

玻璃中卤化银纳米棒定向排布制备

冯晋阳, 孙玉娜, 伍冬华, 雷 堃, 赵修建

(武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 围绕含 AgCl 钠硼硅酸盐玻璃的熔融制备、析晶热处理、高温拉伸及高压还原工艺, 对于玻璃中卤化银纳米棒的形成、定向排布以及对于偏光性能的影响规律进行了研究, 发现卤化银晶粒更易于在富钠硼相中析出, 较佳的热处理制度是析晶温度 615 °C、保温时间 12 h。玻璃中卤化银纳米棒的形成及定向是玻璃拉伸温度、拉伸应力与拉伸速度三者的有机结合。在拉伸温度 570 °C、拉力 735 N、拉伸速度 120 mm/min 条件下, 玻璃样品中 AgCl 纳米棒的平均直径 98 nm、平均长度 558 nm、纳米棒的平均长径比 1.0:5.6, 并沿玻璃拉伸方向定向排布。通过高压还原后玻璃的偏光性能研究, 拉伸后玻璃表层单位面积内 AgCl 纳米棒的数量越多, 还原处理后玻璃的消光比越高。

关键词: 玻璃; 定向排布; 卤化银; 纳米棒

中图分类号: TB 321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0171-07

网络出版时间: 2022-12-05



Preparation of Oriented Arrangement Silver Halide Nanorods in Glass

FENG Jinyang, SUN Yuna, WU Donghua, LEI Kun, ZHAO Xiujian

(State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The formation and directional arrangement of silver halide nanorods in glass and their influences on the polarization properties were investigated. The results show that silver halide particles are easier to precipitate in a sodium boron rich phase. The optimum heat treatment condition for the crystallization is at 615 °C for holding time of 12 h. The formation and orientation of silver halide nanorods in glass is a winning combination of glass stretching temperature, stress and speed. The average diameter of AgCl nanorods in glass is 98 nm, the average length is 558 nm, the average aspect ratio of the nanorods is 1:5.6, and the nanorods are oriented along the stretching direction of glass when the stretching temperature is 570 °C, the stress is 735 N, and the speed is 120 mm/min. According to the polarizing property of glass after high-pressure reduction, the more AgCl nanorods in the unit area of the stretched glass surface is, the higher the extinction ratio of the reduced glass will be.

Keywords: glass; orientation arrangement; silver halide; nanorod

偏光玻璃是一种光响应可调并具有光学起偏功能的玻璃。偏光玻璃因光响应波段范围宽、光损伤阈值高、机械强度优良以及耐湿耐温等特性, 已经成为光通讯器件产业链中重要的基础性材料^[1-3]。1968 年, Stooky 等^[4]发表了关于偏光玻璃材料制备的研究论文, 文章以光敏玻璃作为基础组分, 采用高温熔融将 Ag 的氧化物均匀分散在玻璃基体中, 通过添加少量的多价离子如锡、锑等还原组分, 在

玻璃热处理过程中将玻璃中的 Ag⁺还原成金属银, 随着保温时间的延长, 这些 Ag 单质会缓慢聚集而形成球形的银颗粒, 再通过加热拉伸玻璃, 从而使内部析出的球形银颗粒拉长, 最终制备出具有光学起偏性能的偏光玻璃。尽管当时制备出的偏光玻璃光学起偏效率很低, 但它所具有的突出的性能优势却引起了人们的极大兴趣。美国、日本以及欧洲等科研院所都投入了大量的人力、物力和财力进

收稿日期: 2022-06-27。 修订日期: 2022-07-20。

基金项目: 湖北省先进材料领域重点研发计划(2020BAB061)。

第一作者: 冯晋阳(1969—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 赵修建(1959—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-27. Revised date: 2022-07-20.

First author: FENG Jinyang (1969—), male, Ph. D., Associate Professor.

E-mail: fjy@whut.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Xiujian (1959—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: opluse@whut.edu.cn

行偏光玻璃的研究开发,并取得了很大进步。在研究中人们发现金属银的表面张力较大(1.14 J/m^2),因此为了在玻璃中获得长棒形的金属 Ag 颗粒,必须对玻璃施加很大的拉伸应力,而这很容易造成玻璃拉伸过程中的断裂。后来,人们发现卤化银的表面张力远小于金属银(0.13 J/m^2),在较小的拉伸应力下就可获得长棒形的卤化银颗粒,因此科研人员开始转向以卤化银做为拉伸目标对象进行偏光玻璃的制备研究。该法首先把熔制好的光致变色玻璃进行析晶处理,在玻璃中生成卤化银晶粒,然后在高温下拉伸玻璃,将球形卤化银晶粒拉伸成长棒状来制备偏光玻璃,人们也把这种制备方法称之为“高温拉伸还原法”^[5],这种方法是目前偏光玻璃制备研究最为广泛的方法。但迄今为止,全球掌握了偏光玻璃批量生产技术的公司只有 3 家企业:美国康宁、德国 CODIXX 和日本豪雅^[6–8]。中国尽管是世界上光隔离器最大的生产国,但作为光隔离器的核心部件——偏光玻璃却全部依赖进口。偏光玻璃不仅价格昂贵,而且特殊时期中国偏光玻璃的供应无法得到有效保证,偏光玻璃已经成为中国光通信领域发展的“卡脖子”技术,迫切需要对该特种玻璃材料进行系统研究。

