

铈基镧系氧化物的制备与晶体结构变化

孟凡石¹, 陈丹莹¹, 林有奇¹, 韩东梅^{1,*}, 康明亮¹, Saïd Obbade²

1. 中山大学 中法核工程与技术学院, 广东 珠海 519082; 2. 法国格勒诺布尔综合理工学院, 法国 格勒诺布尔 31800

摘要:通过制备和表征镧系元素的氧化物来模拟研究次锕系元素的混合氧化物固溶体的晶体结构。采用草酸盐共沉淀法和程序煅烧,得到了阳离子分布均匀的以 CeO_2 为本底的混合氧化物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ (其中 $x \in [0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1]$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)。利用红外光谱、拉曼光谱、热重分析和 X 射线衍射,表征了草酸盐前驱体 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结构和特殊官能团,并使用 X 射线衍射法研究了 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列混合氧化物的晶体结构。结果表明,当固体氧化物中镧系元素含量较低时(对于 Nd, $x \leq 0.4$; 对于 Sm, $x \leq 0.3$),可观察到典型的 $Fm\bar{3}m$ 萤石结构;当 x 较高(对于 Nd, $x \geq 0.5$; 对于 Sm, $x \geq 0.4$)时,可观察到 $Ia\bar{3}$ 立方结构。通过 Rietveld 方法计算晶格常数,表明其与平均阳离子半径遵从一种二次关系,这种二次关系是逐渐增长的平均阳离子半径和由于氧空位造成的 O-O 斥力减少综合作用的结果。

关键词:核燃料; X 射线衍射; Rietveld 精修; 固溶体; 铈基镧系氧化物

中图分类号: O766.4 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)02-0145-06

doi: 10.7538/hhx.2017.39.02.0145

Elaboration and Crystal Structure Change of Cerium-Based Lanthanide Oxides

MENG Fan-shi¹, CHEN Dan-ying¹, LIN You-qi¹, HAN Dong-mei^{1,*},
KANG Ming-liang¹, Saïd Obbade²

1. Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology (IFCEN), Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China; 2. Institute National Polytechnique de Grenoble, Grenoble 38100, France

Abstract: In this paper, the mixed oxides of non-radioactive lanthanides were prepared in order to simulate the mixed oxides of minor actinides, as their chemical properties are similar. CeO_2 -based mixed oxides $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ with $\text{Ln} = \text{Nd}$ or Sm and $x \in [0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1]$ were prepared through calcination of the oxalate precursors $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ elaborated by coprecipitation method which led to a homogeneous distribution of cations in the mixed oxides. For the characterization, the infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and thermo-gravimetric analysis were applied for the oxalate precursors. Then investigations of the crystalline structure of

收稿日期: 2016-03-24; 修订日期: 2016-08-08

作者简介: 孟凡石、陈丹莹为共同第一作者

孟凡石(1992—),男,湖北老河口人,博士研究生,核能与核技术工程专业, E-mail: mengfsh@mail.sysu.edu.cn

陈丹莹(1993—),女,广东东莞人,博士研究生,核能与核技术工程专业, E-mail: chendy6@mail.sysu.edu.com

* 通信联系人: 韩东梅(1978—),女,山东德州人,博士,讲师,材料物理与化学专业, E-mail: handongm@mail.sysu.edu.cn

these oxides $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ were carried out by X-ray diffraction. Typical fluorite $Fm-3m$ structure is observed for relatively low Ln^{3+} contents ($x \leq 0.4$ for Nd and $x \leq 0.3$ for Sm), then a cubic $Ia-3$ structure is observed ($x \geq 0.5$ for Nd and $x \geq 0.4$ for Sm). In addition, the Rietveld method was used for refining the unit cell parameters of $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$. The variation of the unit cell parameters in different series is found to follow a quadratic relation as a result of combination between increasing cationic radius and decreasing O-O repulsion caused by oxygen vacancies.

