

锆基烧绿石 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固化铀系核素钍

王烈林, 谢 华, 陈青云, 王 茜, 龙 勇, 邓 超, 张可心

(西南科技大学 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010)

摘 要: $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 锆基烧绿石因优异的辐照和化学稳定性能成为高放废物固化的理想基材。以硝酸锆、硝酸钕、硝酸钍作为原料, 通过柠檬酸络合方法, 在 1200°C 保温 12 h 成功制备了含 20at% 钍的 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 烧绿石固化体。产物采用 X 射线粉末衍射、扫描电镜、红外光谱以及拉曼光谱表征。结果表明: Th 替代 Nd 进入 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 A 位, $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 固化体保持单一的烧绿石结构; Th^{4+} 的离子半径小于 Nd^{3+} , 导致固化体晶格常数减小; 通过 Scherrer 公式计算和 SEM 观察, 样品平均粒径为 50 nm 左右; 制备的固化体致密度高。随着 Th 成分的增加, $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 固化体烧绿石结构的无序化程度增加。

关 键 词: 锆基烧绿石; 烧绿石结构; $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$; 结构无序化

中图分类号: O731; TL93 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Thorium-doped $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore

WANG Lie-Lin, XIE Hua, CHEN Qing-Yun, WANG Qian, LONG Yong, DENG Chao, ZHANG Ke-Xin

(Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zirconate pyrochlores are proposed as potential host phases for the immobilization of high level nuclear waste because of their chemical and radiation stabilities. Thorium-doped pyrochlore $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ was synthesized at 1200°C for 12 h by citrate polymer precursor method using zirconium nitrate, thorium nitrate, neodymium nitrate and citrate acid as raw materials. The phase compositions of the products were characterized by XRD, SEM, FT-IR and Raman spectrum. The results reveal that neodymium ions are substituted by thorium ions at the A position of $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, which maintain the single pyrochlore structure. The lattice parameter decreases for $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore with the addition of 20at% Th because the effective ionic radius of Th^{4+} is less than that of Nd^{3+} . The mean grain sizes of these samples are about 50 nm and the bulk densities are more than 95% of theoretical values. With thorium content increase, the degree of structural disorder in $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ pyrochlore increases.

Key words: zirconate pyrochlore; pyrochlore structure; $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$; structural disorder

高放废物的处理已经成为制约核工业可持续发展的主要障碍, 其中放射性强、生物毒性大、半衰期长的铀系核素固化尤为重要。陶瓷结构材料具有

高热稳定性、低浸出率、稳定的物理化学性能和强耐辐照能力, 是铀系核素的理想固化基材之一。大量研究发现^[1-3], 锆基烧绿石 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在大剂量的重

收稿日期: 2014-05-07; 收到修改稿日期: 2014-07-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21101129); 四川省教育厅自然科学基金基础研究项目(14ZA0103); 核废物与环境安全国防重点科学实验室开放基金(11zxnk08, 13zxnk09)
National Natural Science Foundation of China (21101129); Natural Science Foundation Research Project of Education Department of Sichuan Province (14ZA0103); Open Project of Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory(11zxnk08, 13zxnk09)

