

还原制备 Pr_2O_3 粉体及其结构和光学性能研究

顾军毅^{1,2}, 范武刚², 张兆泉², 姚琴², 展红全¹

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 镨的倍半氧化物(Pr_2O_3)是合成荧光粉和激光增益介质的重要原料, 由于其易发生镨的变价并在空气中吸水而受到的关注较少。本研究采用不同表征手段研究在空气和在氩氢混合气氛下 Pr_6O_{11} 还原为 Pr_2O_3 的过程机理以及两种粉体的物相、微观形貌、粒度及价态等, 并进一步分析以上两种氧化镨的发光特性与镨的价态关系。结果表明: 两种气氛下氧化镨的相变过程显著不同, 还原性的 Ar/H_2 气氛可以加快 Pr_6O_{11} 的还原过程, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 即可得到 Pr_2O_3 。含 Pr^{3+} 的 Pr_2O_3 除了导带到价带跃迁导致的紫外吸收外, 还存在因 $f \rightarrow f$ 跃迁引发的可见光波段的吸收, 而 Pr_6O_{11} 对波长超过 320 nm 的紫外-可见光有较强吸收, 这与 Pr^{4+} 和氧之间电荷转移有关。 Pr_2O_3 的荧光发射光谱中的宽谱带显示 Pr^{3+} 的 $4f5d$ 轨道的最低能级在 $^1\text{S}_0$ 之下, 同时含 Pr^{4+} 的 Pr_6O_{11} 在 404 nm 处的荧光强度降低 63% , 这归因于 $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ 之间的能量耗散。这种荧光性能的差异可用于含镨的高氧离子迁移率陶瓷或晶体中 Pr 的价态分析。本工作研究的 Pr_6O_{11} 到 Pr_2O_3 在不同气氛下的转变过程及相关机理性能, 有望推动 Pr_2O_3 在不同领域的应用。

关键词: Pr_2O_3 ; Pr_6O_{11} ; 光学性能; 粉体制备

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Structure and Optical Property of Pr_2O_3 Powder Prepared by Reduction

GU Junyi^{1,2}, FAN Wugang², ZHANG Zhaoquan², YAO Qin², ZHAN Hongquan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: As an important raw material for synthesis of phosphor and laser gain medium, the sesquioxide of praseodymium (Pr_2O_3) receives few attentions due to its susceptibility to change of valence and hygroscopicity in air. Here, the reduction process from Pr_6O_{11} to Pr_2O_3 and corresponding mechanism in air and Ar/H_2 atmosphere as well as the crystal phases, morphologies, particle sizes and valence states of the two kinds of oxides were investigated. Furthermore, the photoluminescent properties of praseodymium oxide were analyzed in relation to the valence state of praseodymium. The results show that phase transition of Pr_6O_{11} significantly varied in different atmospheres. Reduction of Pr_6O_{11} is accelerated in Ar/H_2 atmosphere and Pr_2O_3 can be obtained at $800\text{ }^\circ\text{C}$. In addition to adsorption in ultraviolet region resulted from transition from valence to conductive band, the Pr_2O_3 containing Pr^{3+} also shows the absorption in visible light band caused by the $f \rightarrow f$ transition. Pr_6O_{11} shows strong absorption to UV-Vis wavelengths

收稿日期: 2022-12-15; 收到修改稿日期: 2023-01-09; 网络出版日期: 2023-02-21

基金项目: 国家重大科技专项基金(2017ZX06002004); 国家自然科学基金(52062020)

National Science and Technology Major Project of China (2017ZX06002004); National Natural Science Foundation of China (52062020)

作者简介: 顾军毅(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2020028013@stu.jci.edu.cn

GU Junyi (1997-), male, Master candidate. E-mail: 2020028013@stu.jci.edu.cn

通信作者: 展红全, 教授. E-mail: zhanhongquan@jci.edu.cn; 姚琴, 副研究员. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

ZHAN Hongquan, professor. E-mail: zhanhongquan@jci.edu.cn;

YAO Qin, associate professor. E-mail: yaoqin@mail.sic.ac.cn

over 320 nm, which is related to the charge transfer between Pr^{4+} and oxygen ion. Wide band in the fluorescence emission spectrum of Pr_2O_3 indicates that the lowest energy level of 4f5d orbital of Pr^{3+} is below $^1\text{S}_0$. Fluorescence intensity of Pr_6O_{11} containing Pr^{4+} decreases 63% compared to that of Pr_2O_3 at 404 nm, which can be attributed to the energy dissipation between Pr^{3+} and Pr^{4+} . This difference in fluorescence property can be used to analyze Pr valence in ceramics or crystals with high oxygen ion mobility. This research demonstrated that the transformation process and the related property from Pr_6O_{11} to Pr_2O_3 in different atmosphere may promote the application of Pr_2O_3 .