Key words: nuclear fuel material; X-ray diffraction; Rietveld refinement; solid solution; cerium-based lanthanide oxides

核能已成为二十一世纪的重要能源之一,其发展受到广泛的关注。然而乏燃料的处理已成为制约核能健康发展的一大阻碍。目前法国、中国、日本等多个国家对核燃料采用“闭式循环”^[1]方案,即将乏燃料中所含的大部分有用乏燃料(包括²³⁵U、²³⁸U和²³⁹Pu)通过后处理进行分离回收以循环利用,同时将次锕系核素和裂变产物等长寿命高放射性的核废料进行地质贮存。这些剩余废料含有大量高放射毒性的次锕系元素,对生态环境具有一定的潜在危害。研究表明,对这些次锕系元素进行分离-嬗变能够有效降低放射毒性。一方面,锕系元素氧化物固溶体 $Pu_{1-x}An_xO_{2-x/2}$ (An:次锕系元素)与高热导率的惰性材料(如MgO)混合,能够作为性能优秀的嬗变靶^[2],另一方面, $Pu_{1-x}An_xO_{2-x/2}$ 也被视为第四代反应堆的潜在核燃料^[2-3]。核燃料是核反应堆中最重要的材料之一,与核电站的安全性和经济性密切相关;而核燃料的性能与其晶体结构密切相关。因此,研究此混合锕系元素氧化物固溶体的晶体结构变化对后续研究其性能具有重要意义。

由于镧系元素与锕系元素化学性质相似,为避免操作 α 放射性核素时的苛刻实验条件限制,通常使用混合镧系元素氧化物来模拟研究混合锕系元素氧化物^[4]。事实上, CeO_2 通常被认为与 PuO_2 具有相同的萤石结构^[5],且 Ce^{4+} 与 Pu^{4+} 的离子半径相近^[6];此外,镧系元素氧化物通常用于模拟次锕系元素氧化物,如使用三氧化二铈来模拟氧化镅及氧化镧^[7]。基于此,本工作拟采用 $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ ($Ln=Nd,Sm$)替代物,模拟研究 $Pu_{1-x}An_xO_{2-x/2}$ 的晶体结构性质。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (纯度为99.95%)、 $Nd(NO_3)_3 \cdot$

$6H_2O$ (分析纯,纯度为99.0%)、 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (纯度为99.9%)、二水草酸固体($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$,分析纯,纯度大于99.5%),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。乙醇(化学纯)、浓硝酸(浓度为65%~68%),广州化学试剂厂。

TLE204型电子天平,精度为0.1 mg,梅特勒公司;TLE204BQUINOX55型傅里叶红外光谱仪,Bruke公司;Nicolet NXR 9650型拉曼光谱仪,Thermofisher公司;TG-209/VectorTM-22型热重分析仪,NETZSCH & Bruker公司;Empyrean锐影X衍射仪,荷兰PANalytical公司。所有表征均在中山大学测试中心完成。

1.2 制备方法

采用草酸盐共沉淀法^[8]制备混合草酸盐前驱体 $(Ce_{1-x}Ln_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ ($Ln=Sm,Nd$)粉末。按照原子比(Ln/Ce)分别为0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1,使用分析天平称取 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln=Sm,Nd$)两种硝酸盐粉末一同转移至250 mL烧杯中,加入 10^{-5} mol/L的稀硝酸进行溶解。使用 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 固体,配置1 g/20 mL的草酸溶液。对于不同的原子配比得到的混合硝酸盐溶液,通过计算,将过量10%的草酸溶液加入到混合硝酸盐溶液中,磁力搅拌均匀。当将草酸溶液加入到硝酸铈和硝酸钆混合溶液中时,对于原子配比数较小的系列,有白色沉淀产生,随着原子配比数增加,沉淀颜色逐渐变为淡紫色直至紫色,抽滤后烘干,最终得到白色直至紫色的草酸盐前驱体 $(Ce_{1-x}Nd_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 粉末;同样的当将草酸加入到硝酸铈和硝酸钆溶液中时,对于不同的原子配比,都将得到白色沉淀,抽滤后烘干,最终得到草酸盐前驱体 $(Ce_{1-x}Sm_x)_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 白色粉末。