作者简介: 王烈林(1982-), 男, 博士. E-mail: wanglielin@swust.edu.cn

离子辐照下显示出优异的稳定性,主要是稳定的 Zr-O 键保证了在辐照情况下晶体结构不坍塌。因此,锆基烧绿石固化锕系核素成为解决高放废物固化的重要材料。

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7(\text{Fd}3\text{m})$ 烧绿石结构, A、B 位分别为三价、四价阳离子, 阳离子 A^{3+} 和 B^{4+} 分别位于 $16\text{d}(1/2, 1/2, 1/2)$ (A 位) 和 $16\text{c}(0, 0, 0)$ (B 位); 氧离子分别位于 $48\text{f}(\text{x}, 1/8, 1/8)$ ($\text{O}_{48\text{f}}$) 和 $8\text{b}((3/8, 3/8, 3/8))$ ($\text{O}_{8\text{b}}$); $8\text{a}(1/8, 1/8, 1/8)$ ($\text{O}_{8\text{a}}$) 为氧空位, 被四个 B^{4+} 包围。烧绿石的阳离子位可被大多数锕系核素占据, 使其成为固化高放废物中锕系核素的重要材料。Belin 等^[4]利用固相合成方法在还原气氛(H_2/Ar)下成功合成了 $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 获得了结晶度较好的锕系核素烧绿石固化体。Yamazaki^[5]与 Kulkarni^[6]等均利用 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材固化 Pu, 在高温还原气氛下实现了 Pu 的高固溶量, 但是 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材的抗重离子辐照能力较弱^[7]。Kutty 等^[8]利用抗重离子辐照能力强的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材固化 U, 发现固溶量在 10at% 时, 烧绿石转换为萤石结构。Mandal 等^[9-10]在长时间高温条件下, 采用固相合成方法开展了 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材固化 ThO_2 研究, 发现 Th 在 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系中的固溶量较低, 采用 Al_2O_3 作为辅助材料, 可在一定程度上提高其固溶量。烧绿石结构可以实现锕系核素的晶格固化, 高固溶量、抗辐照能力强的固化基材是固化的关键。在 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石体系中, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有稳定有序的烧绿石结构, 在高剂量的重离子辐照下, 体系不发生非晶质化^[7], 可以作为锕系核素的固化基材。

随着先进重水堆技术的发展, 核废物中将出现大量放射性钍、镅同位素^[11]。另外, 钍作为次锕系核素 α 衰变子体及锕系元素之一, 物理化学性质与高放废物中次锕系核素具有相似性。钍的固化研究可以为放射性锕系核素 Am、Pu 等的固化提供重要借鉴和技术支持^[12]。本工作通过柠檬酸络合溶液-凝胶法开展 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 锆基烧绿石固化锕系核素 Th 的研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验设计 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 锆基烧绿石固化 Th 含量为 20at%, 即合成分子式为 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 。根据 $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 化学式, 按照化学剂量比称取硝酸锆 ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钕 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸钍 ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 试剂为分析纯, 质量百分比含量均大于 99.9%。实验中硝酸钕和硝酸钍混合后与硝

酸锆以 1:1 的摩尔比配比, 以柠檬酸作为络合剂 (按 1:1.2 比例), 加入适量聚乙二醇作为分散剂, 溶液混合后搅拌至澄清, 加入适量的无水乙醇, 用稀 HNO_3 调节 pH 至澄清透明溶胶。采用滴定方法将制备的胶体按一定速度滴到预热温度为 350°C 的刚玉坩埚中, 获得样品的前驱体。为了去除前驱体中的柠檬酸及聚乙二醇, 将前驱体放入刚玉坩埚中, 置入高温炉中进行煅烧, 温度设为 900°C , 时间 5 h, 自然冷却。将处理过的前驱体在高温炉中进行不同条件的烧结, 经自然冷却至室温后取出。

1.2 样品结构分析

利用荷兰帕那科公司的 χ' pert-PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha=0.15406\text{ nm}$, $40\text{ kV}/30\text{ mA}$) 对样品进行 XRD 物相分析, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 步长固定为 0.02° , 每步停留时间设为 20.0 s 。在英国 Renishaw 公司的 InVia 型拉曼光谱仪器上进行 Raman 光谱分析, 实验选用波长为 514.5 nm 的 Ar^+ 作为光谱激发器, 测试前首先对仪器进行校正。采用 KBr 压片法在德国 BR 公司 VER 型红外光谱分析仪上测试 IR 光谱, 波数范围为 $300\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。样品粉末经预处理后, 用导电胶将其固定, 喷金处理后用 Leica S440 型扫描电子显微镜对样品表面进行显微结构分析。为了进一步评价固化效果, 样品粉末压片经热处理后, 进行了密度和 EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同温度烧结产物的 XRD 图谱。前驱

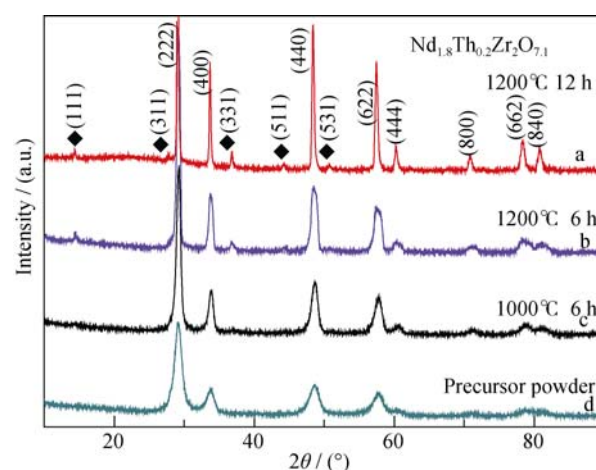


图 1 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 前驱体及在不同烧结条件下产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of precursor powder and $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ samples sintered at different conditions
Rhombns indicate the superstructure peaks