Key words: Pr_2O_3 ; Pr_6O_{11} ; optical property; powder preparation

氧化镨因特有的光、电、磁等性质在光玻璃器件、压电陶瓷、介电薄膜、催化、核医学等领域具有较高应用价值^[1-6]。镨与氧结合除了形成 Pr_2O_3 和 PrO_2 , 还存在 Pr_6O_{11} 、 Pr_7O_{12} 、 Pr_9O_{16} 、 $\text{Pr}_{10}\text{O}_{18}$ 和 $\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$ 等不同计量比的混合价态($\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$)氧化物。其中, Pr_6O_{11} (或 $4\text{PrO}_2\cdot\text{Pr}_2\text{O}_3$)是 Pr-O 体系中常温常压下最稳定的化合物, 也是工业上氧化镨的主要来源和形式。

Pr_6O_{11} 受热后因热力学不稳定和氧离子迁移率高会通过多次相变逐步转变为 Pr_2O_3 , 而降温时如果气氛中含氧又会吸收氧转化为 Pr_6O_{11} 。复杂的物相和价态变化过程会影响其作为原料制备的陶瓷或晶体的结构和性能^[7]。比如, 以 Pr_6O_{11} 为原料制备 PrAlO_3 单晶时, 除了含有 Pr^{3+} 还含有少量的 Pr^{4+} , 使 Pr^{3+} 典型尖锐的荧光发射峰消失^[8]。当锰掺杂到 PrAlO_3 中还会促进 Pr^{4+} 与 Pr^{3+} 的共存, 影响晶体光学特性和有效磁矩^[9]。当 PrGdO_3 作为固态氧化物燃料电池(SOFC)的电解质时, Pr_6O_{11} 引入的 $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ 价态转化会改变开路电压^[10]。另一方面, 以硝酸镨、氯化镨或镨的有机络合物等为前驱体可以直接制备 Pr_2O_3 粉体和薄膜, 从而避免 Pr^{4+} 的干扰^[11], 但存在成本较高、环境污染等问题。目前, Pr_6O_{11} 到 Pr_2O_3 的转换过程和气氛的影响研究还不明晰甚至矛盾^[12], 对热解和还原制备 Pr_2O_3 粉体的报道还较少^[13], 一定程度上限制了氧化镨的应用。

三价镨离子具有独特的 4f 电子组态($[\text{Xe}]4f^2$), 通常以低浓度掺入晶体基质中作为蓝色和橙色荧光的激活离子, 氧化性强的四价镨由于在可见光波段的吸收强而常用作无机染料^[14]。虽然两种镨离子的光学特性差异较大, 但由于价态不稳定和氧化镨中间相极易共存, 微量四价镨及可逸出氧的表征仍是一个难题^[15-16]。本研究通过在空气和还原气氛下的 TG-DTA 热重分析, 研究了 Pr_6O_{11} 热解还原制备 Pr_2O_3 过程中温度和气氛的影响, 并对这两种镨氧化物粉体的微观结构及表面状态进行了表征。通过对两种氧化镨粉体的紫外-可见和荧光光谱特征

研究, 结合 XPS 方法, 探寻表征 Pr-O 二元化合物体系及激光晶体中镨的价态和组成的分析方法。

1 实验方法

1.1 Pr_6O_{11} 和 Pr_2O_3 粉体的制备

首先称取一定量草绿色的草酸镨($\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, >99%, 中国稀有稀土公司)平铺在刚玉坩埚中。样品在马弗炉中加热到 600 °C 热解, 升温 and 降温速率均为 2 °C/min, 保温 3 h。空气中热解后粉体变为棕黑色的 Pr_6O_{11} 。向石墨真空炉中通入氩氢混合气($V(\text{H}_2)/V(\text{Ar})=10:90$), 在 800 °C 还原 Pr_6O_{11} 粉体得到绿色的 Pr_2O_3 , 升温 and 降温速率为 2 °C/min, 保温 2 h, 气体流量为 5 sccm。还原得到的 Pr_2O_3 粉体真空密封保存。

1.2 表征与性能测试

采用热重-差热法(TG-DTA, STA449C, Netzsch, Germany)分析样品在空气和 Ar/H_2 ($V(\text{H}_2)/V(\text{Ar})=2:98$) 气氛中从室温至 1400 °C 范围的质量变化及热效应, 升温速率 10 °C/min。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8, Bruker, Germany)分析样品物相组成, $\text{CuK}\alpha 1$ 、 $\text{CuK}\alpha 2$, $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 5 (°)/min, 步长 0.02°。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8220, FEI, Japan)观察粉体颗粒形貌。采用氮气吸附-脱附仪(BET, Quadrasorb SI, USA)测定样品的比表面积, 并用湿法激光粒度仪(Laser diffraction particle size analysis, LDPSA, Mastersizer 3000, Malvern, UK)测定粒度分布, 分散介质为酒精, 测量尺寸范围: 0.01~3500 μm 。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250, Thermo Fisher, UK)分析镨的价态, Al 靶。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spotlight 400 PerkinElmer, USA)分析粉体样品的化学结构。采用紫外-可见光谱仪(UV-Vis, LAMBDA 1050 PerkinElmer, USA)对粉体进行吸收和反射光谱检测。将 Pr_2O_3 与 Pr_6O_{11} 粉体按照 Pr^{4+} 占镨原子的摩尔