1.3 分析表征

为确定草酸盐前驱体的组成信息, 分别采用傅里叶红外光谱、傅里叶拉曼光谱、热重分析以及X射线衍射法(XRD)对前驱体进行了表征。

将混合草酸盐前驱体 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 粉末放入马弗炉在空气氛围中进行程序煅烧至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 并保温 20 h 后, 得到不同原子配比的混合氧化物固溶体, 煅烧过程中 Nd 和 Sm 被氧化由正三价转至正四价。Pu 在高温环境下会发生还原(如核燃料制造), Ce 的性质在一定程度上和 Pu 相似, 因此需要考虑 Ce 的还原性。然而根据 Bulfin 等^[9]对 CeO_2 氧化还原所建立的模型, 只有在氧分压较低 ($10^{-3} \sim 10^3\text{ Pa}$) 和温度高于 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时才会出现明显的还原现象。本次实验中, 混合镧系氧化物的制备是在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 、空气氛围下进行, 可不考虑 Ce 元素的还原。对于混合氧化物固溶体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$, 随着原子配比从 0 增加至 1, 粉末颜色由白色过渡为浅绿色最终为蓝色; 对于混合氧化物固溶体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$, 随着原子配比由 0 增加至 1, 粉末始终为白色。

为研究该固溶体晶体结构变化, 采用 XRD

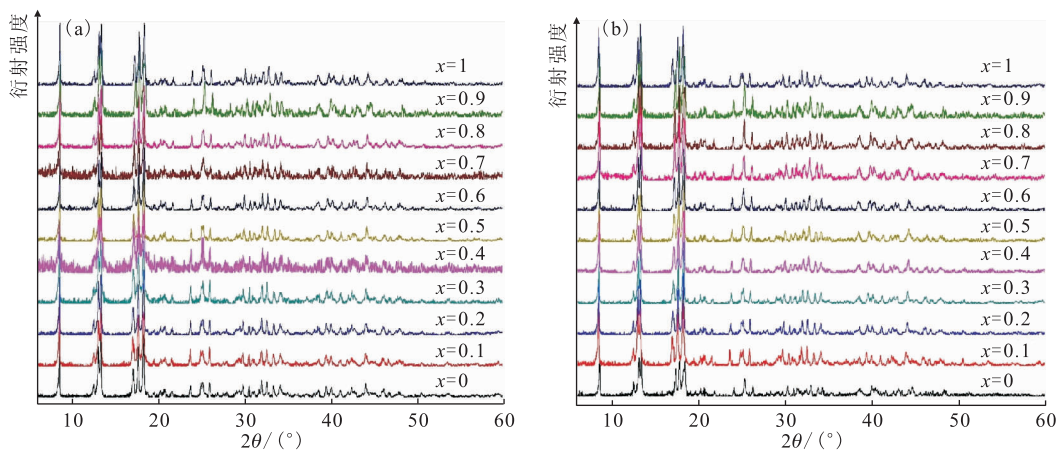
进行表征, 并用 Rietveld 方法对晶胞常数进行精修。

2 结果与讨论

2.1 草酸盐前驱体的表征

使用傅里叶红外光谱和傅里叶拉曼光谱两种表征方法, 分别观察到了碳氧双键振动峰、碳氧单键的伸展模式峰、 $\delta(\text{O-C-O})$ 的形变振动峰、 O-H 键的伸展模式峰; 以及碳碳单键的伸展振动、 $\delta(\text{O-C-O})$ 的形变振动和碳氧单键的对称伸展峰。从而证明了草酸根离子和结晶水的存在。此外, 通过拉曼光谱同时还观测到了氧与金属 (Nd、Sm) 单键的拉伸振动和形变以及钷元素导致的荧光峰。这些表征结果均与文献^[10-12]相符, 从而能够确认该草酸盐混合物的分子结构。

草酸盐固溶体中, Ce^{3+} 被 Nd^{3+} 或 Sm^{3+} 所取代, 理论上不会引起晶体结构的变化。草酸盐前驱体的 XRD 衍射图谱示于图 1。由图 1 可知, 这 21 个样品的 XRD 图谱基本一致, 和 PDF # 19-0294 (PDF, X 射线衍射标准卡片) 相吻合, 说明该 21 个样品均为典型镧系草酸盐 $P21/C$ 空间群结构^[7]。