实际上,偏光玻璃制备的关键是如何实现玻璃中卤化银纳米棒的定向排布。但由于国外技术的高度保密,有关玻璃中实现卤化银纳米棒定向排布制备技术的研究报道很少。本工作围绕含卤化银基础玻璃的熔化、析晶以及高温拉伸等工艺参数对玻璃中卤化银纳米棒定向排布的影响进行研究,以期制备高性能偏光玻璃材料提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

玻璃的氧化物组成(质量分数)如表 1 所示。按照氧化物配比可以换算出玻璃配合料,然后称取 1 200 g 玻璃配合料,在 1 500 °C 高温熔融。为了保证玻璃中金属 Ag 元素的均匀分散,需要在高温熔融过程中使用铂金搅拌棒连续搅拌 4 h,然后将玻璃液澄清 1 h,将澄清好的玻璃液浇铸成 170 mm×40 mm×5 mm 的长条状玻璃,随后在 480 °C 退火处理。

将退火处理的玻璃条放置于马弗炉中,分别在 520、560、585、615 °C 保温 12 h 进行热处理,保温结束后随炉冷却至室温取出。该热处理的目的是在玻璃基体中析出卤化银晶体颗粒。

经析晶热处理后的玻璃条置于高温拉伸炉中,

玻璃条一端固定在步进电机挂钩处,玻璃条另一端放入高温炉内的中心温度点,然后升温至玻璃软化点附近,将玻璃条加热软化而依靠玻璃自身重量伸长,当玻璃条伸长底端露出高温炉口后开始施加向下的拉力,将玻璃条拉伸成宽 1~2 mm、厚 0.2~0.5 mm 的玻璃薄片,切割后即可用于测试。

表 1 玻璃的氧化物化学组成配比

Table 1 Chemical composition of the glass w/%

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CeO ₂	ZnO	AgCl	NaCl
58	19	8	2	4	6	0.2	2	0.4	0.4

w is mass fraction.

1.2 性能测试

采用 RPZ-I 型晶体管自动热膨胀仪对退火后的玻璃试样进行热膨胀性能测试,试样尺寸为 $\phi 5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,玻璃圆柱体两端磨平。用英国雷尼绍公司 INVIA 型共焦显微 Raman 光谱仪对未经析晶热处理的玻璃样品与析晶处理的样品进行 Raman 光谱分析,氦离子激光器激发光波长 514 nm,功率 400 W。用荷兰 SIRIONJSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)和场发射扫描电子显微镜(FEI)对经过析晶热处理的玻璃样品和经过高温拉伸后的玻璃样品分别进行形貌和微观结构观察。用日本 Shimadzu UV-1601 型紫外可见光度分光仪在偏振光源条件下对玻璃样品进行偏振光透过光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 含卤化银玻璃析晶热处理制度的确定

在偏光玻璃的制备过程中,玻璃的析晶热处理制度的确定非常重要,特别是玻璃析晶热处理温度的高低对于玻璃中卤化银晶粒的析出影响很大。由偏光玻璃的基础组成可以看到这是一种容易产生分相的钠硼硅酸盐玻璃,在玻璃热处理过程中,玻璃会形成富钠硼相和富硅相 2 种不同的分相区,而分相区界面的出现为卤化银在玻璃体内的非均匀成核提供了有利条件。升高玻璃热处理温度,可以促进玻璃的分相,卤化银晶粒成核的几率也会随之提高;同时热处理温度的升高可以加速 Ag^+ 在玻璃基体中的扩散,使得更多的 Ag^+ 迁移至相界面处聚集成核。但热处理温度太高,玻璃分相加剧,就会出现玻璃的乳浊与不透明,这也是玻璃析晶热处理时必须避免发生的情况。

一般,在玻璃发生析晶会伴随着热量的放出,通过玻璃 DSC(或 DTA)差热分析测试,根据玻璃样品 DSC 的放热峰确定玻璃的核化和晶化温度。但对

于偏光玻璃的基础组成中由于加入的卤化银含量非常少,因此做玻璃的 DSC 测试并不能够给出确切的峰值温度。选择对玻璃样品进行热膨胀系数测定,获得玻璃的转变点温度与软化点温度,然后依据经验间接推测玻璃适宜的核化与晶化温度。具体取退火处理好的含卤化银玻璃样品圆柱,磨平两端后放入热膨胀仪进行测定,依据获得的玻璃的热膨胀曲线,得到玻璃的退火温度下限 450 °C,玻璃转变点对应的温度 486 °C,玻璃软化变形对应的温度 556 °C。根据经验,玻璃核化温度范围在 490~540 °C 之间,玻璃晶化温度在 540~620 °C 之间。基于实验中将玻璃核化温度与晶化温度分开进行保温处理的效果并不理想,故改为一步法对玻璃进行析晶热处理,即将玻璃在以下不同的温度进行热处理:520、560、585、615 °C,保温时间为 12 h,然后对析晶热处理的玻璃样品进行 SEM 表征,以确定合适的玻璃析晶热处理制度。