分数为 0 (Pr₂O₃), 1.0%, 2.0% 和 66.7% (Pr₆O₁₁) 比例混合, 装入模具中, 并在 7 MPa 的压力下制成 ϕ 12 mm × 2 mm 的圆片, 采用荧光光谱仪 (FLS920, Edinburgh Instruments, Germany) 测试其荧光性能。

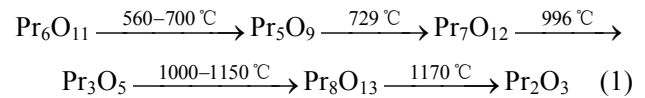
2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 和物相分析

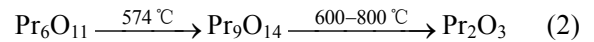
空气气氛中草酸镨原料的热重-差热曲线如图 1(a) 所示。DTA 曲线在 95、151、405、992、1167 °C 出现吸热峰。95 °C 处的吸热来自于自由水的脱附产生, 151 °C 处的吸热峰是草酸镨脱去结晶水形成的。448 °C 处的放热峰是 Pr₂(C₂O₄)₃ 向 Pr₂CO₅ 转化而形成的^[17], 继续升温至 600 °C 左右开始生成立方相的 Pr₆O₁₁。992 和 1167 °C 的吸热峰则是 Pr₆O₁₁ 通过逐步相变转化为 Pr₂O₃ 而形成。草酸镨热解为 Pr₂O₃ 总的失重为 52.43%, 与理论失重率 53.09% 接近。在空气气氛中, 草酸镨热解转变为 Pr₆O₁₁, 随着温度升高进一步脱氧变为 Pr₂O₃, 但降温后又重新变为稳定相 Pr₆O₁₁。

对通过 600 °C 热解草酸镨得到的 Pr₆O₁₁ 粉体分别在空气气氛和氩氢混合气中进行 TG-DTA 分析, 结果见图 1(b, c)。样品经高温过程至恒重时为 Pr₂O₃^[18], 通过脱氧对应的失重百分比计算各个阶段对应的混合价态氧化镨的化学组成, 见式(1)和(2) 空气气氛下, Pr₆O₁₁ 在空气中转化为 Pr₂O₃ 的过程可分为五个阶段。室温至 560 °C 之间持续失重约 2.09%, 主要归因于 Pr₆O₁₁ 表面吸附的水、中间产物 Pr₂CO₅ 及微量 Pr(OH)₃^[19-20]。在 457 °C 的较弱吸热峰则可能是来自 PrO₂ 信号, Treu 等^[19]报道 Pr₆O₁₁ 在室温至 400 °C 区间会生成部分 PrO₂, 但未给出进一步的证据, María 等^[12]通过液氮快速冷却和氧含量分析提出 500 °C 的平衡相中包含有 PrO₂。在 560~700 °C Pr₆O₁₁ 脱氧变为 Pr₅O₉, 失重约 0.34%。

当温度超过 700 °C 时, Pr₅O₉ 开始向 Pr₇O₁₂ 转变, 并出现吸热峰, 这一过程在 860 °C 结束, 理论失重为 0.81%, 实际失重为 0.72%。从图 1(b) 中的 TG 曲线可见在 860~980 °C 范围存在一个较大的平台, 表明 Pr₇O₁₂ 具有一定的稳定性。在更高温度时 Pr₇O₁₂ 并非文献中报道的直接转变为 Pr₂O₃^[21], 而是经历三个相变阶段, 即在 996 °C 附近 Pr₇O₁₂ 转变为 Pr₃O₅, 在 1170 °C 附近 Pr₈O₁₃ 转变为 Pr₂O₃, 这两处反应显示出较为明显的放热峰, 也与图 1(a) 中的峰位基本一致, 而 Pr₃O₅ 至 Pr₈O₁₃ 的 TG 曲线相对平缓。在 1200 °C 时完全转化 Pr₂O₃, 这也表明高温下四价 Pr 不稳定^[22], 这与其强氧化性有关。空气气氛下 Pr₆O₁₁ 到 Pr₂O₃ 的转换过程如式(1)。



在氩氢混合气气氛中, Pr₆O₁₁ 转化为 Pr₂O₃ 的反应过程可大致分为两个阶段。250 °C 开始脱氧, 在 574 °C 有一个放热峰, 脱氧基本完成, 失重 3.82%, 而在空气气氛下在相同温度时失重约为 2.1%。从 800 °C 开始没有明显的失重, Pr₇O₁₂ 的平台消失^[23], 这都说明氢气下 Pr₆O₁₁ 脱氧反应速率显著加快, 能在较低温度下制备得到 Pr₂O₃, 如式(2)。



