

Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石 A、B 位晶格固化钍的结构演化及化学稳定性研究

王烈林, 谢 华, 谢宇骐, 胡平涛, 尹 雯, 任馨玥, 丁 芸

(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: A₂B₂O₇ 烧绿石以其高包容性和物理化学稳定性而成为高放废物固化体候选基材。研究通过喷雾热解-高温烧结制备了 Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石 A、B 位钍掺杂 Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O₇ 和 Nd₂Zr_{1.8}Th_{0.2}O₇ 固化体, 利用不同检测手段分析样品结构, 并通过 MCC-1 方法研究了样品化学稳定性。Nd₂Zr₂O₇ 烧绿石 A 和 B 位掺杂 Th 均能形成纯烧绿石结构, 掺杂将造成烧绿石结构中 48f 氧位置参数增大, 烧绿石向无序化结构转变。A 位掺杂导致烧绿石 AO₈ 六面体结构扭曲, B 位掺杂导致 BO₆ 八面体部分形变。Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O₇ 和 Nd₂Zr_{1.8}Th_{0.2}O₇ 固化体在 42 d 周期后 Th 离子浸出率在 10⁻⁵ g·m⁻²·d⁻¹ 量级, 说明锕系核素 Th 在 Nd₂Zr₂O₇ 的 A、B 位均能很好地被包容, 固化体表现出优异的物理化学性能。

关 键 词: 烧绿石; 钍; 结构演化; 化学稳定性; A 位掺杂; B 位掺杂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Structural Evolution and Chemical Durability of Thorium-incorporated Nd₂Zr₂O₇ Pyrochlore at A and B Sites

WANG Lielin, XIE Hua, XIE Yuqi, HU Pingtao, YIN Wen, REN Xinyue, DING Yun

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

Abstract: A₂B₂O₇ pyrochlore is considered as a candidate host matrix for high-level radioactive wastes due to its incorporation and physicochemical stability. Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O₇ and Nd₂Zr_{1.8}Th_{0.2}O₇ pyrochlore samples doped with 20% thorium (in molar) were successfully prepared by using spray-pyrolysis and high temperature sintering method. The structures of the synthesized immobilization were characterized, and the chemical durability tests were investigated by the MCC-1 method. Structural analyses show that samples Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O₇ and Nd₂Zr_{1.8}Th_{0.2}O₇ exhibit pure single pyrochlore structure. Rietveld refinement analyses show that the value of 48f oxygen site parameter of 20% thorium-doped Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore increases, which suggests that the structure is transforming from ordered pyrochlore to disordered structure, as compared with Nd₂Zr₂O₇. The Nd_{1.8}Th_{0.2}Zr₂O₇ pyrochlore structure evolution results from the distortion of the AO₈ hexahedral structure, while the B-site substitution leads to partial deformation of the BO₆ octahedron. The leaching experiment results show that the normalized leaching rate of thorium is as low as 10⁻⁵ g·m⁻²·d⁻¹ after 42 d. Thorium can be well incorporated at the A and B cation sites of the Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore

收稿日期: 2022-02-16; 收到修改稿日期: 2022-03-23; 网络出版日期: 2022-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(21101129, 41502028); 四川省自然科学基金(2018jy0449, 2022NSFSC0252)

National Natural Science Foundation of China (21101129, 41502028); Natural Science Foundation of Sichuan Province (2018jy0449, 2022NSFSC0252).

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

WANG Lielin (1982-), male, PhD, associate professor. E-mail: wanglielin@swust.edu.cn

structure of which the immobilization exhibits the excellent physical and chemical properties.