2.2 析晶热处理后玻璃微结构分析

2.2.1 SEM/EDS 扫描电子显微镜分析 图 1 为玻璃原片在不同热处理温度(520、560、585、615 °C)

下保温 12 h 进行热处理后样品的 SEM 照片。图 1a 为玻璃在 520 °C 热处理 12 h 的 SEM 照片,几乎没有发现玻璃样品中析出的晶粒。由图 1b 可见,玻璃在 560 °C 热处理 12 h 后,玻璃中出现了粒径很小的白色晶粒。而随着玻璃热处理温度升高到图 1c 的 585 °C 和图 1d 的 615 °C,玻璃样品中析出了很多球形的白色晶粒,这些白色晶粒的数量也呈现增加的趋势。由图 1d 可见,一些颗粒较大的白色晶粒(直径约 727 nm)存在于玻璃体的空洞结构中。玻璃样品中的空洞结构与玻璃的分相有关。钠硼硅酸盐体系玻璃在热处理过程中很容易分相生成富硅相和富钠硼相,其中 4 配位的 $[\text{BO}_4]$ 主要存在于富钠硼相中^[9],为平衡电价 Ag^+ 更容易扩散迁移到富钠硼相中,进而形成 Ag^+ 迁移聚集,这样卤化银晶粒的生成也就易于在富钠硼相中发生。在 SEM 测试前,需要对玻璃样品进行预处理,即用 10%HF 溶液腐蚀样品 80 s,在这个腐蚀的预处理过程中,玻璃中的富钠硼相就会被稀氢氟酸腐蚀出来,因此玻璃样品在 SEM 照片中的空洞结构应该是腐蚀掉富钠硼相形成的。

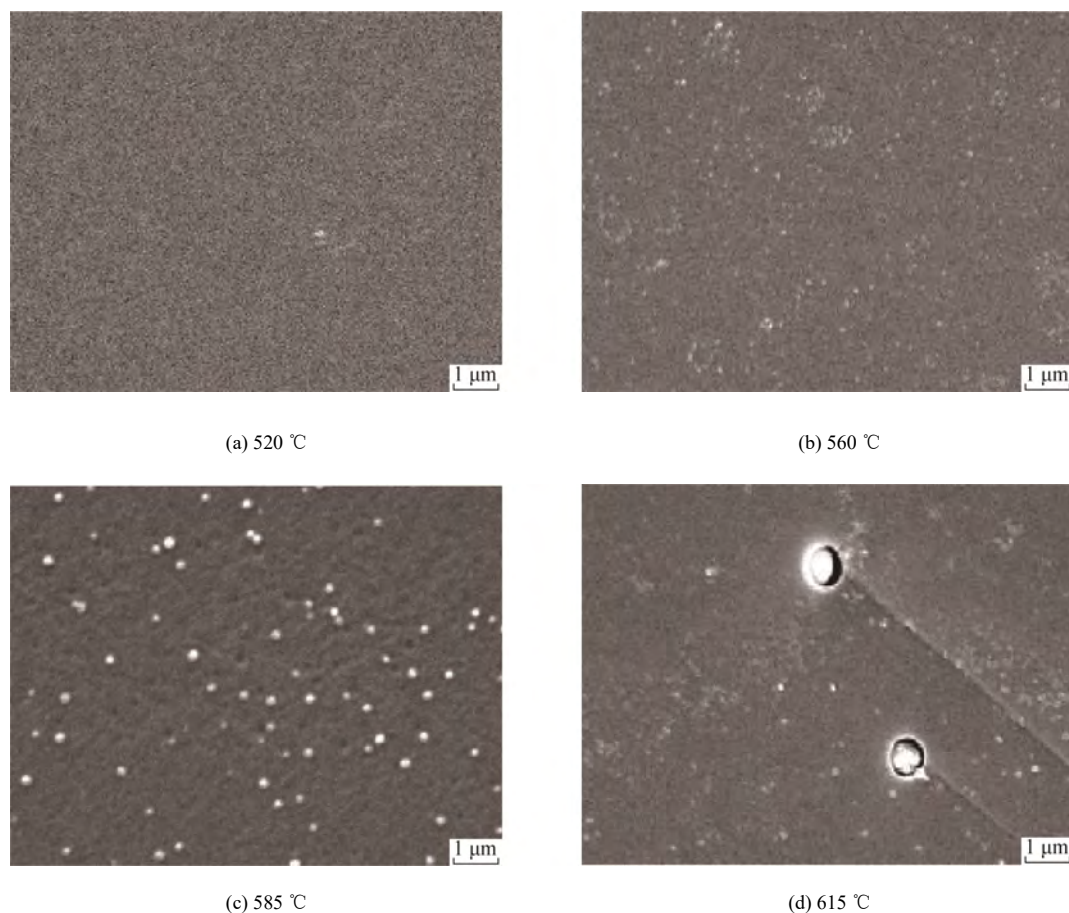


图 1 不同温度析晶热处理后玻璃样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of glass treated by crystallization treatment under different temperature