Su 等^[24]最近发现 Pr₆O₁₁ 在纯 Ar 气氛中升温时的脱氧速率更慢, 在 800 °C 时虽然有大量氧空位, 但仍以立方相的 Pr₆O₁₁ 的形式存在。以上结果均表明气氛对 Pr₆O₁₁ 在高温下的转变机制有重要影响。

在氩氢混合气中还原制备的 Pr₂O₃ 的 XRD 图谱如图 2 所示。由图可见, Pr₂O₃ 的衍射峰归属于立方相的 Pr₂O₃ (JCPDS 47-1111)^[11], 未发现杂相, 这表明在 800 °C 氢气气氛中可制备得到 Pr₂O₃ 的高温稳定相。热解草酸镨获得的 Pr₆O₁₁ 的 XRD 图谱与体心立方的 Pr₆O₁₁ (JCPDS 42-1121) 一致。

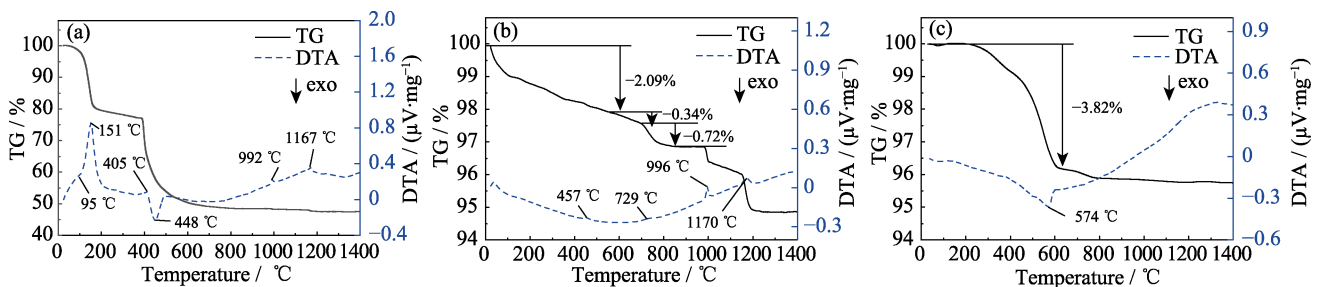


图 1 不同气氛下草酸镨和 Pr₆O₁₁ 的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of praseodymium oxalate and Pr₆O₁₁ in different atmospheres (a) Praseodymium oxalate tested in the air; (b, c) Pr₆O₁₁ tested in (b) air and (c) Ar/H₂ atmosphere

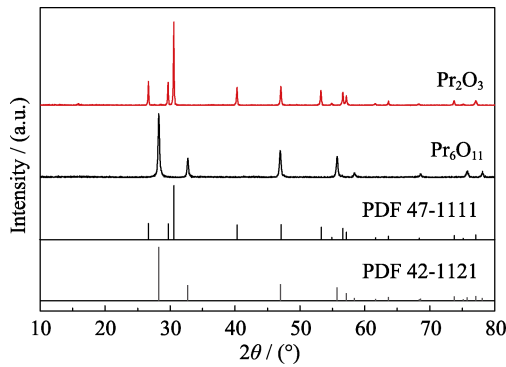


图 2 Pr_6O_{11} 和 Pr_2O_3 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Pr_6O_{11} and Pr_2O_3

2.2 粉体形貌结构分析

图 3 是不同倍数的 Pr_6O_{11} 和 Pr_2O_3 的微观形貌照片。草酸镨分解得到的 Pr_6O_{11} 粉体颗粒(图 3(a, b))呈片层状, 该形貌与王赟研究结果类似^[25]。这些方块由大量 20~50 nm 的纳米晶粒堆积而成, 颗粒表面分布有小孔。经过氢气还原后片层纳米晶粒变为 200~700 nm 的亚微米颗粒(图 3(c, d)), 同时晶粒中的气孔也变大, 可能为氧化镨分解释放氧气所致。采用激光粒度仪得到的粉体颗粒尺寸分布见图 4。 Pr_6O_{11} 和 Pr_2O_3 的 D_{50} 分别为 3.9 和 5.8 μm , 而且 Pr_2O_3 的粒径分布明显较宽, 表明脱氧过程同时伴随着晶粒生长和团聚。比较了 BET 和激光粒度所测得的粉体比表面积, 结果列在表 1 中。BET 测得的比表面积从 5.8 m^2/g 减小为 1.9 m^2/g , 而采用激光粒度仪计算的二者的比表面积分别为 2.0 和 1.5 m^2/g , 这说明 Pr_6O_{11} 的颗粒内部存在较多的气孔。

2.3 XPS 分析

图 5 是 Pr_2O_3 和 Pr_6O_{11} 的 Pr3d XPS 谱图以及拟合曲线。图中标注的 m 和 m' 是主峰, s 和 s' 是卫星峰, 这是由于 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 发生高低结合能端劈裂。

