

Study on the Solubility of Uranium in the Pyrochlore Lattice of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Lielin Wang, Hua Xie, Qingyun Chen, Huiyi Lv, Kexin Zhang

Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan
Email: wanglielin@swust.edu.cn

Received: Jul. 1st, 2015; accepted: Jul. 26th, 2015; published: Jul. 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The solubility of Uranium in pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ has been studied using zirconate pyrochlores as potential material for use in the high level nuclear waste because of their chemical and radiation stabilities. Uranium-doped Pyrochlore $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ was synthesized at 1200°C for 12 h by sol-spray pyrolysis method using nitrate and citrate acid as raw materials. The phase compositions of the products were characterized by powder XRD, SEM, Raman spectrum. The results reveal that Uranium has been incorporated in the lattice of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, while maintaining the single pyrochlore structure. The lattice parameter decreases for $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore with increase in Uranium content because the effective ionic radius of U is less than that of Nd^{3+} . With increasing Uranium content, the degree of crystal structural disorder increases.

Keywords

Pyrochlore, Actinides, Uranium, Crystal Structure

U在烧绿石 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的固化研究

王烈林, 谢 华, 陈青云, 吕会议, 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, 四川 绵阳
Email: wanglielin@swust.edu.cn

收稿日期: 2015年7月1日; 录用日期: 2015年7月26日; 发布日期: 2015年7月29日

摘要

以具有较强抗辐照和化学稳定性的锆基烧绿石 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为固化基材, 针对锕系核素 U 进行固化研究。以硝酸盐作为原料, 通过柠檬酸络合和喷雾热解的方法, 在 1200°C 保温 12 h 成功制备了含 U 10 mol% 的烧绿石固化体。产物经 X-射线粉末衍射、拉曼光谱进行表征, 结果表明: U 很好的包容到烧绿石固化体中, 固化体保持单一的烧绿石结构; U 离子半径小于 Nd, 导致固化体晶格常数减小; 随着 U 成分的增加, 固化体的烧绿石结构趋向于无序化。

关键词

烧绿石, 锕系核素, U, 晶体结构

1. 引言

随着核能及核工业的不断发展, 将产生大量的放射性废物, 其中放射性强、生物毒性大、半衰期长的高放废物(特别是锕系核素)处理成为制约发展的主要瓶颈。受天然矿物能够较长时间稳定赋存锕系核素(U、Th)的启发, 提出一种放射性核素如天然核素一样长期稳定的回归自然方法——人造岩石固化。澳大利亚的 Ringwood 等人较早的开展了岩石固化的工作[1], 相继大量关于陶瓷固化研究工作开展[2]-[4], 并对固化体结构及性能进行了深入细致的研究。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的陶瓷结构材料被认为是锕系核素的理想固化基材之一。在大量的岩石固化候选基材中, 锆基烧绿石在大剂量的重离子辐照下显示出优异的辐照稳定性, 成为锕系核素固化研究热点。烧绿石($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$)结构属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群, 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 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) (A 位)和 16c ($0, 0, 0$) (B 位); 氧离子分别位于 48f ($x, 1/8, 1/8$) ($\text{O}_{48\text{f}}$) 和 8b ($3/8, 3/8, 3/8$) ($\text{O}_{8\text{b}}$); 8a ($1/8, 1/8, 1/8$) ($\text{O}_{8\text{a}}$) 为氧空位, 被四个 B^{4+} 包围, 形成有序的四面体阴离子空位立方排列, 是一种缺陷萤石结构。烧绿石的阳离子位可被大多数锕系核素占据, 使其可包容 500 多种不同的 A 和 B 组合, 呈现出丰富的化学物理性质, 其结构决定于 48f 位氧离子的位置参数 $x_{48\text{f}}$ 和晶格常数 a , 使其成为固化高放废物中锕系核素的重要材料。Belin 等人[5]利用固相合成方法在还原气氛(H_2/Ar)下成功实现了 $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的合成。Yamazaki [5]与 Kulkarni [6]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。Kutty 等人[8]利用抗重离子辐照能力强的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材成功固化了锕系核素 U。Mandal 等人[7] [8]利用长时间高温条件下固相合成方法进行了 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材固化 ThO_2 研究。这些研究证实烧绿石结构能实现锕系核素的晶格固化。在 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 锆基烧绿石体系中, 具有较高稳定长程有序烧绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 基材的抗重离子辐照能力较弱[9], 而对于较强抗辐照能力的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (主要用于 Pu 固化)其结构呈现出一定的无序化结构, 制备过程难度较大; 而 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有稳定有序的烧绿石结构, 在高剂量的重离子辐照下, 体系未发生非晶质化[10], 可以作为锕系核素的固化基材。实验拟选取 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 作为基材固化锕系核素 U, U 是放射性锕系核素的主要成分之一, 同时与放射性的锕系核素物理化学性能接近, 是理想的替代核素。

