

文章编号: 1000-324X(2002)03-0627-05

## 反应氯气气氛下卤化银光纤原料的超提纯

高建平, 卞蓓亚, 项海波, 杭文根, 武忠仁

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用反应氯气气氛下水平区域熔融生长单晶的方法对卤化银原料进行超提纯, 反应氯气气氛是由裂解低沸点碳氯化物得到, 化合物的通式为  $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n=0,1,2$ ). 提纯的温度为  $450\sim 500^\circ\text{C}$ , 温区移动速度为  $0.2\sim 0.8\text{mm/min}$ , 载流气体 Ar 的流量为  $80\sim 160\text{mL/min}$ . 提纯后的卤化银原料红外吸收光谱显示, 在  $4000\sim 800\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\sim 12.5\mu\text{m}$ ) 区域内的吸收随波长的增加而降低, 中红外  $4000\sim 600\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\sim 16\mu\text{m}$ ) 区域是卤化银材料最佳的传输波段. 用此原料制成的光纤可传输  $3.3\sim 16\mu\text{m}$  中红外光谱, 传输  $10.6\mu\text{m}\text{CO}_2$  激光的损耗为  $0.3\sim 0.5\text{dB/m}$ .

**关 键 词:** 红外光纤; 卤化银; 超提纯

**中图分类号:** TQ 342 **文献标识码:** A

### 1 引言

卤化银多晶光纤  $[\text{AgCl}_x\text{Br}_{(1-x)}, 0\leq x\leq 1]$  在  $4\sim 16(\mu\text{m})$  中红外光谱内不但具有较好的透过特性<sup>[1,2]</sup>, 而且具有无毒、不潮解、柔软性好、弯曲半径小、传输中红外激光能量高等显著优点, 可广泛应用于中红外光谱传输、红外辐射测温等红外技术领域以及激光外科医疗领域<sup>[3]</sup>. 工作于中红外区域的卤化银光纤的本征吸收损耗是由材料的多声子振动引起, 因而卤化银光纤原料中含氧、氢等杂质(或官能团)的浓度, 将直接影响光纤的中红外传输性能. 虽然, 用物理提纯的方法可以除去一定数量的金属氧化物及挥发性的杂质, 使原料的纯度得到提高, 但是物理提纯的方法无法除去像  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2.94\mu\text{m}$ )、 $\text{OH}^-$  ( $6.28\mu\text{m}$ )、 $\text{CO}_3^{2-}$  ( $7.16\mu\text{m}$ ) 等含氧、氢阴离子杂质. 上述这些阴离子杂质在普通光谱纯级卤化银原料中不作为杂质去除, 也不标定其浓度, 但它们是卤化银光纤红外吸收损耗的主要来源. 我们早期的卤化银光纤原料超提纯是采用在氯气气氛下水平区域熔融生长单晶方法提纯<sup>[4]</sup>, 所需氯气来源是液氯(钢瓶氯气). 由于普通钢瓶液氯在使用、储存、净化(去除液氯中的水份)都相对的烦琐和困难, 因此, 我们研究发明了一种新的氯气供体—低沸点碳氯化物裂解制氯, 采用该方法后不仅使用方便安全, 没有杂质污染, 而且纯度高.

### 2 实验过程

卤化银多晶光纤的化学组成为  $\text{AgCl}_x\text{Br}_{(1-x)}$  ( $0\leq x\leq 1$ ), 实验用卤化银多晶光纤设计组成

收稿日期: 2001-04-06, 收到修改稿日期: 2001-07-02

基金项目: 中科院、上海市浦东种子资金、中国科学院上海硅酸盐研究所创新基金资助项目; 上海市科技攻关项目 (014961070)

作者简介: 高建平 (1962-), 男, 副研究员.

为  $\text{AgCl}_{0.1}\text{Br}_{0.9}$ , 图 1 是反应氯气气氛下水平区域熔融单晶生长实验装置示意图, 图 2 表示卤化银多晶光纤原料提纯工艺流程: 把 (1) 已完成高真空熔炼提纯 (物理提纯) 的料锭, 通过 (2) 在反应氯气气氛下区域熔融 (物理 + 化学提纯) 进行超提纯处理, (3) 卤化银单晶生长. 卤化银原料选用市场销售的光谱纯级  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgBr}$ , 卤化银光纤原料经数次高真空熔炼提纯后, 外观呈现清澈透明, 单晶料锭在  $10.6\mu\text{m}$  处的吸收系数为  $3.23 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$ . 然后放入在反应氯气气氛下水平区域熔融装置中进行提纯, 其中熔融区域的温度  $450 \sim 500^\circ\text{C}$ , 卤化银