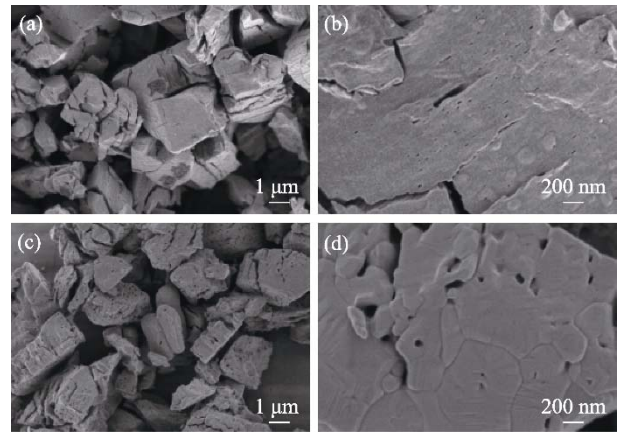


图 3 Pr_6O_{11} 和 Pr_2O_3 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of Pr_6O_{11} and Pr_2O_3
(a, b) SEM images of Pr_6O_{11} at (a) low and (b) high magnification;
(c, d) SEM images of Pr_2O_3 at (c) low and (d) high magnification

表 1 Pr_6O_{11} 和 Pr_2O_3 比表面积

| Sample | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $S_{\text{LDPSA}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|----------------------------|---|---|
| Pr_6O_{11} | 5.8 | 2.0 |
| Pr_2O_3 | 1.9 | 1.5 |

t' 表示只存在于 $3d_{3/2}$ 轨道中的额外结构^[9], OKLL 为氧的俄歇峰。这种复杂的峰形由 $3d_{3/2}$ 和与 4f 轨道间的耦合造成。 Pr_2O_3 与 Pr_6O_{11} 的 XPS 峰形和强度有轻微差别, 而且 $3d_{3/2}$ 与 $3d_{5/2}$ 自旋轨道之间的分裂能均为 20.4 eV。虽然四价镨组成的 PrO_2 中存在归属于 $3d^9 4f^1$ 电子组态的特征 a 和 a' 峰, 但由于和 s、s' 存在重叠, 仅能看出 Pr_6O_{11} 在 a 和 a' 峰位处信号相比 Pr_2O_3 略强, 特别 a 峰不明显, 而且两者相对应的光电子峰位之间的化学位移最大仅 0.8 eV, 因此采用 XPS 判定化合物中存在微量四价镨比较困难。

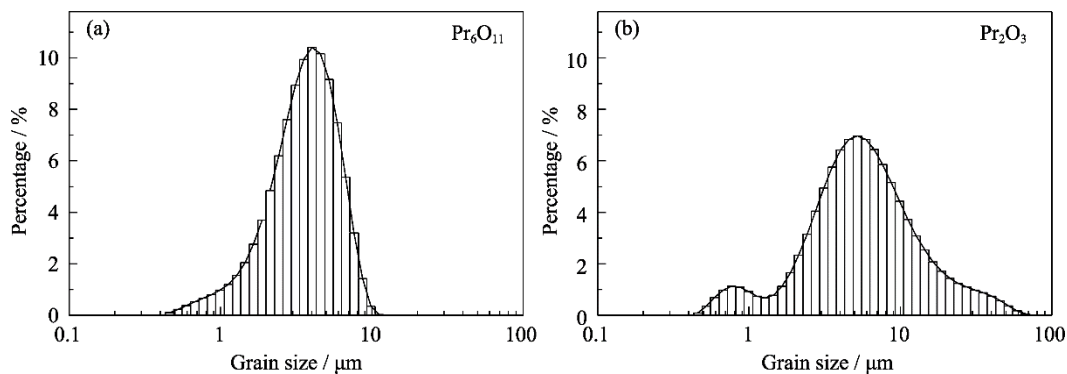


图 4 粉体的粒度分布
Fig. 4 Particle size distributions of (a) Pr_6O_{11} and (b) Pr_2O_3 powders

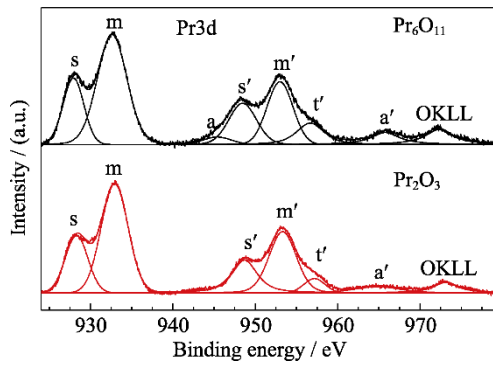


图 5 Pr₆O₁₁ 和 Pr₂O₃ 的 Pr3d XPS 能谱
Fig. 5 Pr 3d XPS spectra of Pr₆O₁₁ and Pr₂O₃

2.4 氧化镨光学性能分析

Pr₂O₃ 和 Pr₆O₁₁ 的红外光谱如图 6(a) 所示。Pr₆O₁₁ 在 440 和 600 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于 Pr-O 键的伸缩振动。1373 和 1481 cm⁻¹ 处的峰与草酸盐热解过程中的中间产物 Pr₂CO₅ 的羰基伸缩振动相关, 这表明草酸镨在 600 °C 热解后含有微量未完全热解的产物。但根据热重曲线若进一步提高热解温度, Pr₆O₁₁ 有可能开始脱氧相变, 因此热解温度仍选定在 600 °C。Pr₂O₃ 的红外谱图仅在 440 cm⁻¹ 出峰, 未发现由于吸水导致的 Pr(OH)₃ 等杂质的信号, 表明经过氢气 800 °C 还原后可得到纯度较高的 Pr₂O₃。

