

3D 打印制备金属盐掺杂熔石英玻璃

彭 可^{1,2}, 付华龙^{1,2}, 于天宇^{1,2}, 吴 攀^{1,2}, 姚佳慧^{1,2}, 陈明君^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学机器人技术与系统国家重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学机电工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 增材制造技术在制造复杂形状零件方面具有显著的优势, 然而熔石英玻璃的 3D 打印技术仍有待开发。基于液晶显示 3D 打印成型技术, 研究了脱脂、金属掺杂、烧结等工艺, 并制备了致密透明的熔石英玻璃样件, 研究掺杂 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 2 种金属离子的熔石英玻璃致密化和光学吸收特性。研究发现掺杂含 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 2 种金属离子的熔石英玻璃具有独特的光学吸收性能, 掺杂熔石英玻璃能保持无定型结构, 可对特定波段光谱进行过滤, 掺杂 Cr^{3+} 的绿色熔石英玻璃对波长 471 nm 的蓝光和波长 660 nm 的红光过滤明显; 掺杂 Co^{2+} 的蓝色熔石英玻璃对波长 597 nm 的黄光和波长 662 nm 的红光过滤明显, 在集成复杂光学元件结构应用方面拥有一定的潜力。

关键词: 熔石英玻璃; 液晶显示成型; 3D 打印; 金属盐掺杂

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1562-08

网络出版时间: 2024-02-22



熔石英玻璃在科学研究、工业发展和社会生产中应用广泛^[1-2], 其优越的光学透明度、热稳定性、化学稳定性和机械稳定性使其成为不可替代的材料, 但高熔化温度和硬脆的特性导致传统的热成型制备技术和机加工困难, 限制了熔石英玻璃的使用。3D 打印制备玻璃在制造复杂形状零件方面的优势显著, 近年来已成为制造玻璃零件的理想技术。目前主流的玻璃增材制造技术, 包括熔融沉积技术(FDM)、选择性激光熔化(SLM)、墨水直写技术(DIW)、光固化成型技术等^[3-8]。其中 FDM 技术利用高功率密度热源烧结玻璃粉末或玻璃纤维可制备出分辨率较低、孔隙率较高的玻璃结构^[3]。SLM 技术制备玻璃的技术难点在于零件的致密化, 由于玻璃粉体存在间隙, 制备出的玻璃往往孔隙率高、透明度低^[5]。与 FDM、SLM 两种技术不同, DIW 与光固化成型技术属于间接打印技术, 先打印出无玻璃特性、具有复杂结构的生胚, 经干燥、热处理烧结为致密、无定形、透明的玻璃^[9-10]。玻璃零件的精度与表面粗糙度很大程度上取决于生胚, 因此光固化打印技术的使用与调控显得尤为重要。光固化

成型技术打印精度高、速度快、表面质量好, 在制备具有复杂内流道结构、光学透镜和工艺品方面有一定的应用潜力^[11]。然而, 熔石英玻璃零件不仅需要复杂的几何结构, 还需具备多种优异的光学性能, 利用金属离子掺杂可改变熔石英玻璃的光学吸收特性、光致发光特性以及光散射特性^[12-13]。Kotz 等^[14]基于立体光刻工艺成功制备出高分辨率的透明熔石英玻璃, 并将金属离子(如 Cr^{3+} 、 V^{3+} 和 Au^{3+}) 掺杂到玻璃中, 制得的有色玻璃可在光学滤光片中得到应用。Liu 等^[4, 15]开发了一种包含 SiO_2 纳米粉体的低粘度浆料, 采用立体光刻技术制备熔石英玻璃并通过含稀土离子 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Ce^{3+} 溶液浸泡脱脂件的方法实现掺杂, 高温烧结后制备出有发光特性以及分区多色发光的熔石英玻璃。稀土元素常用于发光玻璃的制备, 过渡金属元素也常用于玻璃掺杂, 与稀土元素不同, 其 d 轨道的电子态较为丰富, d-d 跃迁的发射范围很广, 因此有不同的用途。过渡金属元素 Cr、Co 掺杂的玻璃在集成光学器件、滤波片、可见光和近红外激光材料等领域有一定的应用^[16-18]。

收稿日期: 2023-08-02。 修订日期: 2023-08-22。

基金项目: 国家自然科学基金委青年项目(52005133)。

第一作者: 彭 可(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 于天宇(1987—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-02. Revised date: 2023-08-22.

First author: PENG Ke (1999—), female, Master candidate.

E-mail: pengke190929@163.com

Correspondent author: YU Tianyu (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: tianyuyu@hit.edu.cn

本工作基于 LCD 3D 打印技术研究了金属盐溶液浸泡、热处理烧结工艺并制备了金属离子 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 掺杂的熔石英玻璃。通过表征测试证明烧结成型样件为熔石英玻璃组分。掺杂 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 的熔石英玻璃吸收光谱测试表明对特定波段的光学吸收能力, 有利于复杂熔石英玻璃外观设计多样化及熔石英玻璃在特定波段的滤波能力调控, 在集成光学元件应用方面具有一定的潜力。

1 实验

1.1 制备

按照 6:1:3 体积比配置丙烯酸羟乙酯(HEMA)、三乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)和苯氧乙醇(POE)的混合溶液, 搅拌均匀后加入 0.5% (质量分数) 二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(TPO)、0.05% 苏丹橙 G 和 0.2% 邻苯二甲酸二乙酯(DEP), 搅拌 5 min, 制得光敏树脂溶液。将占光敏树脂溶液总质量 53% 的 SiO_2 粉体以少量多次的方式加入树脂溶液, 添加完毕后, 搅拌 10 min。搅拌完毕后的光敏浆料含有大量微小气泡, 为减少其对玻璃零件的相对密度和透明度的影响, 需用真空搅拌器搅拌 20 min 以去除浆料中的气泡。制备掺杂金属盐溶液需将不同质量的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末分别添加至乙醇溶液中, 搅拌均匀后获得 Cr^{3+} 浓度为 1.5、2.0、2.5 mol/cm^3 和 Co^{2+} 浓度为 5.0、10.0、

