

УДК 666.221.6

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКОЛ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ
ХЛОРИДА МЕДИ

Н.В. Никоноров, В.А. Цехомский, П.С. Ширшнев

Рассмотрены основные проблемы технологии получения нанокристаллов хлоридов меди в стеклах и способы их решения. Найдены оптимальные технологические режимы и составы для выделения кристаллической фазы CuCl в стеклах с калиево-алюмооборатной матрицей. Полученные стекла не обладают фотохромизмом и имеют высокое пропускание в видимой области спектра.

Ключевые слова: фотохромизм, термообработка, нанофаза, CuCl .

Введение

Известно, что излучение УФ диапазона даже при относительно малых интенсивностях является вредным для органов зрения человека. Материал, имеющий высокое оптическое поглощение в ближней УФ области спектра и не имеющий полос поглощения в видимом диапазоне, являлся бы оптимальной защитой от УФ излучения. На сегодняшний день такой материал может быть полезен в системах защиты органов зрения людей, работающих в горах, на обширных водных пространствах, в аэропортах, оптических лабораториях, в военно-полевых условиях и т.д.

Сегодня для защиты от воздействия излучения ближнего УФ диапазона на органы зрения существует широкий набор оптических фильтров. Большинство этих фильтров, в том числе стекла с нанокристаллами CdS и CdSe (стекла серии ЖС [1]), имеют окраску в видимой области спектра (рис. 1), что связано с большой дисперсией по размерам этих кристаллов при термической обработке, а также экситонной природой их полос поглощения.

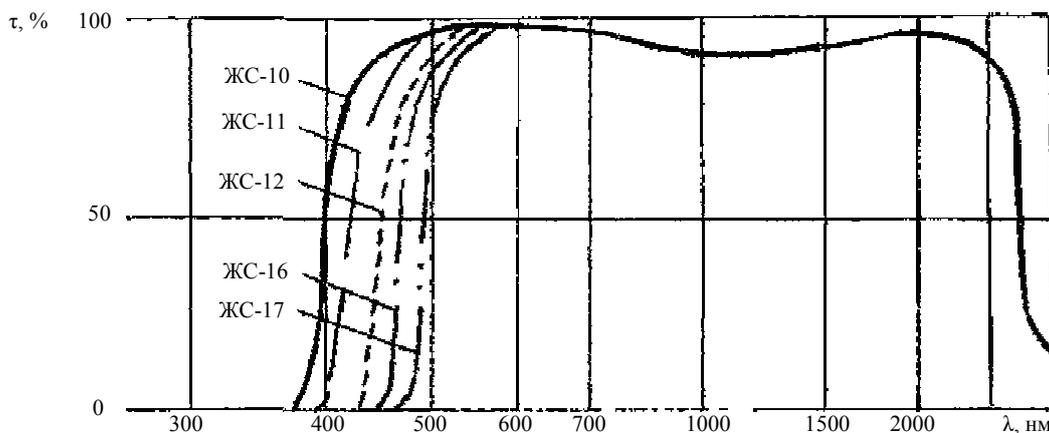


Рис. 1. Спектры пропускания УФ фильтров

Следует отметить, что материалом, обладающим большим поглощением в ближней УФ области спектра и при этом не имеющим полос поглощения в видимом диапазоне, является кристалл CuCl .

Стекла с нанокристаллами CuCl на основе натриевоборосиликатной стеклообразной матрицы были разработаны в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова (промышленная марка ФХС-7) [2]. Эти стекла расширили линейку сереброросодержащих фотохромных стекол (ФХС-2, ФХС-4, ФХС-6). Следует отметить, что стекло марки ФХС-7, как и серия сереброросодержащих стекол, обладает фотохромизмом, т.е. при воздействии излучения ближнего УФ и видимого диапазона, в зависимости от интенсивности, в нем наводятся центры окраски, которые снижают оптическое пропускание в видимом диапазоне. Причины эффекта фотохромизма объясняются реакцией «диспропорционирования» соединения CuCl [3, 4]. Этот эффект сильно зависит от температуры обработки, при которой происходит выделение фазы, обогащенной CuCl , а следовательно, от температуры стеклования T_g матричного натриевоборосиликатного стекла. Также следует отметить, что встречаются задачи, когда надо защитить органы зрения или зрительные приборы только от УФ излучения, при этом в видимом диапазоне наведение УФ излучением центров окраски в таких фильтрах не желательно.