通过上述分析, 玻璃样品的富钠硼相被 HF 腐蚀掉以后, 存在于空洞中的白色晶粒应该就是在玻璃热处理过程中在富钠硼相中聚集析出的卤化银晶粒。对玻璃空洞结构中的白色晶粒进一步做了 EDS 能谱测试分析, 结果如图 2 所示。由图 2 右上角插图可见, EDS 能谱中出现的 Si、Zn、Ti 等主要是玻璃中的组成成分。除此之外, 能谱图中还出现了较强的 Ag 元素的峰线, 这就证实 SEM 照片中玻璃空洞结构中存在的白色晶粒应该是卤化银晶粒。

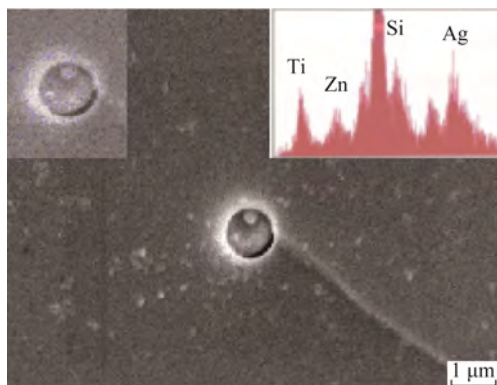


图 2 玻璃空洞结构中白色晶粒 EDS 点扫的能谱

Fig. 2 Electron energy spectrum of white grains in voids of glass sample

2.2.2 玻璃的 Raman 光谱分析 为进一步确认玻璃析晶热处理后析出晶粒的组成成分, 曾采用 XRD 分析, 通过对比结晶前后玻璃样品的 XRD 谱, 试图对玻璃析出的晶粒组成进行表征, 但是由于玻璃中添加 Ag 的数量较低, 造成了 XRD 谱中晶粒析晶峰非常微弱, 以至于无法辨别。

基于玻璃样品 XRD 的测试表征并不理想, 将 615 °C 热处理 12 h 的玻璃样品进行了 Raman 光谱测试, 结果见图 3。对比未进行热处理的玻璃和析晶

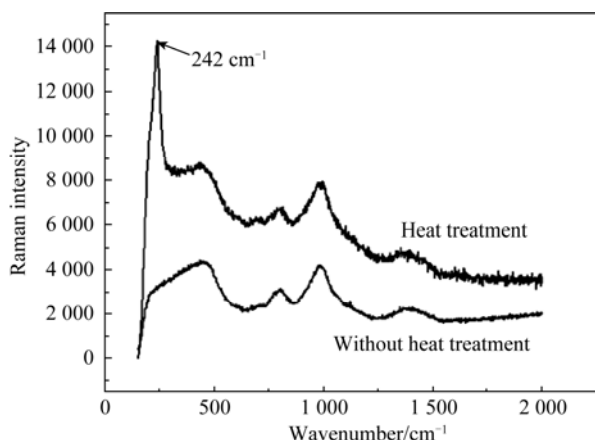


图 3 玻璃的 Raman 光谱

Fig. 3 Laser Raman spectra of the sample

热处理后玻璃的 Raman 光谱, 由图 3 可见, 经过析晶热处理的玻璃在 242 cm⁻¹ 出现了尖锐的 Raman 峰, 而 242 cm⁻¹ 处的 Raman 峰归属于 Ag—Cl 键的伸缩振动^[10]。而其他的 Raman 峰并没有出现明显变化。因此, 通过对样品 Raman 光谱的测试, 可以进一步证实玻璃析晶热处理后生成的白色晶粒就是 AgCl 晶粒。

通过 SEM-EDS 以及 Raman 光谱的测试表征, 可以得出: 玻璃样品在 615 °C 热处理 12 h 后, 玻璃体中成功析出了 AgCl 晶粒, 析出的 AgCl 晶粒直径约为 727 nm。为有利于在后续的玻璃高温拉伸过程中形成较高长径比的 AgCl 长棒状颗粒, 确定玻璃的析晶热处理制度为: 析晶热处理温度 615 °C, 保温时间 12 h。