15.0 mol/cm^3 的乙醇溶液。

用 LCD 3D 打印机对光敏浆料进行打印, 打印过程中每层固化时间为 12 s, 打印层厚 0.05 mm。打印后用异丙醇将打印件表层残留浆料洗净, 随后放入箱式炉中, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 进行脱脂。冷却至室温后将脱脂件取出, 用不同浓度的金属盐乙醇溶液分别浸泡脱脂件 1 h, 掺杂后的脱脂件需在 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1 h, 随后将烘干后的掺杂脱脂件放入箱式炉中, 在 1280 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h, 保温结束后随炉冷却至室温取出。

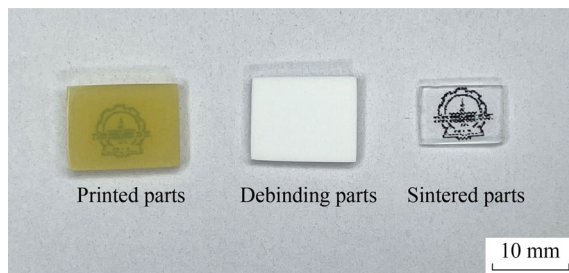
1.2 表征

采用美国赛默飞世尔科技公司的 Scios2 型扫描电子显微镜(SEM)对打印熔石英玻璃的形貌和结构进行观察和分析。采用美国康塔仪器公司的 QUADRASORB SI-KP/MP 型四站全自动比表面和孔隙度分析仪对脱脂件孔隙率与孔径分布进行测试。采用 inVia-Reflex 型 Raman 光谱仪和 D8 QUEST 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成。采用 TU1901 型紫外-可见分光光度计对掺杂熔石英玻璃的吸收光谱进行测试, 测试区间为 360~900 nm。

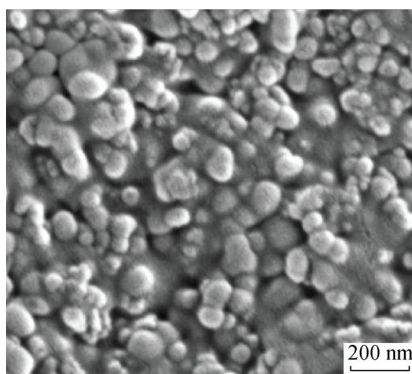
2 结果与讨论

2.1 熔石英玻璃烧结成型工艺

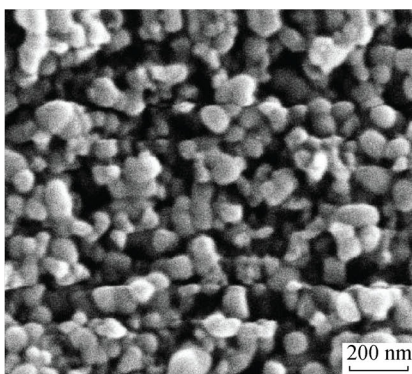
LCD 成型的打印件经脱脂、烧结热处理后形成熔石英玻璃。图 1a 为不同制备阶段的样品照片。由



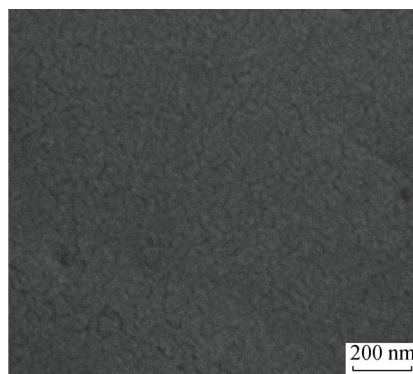
(a) Images of the fused silica at different preparation stages