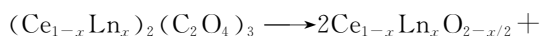


(a)—— $(\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 系列, (b)—— $(\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 系列

图 1 草酸盐前驱体 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 衍射图谱

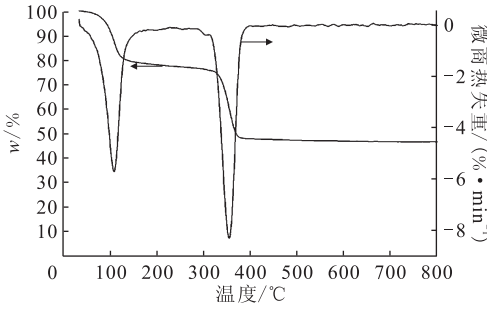
Fig. 1 Diffraction patterns X for mixed oxalates series $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ($x=0$) 热重分析图示于图 2。由图 2 可知, 在加热过程中, 有两次连续的质量损失, 第一次损失出现在 $50 \sim 210\text{ }^\circ\text{C}$, 由结晶水的失去造成, 第二次的质量损失出现在 $340 \sim 640\text{ }^\circ\text{C}$, 主要是由于草酸盐向氧化物的转换, 反应如式(1)。



$$2\left(2 - \frac{x}{2}\right)\text{CO} \uparrow + 2\left(1 + \frac{x}{2}\right)\text{CO}_2 \uparrow \quad (1)$$

通过热重分析计算, 对于 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 系列固溶体, 结晶水个数为 9.72, 而 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 系列固溶体, 结晶水个数为 9.95。理论值是 10 个结晶水, 吻合度高, 是可信的。

图2 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ($x=0$) 热重分析图Fig. 2 Diagram of TGA for $(\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ($x=0$)

2.2 氧化物固溶体 X 射线表征

$\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ X 射线衍射图谱示于图 3。与草酸盐沉淀的 X 射线衍射图谱对比,氧化物固溶体的 X 射线衍射图谱没有多余的杂峰。即 1000°C 下灼烧 20 h 后,氧化物的结晶程度非常高。

对于混合氧化物固溶体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$; $x=0$, 观察到 CeO_2 的萤石结构的特征峰(空间群 $Fm\bar{3}m$) PDF # 01-0827^[7]。当 x 增加时,特征峰位置受平均离子半径影响左移,在 $x \leq 0.4$, 固溶体仍然为萤石结构,说明此时 Nd 的掺杂对 CeO_2 晶体结构的对称性并无较大影响。当 $x \geq 0.5$, 观察到新的特征峰(峰的位置分别为 30.5° 、 34.5° 、 38.3° 、 41.9° 、 46° 、 51.1°)。从 ICSD # 155394 (ICSD, 无机晶体数据库), 可知道这些峰的出现意味着超立方结构(空间群 $Ia\bar{3}$)的形成。 Nd_2O_3 为六方结构(空间群 $P\bar{3}m1$, PDF # 06-0408); 同时,观察到 $0.8 \leq x < 1$ 时, XRD 谱图中出现了新的特征峰(峰的位置分别为 26.8° 、 29.7° 、 30.7° 、