2.3 玻璃中定向卤化银纳米棒的高温拉伸制备表征

2.3.1 玻璃中卤化银颗粒高温拉伸机理 根据文献^[11]可知, AgCl 晶体颗粒的熔点仅为 454 °C 左右, 对于含氯化银晶粒的玻璃进行高温拉伸操作时, 玻璃中的 AgCl 晶粒在受热后会形成胶体液滴的形式存在。当玻璃受到拉力作用伸长时, 玻璃体内的 AgCl 胶滴就会受到周边玻璃黏性滑动所施加的力而发生形变。

THOMAS 学者假设 AgCl 胶滴为 1 个椭球体, 该 AgCl 胶滴与其周围玻璃之间的作用力关系可以通过模型来分析, 如图 4 所示。图 4 中字母 P 上标 I 表示椭球体内部, E 表示椭球体外部, 玻璃中的椭球 AgCl 胶滴所受到的作用力之间的关系如式(1)所示:

$$P^I = P^E + P^S = P^E + \gamma \cdot \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r^*} \right) \quad (1)$$

式中: P^S 为胶滴的回复力; γ 为胶滴单位表面积的界面能; r 、 r^* 为椭球胶滴 2 个曲率半径。

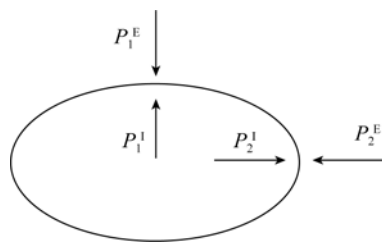


图 4 玻璃中 AgCl 胶滴受力分析图^[12]

Fig. 4 Force analysis of AgCl particle in the glass sample^[12]

于是, 当 AgCl 椭球体受到外部作用力发生形变时, AgCl 椭球胶滴在 2 个方向(1 方向与 2 方向)的压力差大小如下:

$$\Delta P^I = P_1^I - P_2^I \quad (2)$$

$$\Delta P^E = P_1^E - P_2^E \quad (3)$$

将式(2)和式(3)同时代入式(1), 得

$$\Delta P^I = \Delta P^E + \Delta P^S \quad (4)$$

当 $\Delta P^I > 0$ 时, AgCl 椭球胶滴就会伸长。当 $\Delta P^I < 0$ 时, AgCl 椭球胶滴就会发生回缩。如果 AgCl 椭球胶滴内外作用力处于平衡状态时, AgCl 椭球胶滴不会继续产生变形, 即 $\Delta P^I = 0$ 。对于式(4)中 ΔP^S 回复力变化的计算公式如式(5)所示:

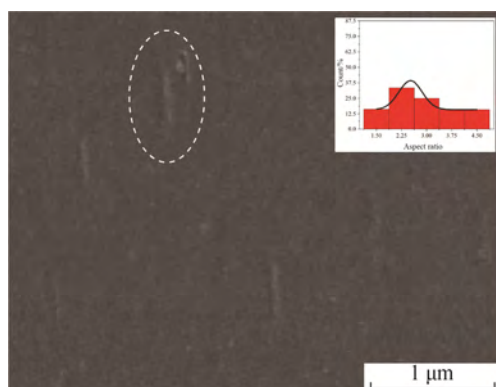
$$\Delta P^S = \frac{2\gamma}{r_0} \cdot R^{-\frac{4}{3}} \cdot \left[1 - \frac{1}{2}(R + R^3) \right] \quad (5)$$

其中: R 为椭球形胶滴的短轴与长轴的比值; r_0 为最初球形胶滴颗粒的半径。

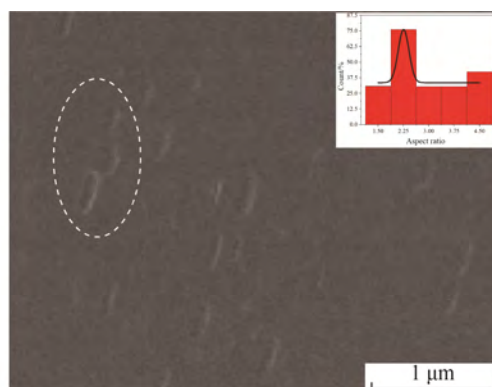
由椭球胶滴的回复力大小计算公式[式(5)]可以看出, 若玻璃中最初球形胶滴颗粒的半径越大, 胶滴颗粒的单位表面积的界面能越小, 胶滴的回复力就越小, 这有利于胶滴颗粒的拉伸变形。相对于金属银的单位界面能 1.14 J/m^2 (750 °C), 氯化银晶粒的单位界面能较小为 0.13 J/m^2 (452 °C)^[13], 所以氯化银晶粒相对来说更容易被拉伸。同时, 由式(5)可以看出, 随着玻璃中 AgCl 椭球胶滴不断被拉长, AgCl 椭球胶滴的长径比不断增大, AgCl 椭球胶滴的回复力也在逐渐增强, 当回复力与外部施加变形的作用