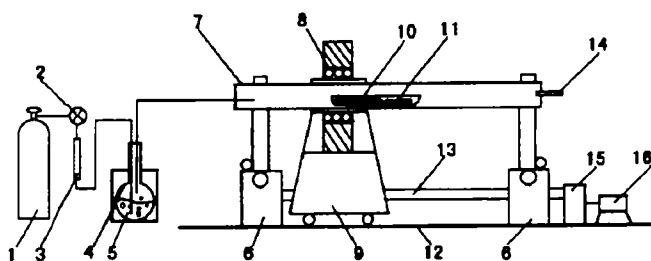


图 1 反应氯气气氛下水平区域熔融法单晶生长提纯装置  
Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for the purification of crystal growth material by horizontal zone melting in reacting chlorine atmosphere

1. Argon; 2. Depressed-valve; 3. Flowmeter; 4. Bubble bottle;
5. Chlorocarbon; 6. Adjustment; 7. Quartz tube; 8. Heater; 9. Tackle; 10. Quartz boat; 11. Material; 12. Guide; 13. Screw;
14. Exhaust gas; 15. Gear-box; 16. Motor

原料放在一石英舟内, 温区移动速度  $0.2 \sim 0.8 \text{mm/min}$ . 在区域熔融提纯的同时,  $\text{Ar}$  (氩气) 通入装有低沸点碳氯化物鼓泡瓶中, 并鼓泡, 流量为  $80 \sim 160 \text{mL/min}$ . 完成一次提纯后, 取出样品, 除去料锭前端的杂质段, 重新放入石英舟内进行提纯, 如此循环, 一般整个过程进行 6~8 次. 最后将提纯后的卤化银原料放入高质量石英安瓿内 (Heraeus-WG 石英管), 卤化银单晶光纤预制棒用 Bridgman-Stockbarger 法在高真空石英安瓿内生长. 光纤原料的提纯质量采用红外富立叶光谱进行检测 (型号 NIC - 7199C).

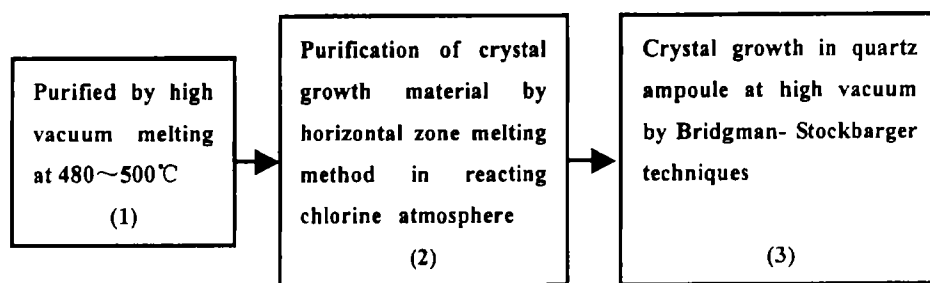


图 2 卤化银多晶光纤原料提纯及单晶生长工艺流程

Fig. 2 Process of ultrapurification of raw material of silver halide fiber and crystal growth

(1) Physical purification; (2) Physical and chemical purification; (3) Crystal growth

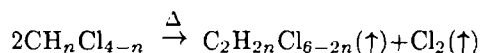
### 3 结果和讨论

我们早期的研究采用了氯气气氛水下平区域熔融生长单晶对卤化银光纤原料进行超提纯, 使卤化银光纤单晶预制棒在  $10.6\mu\text{m}$  的吸收系数  $< 5 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ [5]. 但提纯所需的氯气采用液氯 (钢瓶氯气), 由于普通钢瓶液氯在使用、储存、净化 (去除液氯中的水份) 都相对的烦琐和困难, 尤其是气体减压阀、氯气净化器等金属部件极易腐蚀, 而造成氯气污染, 影响提

纯质量. 新的提纯技术改进了原来存在的问题, 使氯气的供体更简单、经济、方便、安全.

### 3.1 反应氯气气氛

所谓反应氯气气氛是利用低沸点碳氯化物在一定温度下裂解产生氯, 代替钢瓶氯气. 所使用的低沸点碳氯化物通式为  $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n=0,1,2$ ), 亦即为  $\text{CCl}_4$  (四氯化碳)、 $\text{CHCl}_3$  (三氯甲烷)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (二氯甲烷), 其沸点都低于  $80^\circ\text{C}$ . 它们被装在鼓泡瓶内, 鼓泡气体的流量在  $80\sim 160\text{mL/min}$ , 鼓泡气体可以为纯度高的惰性气体, 如氩气、氮气、氦气中的一种, 常用为氩气 (Ar). Ar 的作用除鼓泡产生低沸点碳氯化物的蒸汽外, 另一作用是稀释碳氯化物高温裂解产生的氯气浓度, 并将反应废气排出. 区域熔融温度范围为  $450\sim 500^\circ\text{C}$ , 低沸点碳氯化物发生如下式所示的裂解反应.