Key words: pyrochlore; thorium; structural evolution; chemical durability; A-site substitution; B-site substitution

高放废物(HLW)中长寿放射性锕系核素的安全处理处置已成为制约核工业可持续发展主要障碍之一。高放废物安全固化要求基材具备优异的物理、化学、抗辐照稳定性,其中人造岩石(Synroc)固化技术直接将核素固化到矿相晶格位置,是高放废物固化处理的理想方案^[1-3]。Wang 等^[4]研究发现类萤石结构 $A_2B_2O_7$ 烧绿石陶瓷可以耐受质量分数 10%的 ^{239}Pu 近 3000 万年辐照剂量仍能保持较好的结构稳定性,因此烧绿石成为锕系核素固化的潜在候选基材^[5-7]。 $A_2B_2O_7$ 烧绿石结构(Fd-3m)是一种缺陷的萤石结构(AX_2), A、B 位为金属阳离子(过渡金属或稀土离子),其中 A 位占据 16c 晶格位(0, 0, 0),与氧离子形成八配位立方六面体结构; B 位占据 16d 晶格位(0.5, 0.5, 0.5),与氧离子形成六配位八面体结构。氧离子占位为 48f(x, 0.125, 0.125)和 8a(0.125, 0.125, 0.125), 8b(0.375, 0.375, 0.375)为空位; 48f 氧离子占位 x 具有可调性,介于 0.3125~0.3750 之间^[8]。近 500 种烧绿石结构化合物被成功合成,其中烧绿石结构 A、B 位均能实现放射性核素晶格固化,包容+2~+5 价核素,从而实现核素高包容量^[9]。Belin 等^[10]在锆基烧绿石 A 位通过 Am 的晶格全替代形成了 $Am_2Zr_2O_7$ 固化体; Kulkarni 等^[11]以 $La_2Zr_2O_7$ 作为基材实现了 Pu 在烧绿石 A 位晶格固化; Mandal 等^[12]利用 $Gd_2Zr_2O_7$ 作为基材实现了较小包容量 Th 在烧绿石 A 位的替代。Kutty 等^[13]在 $Gd_2Zr_2O_7$ 的 A、B 位开展了 U 的固化研究,烧绿石 A 位对 U 的固溶量为 10%(原子分数); B 位固溶量较低, U 掺杂导致烧绿石结构快速转变为萤石结构。Tang 等^[14]通过在 $La_2Zr_2O_7$ 基材 B 位共掺杂 U、Mg 实现了 U 的晶格固化。

$Ln_2Zr_2O_7$ 烧绿石作为锕系核素固化基材被广泛研究^[15-16],重离子辐照实验表明 $La_2Zr_2O_7$ 耐辐照能力相对较差;而 $Nd_2Zr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_2O_7$ 在高辐照剂量下材料结构转变为无序化的萤石结构,不发生非晶蜕化,表现出优异的抗辐照性能。相对于 $Gd_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$ 具有更加有序的烧绿石结构, A 位固溶摩尔分数 20%An 的(Th、U、Np、Pu、Am)具备较好的耐辐照性能^[17],能更好地包容锕系核素。锕系核素 Th 作为重要核燃料,随着先进重水堆(AHWR)^[18]及第四代反应堆钍基熔盐堆(TMSR)^[19]的发展,将成为放射性废物主要成分之一,需要进行安全固化处理;同时 Th 与高放废物中的次锕系核素(MA)的

化学物理性质相近,研究其固化可以为高放废物固化提供重要借鉴。本工作在 $Nd_2Zr_2O_7$ 烧绿石不同晶格位固化摩尔分数 20%的 Th,并分析研究其掺杂对固化体结构和性能影响。

1 实验方法

1.1 固化体制备实验

实验采用溶胶凝胶-喷雾热解-高温烧结方法制备 $Nd_2Zr_2O_7$ 基材和含钍的烧绿石固化体^[20]:以分析纯 $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$, $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ 为原料(质量浓度均大于 99.9%)。A、B 位掺杂按照化学计量比准确称量混合,去离子水溶解,柠檬酸和聚乙二醇作为络合剂和分散剂,加入稀硝酸搅拌至澄清溶胶。在高压气流作用下将溶胶雾化到高温刚玉坩埚中,获得前驱体粉末;再将前驱体加热至 900 °C 保温 2 h,去除挥发性物质。最后将粉末样品压制成 $\phi 10$ mm 圆柱形样品,在 1200 °C 热处理 12 h,获得烧绿石固化体样品。