体有几个主要的衍射峰对应于萤石结构的峰位, 而且峰宽化严重, 样品未形成长程有序的晶体结构。烧结条件为 1000℃/6 h 时, 产物的衍射峰强度逐渐增强, 峰宽减小, 还出现了几个微弱的衍射峰, 样品的物相呈萤石结构。当烧结条件为 1200℃/6 h 时, 样品强的主晶格衍射峰 2 θ 附近产生一组(14.18° (111)、27.51°(311)、36.29°(331)、43.47°(511)和 49.97°(531))微弱的衍射峰, 这些衍射峰是由阳离子及氧空位排列构成的弱超晶格衍射峰, 超晶格衍射峰的出现意味着样品的物相为烧绿石结构。当烧结条件为 1200℃/12 h 时, 衍射峰非常尖锐, 样品形成了稳定的烧绿石结构固化体。衍射谱中未观察到其它杂质的衍射峰, 说明固化体为单一烧绿石物相。根据 XRD 线性宽化法, 由 Scherrer 公式计算出固化体晶粒尺寸。Scherrer 公式^[13]: $t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$, t 为衍射方向上晶粒的平均厚度(nm), 即对应粒径大小; λ 为 X 射线的波长; θ 为布拉格峰对应的衍射角; B 为衍射峰的半高宽。表 1 为不同烧结条件下产物的晶粒尺寸和晶格常数。随着烧结时间的延长和烧结温度的升高, 样品的晶粒尺寸逐渐增大; 当烧结条件为 1200℃/12 h, Nd₂Zr₂O₇、Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 晶粒大小约为 45 nm。随着烧结温度的升高和烧结时间的延长, 产物结晶渐趋完善, 晶粒尺寸增大。在 A₂B₂O₇ 烧绿石结构中, 当阳离子半径比 $R(A^{3+})/R(B^{4+})$ 介于 1.46 和 1.78 之间, 样品趋向于烧绿石结构^[14]。八配位的 Nd³⁺和 Th⁴⁺离子半径分别为 0.111 nm 和 0.105 nm, 六配位 Zr⁴⁺的离子半径为 0.072 nm, 按照 Th⁴⁺替代 Nd³⁺, 掺杂 20at%钍前后的 A、B 位离子半径比分别为 1.542 和 1.533, 处在烧绿石结构的比值范围内, 满足烧绿石结构条件。图 2 为 Nd₂Zr₂O₇ 和 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 粉末 X 射线衍射图谱, 铀系核素 Th 的掺杂导致固化体衍射峰位向右偏移, Nd₂Zr₂O₇ 和 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 的晶格常数分别为 1.0674 和 1.0634 nm, 晶体的晶格常数减小。对 Ln₂B₂O₇ 的研究发现^[15], 随着 Ln³⁺离子半径减小, 其晶格常数减小。对于 A 位阳离子, Nd³⁺的离子半径为 0.111 nm, 而 Th⁴⁺的阳离子半径为 0.105 nm, 掺杂的 Th⁴⁺会使