力达到平衡时, 玻璃中的 AgCl 椭球胶滴粒将不再变形。

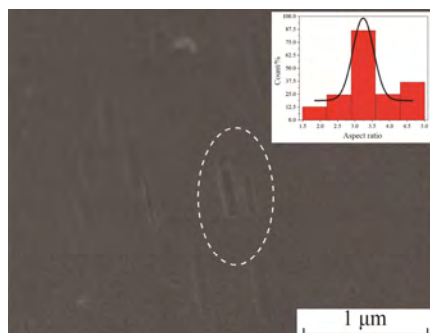
2.3.2 高温拉伸后玻璃 FE-SEM 微结构表征 图 5 为玻璃在不同高温拉伸参数条件下得到的样品的 FE-SEM 微结构。由图 5 可见, 对玻璃施加的拉力及拉伸速度大小对于玻璃中卤化银纳米棒定向排布影响较大。由图 5a 可以看出, 在 570 °C 高温条件下对玻璃条施加 646.8 N 的拉力, 玻璃的拉伸速度 90 mm/min, 制备得到的玻璃样品中形成了长棒状 AgCl 晶粒, 但长棒状 AgCl 晶粒大小分布很不均匀, 存在个别长径比较大的晶粒, 但大部分晶粒的长径比很小, 统计其平均直径约 87 nm, 纳米棒的平均长度 226 nm, AgCl 纳米棒的平均长径比为 1.0:2.6, 这些 AgCl 纳米棒沿着玻璃拉伸的方向实现了定向排布。随着拉力的增加, 玻璃拉伸速度不断提高。由图 5b、图 5c 和图 5d 可以看出, 玻璃中定向排布的 AgCl 纳米棒的长径比呈现逐渐增大的趋势。由图 5d 可见, 在 570 °C 对玻璃施加 735 N 的拉力, 玻璃的拉伸速度 120 mm/min, 玻璃样品中的 AgCl 纳米棒的平均直径 98 nm, 纳米棒的长度平均 558 nm, 纳米棒的平均长径比达到 1.0:5.6。



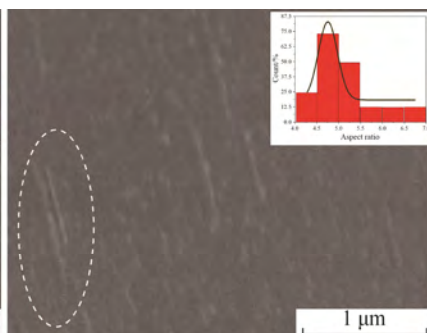
(a) 570 °C-646.8 N-90 mm/min



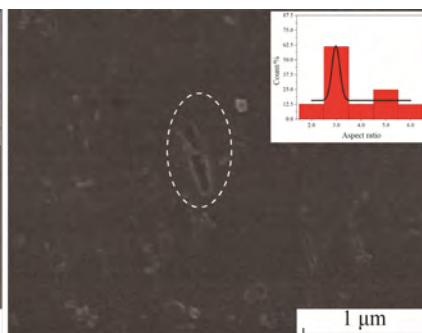
(b) 570 °C-686 N-100 mm/min



(c) 570 °C-705.6 N-110 mm/min



(d) 570 °C-735 N-120 mm/min



(e) 600 °C-607.6 N-120 mm/min

Circle in the figure shows AgCl nanorod, and the upper right corner of the figure shows the distribution histogram of the aspect ratio of AgCl nanorods.

图 5 高温拉伸后玻璃样品的 FE-SEM 照片

Fig. 5 FE-SEM images of the glass samples prepared under different stretching treatment

同样, 拉伸温度对于玻璃中卤化银纳米棒的定向排布也具有较大影响。由图 5e 可以看出, 当提高拉伸温度时, 玻璃中的 AgCl 纳米棒的长径比反而出现了减小, 这主要是因为高温下的玻璃黏度降低, 引起了玻璃基体在形变过程中施加在 AgCl 胶滴表面的作用力降低导致的。当玻璃的拉伸温度较低时, 玻璃的黏度较高, 玻璃变形对 AgCl 胶滴会产生较大的作用力, 从而使得 AgCl 胶滴产生较大变形获得较高长径比的 AgCl 纳米棒。但是, 拉伸温度太低时需要对玻璃施加较大的拉力才能产生变形, 这会使得玻璃在拉伸过程产生断裂。同时, 在较低的拉伸温度下, 玻璃的拉伸速度比较慢, 玻璃拉伸后无法得到快速的冷却, 玻璃体中被拉长的 AgCl 纳米棒就会产生严重的回缩现象。因此, 较好的玻璃高温拉伸控制参数, 应该是玻璃拉伸温度、拉力大小与拉伸速度三者很好的配合, 只有在足够低的拉伸温度、足够高的拉伸应力以及足够快的拉伸速度下, 玻璃中才能够形成具有较高长径比的 AgCl 纳米棒的定向排布结构。在实验中获得的拉伸参数与玻璃中 AgCl 纳米棒的长径比进行统计, 结果见表 2。由表 2 可知, 当玻璃的拉伸温度低于 550 °C, 在拉伸操作中玻璃容易产生断裂; 而提高拉伸温度至 600 °C, 尽管此时玻璃比较容易拉伸, 但拉伸后玻璃中的 AgCl 纳米棒的长径比出现减小的现象; 拉伸温度 570 °C 在玻璃的软化点附近, 在此温度下玻璃随着拉力的增加以及拉伸速度的提高, 拉伸后玻璃中的 AgCl 纳米棒的长径比由 1:2 逐渐增加至 1:6。因此, 对于玻璃的高温拉伸工艺参数: 拉伸温度 570 °C、拉力 735 N、拉伸速度