(b) SEM images of printed parts



(c) SEM images of debinding parts



(d) SEM images of sintered parts

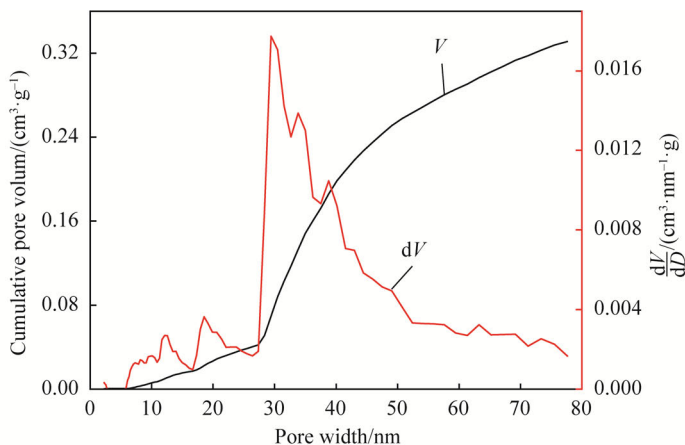
图 1 熔石英玻璃不同制备阶段的图像

Fig. 1 Images of the fused silica glass at different preparation stages

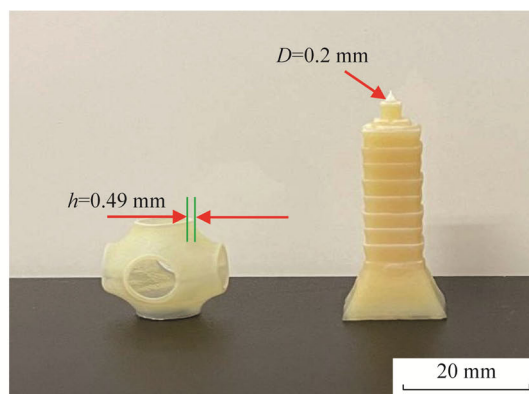
图 1a 可见, SiO_2 粉体与分散体系中聚合物折射率相差小, 二者界面对光的散射较弱, 因而未经热处理的打印件呈透明状。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后, 打印件中的有机物被去除, SiO_2 粉体间形成孔状结构, 而孔状结构会引起光散射, 导致脱脂件呈白色不透明状。烧结过程中内部孔隙逐渐消失、样件体积收缩, 最终烧结件呈无色透明状且尺寸减小。图 1b~图 1d 为不同制备阶段的样品 SEM 照片。由图 1b~图 1d 可见从打印件到熔石英玻璃成品件的微观结构转变。打印件中聚合物包裹 SiO_2 粉体颗粒; 脱脂过程中聚合物被完全去除, 掺杂脱脂件中 SiO_2 粉体排列疏松, 存在大量孔隙; 烧结后孔隙消失, 无较大的 SiO_2 粉体颗粒, 观察到成品件表面光滑平整。打印件在经低温脱脂、高温烧结后形成致密透明的熔石英玻璃。

英玻璃。

脱脂件的孔体积大小与孔径分布对材料本身的吸附及稳定性等有较大影响, 孔径分布是指不同孔径的孔容积随孔径尺寸的变化率。本研究基于 Barret-Joyner-Halenda 理论^[19]通过液氮吸附测试脱脂件的孔隙率与孔径分布。测试所用的脱脂件通过 LCD 3D 打印技术成形-低温脱脂-抛光处理制得, 图 2a 为脱脂件测试结果。由图 2a 可见, 经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 脱脂处理 2 h 的脱脂件比面积为 $44.15\text{ m}^2/\text{g}$, 内部孔隙率为 $0.371\text{ cm}^3/\text{g}$ (约占脱脂件体积的 32.72%), 孔径多分布在 $28\sim 45\text{ nm}$ 之间, 平均值为 33.57 nm 。脱脂件中的孔隙将为金属盐溶液的掺杂提供空间。通过调整浆料组分与打印参数, LCD 3D 打印技术可以实现复杂结构的打印(见图 2b)。



(a) Pore size distribution and porosity of degreasing parts



(b) Printed parts with complex structures

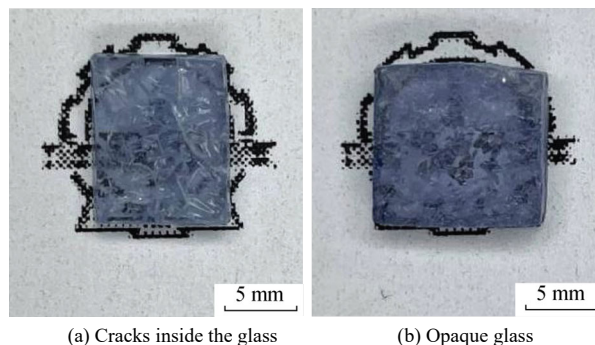
图 2 脱脂件的孔径分布与孔隙积分体积图和复杂结构打印件

Fig. 2 Pore size distribution and porosity of debinding parts and printed parts with complex structures

2.2 熔石英玻璃金属盐掺杂工艺

金属盐的掺杂是通过将脱脂件浸入具有一定浓度的金属离子溶液实现的, 掺杂后烧结热处理即可获得掺杂金属盐的熔石英玻璃。脱脂过程中各种高分子有机物被去除, SiO_2 粉体间有孔隙变多, 经金属离子掺杂溶液浸泡后, 溶液填充脱脂件内部孔隙。烧结热处理过程中, 溶液中的金属离子存留在孔隙中, 随着热处理的进行, SiO_2 粉体间产生颈连, 孔隙减小, SiO_2 粉体逐渐变大, 最终孔隙消失, 形成致密有色掺杂熔石英玻璃。脱脂件内部孔隙有利于金属盐的掺杂, 但脱脂件浸入掺杂溶液后, 孔隙将造成毛细管压力较大导致脱脂件内部膨胀开裂。图 3 为掺杂熔石英玻璃制备过程生成缺陷样图。由图 3a 所见, 烧结热处理后, 样件变透明, 但内部裂纹较多。掺杂溶液浸泡前浸润脱脂件表面可解决上述问题。金属离子会引发熔石英玻璃中晶体的析出,

因此掺杂溶液中的金属离子浓度对熔石英玻璃的性能有着重要影响。由图 3b 所见, 若掺杂浓度过高, 样件析晶严重, 烧结过程中孔隙无法完全吸收, 烧结件的透明度下降。因此, 应根据烧结件的最终效果对掺杂溶液中的金属离子浓度进行调整。



(a) Cracks inside the glass

(b) Opaque glass

图 3 掺杂熔石英玻璃制备过程生成缺陷样图

Fig. 3 Images of defects generated during doping the fused silica glass

表 1 为乙醇溶液中与熔石英玻璃中的金属离子浓度。根据多次实验后选定 3 种不同掺杂浓度。图 4 为配制含 Cr^{3+} 和 Co^{2+} 的乙醇溶液与制备的掺杂熔石英玻璃, 2 种掺杂金属盐乙醇溶液和掺杂熔石英

玻璃均会随金属盐掺杂浓度增大而颜色加深。掺杂 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液为蓝绿色, 掺杂 Cr^{3+} 的熔石英玻璃呈绿色; 掺杂 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液为粉红色, 掺杂 Co^{2+} 的熔石英玻璃呈蓝色。