1.2 固化体样品表征分析

采用 χ 'pert-PRO 型衍射仪(CuK α 靶, $\lambda = 0.15406$ nm, 40 kV/30 mA)进行 X 射线衍射(XRD)分析,扫描范围为 10°~90°,步进为 0.016°;采用 GSAS 结构分析软件进行结构精修^[21]。采用英国 Renishaw 公司的 InVia 型拉曼光谱仪进行 Raman 光谱分析,以 Ar⁺ 激光(514.5 nm)作为光谱激发器。采用荷兰 Phenom 公司的 PROX 电子扫描电镜观察样品微观形貌及元素分布(SEM-Mapping),电压为 15kV。

1.3 固化体浸出率实验及测试

固化体长期稳定性取决于样品的化学浸出率。参考美国 ASTM 标准 MCC-1 方法进行浸出实验^[22],样品浸泡一个周期(42 d),温度为 90 °C。采用电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-Mass, Agilent Technologies, 美国)测量 Th⁴⁺离子浓度。通过下式计算归一化元素浸出率(LR_{Th}, g·m⁻²·d⁻¹)^[23]:

$$LR_{Th} = \frac{CV}{SAft_n} \quad (1)$$

其中, C 为元素浸出浓度(g/m³), V 为浸出液体积(m³), SA 为样品的表面积(m²), f 为样品中 Th 的质量分数(%), t_n 为浸出时间(d)。

2 结果与讨论

2.1 固化体物相表征

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 烧绿石样品 XRD 图谱如图 1 所示, 从图中可以清晰地看到烧绿石弱超晶格结构的特征衍射峰((111)、(311)、(331)、(511)、(531)), 未观测到其他物相结构衍射峰, 说明样品形成了单一烧绿石结构固化体。烧绿石结构 A 和 B 位阳离子半径比(r_A/r_B)为 1.46~1.78, 超过该比例范围, 烧绿石结构会转变为萤石结构^[9]。烧绿石结构中八配位和六配位 Th^{4+} 离子半径分别为 0.105 和 0.094 nm, 八配位 Nd^{3+} 和六配位 Zr^{4+} 离子半径分别为 0.111、0.072 nm。与 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 r_A/r_B 值相比(~ 1.54)^[15], 不同 A 和 B 位掺杂摩尔分数 20% 的 Th 固化体平均离子半径比分别为 1.47 和 1.50, 比值介于烧绿石结构 r_A/r_B 比值区间。XRD 分析表明, A 位掺杂固化体衍射峰向大角度方向偏移(晶格常数减小), 而 B 位掺杂衍射峰向小角度偏移(晶格常数增大)。A 位掺杂摩尔分数 20% 的 Th^{4+} 离子, 固化体的平均离子半径为 0.1104 nm, 减小了 5.4%; 而 B 位掺杂的固化体离子半径为 0.0742 nm, 增大了 3.1%。

图 2 为固化体样品 SEM 照片及 EDS-Mapping 元素分布图。由图可见, $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 样品均表现出明显晶体形貌, 固化体晶界明显; 相对于 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, A 和 B 位掺杂 Th^{4+} 固化体的晶粒尺寸明显减小, 意味着 Th 掺杂导致固化体结晶度明显减弱, 这与样品衍射峰强度减弱和宽化现象一致。样品 EDS-Mapping 元素分布显示, 样品中各成分分布均匀, 没有出现元素团聚情况。样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的密度分别为 6.18、6.13、6.20 g/cm^3 , 理论密度分