A 位平均阳离子半径减小, 晶格常数减小。在对烧绿石的 B 位掺杂研究中^[16], 随着 B 位阳离子半径的增加, 烧绿石的晶格常数也逐渐增大。对于 B 位的 Zr⁴⁺离子半径为 0.072 nm, 若掺杂的 Th⁴⁺离子进入 B 位, 样品的晶格常数应增大。另外, Th⁴⁺离子替代 Nd³⁺, 由于电荷补偿作用将引入其余的 O 离子进入 8a 空位或晶格间隙, 这也会影响样品的晶格常数; 研究认为引入的氧离子相互排斥力会导致晶格常数增大^[9]。因而, 固化 Th 后样品因为较小离子半径 Th⁴⁺替代 A 位 Nd³⁺导致样品晶格常数减小, 掺杂的 Th⁴⁺离子在 A₂B₂O₇ 结构中的占据 A 位, 而不影响 B 位 Zr-O 结构。这对锆基烧绿石固化体非常重要, 锆基烧绿石结构稳定性在很大程度上取决于 Zr-O 键形成的八面体结构^[1,3,7]。Mandal 等^[9]在利用 Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石固化 ThO₂ 的研究中发现晶格常数增大, 其中 Gd³⁺的离子半径 0.094 nm, 掺杂 Th⁴⁺离子半径较大, 而固溶量仅为 7.5at%; 而以 Nd₂Zr₂O₇ 固溶 20at%Th 仍保持完整的烧绿石结构。对于 Gd₂Zr₂O₇ 和 Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石基材, Nd₂Zr₂O₇ 趋向于更加有序的烧绿石结构^[17], 在固溶 Th 后更容易形成烧绿石结构, 而 Gd₂Zr₂O₇ 则容易形成萤石结构。Kong 等^[18]在合成烧绿石条件研究中发现, Nd₂Zr₂O₇ 在 1200℃时即形成烧绿石结构, 而 Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石相合成温度为 1400℃, 分析表明 Gd₂Zr₂O₇ 更趋向于无序的萤石结构。Kutty 等^[8]在合成 Gd₂Zr₂O₇ 烧绿石基材固化 Pu, 固溶量也低于 20at%, 且固化体迅速转变为萤石结构。利用有序化程度最高的 La₂Zr₂O₇ 基材固溶 Pu^[5], 在还原气氛下, 固溶量甚至可以达到 100mol%, 即 A 位完全替代, 意味着有序的烧绿石结构更容易实现铀系核素在烧绿石的 A 位替代。研究表明^[19], A₂B₂O₇ 烧绿石结构中, A-O_{48f} 键长最长, 离子键最容易破坏; 随着 A 位阳离子半径增加, A-O_{48f} 键长增加, 结合力减小。在 Ln₂Zr₂O₇ 烧绿石中, La³⁺离子半径最大, 意味着 La-O_{48f} 键长也较长, 其结构容易破坏。重离子辐照研究表明^[7], 在较低剂量辐照下, La₂Zr₂O₇ 即发生非晶质化, 大大降低了固化体在长期地质处置过程中的安全稳定性; 而 Nd₂Zr₂O₇、Gd₂Zr₂O₇ 基材在较高的辐照剂量

表 1 不同烧结条件下产物的晶粒尺寸和晶格常数
Table 1 Lattice parameters and crystallite sizes of samples prepared at different conditions

Composition	Calcination condition	Crystal size/nm	Lattice parameter/nm
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	1200℃/12 h	45.8	1.0674
Nd _{1.8} Th _{0.2} Zr ₂ O _{7.1}	Precursor	9.3	—
Nd _{1.8} Th _{0.2} Zr ₂ O _{7.1}	1000℃/6 h	9.5	—
Nd _{1.8} Th _{0.2} Zr ₂ O _{7.1}	1200℃/6 h	15.9	—
Nd _{1.8} Th _{0.2} Zr ₂ O _{7.1}	1200℃/12 h	45.4	1.0634

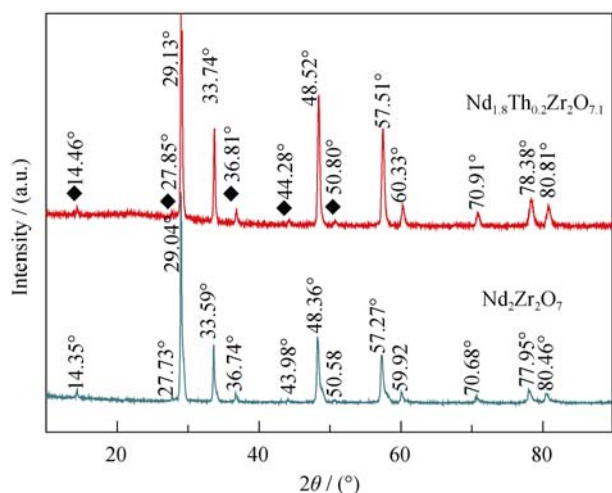


图 2 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 $1200^\circ\text{C}/12\text{ h}$ 烧结条件下产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ samples sintered at 1200°C for 12 h (Rhombns indicate superstructure peaks)