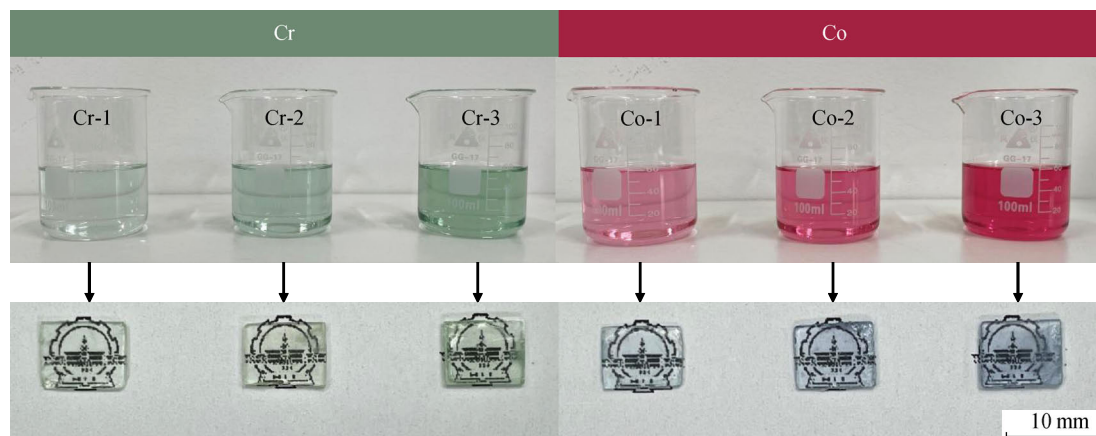


图 4 掺杂不同浓度金属离子的乙醇溶液

Fig. 4 Ethanol solutions doped with different concentrations of metal ions

掺杂溶液中的金属离子只能填充在脱脂件的孔隙当中, 因此熔石英中掺杂底金属离子浓度始终小于掺杂溶液的金属离子浓度。而熔石英玻璃中金属离子掺杂的浓度与溶液浓度和脱脂件的孔隙率相关, 可以用式(1)进行估算:

$$c_g = c_s P \rho_g \quad (1)$$

式中: c_g 为玻璃内的掺杂离子浓度; c_s 为溶液中的掺杂离子浓度; P 为脱脂件的孔隙率; ρ_g 为熔石英

玻璃的密度。

利用图 2a 中的液氮吸附测试脱脂件的孔隙率与孔径分布结果以及乙醇溶液中的金属离子掺杂浓度, 最终可计算出熔石英玻璃中的金属离子浓度, 如表 1 所示。若需制备指定掺杂浓度的熔石英玻璃, 可先测量脱脂件的孔隙率与孔径分布, 再通过上述公式进行计算, 配置适合浓度的掺杂金属离子溶液进行掺杂。

表 1 乙醇溶液中与熔石英玻璃中的金属离子浓度

Table 1 Metal ion concentration in ethanol solution and fused silica glass

Element type	Metal ion concentration in ethanol solution $c_s/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	Metal ion concentration in fused silica glass $c_g/(\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
Cr	1.5	1.225
Cr	2.0	1.633
Cr	2.5	2.042
Co	5.0	4.083
Co	10.0	8.166
Co	15.0	12.249

2.3 掺杂熔石英玻璃物相组成

2.3.1 Cr^{3+} 掺杂熔石英玻璃物相组成 图 5a 为掺杂不同浓度 Cr^{3+} 的熔石英玻璃 Raman 谱。由图 5a 可见, 对比掺杂 Cr^{3+} 成品件的 Raman 光谱与未掺杂 Cr^{3+} 商用熔石英玻璃 KN7980 的 Raman 光谱, 二者在 451 、 487 、 618 cm^{-1} 和 798 cm^{-1} 附近都存在 4 个熔石英玻璃的特征峰, 由此可证实制得的成品件为熔石英玻璃。在 896 cm^{-1} 处新增的特征峰对应聚合态的铬酸盐物种, 在 985 cm^{-1} 处新增的特征峰对应离散态铬酸

盐物种(CrO_4^{2-})的 $\text{Cr}-\text{O}$ 伸缩振动^[20], 说明掺杂 Cr^{3+} 浓度一定时熔石英玻璃中会发生氧化铬结晶。

图 6a 为掺杂不同浓度 Cr^{3+} 的熔石英玻璃 XRD 谱。由图 6a 可见, 在 $2\theta=22.5^\circ$ 左右存在明显归属于 SiO_2 的宽衍射峰, 表明掺杂 Cr^{3+} 成品件整体仍为非晶状态。在 $2\theta=41.5^\circ$ 、 50.3° 和 63.5° 等处出现的特征衍射峰与 Cr_2O_3 的特征衍射峰相吻合。随着 Cr^{3+} 掺杂浓度的增大, XRD 表征结果中 Cr_2O_3 的特征衍射峰强度逐渐增强, 尤其是 $2\theta=50.3^\circ$ 时, 特征衍射峰

的峰强增加明显。在 Cr^{3+} 掺杂浓度为 $2.042 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ 的成品件中出现特征峰位在 $2\theta=26.43^\circ$ 的石英相(Silica)和在 $2\theta=63.56^\circ$ 、 67.91° 的方石英相(Cristobalite), 说明掺杂 Cr^{3+} 可以诱导熔石英玻璃析出晶体。