При переходе от натриевоборосиликатной к калиево-алюмооборатной матрице можно ожидать исключения эффекта фотохромизма [3–5]. Известно, что в калиево-алюмооборатной матрице существует

благоприятная для выделения нанофазы область составов в стекле, в частности, в этой матрице выделены нанокристаллы ферритов [5]. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование возможности выделения нанокристаллов CuCl в калиево-алюмооборатной матрице и изучение спектральных свойств медьсодержащего стекла, в котором эффект фотохромизма не проявляется.

Методика эксперимента

Для получения нанокристаллов CuCl в стекле необходимо решить несколько ключевых технологических задач. Естественно, что в исходном стекле до термообработки уже должны содержаться компоненты кристалла CuCl – ионы одновалентной меди и хлора. Известно, что ионы меди могут существовать в трех различных состояниях – в металлическом виде (степень окисления 0), в одновалентном и двухвалентном. Достаточно легко получить в расплаве стекла металлическую форму или двухвалентную форму. В первом случае необходимо сместить редокс-потенциал системы в сторону восстановления, во втором – в сторону жестких окислительных условий. Одновалентная медь является промежуточным состоянием и требует создания мягких восстановительных условий в расплаве.

Исходя из вышесказанного, первой технологической задачей является оптимизация и поиск путей создания необходимых мягких восстановительных условий в расплаве стекла при варке. При термообработке стекла возможно, чтобы при оптимальных условиях выделялась нанофаза, содержащая CuCl. Исходя из вышесказанного, второй технологической задачей является поиск оптимальных режимов термической обработки.

Синтез стекол проводился в корундовых тиглях при температуре в 1350°C. Мешка проводилась кварцевой мешалкой в течение 2 ч со скоростью 1–2 оборота в секунду. Выработка осуществлялась в металлические формы с последующим инерционным охлаждением в муфельной печи от 400°C. Нижняя температурная граница термической обработки определялась с помощью измерений температуры стеклования на дифференциальном сканирующем анализаторе PerkinElmer STA 6000. Термообработки проводились в программируемых муфельных печах. Идентификация кристаллов CuCl в стекле проводилась с помощью измерения спектров экситонного поглощения на спектрофотометре Cary Varian 500 для образцов толщиной 1 мм.

Результаты и обсуждение

Составы стекол, в которых была получена фаза CuCl, приведены в таблице. Помимо основных компонентов матрицы, все остальные составляющие вводились сверх 100%.

При увеличении содержания калия уменьшалась химическая устойчивость стекла, что визуально наблюдалось как появление налета спустя 2–3 часа после контакта стекла с водой. Содержание алюминия по возможности не увеличивалось, так как известно, что чем выше процент алюминия, тем выше температуры варок и стеклования.

Номер состава	1	2	3
K ₂ O	20 мол%	20 мол%	20 мол%
Al ₂ O ₃	25 мол%	25 мол%	25 мол%
H ₃ BO ₃	55 мол%	55 мол%	55 мол%
Cu ₂ O	5 вес %	5 вес %	5 вес %
NaCl	7,5 вес %	7,5 вес %	7,5 вес %
SnO ₂	0,5 вес %	0,5 вес %	0,5 вес %
Sb ₂ O ₃	1 вес %	1 вес %	1 вес %
Na ₃ AlF ₆	2,5 вес %	2,5 вес %	2,5 вес %
NH ₄ H ₂ PO ₄	5 вес %	10 вес %	15 вес %

Таблица. Составы синтезированных стекол

Ключевым в создании необходимых окислительно-восстановительных условий в расплаве являлось наличие восстановителя в составе стекла дигидрофосфата аммония NH₄H₂PO₄. При вводе других восстановителей, таких как сахар, кристаллическая фаза CuCl не выделялась.