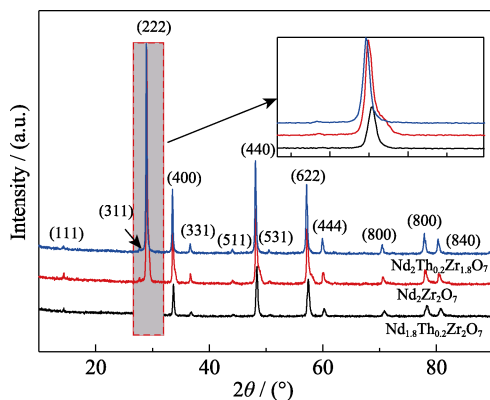


图 1 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

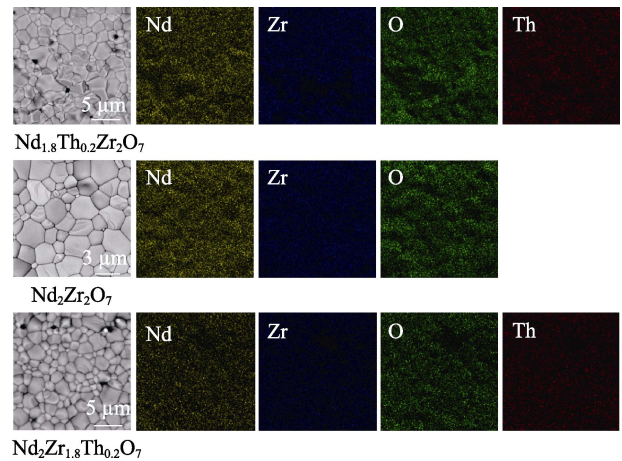


图 2 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 SEM 照片及 EDS 元素分布图

Fig. 2 SEM images and EDS elements mappings of samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

别为 6.62、6.35、6.66 g/cm^3 , 样品密度都达到理论密度 93% 以上。结合 XRD 和 SEM 分析, A 和 B 位 Th^{4+} 掺杂 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 均形成了致密的纯相烧绿石固化体。

2.2 固化体 Rietveld 结构精修

通过 GSAS 程序对烧绿石样品 XRD 数据进行结构精修, 可以获得固化体中离子占位情况。图 3 为样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 XRD 结构精修图。表 1 为样品结构精修获得的晶体结构数据。结果显示, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石的晶格常数为 1.06744(5) nm, 与文献报道基本一致^[24]; $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 晶格常数分别为 1.06370(2) nm 和 1.06781(4) nm。A 位掺杂 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的晶格常数减小, 一方面归因于 A 位平均离子半径减小, 另一方面可能由于电荷补偿作用导致多余氧离子的进入^[25]。烧绿石 A 位理想离子价态为三价, 掺杂 Th 离子为四价, 为了电荷平衡势必引入较多的氧离子进入烧绿石体系中的间隙位置和空位中。烧绿石结构是缺陷萤石(AX_2)结构, 氧离子占据氧空位会使烧绿石结构向萤石结构发生转变, 萤石结构的晶格常数仅为烧绿石的一半(~ 0.5 nm)。B 位掺杂 Th 与 Zr 离子均为四价, 晶格常数略微减小, 体系保持了稳定的烧绿石结构。A 位掺杂的固化体晶格常数减小, 晶胞体积明显减小; B 位掺杂的 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶胞体积基本没发生变化。48f 位氧离子位置参数(x_{48f})可以反映烧绿石结构的变化, $x_{48f} = 0.3125$ 为理想烧绿石结构, $x_{48f} = 0.375$ 为理想萤石结构^[8]。 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 样品的 x_{48f} 约为 0.33, 具有较好烧绿石结构; A、B 位掺杂 Th^{4+} 使 x_{48f} 增大, 意味着样品结构无序化程

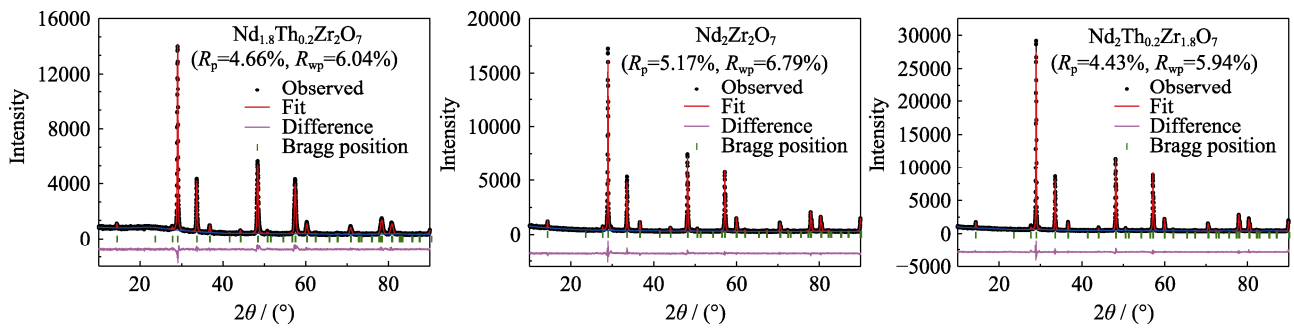


图 3 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 XRD 结构精修分析
Fig. 3 Rietveld refinement patterns of samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