图 6(b) 是 Pr₂O₃ 和 Pr₆O₁₁ 的紫外-可见吸收光谱。Pr₂O₃ 在 250~1000 nm 范围内的最强吸收峰出现在紫外中波 290 nm, 对可见光的蓝色和橙色波段的多个特征波长产生明显吸收。Pr³⁺ 离子在 451、477、497 和 594 nm 处的吸收带分别由 ³H₄ 到 ³P₂、³P₁、³P₀ 和 ¹D₂ 的跃迁引起^[26]。作为间接带隙半导体, 这些吸收峰与它的 4f 电子能级跃迁有关, 也是 Pr₂O₃ 粉体呈现绿色的原因^[27]。黑色的 Pr₆O₁₁ 粉体对波长超过 320 nm 的紫外-可见光均有强烈吸收, 这与镨氧之间电荷转移有关^[14]。图 6(c) 是两种粉体的紫外可见反射光谱。Pr₂O₃ 反射较弱的波长区域与吸收谱出现强吸收的波段一致, Pr₆O₁₁ 在测试的 360~1000 nm 的范围内的反射都很微弱。

图 7 是 Pr₂O₃、Pr₆O₁₁ 及将两者以一定比例相互混合得到不同 Pr⁴⁺ 浓度的荧光光谱。在 Pr₂O₃ (Pr⁴⁺: 0) 的发射光谱中(图 7(a)), Pr³⁺ 在 270、360 和 404 nm 处的荧光峰对应的辐射跃迁分别是 ¹S₀→¹G₄、¹S₀→¹D₂ 和 ¹S₀→¹I₆, 467、550 和 600 nm 处是第二步跃迁 ³P₀→³H₄、³P₁→³H₅ 和 ¹D₂→³H₆。330 到 444 nm 的宽谱带表明, 4f5d 最低能级在 ¹S₀ 之下^[28]。Pr⁴⁺ 和 Pr³⁺ 共存的发射光谱中除了 270 nm 处的峰之外, 上述 Pr³⁺ 的特征峰强度均呈明显减弱的趋势, 且 Pr₆O₁₁ (Pr⁴⁺: 66.7%) 在 360、550、600 nm 处的峰基本