120 mm/min, 有利于玻璃中形成长径比较大的卤化银纳米棒。

表 2 不同拉伸参数制备的玻璃中 AgCl 纳米棒的长径比
Table 2 Aspect ratio of AgCl nanorods prepared under different elongation parameters

Stretching temperature/°C	Stretching speed/(mm·min ⁻¹)	Stretching stress/N	Aspect ratio of AgCl particles
550	20	882.0	Tensile fracture
570	90	646.8	1:2–1:3
570	100	686.0	1:2–1:3
570	110	705.6	1:3–1:4
570	120	735.0	1:4–1:6
600	120	607.6	1:3–1:4

2.3.3 高压还原处理后玻璃的性能表征 取上述典型拉伸得到的玻璃样品 A 和样品 B 进行高压还原处理, 具体参数: 还原温度 430 °C、氢气压力 0.25 MPa、保温时间 4 h。其中样品 A 拉伸参数: 570 °C–735 N–120 mm/min; 样品 B 拉伸参数: 570 °C–686 N–100 mm/min。将高压还原处理后的样品进行微结构与偏光性能测试, 结果见图 6。

由图 6 中玻璃样品的 SEM 照片可以看出, 玻璃在高压氢气还原处理过程中, 原来存在的长棒状氯化银已经被还原成金属银颗粒, 银颗粒呈长棒状并沿着拉伸方向定向排列, 进一步可以看出银颗粒的长径比在 2:1~5:1 之间。对玻璃样品进行偏光性能测试, 由图 6 可见, 当玻璃样品长棒状银颗粒的轴向与偏振光电矢量方向呈垂直的状态下, 玻璃的透光率较高, 而长棒状银颗粒的轴向与偏振光电矢量方向呈平行的状态下, 玻璃的透过率较低。

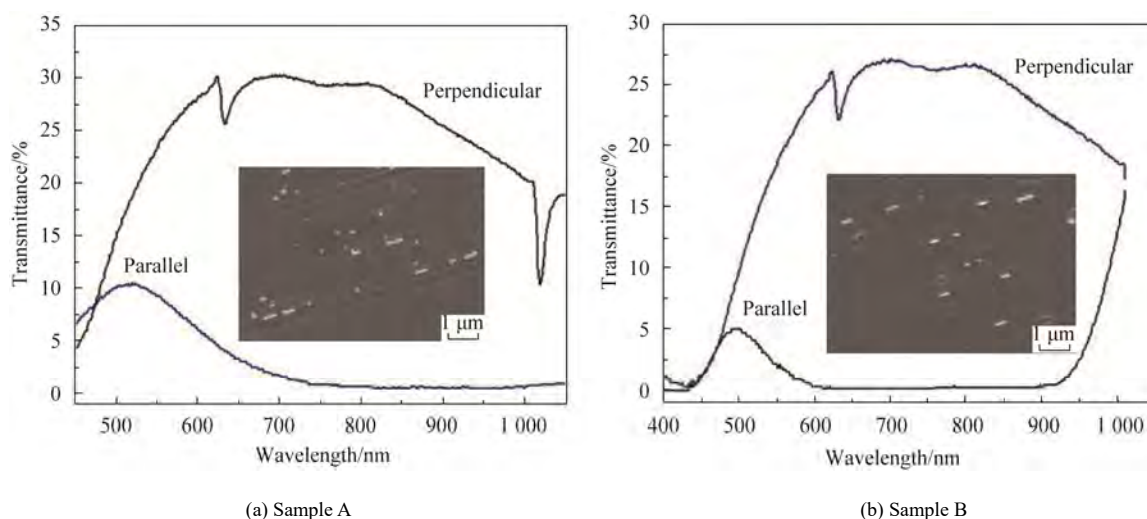


图 6 玻璃样品的偏振光透过光谱曲线图, 插图为玻璃样品的微结构 SEM 照片

Fig. 6 Polarizing transmittance spectrum of glass samples, the illustration shows SEM images of the glass sample