2. 实验

2.1. 样品制备

实验设计 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 锆基烧绿石固化 U 含量为 10 mol%, 即合成分子式为 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。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 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铀酰

(UO₂(NO₃)₂·6H₂O), 试剂为分析纯, 质量含量均大于99.9%。为进一步确定实验中成分的含量, 测量了硝酸铀酰中U的浓度, 溶解后的U\Nd与铈以1:1的摩尔比配比, 加入一定量的柠檬酸作为络合剂, 加入适量聚乙二醇(分子量为20,000)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HNO₃调节PH至澄清透明溶胶。以一定压力的空气将获得的溶胶雾化到预热温度550℃的刚玉坩埚中, 获得样品的前驱体。为去除前驱体中的挥发物质, 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℃, 时间2 h, 自然冷却。将处理过的前驱体预压成型, 放入高温炉中进行煅烧, 在1200℃下保温12小时, 经自然冷却至室温后取出。

2.2. 样品结构分析

XRD物相分析利用荷兰帕那科公司的X'pert-PRO型X射线衍射仪(Cu靶, $K_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV/30mA), 扫描范围定为10°~90°, 步长固定为0.02°, 每步停留时间设为20.0 s。Raman光谱分析采用英国Renishaw公司的Invia型拉曼光谱仪器, 选用波长为514.5 nm的Ar⁺作为光谱激发器。

3. 结构分析

3.1. XRD 分析

在 A₂B₂O₇ 晶体结构中, 当 A、B 位阳离子半径比介于 1.46 和 1.78 之间, 样品趋向于烧绿石结构; 八配位的 Nd³⁺离子半径为 1.11 Å, 六配位 Zr⁴⁺的离子半径为 0.72 Å, 对于锕系核素 U 具有不同的价态, 主要价态为+4, +6 价, 其离子半径均不一样, 八配位的 U⁴⁺及 U⁶⁺离子半径分别 1.00 和 0.86 Å, 其离子半径均小于八配位的 Nd³⁺。按照 U 替代 A 位的 Nd³⁺, 当全部替代时, 其比值介于 1.19~1.39 之间, 对于理想的烧绿石结构掺杂其 U 的掺杂量应该小于 40 mol%, 才能满足烧绿石结构条件。图 1 为 Nd₂Zr₂O₇ 和 Nd_{1.9}U_{0.1}Zr₂O₇ 粉末的 X 射线衍射图谱。样品在 1200℃, 12 h 烧结条件下, 样品出现一组强的主晶格衍射峰((222), (400), (440), (622), (444), (800), (662), (840)), 在其附近产生一组(14.18° (111), 27.51° (311), 36.29° (331), 43.47° (511), 49.97° (531))弱的衍射峰, 这些衍射峰是由阳离子及氧空位排列组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; 尖锐的衍射峰形, 意味着样品固化体形成了稳定长程有序的烧绿石结构。未观察到其它干扰的衍射峰, 说明固化体为单一烧绿石物相。根据布拉格衍射关系式:

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}}.$$

式中 d 指晶面间距, h 、 k 、 l 指晶面指数, λ 指 x 射线波长, θ 为衍射角, a 为晶格常数。计算出 Nd₂Zr₂O₇ 和 Nd_{1.9}U_{0.1}Zr₂O₇ 样品的晶格常数分别为 1.0674 nm、1.0643 nm, 而 A₂B₂O₇ 萤石结构的晶格参数一般为 0.5 nm 左右, 证明合成样品为单一的烧绿石相。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[11]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta},$$

t 为衍射方向上晶粒的平均厚度(Å)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。计算出的晶格常数分别为 45.8 和 40.1 nm。表 1 为样品的晶粒大小和晶格常数。观察发现 Nd_{1.9}U_{0.1}Zr₂O₇XRD 的衍射峰位相对 Nd₂Zr₂O₇ 向右偏移, 即 Nd_{1.9}U_{0.1}Zr₂O₇ 的晶格常数减小。对 Ln₂B₂O₇ 研究发现, 烧绿石结构的晶格常数随着 A 位阳离子 Ln³⁺离子半径减小而相应系统的呈现减小的规律。对于 Nd_{1.9}U_{0.1}Zr₂O₇ 固化体中的 A 位阳离子, Nd³⁺的离子半径为 1.11 Å, 而掺杂 U 的阳离子半径小