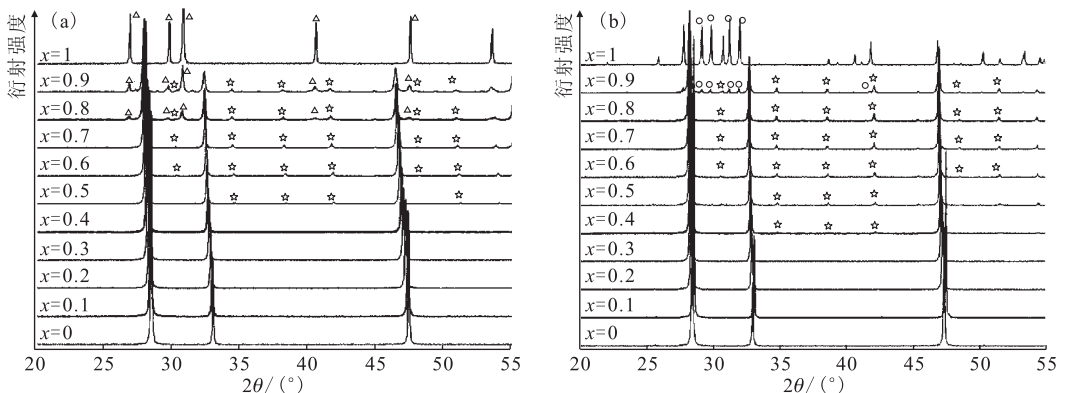
40.4° 、 47.4° 、 53.5°), 说明此时形成了一个两相系统, 即超立方结构和六方结构共存的结合体。

对于混合氧化物固溶体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$, 观察到同样的结构变化现象, 只是不同晶体结构对应的 x 值出现了一定变化: 当 $x \leq 0.3$ 时, XRD 图谱并无太多变化, 说明此时固溶体仍然为萤石结构; $x \geq 0.4$ 时, 新的特征峰表明了超立方结构的形成(峰的位置分别为 30.5° 、 34.5° 、 38.3° 、 41.9° 、 46° 、 51.1°)。此外, Sm_2O_3 属于单斜结构(空间群 $C2/m$, PDF # 09-0201)。因此, $x=0.9$ 时, XRD 图谱中出现新的峰(峰的位置分别为 29.1° 、 29.8° 、 31.2° 、 32°) 同样说明了此时该混合氧化物为两相结构; 且该结构由超立方结构和单斜结构组成。

事实上, 镧系元素的三氧化物在常温常压条件下主要以六方结构、超立方结构和单斜结构这三种晶体结构稳定存在^[13-14]; 其中 Nd_2O_3 以六方结构形式稳定存在, Sm_2O_3 则主要以超立方结构或单斜结构存在^[13]。文献[14]指出, 在常压情况下, 随着温度升高, 固态镧系元素三氧化物的晶体结构将会发生变化, 如 Sm_2O_3 在 2200K 附近会从单斜结构转变为六方结构; Nd_2O_3 在低于 2373K 的温度下则以六方结构稳定存在。因此, 根据实验条件, 理论上所得 Nd_2O_3 和 Sm_2O_3 粉末的晶体结构应分别为六方和单斜结构。上述实验结果验证了这一点。

2.3 Rietveld 精修

Rietveld 方法是晶体粉末衍射谱的标准处理方法。该方法利用了扫描步长中的每一个数据,



☆——超立方结构特征峰, △——六方结构特征峰, ○——单斜结构特征峰

(a)—— $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列, (b)—— $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列

图3 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ X 射线衍射图谱

Fig. 3 Diffractograms X for mixed oxalates series $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$

通过不断的调整晶体结构参数以及谱图的峰形参数, 实现 X 射线衍射图谱的完全拟合, 从而得到可靠的晶胞参数。

当萤石结构转变为超立方结构时, 晶系没有变化, 但是晶胞体积大小倍增, 为突出结构变化特点, 分别取萤石结构的晶胞参数 a 、超立方结构的 $a/2$ 代表固溶体的晶胞参数。另外, 用式(2)定义固溶体的平均阳离子半径(\bar{r})。

$$\bar{r} = (1-x)(\text{Ln})r(\text{Ce}) + x(\text{Ln})r(\text{Ln}) \quad (2)$$

式中: $x(\text{Ln})$ 指替代率; $r(\text{Ce})$ 表示 Ce^{4+} 的半径, 为 0.970 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$); $r(\text{Ln})$ 代表镧系离子半径, 其中 $r(\text{Nd}) = 1.109 \text{ \AA}$, $r(\text{Sm}) = 1.079 \text{ \AA}$ 。