根据玻璃 2 种状态下透过光谱曲线, 对平行状态和垂直状态玻璃的透过率做比值并取其对数, 可以计算出玻璃对应波长的消光比, 结果见表 3。由表 3 计算结果可知, 玻璃样品 A 和样品 B 在可见光波段具有高的消光比, 其中样品 B 的消光比明显高于样品 A, 这主要是由于还原后玻璃样品表层的单位面积内长棒状银纳米颗粒的数量不同造成的。由图 6 中玻璃样品的 SEM 微结构插图可以看出, 样品 B 表层中单位面积的具有长径比的银纳米颗粒数量明显高于样品 A, 这也可以结合图 5 拉伸后玻璃中 AgCl 颗粒的 SEM 表征, 样品 B 中的 AgCl 颗粒密度也是高于样品 A。因此, 为制备高消光比的偏光玻璃不仅需要拉伸制备出具有较高长径比的 AgCl 纳米棒, 同时也需要玻璃中 AgCl 纳米棒的密度足够高。

表 3 玻璃样品不同波长的消光比数值

Table 3 Extinction ratio of glass sample at different wavelength dB

Wavelength/nm	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
Sample A		3.8	9.3	15.1	21.7	29.6	35.8	40.2	40.0	38.8	37.3
Sample B		2.9	6.4	21.4	44.5	55.3	55.8	55.7	48.6	48.7	43.2

3 结论

基于 $R_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 体系玻璃, 通过添加卤化银和碱金属卤化物进行高温熔化, 采用高温拉伸还原技术, 对玻璃中卤化银纳米棒的形成、定向排布以及还原处理进行了研究, 研究表明:

1) 在玻璃的热处理过程中卤化银晶粒更容易出现于玻璃的富钠硼相中, 随着玻璃热处理温度的提高, 卤化银晶粒的粒径逐渐增大。较佳的玻璃析晶热处理制度: 析晶热处理温度 $615\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 12 h。

2) 玻璃的拉伸温度应设定在玻璃软化点附近, 随着施加在玻璃上的拉伸应力的增加以及玻璃拉伸速度的逐渐提高, 拉伸后玻璃中卤化银纳米棒的长径比呈现逐渐增加的趋势。在拉伸温度 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、拉力 735 N、拉伸速率 120 mm/min 的工艺条件下制备的玻璃样品中 AgCl 纳米棒的平均直径 98 nm, 纳

米棒的平均长度 558 nm, 纳米棒的平均长径比达到 1.0:5.6, 这些 AgCl 纳米棒沿着玻璃拉伸方向实现了定向排布。

3) 拉伸的玻璃样品在高压还原处理后, AgCl 纳米棒已经被还原成金属银纳米棒, 玻璃样品在可见光波段具有好的偏光性能, 并且玻璃中单位体积内 AgCl 纳米棒的数量越高, 高压还原处理后的玻璃的消光比越高。

参考文献:

- [1] WANG D W, GUO S J, REN H X, et al. Optical characteristics of silver-doped polarizing glass[J]. Opt Lett, 2002, 27(12): 992–994.
- [2] WANG Q Q, HAN J B, GONG H M, et al. Linear and nonlinear optical properties of Ag nanowire polarizing glass[J]. Adv Funct Mater, 2006, 12(4): 2405–2408.
- [3] FENG J Y, ZHAO X J, LIU B S, et al. Microstructural characterization and optical polarization of glass with needle-like micro-nano silver oriented arrangement[J]. Opt Commun, 2008, 281(19): 5041–5044.
- [4] STOCKY S D, ARAUJO R J. Selective polarization of light due to absorption by small elongated silver particles in glass[J]. Appl Opt, 1968, 7(5): 7777–7779.
- [5] THOMAS P S III. Coloration and optical anisotropy in silver-containing glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 1980, 40: 499–513.
- [6] NAYLOR A J, NEUMANN J L, ROBERT S, et al. Polarizers and isolators and methods of manufacture[P]. US 7110179, 2006.
- [7] LENTZ W P, SEWARD I T P, SHAY G C. Drawing laminated polarizing glasses[P]. US 4486213, 1982.
- [8] HIDEKI T, TAKESHI T, YUKARI M, et al. Process for the production of polarizing glass[P]. US 5840096, 1995.
- [9] 任海兰, 岳勇, 叶朝辉, 等. 钠硼硅酸盐玻璃分相微结构的 NMR 研究[J]. 无机化学学报, 1998, 14(2): 185–189.
REN Hailan, YUE Yong, YE Zhaohui, et al. J Inorg Chem (in Chinese), 1998, 14(2): 185–189.
- [10] LIANG E J, ENGERT C, KIEFER W. Surface-enhanced Raman scattering of halide ions, yridine and crystal violet on colloidal silver with near-infrared excitation: Low-wavenumber vibrational modes[J]. Vib Spectrosc, 1995, 8: 435–444.
- [11] BHARANIDHARAN R, OFELIA A J. Analytical prediction of heat capacity of molten AgCl and CuCl with application to thermochemical Cu-Cl cycle for hydrogen production[J]. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46: 1583–1591.
- [12] THOMAS P S III. Elongation and spheroidization of phase-separated particles in glass[J]. J Non-Cryst Solids, 1974, 15: 487–504.
- [13] 姚允斌, 高英敏, 解涛. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.