2.3.2 Co^{2+} 掺杂熔石英玻璃物相组成 图 5b 为掺杂不同浓度 Co^{2+} 的熔石英玻璃 Raman 谱。由图 5b 可见, 对比掺杂 Co^{2+} 成品件的 Raman 光谱与未掺杂 Co^{2+} 商用熔石英玻璃 KN7980 的 Raman 光谱, 发现二者在 451 、 487 、 605 cm^{-1} 和 794 cm^{-1} 附近都存在 4 个熔石英玻璃的特征峰, 由此可证实制得的

成品件为熔石英玻璃。

图 6b 为掺杂不同浓度 Co^{2+} 的熔石英玻璃 XRD 谱。由图 6b 可见, 去除杂峰处理后, 发现在 $2\theta=22.5^\circ$ 左右存在明显的宽衍射峰, 说明掺杂 Co^{2+} 成品件中的 SiO_2 以非晶的形式存在, 即成品件整体为非晶状态。在 $2\theta=32.2^\circ$ 、 47.7° 和 57.4° 等处出现的特征衍射峰与 CoO 的特征衍射峰相吻合。实验发现随着 Co^{2+} 掺杂浓度的增大, XRD 表征结果中 CoO 的特征衍射峰强度逐渐增强, 尤其是 $2\theta=47.7^\circ$ 时, 特征衍射峰的峰强增加明显。

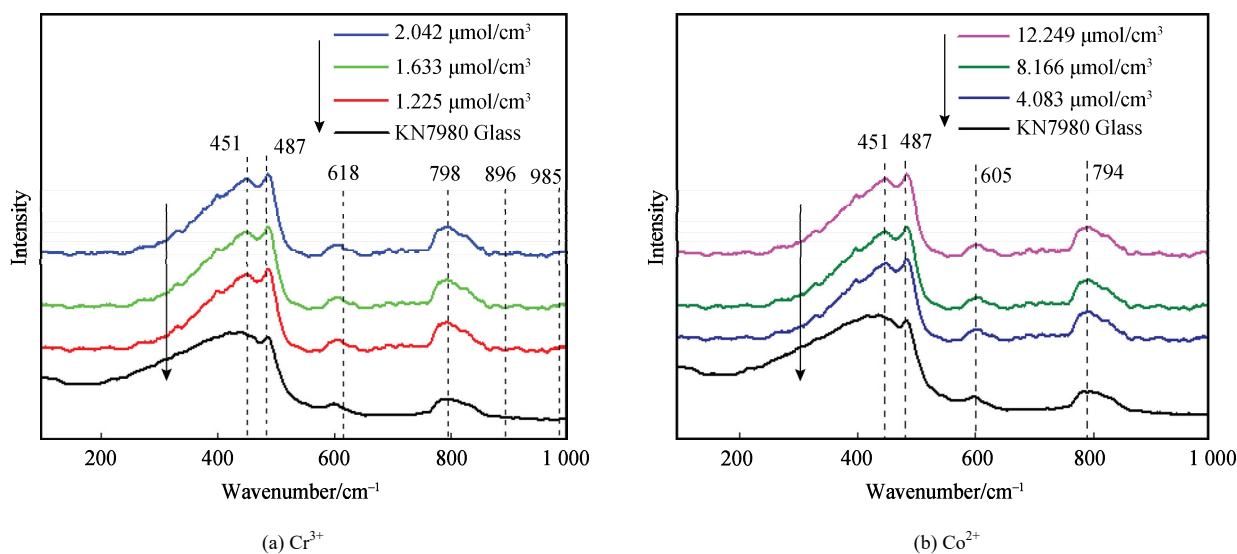


图 5 掺杂不同浓度金属离子的熔石英玻璃 Raman 谱

Fig. 5 Raman spectra of fused silica glasses doped with different concentrations of metal ions

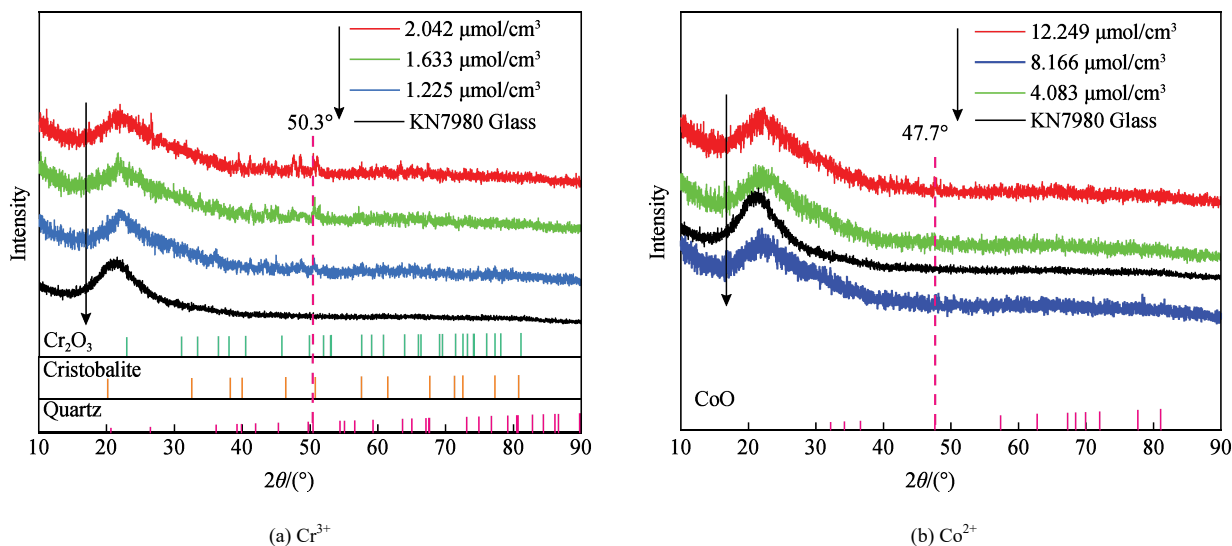


图 6 掺杂不同浓度金属离子的熔石英玻璃 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of fused silica glasses doped with different concentrations of metal ions