В стеклах указанного выше состава при варьировании NH₄H₂PO₄ от 10 до 15 вес.% сверх 100% при термообработке было получено выделение кристаллической фазы CuCl. При 5 вес.% NH₄H₂PO₄ фаза CuCl не выделялась (рис. 2).

Температура термообработки была определена, исходя из данных термообработки стекла с идентичным составом без добавок оксида меди и NaCl. Измеренная температура стеклования составила 400°C с погрешностью 10°C. Соответственно, оптимальный интервал термообработки был принят от 400°C до 420°C. Как известно из [2], характеристические пики CuCl расположены на длинах волн 384 нм

и 365 нм, что отчетливо видно в спектрах поглощения для стекол с концентрацией восстановителя в 10 и 15 вес.% (рис. 2). При концентрации восстановителя в 5 вес. % (стекло 1) фаза CuCl не выделялась.

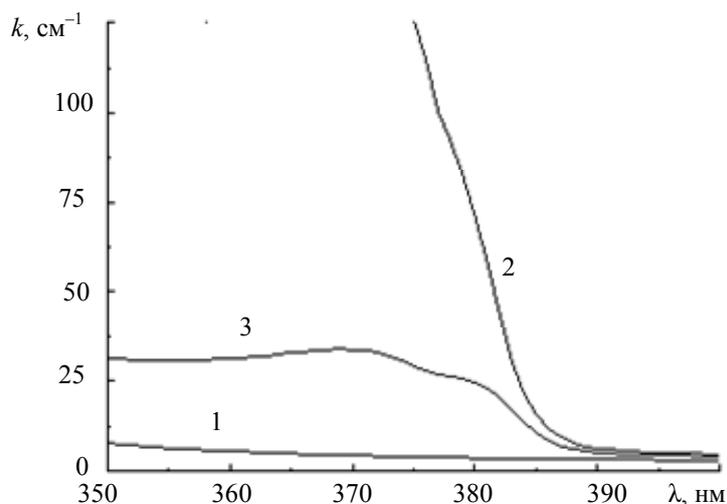


Рис. 2. Зависимость интенсивности экситонного поглощения CuCl от концентрации дигидрофосфата аммония в составе стекла. Режим термообработки - 412° в течение 10 час

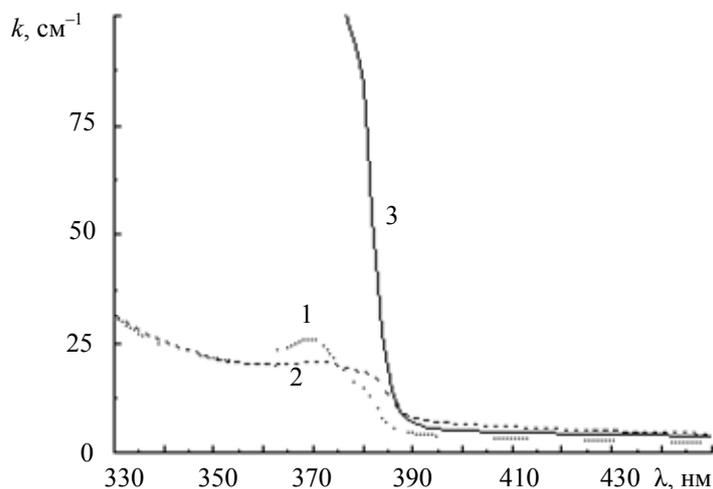


Рис. 3. Зависимость интенсивности экситонного поглощения CuCl (длина волны – 384 нм) от различных режимов термообработки: 1 – 412°С в течение 10 час, 2 – 412°С в течение 10 час, затем 422°С в течение 10 час; 3 – 412°С в течение 50 час

Также была проведена дополнительная оптимизация по температурам термообработки. Проводилось сравнение влияния температур термообработки в 412°С и в 422°С на выделение фазы CuCl. При 422°С уже идет растворение фазы CuCl в стекле, в то время как при 412°С – наоборот, рост (рис. 3). Соответственно температура 412°С является оптимальной с точки зрения получения максимальной концентрации кристаллической фазы CuCl.