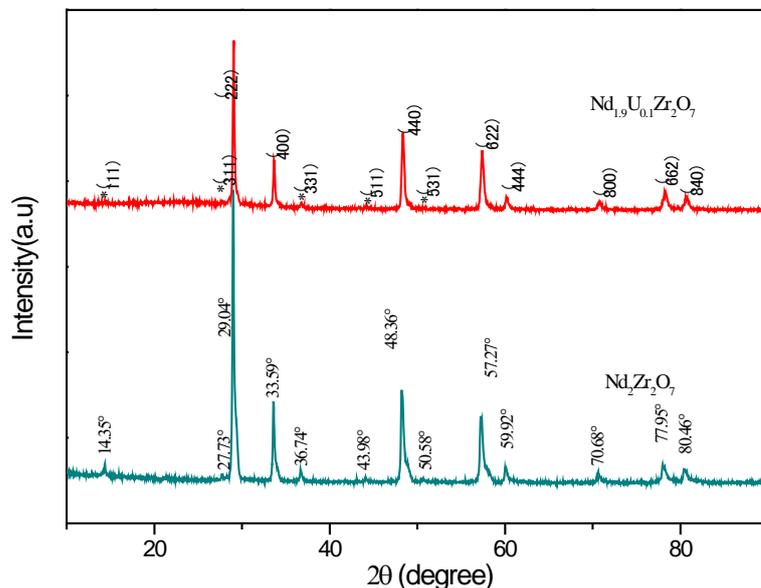


Figure 1. XRD patterns of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$

图 1. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图

Table 1. The lattice parameter and grain size of $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

表 1. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶格常数和晶粒尺寸

Composition	Crystal size/nm	Lattice parameter/nm
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	45.8	10.674
$\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$	40.1	10.643

于 1 \AA , U 的掺杂将减小 A 位阳离子的平均离子半径, 这势必导致晶格常数减小。对于烧绿石固化体的包容特性, 掺杂的阳离子也可以进入 B 位, B 位掺杂研究中[12]发现烧绿石的晶格常也随 B 位阳离子半径呈现线性增加的规律。若掺杂的 U 离子进入 B 位, 大于 Zr^{4+} 离子半径为 0.72 \AA , 样品的晶格常数应增大。另外, U 离子替代 Nd^{3+} , 由于 U 一般表现为 +4、+6 价, 高于 Nd 的三价, 由于电荷补偿将引入其余的 O 离子进入烧绿石的 8a 空位或晶格间隙, 也将影响样品的晶格常数; 研究认为这种电荷补偿效应引入的氧阴离子相互排斥力将可能导致晶格常数增大[8]。因而, U 掺杂后样品烧绿石固化体因为 U 较小离子半径替代 A 位 Nd^{3+} 导致样品晶格常数减小, 在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 烧绿石晶体结构中占据 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。Kong Linggen [13]在合成烧绿石条件研究中发现, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 1200°C 时即形成烧绿石结构, 而 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石相合成温度为 1400°C , 分析表明 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 更趋向于无序的萤石结构。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铀系核素进入 A 位, 形成稳定的烧绿石结构, 一定程度上可以提高铀系核素的固溶量, 同时也能保证固化体的抗辐照能力。

3.2. Raman 分析

Raman 光谱分析能进一步了解烧绿石的晶体结构和内部成键情况, 理论研究表明 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 烧绿石结构有六种 Raman 活性振动模式即 $\text{A}_{1g} + \text{E}_g + 4\text{F}_{2g}$, 而相对于萤石结构 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 只有一种 F_{2g} 振动模式, Raman 振动主要涉及到成键的氧原子振动。表 2 为烧绿石 Raman 振动所对应的振动模式。Brown [14]通过 PED