2.4 掺杂熔石英玻璃光学特性

2.4.1 Cr^{3+} 掺杂熔石英玻璃物光学特性 图 7 a 为不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的熔石英玻璃吸收光谱。由图

7a 可见, 对比不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的熔石英玻璃, 可以发现 Cr^{3+} 掺杂浓度越高, 对光的吸收能力就越强。 Cr^{3+} 掺杂浓度为 $2.042 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ 的熔石英玻璃的光

学吸收光谱曲线显示, 在 471 nm 和 660 nm 处存在 2 个特征自旋允许带, 分别对应 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ 和 $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ 跃迁。在吸收光谱 646 nm 和 684 nm 处观察到 2 个吸收谷^[21], 这是由于 Cr^{3+} 的 $^2\text{T}_{1g}(\text{G})$ 和 $^2\text{E}_g(\text{G})$ 态与振动加宽的 $^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ 态相互作用产生 Fano 反共振产生的^[22]。掺杂 Cr^{3+} 的熔石英玻璃在可见光区的吸收主要来自于 Cr^{3+} 的 $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ 跃迁(471 nm)和 $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ 跃迁(660 nm), 吸收的可见光波长分别为 471 nm 的蓝光和波长 660 nm 红光。当蓝光和红光被吸收后, 自然光呈绿色, 因而掺杂 Cr^{3+} 的熔石英玻璃呈现绿色, 且可过滤波长 471 nm 的蓝光和波长 660 nm 的红光。掺杂 Cr^{3+} 的玻璃在集成光学器件、波导激光、三维光存储以及光纤激光器等领域有巨大潜力^[16, 23-24]。

2.4.2 Co^{2+} 掺杂熔石英玻璃物光学特性 图 7b 为不同 Co^{2+} 掺杂浓度的熔石英玻璃吸收光谱。由图 7b 可见, 对比不同 Co^{2+} 掺杂浓度的熔石英玻璃, 可以发现 Co^{2+} 掺杂浓度越高, 对光的吸收能力就越强。观察 Co^{2+} 掺杂浓度为 $12.249 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ 的熔石英玻璃的光学吸收光谱曲线可知在测试波段内存在 597

和 662 nm 2 个吸收波段。在无自旋-轨道相互作用的八面体场中, Co^{2+} 有 2 个自旋允许跃迁 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ 和 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, 其中 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ 涉及 2 个电子的提升^[25]。597 nm 处的波段对应 Co^{2+} 的自旋允许跃迁 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, 662 nm 处的波段对应 Co^{2+} 的自旋允许跃迁 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ 。掺杂 Co^{2+} 的熔石英玻璃在可见光区的吸收主要来自于 Co^{2+} 的 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ 跃迁(597 nm)和 $^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ 跃迁(662 nm), 吸收的可见光分别为波长 597 nm 的黄光和波长为 662 nm 的红光。当黄光和红光被吸收后, 剩下的反射或透射的光综合后是蓝光, 因此掺杂 Co^{2+} 的熔石英玻璃呈现蓝色, 且可过滤波长 597 nm 的黄光和 662 nm 的红光。含有 Co^{2+} 的玻璃大多处于四配位状态, 在可见光区域具有高强度的吸收带, 因此掺杂低浓度 Co^{2+} 的透明材料颜色鲜艳, 且其在红外区域也有吸收带。 Co^{2+} 的掺杂赋予了玻璃独特的光学和结构特性, 因此含钴玻璃成为许多行业中都有应用, 例如滤波片、可见光和近红外激光材料、气体传感器、太阳能选择性吸收器以及锂离子电池^[17-18, 26]。

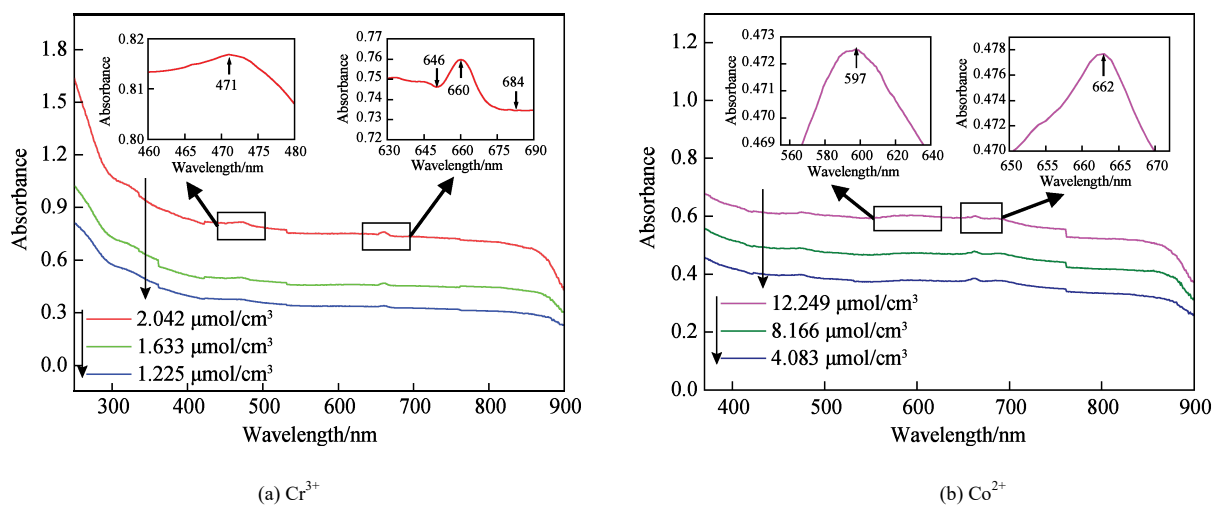


图 7 掺杂不同浓度金属离子的熔石英玻璃吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of fused silica glass doped with different concentrations of metal ions

