(1-x)^m y^n$, $k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$, 式中 k 为反应速率常数, t 为时间, x 为转化率, y 为氧分压, m, n 为反应级数, T 为反应温度, E_a 为表观活化能, A 为频率因子。对于一般的反应温区及 E_a , 以 $\lg[-\ln(1-x)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 可得一直线, 斜率为 $-\frac{E_a}{2.3R}$ 。玻璃熔体中反应生成的 Pt^{n+} 浓度与反应温

度遵循: Pt^{n+} 浓度的对数与玻璃熔制温度的倒数成线性关系, 即: $\ln C_{\text{Pt}^{n+}} \propto \frac{1}{T}$, 同时 Pt^{n+} 浓度与熔制时间及熔体中氧含量成正变关系, 与以往的实验研究结果^[8] 相一致。图 5 给出了实验获得的 Pt^{n+} 浓度与温度的关系 (坩埚直径为 5 cm , 体积为 100 cm^3 , 通氧流量为 100 ml/min)。实验表明, 搅拌有利于激光玻璃去除气泡及条纹, 以提高激光玻璃质量。温度较低时, 由于熔体边界层较厚, 搅拌比不搅拌的样品反应生成的 Pt^{n+} 多很多, 而熔融温度较高时, 由于熔体边界层

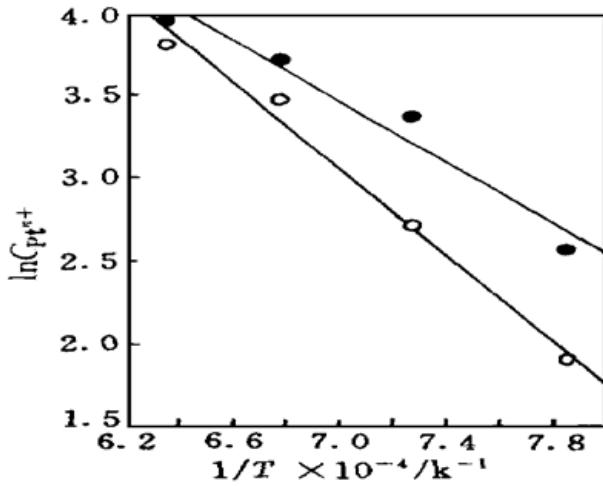


图 5 Pt^{n+} 浓度与熔炼温度的关系

●: 搅拌状态; ○: 不搅拌状态

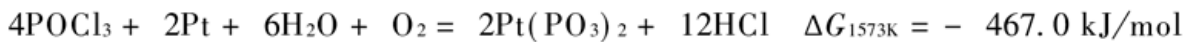
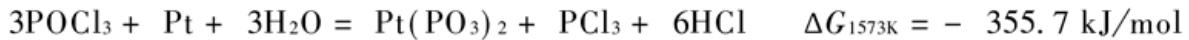
Fig. 5 Relationship between the logarithm of Pt^{n+} concentration and the reciprocal of melting temperature

●: with stirring; ○: without stirring

较薄, 搅拌与不搅拌反应生成的 Pt^{n+} 相差不多。高温熔体、气氛与铂坩埚壁发生液-固、气-固机械碰撞、侵蚀形成铂颗粒夹杂物是玻璃中金属铂颗粒的另一重要来源。铂颗粒的多少与搅拌速率、通气流量密切相关。玻璃中铂金属颗粒的多少与铂坩埚的体积及形态有关, 一般说来, 坩埚体积及表面积越大则形成铂金属颗粒越多。

钽磷酸盐激光玻璃中铂的可能存在方式有: 铂金属微粒, 大小约 $5 \sim 0.1 \mu\text{m}$; 铂金属颗粒夹杂物; 可溶解的铂离子态化合物, 如 $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$, 等及少量铂的气态化合物, 如: PtO_x ($x = 1, 2$), PtCl_x ($x = 1, 2, 3, 4$) 等。通过适当的化学反应使玻璃中的铂金属颗粒转变成不吸收强激光的离子态化合物或气态化合物是目前认为最有效的除铂方法之一, 即所谓的