(potential energy distribution) 研究显示, 烧绿石的 A_{1g} 振动主要贡献来至于 O-B-O 弯曲振动(75% PED); E_g 振动一部分来至于 O-B-O 弯曲振动(40% PED), 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_{48f} 弯曲振动。烧绿石结构的 Raman 振动峰: A_{1g} 、 E_g 分别位于 500 cm^{-1} 和 300 cm^{-1} 左右, 最强的峰对应于烧绿石的 E_g 振动模式。图 2 显示了样品的拉曼光谱。五个振动吸收峰出现在 299 cm^{-1} 、 399 cm^{-1} 、 505 cm^{-1} 、 517 cm^{-1} 、 583 cm^{-1} (极弱)附近, 其余 1 个 F_{2g} 峰由于太弱未观察到, 这与文献的研究一致。其中 505 和 517 cm^{-1} 由于峰位较近, 两个峰重叠, 该现象在研究烧绿石 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 Raman 光谱中观察到[15]。最强的拉曼峰 299 cm^{-1} 为烧绿石结构的 E_g 振动模式, 514 cm^{-1} 拉曼峰为 A_{1g} 振动模式。 A_{1g} 和 E_g 拉曼峰主要反映 ZrO_6 八面体中氧的振动, 而烧绿石结构稳定性主要依靠强的 Zr-O 键。样品的 Raman 光谱与烧绿石的活性振动模式对应很好。在 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品中观察到一个新的位于 707 cm^{-1} 的振动峰, 在 Mandal 烧绿石固化 Th 中也出现了该振动吸收峰, 认为是掺杂的离子导致八面体形变。 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品未出现其它新的振动峰, 说明样品形成了较好对称结构的烧绿石晶体, 即固溶的 U 很好的占据了烧绿石晶格位置; 观察发现对于固化基材 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 掺杂 U 后样品的 E_g 、 A_{1g} 峰形出现明显的宽化和强度降低, 在一定程度上意味着烧绿石结构的无序化程度增加。Raman 光谱主要反映样品中成键的振动情况, 峰结构的变化表示样品中烧绿石结构

Table 2. The symmetry and vibration mode of the vibration frequency of Raman
表 2. Raman 振动频率相对应的对称性及振动模式

频率(cm^{-1})	对称性	振动模式
299	E_g	Zr- O_6 弯曲振动
394	F_{2g}	Zr-O 伸缩振动以及部分 A-O 伸缩与 O-Zr-O 弯曲振动
492	F_{2g}	O-Zr-O 弯曲以及部分 A-O 与 Zr-O 伸缩振动
514	A_{1g}	O-Zr-O 弯曲振动
583	F_{2g}	Zr-O 伸缩振动

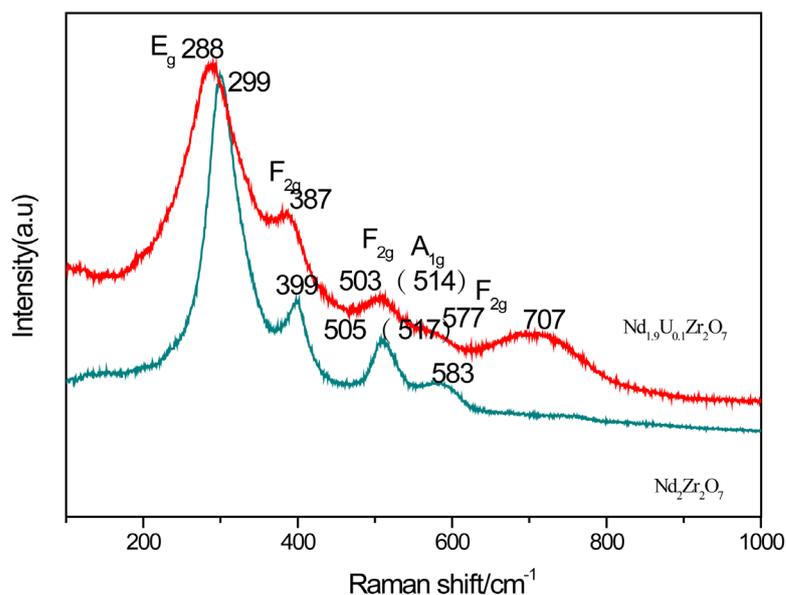


Figure 2. Raman spectra of $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
图 2. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Nd}_{1.9}\text{U}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 Raman 光谱

有序化程度减弱。这一方面主要可能是掺杂 U 的离子半径小于 Nd^{3+} , 导致 A 位阳离子的平均半径减小, A 位阳离子的减小将导致结构无序化, 对于 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 研究也证实阳离子半径较小的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 无序化程度较高, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 则具有有序的烧绿石结构; 另一方面, 由于掺杂 U 离子的高价态, 在电荷补偿的情况下也可能影响烧绿石的无序化结构。同时, 观察发现振动峰峰位也向低频部分发生漂移; 然而研究认为当 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[16]。在前期的烧绿石固化 Th 的研究中发现[17], 其 Raman 光谱向高频漂移, 与该实验的结果刚好相反。对于烧绿石结构, 键结构的变化主要是由于内部结构和化学环境变化, 掺杂的小离子半径的 U 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; 由于 U 离子的价态高于+4 价, 可能导致固化体内化学环境变化, 改变内部的成键结构。Raman 光谱的低频漂移意味着内部结构的变化, 内部力场可能减小, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固化铀系核素 U, 可能会降低烧绿石的抗辐照性能。然而, 烧绿石的无序化也可能由于 O 离子的引入导致, 抗辐照能力还需进一步进行重离子辐照实验研究。