3 结论

基于 LCD 3D 打印技术制备了掺杂 Cr^{3+} 和 Co^{2+} 光学滤波熔石英玻璃, 并对其显微结构、物相组成与光学特性进行了分析, 主要结论如下:

1) 配置了固相含量为 53% (质量分数) 的熔石英光敏浆料, 采用 LCD 3D 打印-脱脂-掺杂-烧结工艺制备出结构复杂、透明致密的熔石英玻璃, 其组分与商业 KN7980 几乎一致。

2) 掺杂 Cr^{3+} 的绿色熔石英玻璃对波长 471 nm 的蓝光和波长 660 nm 的红光过滤能力强; 掺杂 Co^{2+} 的蓝色熔石英玻璃对波长 597 nm 的黄光和波长 662 nm 的红光过滤能力强, 可对具有特定滤波性能的功能玻璃应用提供支持。

3) 金属离子的掺杂浓度越大, 对应熔石英玻璃的滤波能力越强, 可对掺杂复杂结构熔石英玻璃的滤波性能进行主动设计, 以拓宽熔石英玻璃的应用领域。

参考文献:

- [1] KOTZ F, ARNOLD K, BAUER W, et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass[J]. *Nature*, 2017, 544(7650): 337–339.
- [2] MADER M, HAMBITZER L, BECKER H, et al. High-throughput manufacturing of transparent fused silica glass by injection molding and extrusion[C]//SPIE BiOS. Proc SPIE 11955, Microfluidics, BioMEMS, and Medical Microsystems XX, San Francisco, California, USA. 2022, 11955: 68–73.
- [3] KLEIN J, STERN M, FRANCHIN G, et al. Additive manufacturing of optically transparent glass[J]. *3D Print Addit Manuf*, 2015, 2(3): 92–105.
- [4] LIU C, QIAN B, LIU X F, et al. Additive manufacturing of silica glass using laser stereolithography with a top-down approach and fast debinding[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(29): 16344–16348.
- [5] LUO J J, PAN H, KINZEL E C. Additive manufacturing of glass[J]. *J Manuf Sci Eng*, 2014, 136(6): 061024.
- [6] MOORE D G, BARBERA L, MASANIA K, et al. Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(2): 212–217.
- [7] NGUYEN D T, MEYERS C, YEE T D, et al. 3D printing: 3D-printed transparent glass[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(26): 1701181.
- [8] SASAN K, LANGE A, YEE T D, et al. Additive manufacturing of optical quality germania-silica glasses[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(5): 6736–6741.
- [9] OKPOWE O, DROZD V, ARES-MUZIO O, et al. Additive manufacturing of borosilicate glass via stereolithography[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(9): 12721–12728.
- [10] COOPERSTEIN I, SHUKRUN E, PRESS O, et al. Additive manufacturing of transparent silica glass from solutions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(22): 18879–18885.
- [11] CHEN X F, LIU W Z, DONG B Q, et al. High-speed 3D printing of millimeter-size customized aspheric imaging lenses with sub 7 nm surface roughness[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(18): e1705683.
- [12] CHEWPRADITKUL W, CHEN D, YU B, et al. Luminescence and scintillation of Eu²⁺-doped high silica glass[J]. *Phys Rapid Res Lett*, 2011, 5(1): 40–42.
- [13] YANG L Y, YAMASHITA M, AKAI T. Green and red high-silica luminous glass suitable for near-ultraviolet excitation[J]. *Opt Express*, 2009, 17(8): 6688–6695.
- [14] KOTZ F, PLEWA K, BAUER W, et al. Liquid glass: A facile soft replication method for structuring glass[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(23): 4646–4650.
- [15] LIU C, QIAN B, NI R P, et al. 3D printing of multicolor luminescent glass[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(55): 31564–31567.
- [16] CHEN Q Q, FANG Z J, SONG H, et al. Femtosecond laser induced space-selective precipitation of Cr³⁺-doped ZnAl₂O₄ crystal in glass[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 699: 243–246.
- [17] DUAN X L, YUAN D R, CHENG X F, et al. Optical absorption of Co²⁺-doped silica gel-derived glasses[J]. *Opt Mater*, 2003, 23(1–2): 327–330.
- [18] EL-KHATEEB S A, SAEED A. Impact of ligands on the performance of band-stop and bandpass optical filter of cobalt sodium zinc borate glass[J]. *Opt Quantum Electron*, 2023, 55(9): 1–14.
- [19] BARRETT E P, JOYNER L G, HALENDA P P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms[J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(1): 373–380.
- [20] FRIDMAN V Z, XING R, SEVERANCE M. Investigating the CrO_x/Al₂O₃ dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts[J]. *Appl Catal A Gen*, 2016, 523: 39–53.
- [21] ANDREWS L J, LEMPICKI A, MCCOLLUM B C. Spectroscopy and photokinetics of chromium (III) in glass[J]. *J Chem Phys*, 1981, 74(10): 5526–5538.
- [22] LEMPICKI A, ANDREWS L, NETTEL S J, et al. Spectroscopy of Cr³⁺ in glasses: Fano antiresonances and vibronic “lamb shift”[J]. *Phys Rev Lett*, 1980, 44(18): 1234–1237.
- [23] FANG Z J, ZHENG S P, PENG W C, et al. Fabrication and characterization of glass-ceramic fiber-containing Cr³⁺-doped ZnAl₂O₄ nanocrystals[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(9): 2772–2775.
- [24] FU W B, ZHANG C M, LI Z W, et al. Luminescence of Cr³⁺/Yb³⁺ co-doped oxyfluoride silicate glasses for crystalline silicon solar cell down-conversion devices[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 15054–15060.
- [25] ASKALANI P. The two-electron transition, ⁴T_{1g}(F)→⁴A_{2g}(F), in the spectra of octahedral oxygen-coordinated cobalt(II) species[J]. *Transition Met Chem*, 1986, 11(12): 469–471.
- [26] KROL I, AVETISOV R, ZYKOVA M, et al. Zinc borosilicate glasses doped with Co²⁺ ions: Synthesis and optical properties[J]. *Opt Mater*, 2022, 132: 112768.