Для стекла 3 был проведен эксперимент по выявлению фотохромных свойств. Для этого стекло с предварительно измеренным спектром поглощения было облучено в течение 30 мин лампой ближнего УФ диапазона. Затем спектр образца был измерен еще раз. Полученные результаты представлены на рис. 4. Как видно из сравнения спектров, приращения поглощения в облученном образце не наблюдается, скорее даже наоборот – поглощение несущественно уменьшается.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в стекле 2 размер кристаллов CuCl составил 8 нм, в стекле 3 – 7,5 нм. Крутизна границы поглощения в ближней УФ области для упоминавшегося в начале работы фильтра ЖС-10 составляет 0,45 нм/см⁻¹. Для полученного в работе стекла она может составлять от 10 нм/см⁻¹ и выше, т.е. при высоком поглощении вредного для органов зрения излучения поглощение в видимой области спектра практически отсутствует.

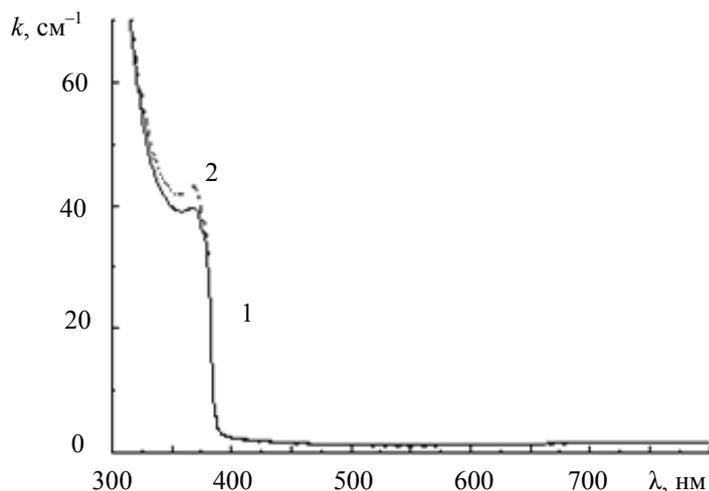


Рис. 4. Сравнение спектров стекла состава 3 с целью выявления фотохромных свойств: 1 – после облучения УФ лампой в течение 30 мин; 2 – до облучения

Заключение

Рассмотрены основные проблемы технологии получения нанокристаллов хлоридов меди в стеклах и способы их решения. Найдены оптимальные технологические режимы и составы для выделения кристаллической фазы CuCl в стеклах с калиево-алюмоборатной матрицей. Полученные стекла не обладают фотохромизмом. Это связано с тем, что при оптимальных температурах обработки фактически не протекает реакция диспропорционирования, ответственная за наличие фоточувствительных компонентов в кристаллической фазе CuCl . Стекла имеют высокое пропускание в видимой области спектра и резкую границу экситонного поглощения в УФ области спектра. Материал с такими свойствами значительно превосходит по своим защитным свойствам современные аналоги и является перспективным для применения в высокоэффективных защитных УФ фильтрах.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ).

Литература

1. Цветное оптическое стекло и особые стекла: Каталог / Под. ред. Г.Т. Петровского. – М.: 1990. – 228 с.
2. Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A. Physics and chemistry of photochromic glasses. – NY: CRC Press, 1998. – 425 p.
3. Туниманова И.В., Цехомский В.А. Фотохромизм и микроликвация стекла // Ликвационные явления в стеклах. Сб. научн. тр. – Л.: Наука, 1969. – № 19. – С. 132–134.
4. Варгин В.В., Папунашвили Н.А., Цехомский В.А., Фотохромизм в калиево-боратных стеклах // Химическая технология. Сообщение АН Грузинской ССР. – Тбилиси: Наука, 1973. – № 3. – С. 617–620.
5. Степанов С.А., Чуваева Т.И., Подушко Е.В., Магнито-химическое исследование красящих центров в ситаллизированных стеклах // Известия АН СССР. – 1976. – № 1. – С. 95–98.

- Никоноров Николай Валентинович** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой, Nikonogov@oi.ifmo.ru
- Цехомский Виктор Алексеевич** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, tsekoms@mail.ru
- Ширшнев Павел Сергеевич** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, pavel.shirshnev@gmail.com