下仍保持稳定的晶体结构。相对于趋向萤石结构的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固化基材, 由于 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有更加有序的烧绿石结构, 这种结构的有序性更容易诱导锕系核素进入 A 位, 形成稳定的烧绿石结构, 这在一定程度上提高锕系核素的固溶量, 同时也能保证固化体的抗辐照能力。

2.2 IR 和 Raman 分析

理论研究^[20]发现立方 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 烧绿石应有 6 个 Raman 振动 ($\text{A}_{1g} + \text{E}_g + 4\text{F}_{2g}$) 和 7 个红外振动模式 (7F_{1u})。对于 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 烧绿石, A、B 位阳离子占据中心对称位, 不产生 Raman 振动, 振动只涉及位于 $48\text{f}(\text{O}')$ 、 8b 的氧离子^[19]。Brown 等^[21]通过 PED (potential energy distribution) 研究显示, 烧绿石的 A_{1g} 振动主要贡献来自于 O-B-O 弯曲振动 (75% PED); E_g 振动一部分来自于 O-B-O 弯曲振动 (40% PED), 另一部分来自于 B-O 伸缩振动 (25% PED); 三个 F_{2g} 振动也主要是 BO_6 八面体振动, 一个低频的 F_{2g} 振动主要是 O-A-O' 弯曲振动。烧绿石结构的 Raman 振动峰: $\text{A}_{1g} \sim 520\text{ cm}^{-1}$, $\text{E}_g \sim 300\text{ cm}^{-1}$, 最强的峰对应于 E_g 振动模式。图 3 为产物的 Raman 光谱, 图中存在四个 Raman 峰, 其余两个 F_{2g} 峰由于太弱未观察到, 这与文献^[9, 17]的研究结果一致。

$\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 样品未出现新的振动峰, 说明样品的烧绿石对称结构未发生变化, 即固溶的 Th 很好地进入烧绿石结构; E_g 、 A_{1g} 振动峰出现明显的宽化, 意味着烧绿石结构的无序化程度增加^[9, 17]。相对于 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的振动峰, 两个 F_{2g} 振动峰强度几乎没有发生变化, 而 E_g 、 A_{1g} 振动峰强度明显减弱。

E_g 、 A_{1g} 主要反映样品中 BO_6 八面体键的振动情况, 峰强度的减弱也表示样品中的烧绿石结构有序化程度减弱, 这主要可能是掺杂 Th^{4+} 的离子半径小于 Nd^{3+} , 导致结构无序化。同时, 观察发现 E_g 、 A_{1g} 峰位也向高频部分发生漂移; 研究证实, 当 A 位阳离子半径减小, 力场的增加将导致其振动峰向高频漂移^[22]。对于烧绿石结构, 键结构的变化主要由于内部结构和化学环境变化, 掺杂的 Th 引起烧绿石结构发生重排, B-O 键长缩短, 结合力增加, 力场增加, E_g 、 A_{1g} 峰位向高频偏移。烧绿石结构无序化增加, 在一定程度上增加了离子的结合力, 可以提高抗重离子辐照能力^[7]。 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固化锕系核素 Th, 可以进一步提高固化体的抗辐照能力。Lian 等^[2]在利用低剂量条件下非晶质化的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材固化 Pu 模拟核素 Ce 发现, 掺杂的 Ce^{3+} 离子半径小于 La^{3+} , 随着掺杂核素的增加, 高剂量重离子辐照下固化体未出现非晶质化, 固化体抗辐照能力增强。然而, 烧绿石的无序化也可能是由于 O 离子的引入导致的, 抗辐照能力还需进一步进行重离子辐照实验确认。

烧绿石的红外振动光谱来自于阳离子和氧结合键的振动, 主要反映样品的整体结构, 研究发现烧绿石的光谱存在两个明显的红外吸收峰位 F_{1u}^1 、 F_{1u}^2 于 400 cm^{-1} 和 550 cm^{-1} 附近, 分别对于 AO_8 和 BO_6 振动, 而萤石结构的红外吸收光谱只存在一个 480 cm^{-1} 附近的吸收峰, 这常常用于区别萤石和烧绿石结构^[20]。图 4 为不同温度烧结产物的 IR 光谱, 由于红外设备的限制, 测量范围大于 300 cm^{-1} , 未观察到低频的红外吸收光谱, 只观察到烧绿石的两个红外吸收峰 F_{1u}^1 、 F_{1u}^2 。前驱体只在 400 cm^{-1} 附近存在一个宽的峰, 随着烧结温度的升高和烧