式中 ( $n=0,1,2$ )

在实验中发现, 裂解温度低于  $450^\circ\text{C}$ , 反应几乎不进行. 而裂解温度高于  $500^\circ\text{C}$ , 裂解产物中会有碳出现, 沉积在卤化银原料表面, 造成新的污染. 因此, 温度应在  $450\sim 500^\circ\text{C}$  之间.

### 3.2 反应氯气气氛下水平区域熔融法生长单晶提纯的化学提纯作用

裂解产生的氯与在水平区域熔融提纯时处于熔融状态卤化银原料中的一些含氧、氢的官能团如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H-O-H}$  等发生化学反应, 达到除去杂质, 提纯原料的目的. 发生的化学反应如下:

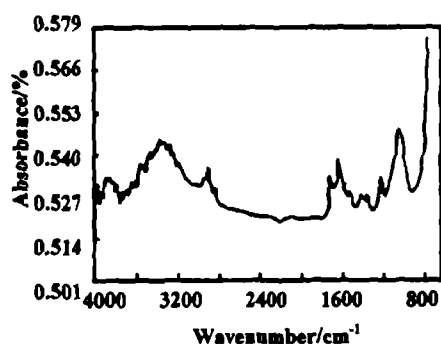
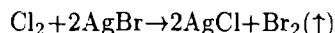
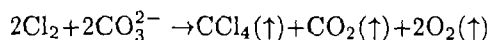
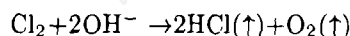
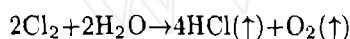


图 3 提纯前卤化银原料红外吸收光谱  
Fig. 3 Infrared absorbance of silver halide material before the ultrapurification

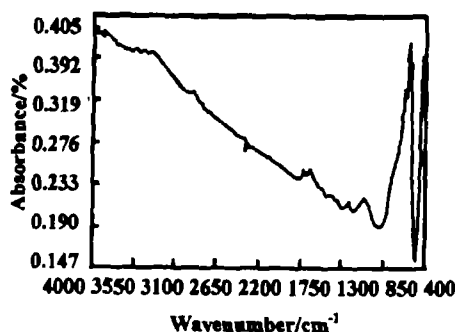


图 4 提纯后卤化银原料红外吸收光谱  
Fig. 4 Infrared absorbance of silver halide material after the ultrapurification

同时有部分  $\text{AgBr}$  被置换成  $\text{AgCl}$ , 改变了原来的设计组份, 这部分的量可以在组份设计时加以考虑, 适当增加  $\text{AgBr}$  的含量即可. 图 3、4 为反应氯气气氛下水平区域熔融提纯前后的原料红外吸收光谱曲线, 样品采用粉末压片制备. 从图 4 中明显看出除去阴离子后的卤化银原料在  $4000\sim 800\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\sim 12.5\mu\text{m}$ ) 范围内的吸收随波长的增加而降低, 说明用反应氯气

氮下水平区域熔融提纯的方法也能有效地去除原料中的阴离子杂质,这与早期的氯气气氛下水平区域熔融提纯卤化银光纤原料的结果相同.图5是反应氯气气氛下水平区域熔融提纯后的卤化银单晶预制棒红外透过光谱,晶体样品厚度1mm,结果表明 $4000\sim 600\text{cm}^{-1}$ ( $2.5\sim 16\mu\text{m}$ )中红外区域是卤化银材料最佳的传输波段.将区域熔融提纯后的卤化银原料放入高质量石英安瓿内,用 Bridgman-Stockbarger 法在高真空石英安瓿内生长卤化银单晶预制棒,之后再采用热挤压法制成卤化银多晶光纤,图6是1米长卤化银光纤红外透过曲线(红外光谱仪型号 NicoLet Magna IR750),从图中可见卤化银多晶光纤在 $3.3(3300\text{cm}^{-1})\sim 16\mu\text{m}(600\text{cm}^{-1})$ 光谱区范围内具有较好的透过率,传输 $10.6\mu\text{m}$   $\text{CO}_2$  激光时的损耗为 $0.3\sim 0.5\text{dB/m}$  [6].