表 1 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 Rietveld 精修数据

Table 1 Rietveld refinement parameters of samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

	$\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$
Lattice parameter/nm	1.06370(2)	1.06744(5)	1.06781(4)
Unit cell volume/nm ³	1.203	1.216	1.217
x-parameter of 48f oxygen	0.3322(6)	0.3287(6)	0.3365(5)
A–O _{48f} bond distance	2.5932(5)	2.6285(4)	2.5713(4)
B–O _{48f} bond distance	2.0737(3)	2.0660(2)	2.1017(2)
A–B bond distance	3.7607(4)	3.7739(1)	3.7753(2)
A–8a bond distance	2.3029(2)	2.3110(1)	2.3118(3)
R_p	4.66%	5.17%	4.43%
R_{wp}	6.04%	6.79%	5.94%
χ^2	2.614	1.932	2.237

度增加。 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石体系 A–O_{48f} 键长缩短, A–O_{8a} 键长缩短, A–B 键长出现一定缩短, B–O_{48f} 键长相对于 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品基本没有发生变化; BO_6 结构保持较好的八面体, 而 AO_8 六面体结构发生扭曲形变。 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 样品 A–O_{8a} 键长未发生变化, A–O_{48f} 键长缩短, 而 B–O_{48f} 键长明显增长; x_{48f} 变化导致 BO_6 八面体结构形变。图 4 显示烧绿石 A、B

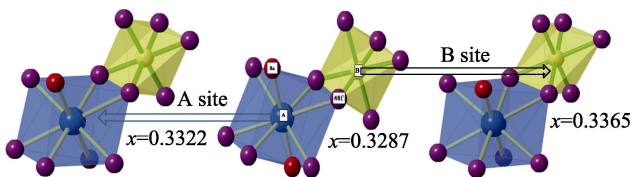


图 4 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的晶体结构变化

Fig. 4 Structural evolution of samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

位掺杂摩尔分数 20% 的 Th^{4+} 烧绿石结构变化情况。掺杂 Th^{4+} 将导致烧绿石结构变化, A 位掺杂造成 AO_8 六面体形变, 而 B 位掺杂结构变化源于 BO_6 八面体扭曲。

2.3 固化体 Raman 振动光谱分析

Raman 光谱分析可以进一步分析烧绿石中氧离子成键结构变化。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 烧绿石结构属于 Fd-3m 空间群结构, 光谱结构有 6 个 Raman 振动峰和 7 个红外振动峰结构, 即 $\text{T}=\text{A}_{1g}+4\text{F}_{2g}+\text{E}_g+7\text{F}_{1u}$ 。烧绿石 A 和 B 位阳离子处于对称结构位置, Raman 振动峰来源于占据非对称位置 8a 和 48f 位的氧离子。图 5 为 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 样品 Raman 光谱图。四个明显 Raman 振动峰分别对应 $\text{E}_g(299\text{ cm}^{-1})$ 、 $\text{F}_{2g}(402, 586\text{ cm}^{-1})$ 、 $\text{A}_{1g}(520\text{ cm}^{-1})$; 两个较弱 F_{2g} 振动峰未观测到, 299 cm^{-1} 为最强峰, 这与文献[26]的结果基本一致。烧绿石结构的 E_g 和 A_{1g} 振动峰主要来自于 BO_6 八面体的振动, F_{2g} 振动峰源于 AO_8 六面体中 O–A–O 键的振动结构。A、B 位掺杂 Th 样品与 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 Raman 振动峰位置基本没有发生变化, 但掺杂样品振动峰明显变宽, 宽化主要是样品粒径变小和结构无序化引起的^[27]。