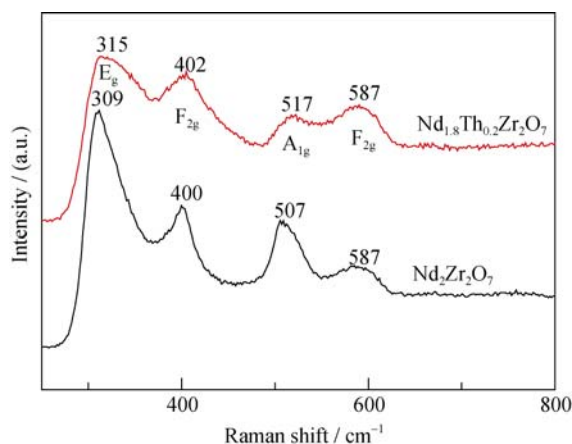


图 3 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 $1200^\circ\text{C}/12\text{ h}$ 条件下烧结产物的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7.1}$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ samples sintered at 1200°C for 12 h

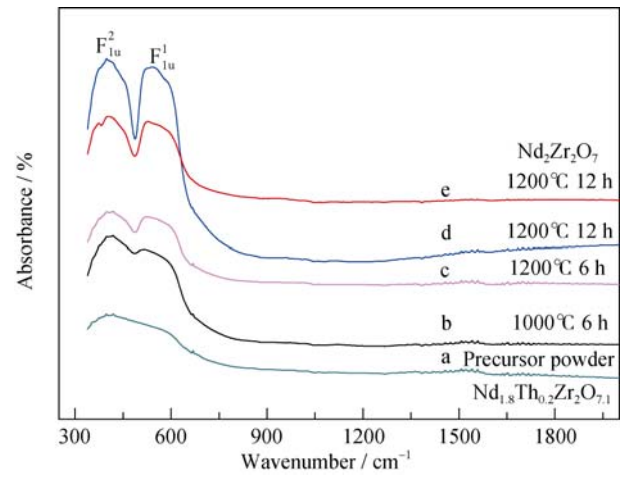


图 4 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1}(a, b, c, d)和 Nd₂Zr₂O₇(e)在不同条件下烧结产物的 FT-IR 图谱

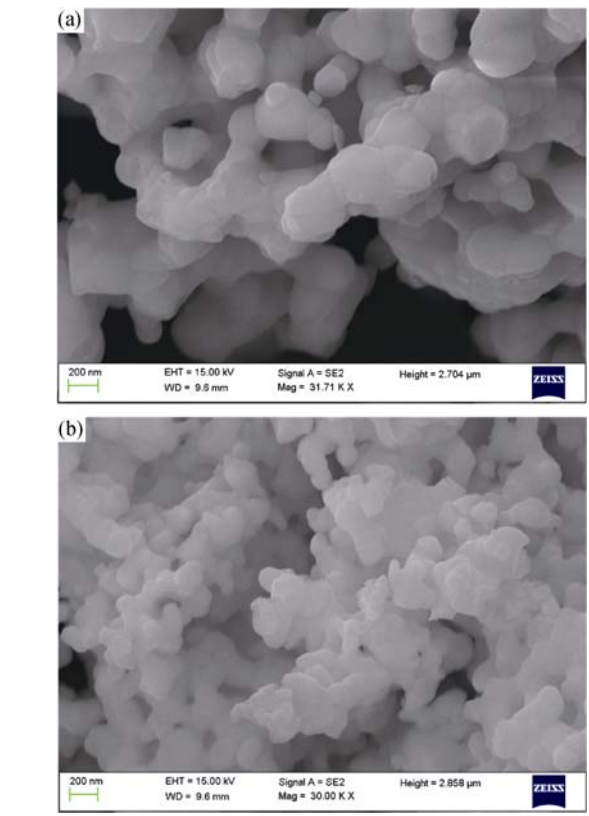
Fig. 4 FT-IR spectra of Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} (a, b, c, d) and Nd₂Zr₂O₇ (e) samples sintered at different conditions