“熔解法”。 POCl_3 气体用于磷酸盐激光玻璃除水实验的热力学理论依据可表达为: $\text{POCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HPO}_3 + 3\text{HCl}$, $\Delta G_{1573\text{K}} = -193.1 \text{ kJ/mol}$ 。由反应热力学, 当激光玻璃中通入 POCl_3 气体时, 熔体中有可能发生以下化学反应:



这些反应可以较好地解释 POCl_3 气体除铂的机制, 同时也给出了除铂所必须的条件, 即氧化气氛和玻璃中残余水份的存在。除铂工艺设计中熔体内部应始终通 O_2 , 以保持熔体氧化气氛, 防止铂离子被还原而析出, 同时去除玻璃熔体中剩余 Cl^- 。同时使用 POCl_3 与 O_2 除铂时, 需严格控制通气流量, 过快易带入 Pt 金属颗粒, 过慢则达不到保护效果。

3 结 论

钽磷酸盐激光玻璃中反应生成 $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$ 是完全可能的。激光玻璃中金属铂颗粒可能的主要来源有: 玻璃熔体与铂坩埚的液-固化学反应; 铂离子从玻璃熔体过饱和析出; 液-固、气-固机械碰撞侵蚀以及气氛与铂坩埚气-固反应等。磷酸盐激光玻璃中金属铂颗粒的化学迁移可表达为: $2\text{Pt}^0 + \frac{n}{2}\text{O}_2 + 2n\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Pt}^{n+} + n\text{H}_2\text{O}$ (Pt 氧化), $\text{Pt}^{n+} \longrightarrow \text{Pt}^0$ (Pt $^{n+}$ 还原)。

参 考 文 献

- 1 C. W. Hatcher. Assessment of laser glass damage on the Nova system. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, UCRL-50021-85, 1986. 1~ 35
- 2 Jiang Zhonghong, Hu Lili, Yu Yaochu. Thermodynamic explanation of eliminating platinum inclusions in laser glass by POCl_3 gas bubbling. *SPIE*, 1996, **2633**: 775~ 779
- 3 Zhuo Dunshui, Liu Guoping, Zhang Junzhou *et al.*. Relationship between absorption spectrum of ionic platinum and density of platinum particles in N21 phosphate laser glass. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1993, **20**(12): 926~ 930 (in Chinese)

- 4 Jiang Chun, Zhuo Dunshui, Zhang Junzhou. Investigation on relationship between platinum inclusion density and platinum redox equilibrium in phosphate laser glass. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1996, **23** (11): 1047~ 1052 (in Chinese)
- 5 Zhang Qinyuan, Hu Lili, Jiang Zhonghong. Thermodynamic study on eliminating platinum inclusions in laser glass. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1998, **43**(22): 2392~ 2396 (in Chinese)
- 6 Yu Yaochu, Jiang Zhonghong. Erosion of platinum crucible in melting phosphate laser glass. *Chinese J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 1997, **12**(3): 265~ 272 (in Chinese)
- 7 W. M. Latimer. Methods of estimating the entropies of solid compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**: 1480~ 1482
- 8 Jiang Shibin, Jiang Yasi, Zhuo Dunshui. Platinum pollution in phosphate laser glasses. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1991, **18**(12): 913~ 916 (in Chinese)

Formation and Removal Processing of Platinum Inclusions in Phosphate Laser Glass

Zhang Qinyuan^{1,2} Hu Lili¹ Jiang Zhonghong¹

¹Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

²Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092

Abstract The calculated values of the formation enthalpy, ΔH_{298}^0 , and the free energy of formation, ΔG_{298}^0 , of platinum compounds and some related phosphate or metaphosphate compounds in phosphate laser glass were given based on the thermodynamic and electrochemistry methods in the present paper. Using the parameters mentioned above, the direction and limitation of chemical reaction between liquid and solid, gas and solid, or gas and liquid that can possibly exist in phosphate laser glass during the melting process were studied. Finally, the mechanism of eliminating platinum inclusions in phosphate laser glass by POCl_3 gas bubbling and the optimum process were discussed from thermodynamics aspect.

Key words phosphate glass, laser glass, platinum inclusions, thermodynamic