3D Printing Fabrication of Metal Salt-Doped Fused Silica Glass

PENG Ke^{1,2}, FU Hualong^{1,2}, YU Tianyu^{1,2}, WU Pan^{1,2}, YAO Jiahui^{1,2}, CHEN Mingjun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Robotics and System, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Extended Abstract

Introduction Additive manufacturing has attracted recent attention for glass fabrication due to its advantages to manufacture parts with complex geometries. In 3D printing, various techniques such as fused deposition modeling, selective laser melting, direct ink writing, and stereolithography are developed for glass fabrication. For its high printing accuracy, fast speed, and excellent surface quality, stereolithography shows a great potential in fabricating fused quartz glass with intricate structures and optical lenses. This paper was to enhance the optical performance of fused quartz glass including optical absorption, photoluminescence and light scattering properties via infusing metal ions into the glass. We investigated the metal salt solution immersion, debinding and sintering processes based on liquid crystal display 3D printing technology. We fabricated a fused silica glass doped with Cr³⁺ and Co²⁺ metal

ions.

Methods A homogeneous solution of photopolymer was prepared *via* mixing 60% 2-hydroxyethyl methacrylate, 10% triethylene glycol diacrylate, and 30% phenoxyethanol. 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide, Sudan orange G, and diethyl phthalate were added to the solution and dispersed for 5 min. Silica nanoparticles of 53% (in mass fraction) were then added and dispersed by a dissolver for 10 min. The photosensitive paste was cured using an LCD 3D printer. Subsequently, the printed parts were heated at 600 °C for 2 h, and then soaked in a metal ions solution for 1 h. After being air-dried at 50 °C for 1 h, the doped debinding part was sintered at 1 280 °C for 2 h. Metal ion-doped glass in the furnace can be obtained after cooling to room temperature.

Results and discussion After debinding and sintering, the printed fused quartz glass parts are densified. The removal of organic binder from the debinding parts causes a contraction of the parts. The micropores disappear after the sintering process, resulting in dense parts that are colorless and transparent. Furthermore, a high concentration of the doped metal ions leads to an extensive crystallization and reduces the transparency of the samples.

Based on the Raman spectra of parts doped with Cr^{3+} and Co^{2+} and commercial glass KN7980, four characteristic peaks of fused silica glass appear, confirming that the finished parts are fused silica glass. In the Raman spectra of the fused silica, the characteristic peaks at 896 cm^{-1} and 985 cm^{-1} doped with Cr^{3+} correspond to the polymerized chromate species and the Cr—O stretching vibration of discrete chromate species (CrO_4^{2-}), respectively. This indicates that chromium oxide crystallization occurs in fused silica glass doped with a certain concentration of Cr^{3+} . The XRD patterns show that Cr^{3+} induces a crystal precipitation in the fused silica glass, for characteristic peaks of quartz at 2θ of 26.43° and cristobalite at 2θ of 63.56° and 67.91° in the glass doped with Cr^{3+} . The characteristic diffraction peaks in the glass doped with Co^{2+} appearing at 2θ of 32.2° , 47.7° and 57.4° are consistent with those of CoO.

The absorption spectra of the glass doped with $2.042\text{ }\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ concentration of Cr^{3+} reveal that the bands at 471 nm and 660 nm are due to the spin-allowed transition $\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow\text{T}_{1g}(\text{F})$ and $\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow\text{T}_{2g}(\text{F})$, respectively. Consequently, Cr^{3+} -doped fused silica glass can absorb blue light at 471 nm and red light at 660 nm. The absorption spectra of the parts doped with $12.249\text{ }\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ concentration of Co^{2+} indicate that the bands at 597 nm and 662 nm result from the spin-allowed transition $\text{T}_{1g}(\text{F})\rightarrow\text{T}_{1g}(\text{P})$ and $\text{T}_{1g}(\text{F})\rightarrow\text{A}_{2g}(\text{F})$, respectively. Co^{2+} -doped fused silica glass shows absorption of blue light at 597 nm and red light at 662 nm. Doping the glass with metal ions imparts unique optical and structural properties to the glass, so that chromium- and cobalt-containing glasses have applications in industries, such as Integrated optics, filters, fiber lasers and near-infrared laser materials.

Conclusions LCD 3D printing technology was used to produce optical components of fused silica glass doped with Cr^{3+} and Co^{2+} metal ions, having the superior properties, compared with commercial glass KN7980. The Cr^{3+} -doped green fused silica glass had a great filtering ability for blue light (471 nm) and red light (660 nm). The Co^{2+} -doped blue fused silica glass had a great filtering ability for yellow light (597 nm) and red light (662 nm). The filtering performance of multilayered silica glass could be deliberately tailored to enhance its performance since the filtering ability of silica glass was correlated to the metal ion doping concentration.

Keywords fused silica glass; liquid crystal display; 3D printing; metal salt doping