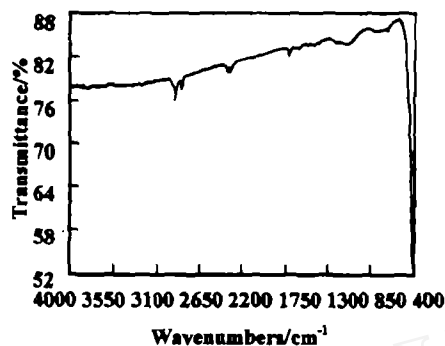


图5 反应氯气气氛下区域熔融提纯后卤化银光纤预制棒的红外透过光谱

Fig. 5 Infrared transmittance of the optical fiber after ultrapurified by horizontal zone melting purification in reacting chlorine atmosphere

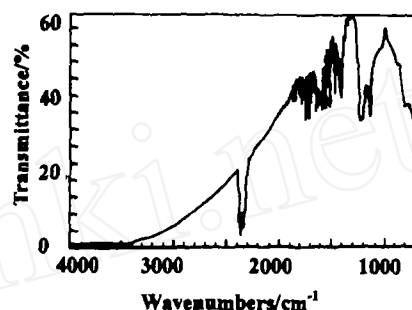


图6 卤化银光纤中红外光谱曲线

Fig. 6 Transmittance of silver halide optical fiber at middle infrared

#### 4 结论

1. 采用反应氯气气氛下水平区域熔融生长单晶的方法提纯卤化银原料,氯气气氛由裂解低沸点碳氯化物( $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$ ,  $n=0,1,2$ )得到,区域熔融温度 $450\sim 500^\circ\text{C}$ ,鼓泡(载流)气体 Ar 的流量 $80\sim 160\text{mL/min}$ .

2. 提纯后的卤化银原料红外吸收光谱显示,在 $4000\sim 800\text{cm}^{-1}$ ( $2.5\sim 12.5\mu\text{m}$ )范围内的吸收随波长的增加而降低,中红外 $4000\sim 600\text{cm}^{-1}$ ( $2.5\sim 16\mu\text{m}$ )区域是卤化银材料最佳的传输波段.

3. 用此原料制成的光纤可传输 $3.3\sim 16\mu\text{m}$ 的中红外光谱,其中在 $10.6\mu\text{m}$ 处的传输损耗为 $0.3\sim 0.5\text{dB/m}$ .

#### 参考文献

- [1] Paiss I, et al. SPIE Vol.1591 "Infrared Fiber Optics III", 1991. 70-82.
- [2] Paiss I, et al. SPIE Vol.1420 "Optical Fibers in Medicine", 1991. 141-148.
- [3] Moser F, et al SPIE Vol.1228 "Infrared Fiber Optics II", 1990. 128-139.
- [4] 高建平,等 (GAO Jian-Ping, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, 15 (3):

421-424.

[5] 高建平, 等 (GAO Jian-Ping, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, 15 (1): 119-123.

[6] 高建平, 等 (GAO Jian-Ping, *et al*). 材料导报 (Materials review), 2000, 14 (9): 60-62.

## Ultrapurification of Raw Material of Silver Halide Optical Fibers in Reacting Chlorine Atmosphere

GAO Jian-Ping, BIAN Bei-Ya, XIANG Hai-Bo, HANG Wen-Gen, WU Zhong-Ren  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The material of silver halide was ultrapurified by horizontal zone melting purification in reacting chlorine atmosphere. The chlorine atmosphere was made by decomposed chlorocarbon with low boiling point [ $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n=0,1,2$ )]. The purification parameters were as follows: temperature  $450\sim 500^\circ\text{C}$ , speed of zone  $0.2\sim 0.8\text{mm/min}$  and the carrier gas Ar  $80\sim 160\text{mL/min}$ . Measurement results show that the infrared absorbance of silver halide will decrease as wavelength increases at  $2.5\sim 12.5\mu\text{m}$  ( $4000\sim 800\text{cm}^{-1}$ ) after the ultrapurification. The silver halide fiber is a well transparent medium for transmitting middle infrared at  $2.5\sim 16\mu\text{m}$  ( $4000\sim 600\text{cm}^{-1}$ ). Forurier transform infrared spectra (FTIR) show that the transmittance of the fiber is better at  $3.3\sim 16\mu\text{m}$ . The loss is  $0.3\sim 0.5\text{dB/m}$  at  $10.6\mu\text{m}$ .

**Key words** infrared optical fiber; silver halide; ultrapurification