图 6 为样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和

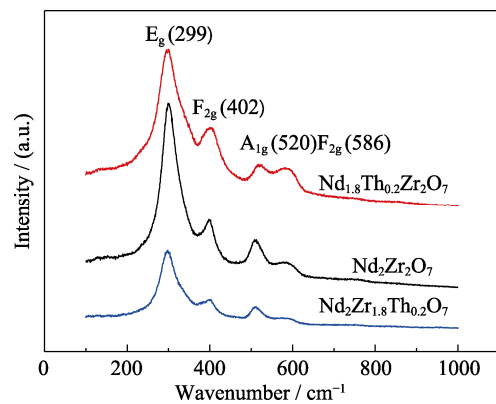


图 5 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 Raman 图谱

Fig. 5 Raman spectra of samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

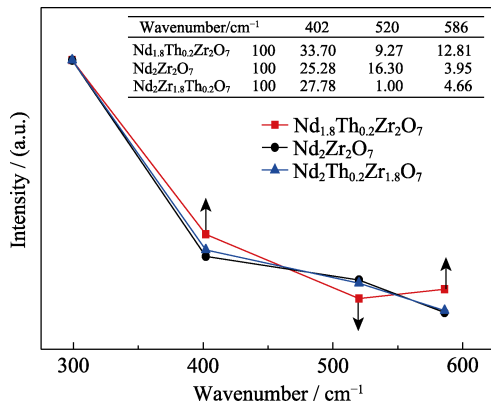


图 6 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 Raman 峰强度变化

Fig. 6 Raman peak intensity variation of samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

The peak intensity is normalized to the intensity of 299 cm^{-1}

$\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 的 Raman 峰强度变化情况, 以 299 cm^{-1} 峰强度归一化。 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}\text{O}_7$ 样品的峰强度变化基本一致; $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品 F_{2g} (402 、 586 cm^{-1}) 峰相对强度明显增加, 而 A_{1g} 峰相对强度降低, 意味着烧绿石结构 A-O 键发生明显变化。 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品 A-O_{8a} 键长明显缩短; B-O_{48f} 键长与 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基本一致, 略大于 B 位掺杂的烧绿石结构。烧绿石体系中 E_g 和 A_{1g} 振动峰主要取决于 O_{48f} 位置参数, A 和 B 位掺杂摩尔分数 20% 的 Th^{4+} 均导致体系的 x_{48f} 变大且基本一致 (0.33)。Raman 结构分析证实 A 位掺杂 Th^{4+} 导致 AO_8 六面体结构扭曲, 这是由于替代元素离子半径和价态差异造成的; 而 B 位掺杂由于电荷平衡, 基本保持烧绿石结构。

2.4 固化体化学稳定性分析

高放废物固化体长期化学稳定性是评价固化体性能主要指标。通过 MCC-1 方法开展固化体浸出试验, 分析 42 d 浸出周期浸出液中 Th 离子浓度。图 7 为 42 d 浸出周期 A、B 位掺杂样品离子浸出率。样品在早期表现出较高的浸出率, 随着浸出时间延长, 浸出率逐渐减小并保持稳定值, 符合固化体浸出规律。浸出初期, 样品中 Th^{4+} 浸出率相对较高 ($10^{-3}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$); 浸出 7 d, 离子浸出率为 $10^{-4}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$; 浸出 14 d, 离子浸出率为 $10^{-5}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 基本保持常数。A、B 位掺杂 Th^{4+} 烧绿石固化体均表现出较好的化学稳定性, 化学浸出率与 Pu 掺杂烧绿石固化体的化学浸出率基本一致^[28], 意味着烧绿石固化高放废物具有较高化学稳定性。锕系核素 U 在硼硅酸盐玻璃固化体中的浸出率为 $10^{-1}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 在陶瓷固化体浸出率低于 $10^{-3}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[29]。烧绿石固化体化学稳定性高于玻璃固化体^[30-31], 这是由于核素