结时间的延长, 样品的两个特征吸收峰的强度不断增加。当烧结条件为 1200℃/12 h 时, Nd₂Zr₂O₇ 和 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品出现两个明显的红外吸收峰, 进一步证明 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品具有烧绿石结构。

2.3 SEM 和 EDS 分析

图 5 为在 1200℃下煅烧 12 h 合成 Nd₂Zr₂O₇ 和 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品的 SEM 照片和 EDS 分析结果。从图 5 可以看出, 产物的颗粒均匀, 颗粒形貌良好, 呈球形, 尺寸较大。样品的晶粒尺寸约为 50 nm, Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品的颗粒略小, 这主要可能是由于 Th 的掺杂导致的。图 5 的 EDS 分析表明, Nd₂Zr₂O₇ 样品的主要成分为 Nd 和 Zr, 其比值约为 1: 1; 而 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品中存在 Nd、Th 和 Zr 等元素, 且 Nd、Th 总成分与 Zr 的比值接近于 1: 1, 说明 Th 很好地固化到 Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石结构中。此外, 氧含量远高于化学式中的比值, 主要是由于样品是在富氧环境下制备, 并且测试过程中均处于氧环境中。

为了进一步确认 Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石基材对 Th 的固化效果, 对固化体粉末压块在高温处理后进行了分析。Nd₂Zr₂O₇ 和 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品的密度分别为 6.35 和 6.44 g/cm³, 均达到理论密度的 95% 以上。图 6(a)为 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品表面元素分布图, 不同颜色代表不同的元素, 样品表面 Nd、Th、Zr 分布均匀, 说明 Th 已很好地固化在 Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石结构中。图 6(b)为 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品扫描电镜的背散射电子像, 由此可以看出样品致密, 孔隙较少, 这与物理测量样品密度大一致; 在物相分析中未发现分相情况, 样品保持单一矿相, 即为纯的烧绿石结构, 这与其前面的物相分析一致。



EDS analyses /at%				
Composition	Nd	Th	Zr	O
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	14.56	-	17.61	69.90
Nd _{1.8} Th _{0.2} Zr ₂ O _{7.1}	11.93	1.30	14.74	72.04

图 5 Nd₂Zr₂O₇(a)和 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1}(b)样品的 SEM 和 EDS 分析结果

Fig. 5 SEM images and EDS analyses of Nd₂Zr₂O₇ (a) and Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1}(b) samples sintered at 1200℃ for 12 h

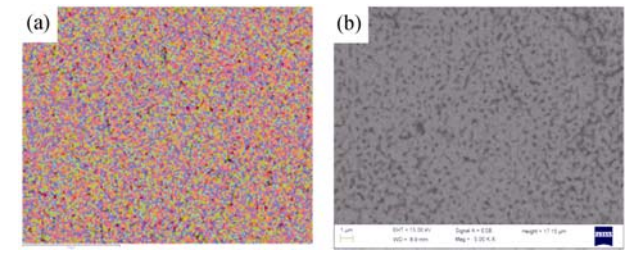


图 6 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1} 样品的元素分布图(a)与背散射电子像(b)

Fig. 6 Elements distribution image (a) and backscattered electron micrograph (b) of Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O_{7.1}

Red is Zr; Green is Nd; Blue is Th

3 结论

采用液相合成制备前驱体的方法成功将 20at% 的 Th 固化到 Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石中。结构分析表明固化体具有完好的烧绿石结构, 铀系核素 Th 占据了 Nd 位, 掺杂的 Th 导致固化体晶格常数减小, 烧绿

石结构向无序化的萤石结构转变,可能有助于提高锆基烧绿石固化体的抗辐照性能。该方法相对简单,制备温度较低,颗粒尺寸达到 50 nm,样品致密度高,可用于高放废液的岩石固化研究。烧绿石固化锕系核素后的抗辐照稳定性需进一步研究。

参考文献:

- [1] WANG S X, BEGG B D, WANG L M, *et al.* Radiation stability of gadolinium zirconate: a waste form for plutonium disposition. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(12): 4470–4473.
- [2] LIAN J, WANG L M, HAIRE R G, *et al.* Ion beam irradiation in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res. B*, 2004, **218**: 236–243.
- [3] LANG M, ZHANG F X, EWING R C, *et al.* Structural modifications of $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pyrochlore induced by swift heavy ions: disordering and amorphization. *J. Mater. Res.*, 2009, **24**(4): 1322–1334.
- [4] BELIN R C, VALENZA P J, REASON P E, *et al.* Synthesis and rietveld structure refinement of americium pyrochlore $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *J. Alloys Compd.*, 2008, **448**(1/2): 321–324.
- [5] YAMAZAKI SATOCHI, YAMASHITA TOCHIYUKI, MATSUI TSUNEO, *et al.* Thermal expansion and solubility limit of plutonium-doped lanthanum zirconates. *J. Nucl. Mater.*, 2001, **294** (1/2): 183–187.
- [6] KULKARNI N K, SAMPATH S, VENUGOPAL V. Preparation and characterization of Pu-pyrochlore: $[\text{La}_{1-x}\text{Pu}_x]_2\text{Zr}_2\text{O}_7(x=0-1)$. *J. Nucl. Mater.*, 2000, **281**(2/3): 248–250.
- [7] LIAN J, ZU X T, KUTTY K, *et al.* Ion-irradiation-induced amorphization of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(5): 054108.
- [8] GOVINDAN KUTTY K V, ASUVATHRAMAN R, RAJIA MADHAVAN R, *et al.* Actinide immobilization in crystalline matrix: a study of uranium incorporation in gadolinium zirconate. *J. Phys. Chem.*, 2005, **66**(2/3/4): 596–601.
- [9] MANDAL B P, GARG N, SHARMA S M, *et al.* Solubility of ThO_2 in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: XRD, SEM and Raman spectroscopic studies. *J. Nucl. Mater.*, 2009, **392**(1): 95–99.
- [10] MANDAL B P, PANDEY M, TYAGI A K. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: Potential host matrix for some constituents of thorium based reactor's waste. *J. Nucl. Mater.*, 2010, **406**(2): 238–243.
- [11] BHATTACHARJEE B. An overview of R&D in fuel cycle activities of AHWR. *INSAC*, 2003, Kalpakkam, IT, 1/26.
- [12] KONINGS R J M, BAKKER K, BOSHOVEN J G, *et al.* Transmutation of actinides in inert-matrix fuels: fabrication studies and modeling of fuel behavior. *J. Nucl. Mater.*, 1999, **274**(1/2): 84–90.
- [13] WEST A R. Solid State Chemistry and Its Applications, Wiley, New York, 1974: 172.
- [14] WHITTLE K R, CRANSWICK L M D, REDFERN S A T, *et al.* Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(3): 442–450.
- [15] ZHANG Z L, XIAO H Y, ZU X T, *et al.* First-principles calculation of structural and energetic properties for $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A = Lu, Er, Y, Gd, Sm, Nd, La). *J. Mater. Res.*, 2009, **24**(4): 1335–1341.
- [16] PANERO W R, STIXRUDE L, EWING R C. First-principles calculation of defect-formation energies in the $\text{Y}_2(\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr})_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Phys. Rev. B*, 2004, **70**(5): 054110.
- [17] MANDAL B P, BANERJI A, SATHE V, *et al.* Order-disorder transition in $\text{Nd}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore solid solution: an X-ray diffraction and Raman spectroscopic study. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(10): 2643–2648.
- [18] KONG L G, KARTCHEVTSEVA I, GREGG D J, *et al.* $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**: 3273–3285.
- [19] HESS N J, BEGG B D, CONRADSON S D, *et al.* Spectroscopic investigations of the structural phase transition in $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ pyrochlores. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(18): 4663–4677.
- [20] VANDENBORRE M T, HUSSON E, CHATRY J P, *et al.* Rare-earth titanates and stannates of pyrochlore structure: vibrational spectra and force fields. *J. Raman Spectrosc.*, 1983, **14**(2): 63–71.
- [21] BROWN S, GUPTA H C, ALONSO A J, *et al.* Lattice dynamical study of optical modes in $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlores. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(5): 054434.
- [22] KAMEL N, MOUDIR D, KAMEL Z, *et al.* Synthesis and characterization of a neodymium zirconate pyrochlore doped with yttrium: $(\text{Yb}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.25$ and 0.4). *J. Mater. Sci. Eng. B*, 2013, **3**(1): 1–12.