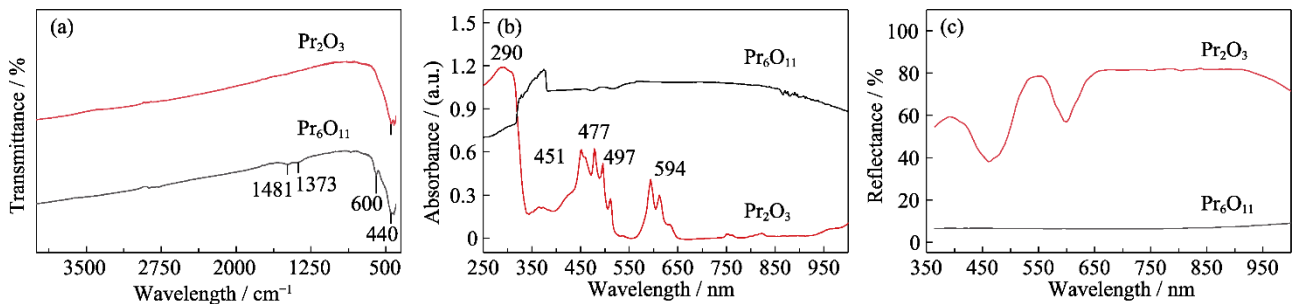


图 6 Pr₆O₁₁ 和 Pr₂O₃ 的红外和紫外-可见光光谱图

Fig. 6 Infrared and UV-Vis spectra of Pr₆O₁₁ and Pr₂O₃

(a) FT-IR spectra; (b) UV-Vis absorption spectra; (c) UV-Vis reflective spectra

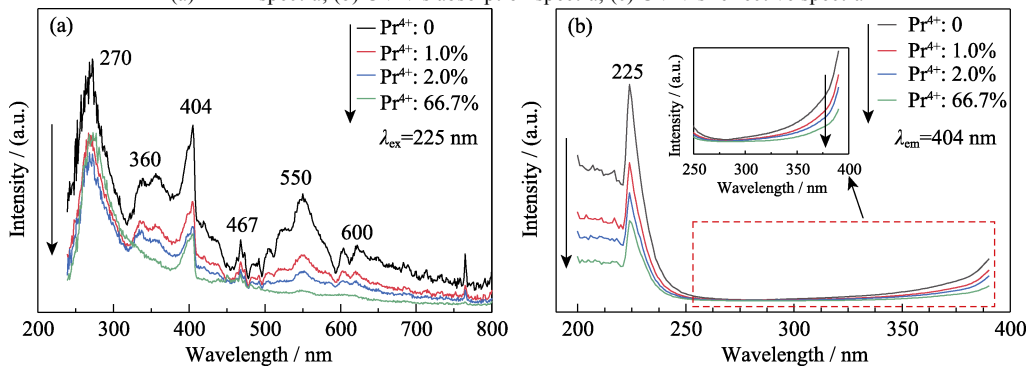


图 7 不同 Pr⁴⁺ 浓度粉体的荧光光谱

Fig. 7 Fluorescence spectra of powders with different Pr⁴⁺ concentrations

(a) Emission spectra; (b) Excitation spectra

消失不见, 结合 Pr_6O_{11} 波长很宽的紫外可见吸收光谱, 这可能与 Pr_6O_{11} 中高含量的 Pr^{4+} 和 Pr^{3+} 之间的能量耗散相关^[29]。Pawlak 等^[8]也发现 PrAlO_3 单晶中含有 Pr^{4+} 时, Pr^{3+} 的特征峰消失而转变为一个非常宽的发射带。而一般作为荧光激活剂 Pr^{3+} 的掺杂浓度低于 1%, 以保证 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 的量子效率, 同时荧光强度还与基体材料种类有较大关系^[30]。从激发光谱(图 7(b))发现, 少量的 Pr^{4+} 便能使 404 nm 波长的荧光强度明显降低, 仅含有 1% 的 Pr^{4+} 便会造成荧光强度下降 35%, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}(\text{Pr}^{4+}: 66.7\%)$ 与 $\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{Pr}^{4+}: 0)$ 相比降低了 63%。 Pr^{4+} 的荧光光谱未见报道, 这种荧光强度的差异可能作为判别微量或表层四价锆存在的手段。

3 结论

通过热重-差热测试分析了以热解草酸锆为起始原料热解得到 Pr_6O_{11} , 再经氢气还原制备 Pr_2O_3 粉体过程中的物相转变及热效应。在空气气氛下 Pr_6O_{11} 到 Pr_2O_3 的过程存在多个缓慢的脱氧和中间物相转变, 有 3 个明显的吸热峰, 在 1250 °C 才转化为 Pr_2O_3 。在 Ar/H_2 气氛下 Pr_6O_{11} 在 250 °C 开始脱氧, 在 574 °C 存放热峰表明还原过程较为剧烈, 同时使 860 到 980 °C 稳定的 Pr_7O_{12} 的平台消失, 最终获得 Pr_2O_3 的温度降低到 800 °C 左右。 Pr_2O_3 和 Pr_6O_{11} 两种粉体荧光和紫外可见吸收光谱存在显著差异。 Pr_6O_{11} 中的 Pr^{4+} 使 Pr^{3+} 的荧光强度明显下降, 其中在 225 nm 下激发出 404 nm 波长的荧光强度降低了 63%, 这可能与两者之间的耗散相关。这种荧光性能的差异, 也可用于含谱的高氧离子迁移率陶瓷或晶体中 Pr 的价态分析。

参考文献:

- [1] KOLAVEKAR S B, AYACHIT N H. Impact of Pr_2O_3 on the physical and optical properties of multi-component borate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, **257**: 123796.
- [2] LAKSHMINARAYANA G, QIU J R, BRIK M G, *et al.* Photoluminescence of Pr^{3+} , Dy^{3+} - and Tm^{3+} -doped transparent nanocrystallized KNbGeO_5 glasses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41(17)**: 175106.
- [3] HAN C, WU J G, PU C H, *et al.* High piezoelectric coefficient of Pr_2O_3 -doped $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 2012, **38(8)**: 6359.
- [4] SCHMEIBER D. The $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(001)$ interface. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003, **6(1/2/3)**: 59.
- [5] PU Z, QIN J W, AO B Y, *et al.* Intermediates of carbon monoxide oxidation on praseodymium monoxide molecules: insights from matrix-isolation IR spectroscopy and quantum-chemical calculations. *Inorganic Chemistry*, 2021, **60(11)**: 7660.
- [6] BAKHT M K, SADEGHI M, AHMADI S J, *et al.* Preparation of radioactive praseodymium oxide as a multifunctional agent in nuclear medicine: expanding the horizons of cancer therapy using nanosized neodymium oxide. *Nuclear Medicine Communications*, 2013, **34(1)**: 5.
- [7] SHLYAKHTINA A V, ABRANTES J C C, GOMES E, *et al.* Effect of $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ratio on the oxygen ion transport and thermomechanical properties of the pyrochlore and fluorite phases in the $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(23)**: 9982.
- [8] PAWLAK D A, LUKASIEWICZ T, CARPENTER M, *et al.* Czochralski crystal growth, microstructure and spectroscopic properties of PrAlO_3 perovskite. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **282(1/2)**: 260.
- [9] GUZIK A, TALIK E, PAJACZKOWSKA A, *et al.* Magnetic properties of manganese doped PrAlO_3 monocrystalline fibres. *Materials Science-Poland*, 2014, **32(4)**: 633.
- [10] LIU Z G, ZHENG Z R, HUANG X Q, *et al.* The Pr^{4+} ions in Mg doped PrGaO_3 perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **363(1/2)**: 60.
- [11] NIGRO R L, TORO R G, MALANDRINO G, *et al.* A simple route to the synthesis of Pr_2O_3 high-k thin films. *Advanced Materials*, 2003, **15(13)**: 1071.
- [12] GAZULLA M F, VENTURA M J, ANDREU C, *et al.* Praseodymium oxides. complete characterization by determining oxygen content. *Microchemical Journal*, 2019, **148**: 291.
- [13] FU X M, SUN H, YANG Z Z. Study on preparation of nanogranular Pr_6O_{11} by thermal decomposition and its optical absorption properties. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2019, **47(5)**: 33.
- [14] MASO N, BELTRAN H, MUNOZ R, *et al.* Optimization of praseodymium-doped cerium pigment synthesis temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86(3)**: 425.
- [15] FUCHI S, ISHIKAWA W, NISHIMURA S, *et al.* Luminescence properties of Pr_6O_{11} -doped and PrF_3 -doped germanate glasses for wideband NIR phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, **28(10)**: 7042.
- [16] WILKENS H, GEVERS S, RÖHE S, *et al.* Structural changes of ultrathin cub- $\text{PrO}_2(111)/\text{Si}(111)$ films due to thermally induced oxygen desorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(6)**: 3056.
- [17] LV P, ZHANG L J, KOPPALA S, *et al.* Decomposition study of praseodymium oxalate as a precursor for praseodymium oxide in the microwave field. *ACS Omega*, 2020, **5(34)**: 21338.
- [18] ANENBURG M, BURNHAM A D, HAMILTON J L. Quadrivalent praseodymium in planetary materials. *American Mineralogist*, 2020, **105(12)**: 1802.
- [19] TREU B L, FAHRENHOLTZ W G, O'KEEFE M J. Thermal

- decomposition behavior of praseodymium oxides, hydroxides, and carbonates. *Inorganic Materials*, 2011, **47(9)**: 974.
- [20] THANGADURAI V, HUGGINS R A, WEPPNER W. Mixed ionic-electronic conductivity in phases in the praseodymium oxide system. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2001, **5(7/8)**: 531.
- [21] NETZ A, CHU W F, THANGADURAI V, *et al.* Investigations of praseodymium oxide electrodes in lithium concentration cells. *Ionics*, 1999, **5(5/6)**: 426.
- [22] GONG Y Y, CHU R Q, XU Z J, *et al.* Varistor, dielectric, and luminescent properties of Pr_6O_{11} -doped TiO_2 multifunctional ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(9)**: 2995.
- [23] POMIRO F J, GAVIRÍA J P, FOUGA G G, *et al.* Chlorination of Pr_2O_3 and Pr_6O_{11} . crystal structure, magnetic and spectroscopic properties of praseodymium oxychloride. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **776**: 919.
- [24] SU L W, ZHANG Y F, ZHAN X Y, *et al.* Pr_6O_{11} : temperature-dependent oxygen vacancy regulation and catalytic performance for lithium-oxygen batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(36)**: 40975.
- [25] WANG Y, DENG G F, CAI C L, *et al.* Mechanism and kinetics of thermal decomposition of dysprosium oxalate with six water. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, **8(6)**: 98.
- [26] DEVANGAD P, TAMBOLI M, SHAMEEM K M M, *et al.* Spectroscopic identification of rare earth elements in phosphate glass. *Laser Physics*, 2018, **28(1)**: 015703.
- [27] JIN T T, ZHANG Z J, ZHANG H, *et al.* Crystal structure, phase transition and optical properties of $v\text{-PrBO}_3$. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(10)**: 1153.
- [28] ZHANG X W, ZHANG S, LI X D, *et al.* Temperature response properties of Pr^{3+} in $\text{Ca}_2\text{LuScGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_{12}$ with garnet structure. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2022, **40(5)**: 752.
- [29] KUNIMI S, FUJIHARA S. Synthesis and luminescent properties of $\text{CeO}_2:\text{Pr}^{4+},\text{Eu}^{3+}$ red pigments. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2012, **1(1)**: 32.
- [30] KRISHNA CHANDAR N, JAYAVEL R. Structural, morphological and optical properties of solvothermally synthesized $\text{Pr}(\text{OH})_3$ nanoparticles and calcined Pr_6O_{11} nanorods. *Materials Research Bulletin*, 2014, **50**: 417.