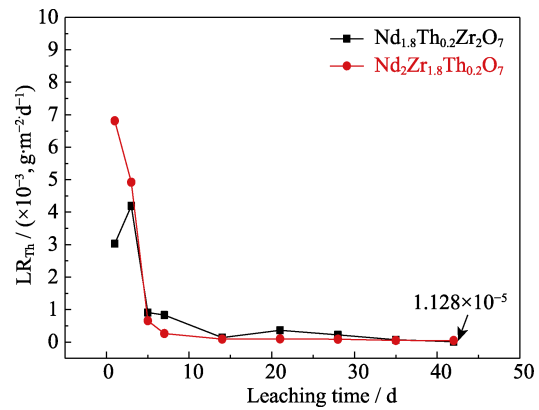


图 7 样品 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ Th 的归一化浸出率

Fig. 7 Normalized release rates of Th in samples $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$

能够被包容到烧绿石晶格体系中, 形成稳定的固溶体系。A、B 位掺杂摩尔分数 20% 的 Th^{4+} , 样品均表现出较好化学稳定性, 意味着核素能够较好地进入烧绿石的 A 和 B 位; 虽然引入 Th^{4+} 会造成烧绿石结构发生一定程度畸变, 但是通过 48f 氧位置柔性调控, 固化体仍能保持烧绿石的结构稳定性和化学稳定性。

3 结论

以 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基材, 通过溶胶凝胶-喷雾热解-高温烧结技术成功制备了摩尔分数 20% 的 Th 烧绿石固化体。 Th^{4+} 离子进入烧绿石 A、B 阳离子晶格位, 形成了纯烧绿石结构。A、B 位掺杂 Th^{4+} 导致体系 48f 氧离子位置参数增大, 体系无序化程度增加。掺杂 Th^{4+} 离子造成烧绿石结构发生畸变; A 位掺杂导致体系 AO_8 六面体结构发生较大扭曲形变, 而 B 位掺杂造成固化体 BO_6 八面体晶格形变相对较小。 $\text{Nd}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_{1.8}\text{Th}_{0.2}\text{O}_7$ 固化体均表现出较好的化学稳定性, 证实了烧绿石体系 A、B 位对 Th^{4+} 晶格稳定固化。 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材在 A、B 位对 20% 的 Th^{4+} 实现了晶格固化, 表现出稳定的烧绿石结构和化学稳定性, 可以有效提高锕系核素的包容量。锕系核素中价态和形态较为复杂, 不同核素掺杂必然造成晶体结构更大的畸变, 体系向无序化结构转变, 影响固化体结构和化学稳定性, 因而高价锕系核素在烧绿石 A、B 位固化机制及性能需要进一步研究。

参考文献:

- [1] RINGWOOD A E, KESSON S E, WARE N G, *et al.* Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*,