4. 结论

采用喷雾热解制备前驱体的方法成功将 U 固化到 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石基材中, 结构分析表明固化体具有完好的烧绿石结构, 固化的铀系核素 U 占据了 Nd 位, 由于掺杂的 U 离子半径小于 Nd, 导致固化体晶格常数减小, 烧绿石晶体结构向无序化的转变。该方法相对简单, 制备温度较低, U 较好的包容到烧绿石结构中, 由于铀系核素 U 的高价态, 可能导致固化体的抗辐照性能减弱。

基金项目

国家自然科学基金(21101129)、四川省教育厅资助项目(14ZA0103); 核废物与环境安全国防重点实验室开放基金资助项目(13zxnk09, 15yyhk06)。

参考文献 (References)

- [1] Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Ware, N.G., et al. (1979) Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, **278**, 219. <http://dx.doi.org/10.1038/278219a0>
- [2] Wang, S.X., Begg, B.D., Wang, L.M., et al. (1999) Radiation stability of gadolinium zirconate: A waste form for plutonium disposition. *Journal of Materials Research*, **14**, 4470-4473. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1999.0606>
- [3] Lian, J., Wang, L.M., Haire, R.G., et al. (2004) 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*, **218**, 236-243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.007>
- [4] Lang, M., Zhang, F.X., Ewing, R.C., et al. (2009) Structure modifications of $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ pyrochlore induced by swift heavy ions: Disorder and amorphization. *Journal of Materials Research*, **24**, 1322-1334. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2009.0151>
- [5] Yamazaki, S., Yamashita, T., Matsui, T., et al. (2001) Thermal expansion and solubility limits of plutonium-doped lanthanum zirconates. *Journal of Nuclear Materials*, **294**, 183-187. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00464-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00464-0)
- [6] Belin, R.C., Valenza, P.J., Raison, P.E. and Tillard, M. (2008) Synthesis and Rietveld structure refinement of americium pyrochlore $\text{Am}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Journal of Alloys and Compounds*, **448**, 321-324. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.107>
- [7] Mandal, B.P., Pandey, M., Tyagi, A.K., et al. (2010) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: Potential host matrix for some constituents of thorium based reactor's waste. *Journal of Nuclear Materials*, **406**, 238-246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.08.042>
- [8] Mandal, B.P., Garg, N., Sharma, S.M., et al. (2009) 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*, **392**, 95-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.050>
- [9] Lian, J., Zu, X.T., Kutty, K., et al. (2002) Ion-irradiation-induced amorphization of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Physical Review B*, **66**, 054108. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054108>
- [10] Wang, S.X., Lumpkin, G.R., Wang, L.M., Ewing, R.C., et al. (2000) Ion irradiation-induced amorphization of six zirconolite compositions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **166-167**, 293-298.

- [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00665-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00665-5)
- [11] West, A.R. (1974) *Solid State Chemistry and Its Applications*. Wiley, New York, 172.
- [12] Hess, N.J., Begg, B.D., Conradson, S.D., et al. (2002) Spectroscopic investigations of the structural phase transition in $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ pyrochlores. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 4663-4677. <http://dx.doi.org/10.1021/jp014285t>
- [13] Kong L.G., Karatchevtseva, I., Gregg, D., et al. (2013) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 3273-3285. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.011>
- [14] Brown, S., Gupta, H.C., Alonso, A.J., et al. (2004) Lattice dynamical study of optical modes in $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlores. *Physical Review B*, **69**, 054434. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.054434>
- [15] 王烈林, 谢华, 江阔, 等 (2014) 喷雾热解合成 $\text{An}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (An=La, Nd) 烧绿石及结构分析. *核化学与放射化学*, **36**, 241-246.
- [16] Vandenborre, M.T., Husson, E., Chatry, J.P., et al. (1983) Rare-earth titanates and stannates of pyrochlore structure; Vibrational spectra and force fields. *Journal of Raman Spectroscopy*, **14**, 63-71. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250140202>
- [17] 王烈林, 谢华, 陈青云, 等 (2015) 锆基烧绿石 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固化铀系核素钍. *无机材料学报*, **30**, 81-86.