- 1979, **278**: 219–223.
- [2] ORLOVA A I, OJOVAN M I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization. *Materials*, 2019, **12**(16): 2638.
- [3] CLARK B M, TUMURUGOTI P, SUNDARAM S K, *et al.* Preparation and characterization of multiphase ceramic designer waste forms. *Scientific Reports*, 2021, **11**: 4512.
- [4] WANG S X, BEGG B D, WANG L M, *et al.* Radiation stability of gadolinium zirconate: a waste form for plutonium disposition. *Journal of Materials Research*, 1999, **14**(12): 4470–4473.
- [5] YANG K, KEITH B, ZHU W, *et al.* Multicomponent pyrochlore solid solutions with uranium incorporation—a new perspective of materials design for nuclear applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(4): 2870–2882.
- [6] 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. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2004, **218**: 236–243.
- [7] SHARMA S K, GROVER V, TYAGI A K, *et al.* Probing the temperature effects in the radiation stability of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore under swift ion irradiation. *Materialia*, 2019, **6**: 2589–1529.
- [8] CHAKOUMAKOS B C. Systematics of the pyrochlore structure type, ideal $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{Y}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984, **53**(1): 120–129.
- [9] SUN J, ZHOU J, HU Z, *et al.* Controllable sites and high-capacity immobilization of uranium in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2022, **29**: 37–44
- [10] BELIN R C, VALENZA P J, RAISON P E, TILLARD M. Synthesis and Rietveld structure refinement of americium pyrochlore $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **448**(1/2): 321–324.
- [11] KULKARNI N K, SAMPATH S, VENUGOPAL V. Preparation and characterisation of Pu-pyrochlore: $[\text{La}_{1-x}\text{Pu}_x]_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0-1$). *Journal of Nuclear Materials*, 2000, **281**(2/3): 248–250.
- [12] 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. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **392**(1): 95–99.
- [13] KUTTY K V G, ASUVATHRAMAN R, MADHAVAN R R, *et al.* Actinide immobilization in crystalline matrix: a study of uranium incorporation in gadolinium zirconate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66**(2/3/4): 596–601.
- [14] TANG Z, HUANG Z Y, HAN W, *et al.* Uranium-incorporated pyrochlore $\text{La}_2(\text{U}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_{1-2x})_2\text{O}_7$ nuclear waste form: structure and phase stability. *Inorganic Chemistry*, 2020, **59**(14): 9919–9926.
- [15] LIAN J, CHEN J, WANG L M, *et al.* Radiation-induced amorphization of rare-earth titanate pyrochlores. *Physical Review B*, 2003, **68**(1): 134107.
- [16] WANG S X, LUMPKIN G R, WANG L M, *et al.* Ion irradiation-induced amorphization of six zirconolite compositions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2000, **166–167**(2): 293–298.
- [17] NÄSTREN C, JARDIN R, SOMERS J, *et al.* Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore ($\text{Nd}_{1.8}\text{An}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7-x}$ (An=Th, U, Np, Pu, Am)). *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182**(1): 1–7.
- [18] THAKUR A, SINGH B, KRISHNANI P D. In-core fuel management for AHWR. *Annals of Nuclear Energy*, 2013, **57**: 47–58.
- [19] DAI Z M. Thorium molten salt reactor nuclear energy system (TMSR). *Molten Salt Reactors and Thorium Energy*, 2017, **17**: 531–540.
- [20] WANG L L, LI J B, XIE H, *et al.* Solubility, structure transition and chemical durability of Th-doped $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Progress in Nuclear Energy*, 2021, **137**: 103774.
- [21] TOBY B H. EXPGUI. A graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, **34**: 210–213.
- [22] ASTM. Standard test method for static leaching of monolithic waste forms for disposal of radioactive waste. *Annual Book of ASTM Standards. C1220-92.1992*, **12**(1): 681–695.
- [23] STRACHAN D M. Results from long-term use of the MCC-1 static leach test method. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1983, **4**(2): 177–188.
- [24] MANDAL B P, KRISHNA P S R, TYAGI A K. Order-disorder transition in the $\text{Nd}_{2-y}\text{Y}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ system: Probed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**(1): 41–45.
- [25] QU Z, WAN C, PAN W. Thermal expansion and defect chemistry of MgO-doped $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(20): 4913.
- [26] VANDENBORRE M T, HUSSON E, CHATRY J P, *et al.* Rare-earth titanates and stannates of pyrochlore structure; vibrational spectra and force fields. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1983, **14**: 63–71.
- [27] NANDI C, PHATAK R, KESARI S, *et al.* Phase evolution in $[\text{Nd}_{1-x}\text{U}_x]_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$ system in oxidizing and reducing conditions: a nuclear waste form. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, **556**(1): 153208.
- [28] HAYAKAWA I, KAMIZONO H. Durability of an $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ waste form in water. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, **28**: 513–517.
- [29] WEBER W J, NAVROTSKY A, STEFANOVSKY S, *et al.* Materials science of high-level nuclear waste immobilization. *MRS Bulletin*, 2009, **34**: 46–53.
- [30] GONG B W, YANG K, LIAN J A, *et al.* Machine learning-enabled prediction of chemical durability of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore and fluorite. *Computational Materials Science*, 2021, **200**: 110820.
- [31] FENG Z Q, XIE H, WANG L L, *et al.* Glass-ceramics with internally crystallized pyrochlore for the immobilization of uranium wastes. *Ceramics International*, 2019, **45**(14): 16999–17005.