得到的平均阳离子半径及晶胞参数的变化趋势示于图 4。由图 4 可知, 对于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列, $x = 0.1$ 的点误差太大, 因此排除该点对晶胞参数变化规律的研究。总体上看, 晶胞参数总是随着固溶体平均阳离子半径的增大而增大, 但并不是线性变化的。事实上, 由于固溶体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ 中, Ce 元素为正四价, 而镧系元素为正三价, 随着替代率的增加, 固溶体中氧离子数会减少, 从而使固溶体中 O-O 化学键之间的排斥力减弱, 使晶胞呈现收缩的趋势。

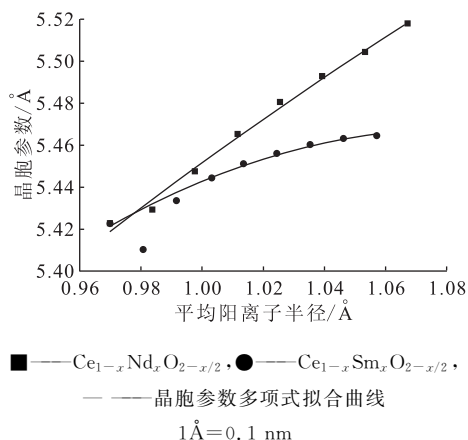


图 4 单相固溶体中晶胞参数随平均离子半径的变化

Fig. 4 Variation of the unit cell parameters versus the average cationic radii in the single phase solid solution

Bevan 等^[15]曾提出用式(3)的函数来拟合固溶体晶胞参数的变化, 拟合曲线示于图 4。拟合方程如式(3)。

$$D = A + B\bar{r}(\text{Ln}) + C\bar{r}^2(\text{Ln}) \quad (3)$$

其中: D 为晶胞参数; $\bar{r}(\text{Ln})$ 为 Ln 平均离子半径; A 、 B 、 C 为常数, 由拟合求出。

拟合结果如下:

对于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列, $A = 3.44257$, $B = 2.96283$, $C = -0.95381$;

对于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列, $A = 1.29769$, $B = 7.68488$, $C = -3.54001$ 。

3 结 论

采用镧系元素模拟铈系元素的方法, 研究了固溶体 $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) 的制备与结构变化。得到主要结论如下:

(1) 随着取代率增加, $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) 两种固溶体均出现了晶体结构变化, 从萤石晶体结构变化为超立方晶体结构最后出现一种和掺杂元素有关的两相晶体结构;

(2) 对于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列氧化物, 当 $1 > x \geq 0.8$ 时, 一个超立方结构和六方结构组成的混合结构被观察到, 而六方结构恰好是 Nd_2O_3 的晶体结构; 同样的对于 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ 系列氧化物, 当 $x = 0.9$ 时, 一个超立方结构和单斜晶体结构组成的混合结构被观察到, 而 Sm_2O_3 恰好是单斜晶体结构;

(3) 通过 Rietveld 方法得到晶胞常数和平均离子半径主要成二次关系, 这是由于阳离子平均半径增加以及氧空位的出现导致的综合结果。

由于镧系元素和铈系元素的相似性, 上述结论能够被推广至铈系元素混合氧化物。在放射化学实验条件允许的情况下, 可运用同样的方法, 直接制备铈系元素混合氧化物并进行结构表征, 这将对我国自主研发先进核燃料并掌握其性质产生推动作用。

参考文献:

- [1] 周超然, 王宇钢. 三种核燃料循环战略中长期平衡物质流的计算[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2015, 51(3): 377-383.
- [2] Gotcu-Freis P. High temperature thermodynamic studies on the transuranium oxides and their solid solutions[M]. Netherlands: IOS Press, 2011.
- [3] Hoffelner W. Materials for the very high temperature reactor (VHTR): a versatile nuclear power station for combined cycle electricity and heat production[J]. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2005, 59(12): 977-982.
- [4] 冯军耀, 陈忠恭, 刘秦芳. 铈铈氧化物中铈的测定[C]//中国化学会第 26 届学术年会现代核化学与放射化

- 学分会场论文集. 北京, 2008.
- [5] Kim H S, Joung C Y, Lee B H, et al. Applicability of CeO_2 as a surrogate for PuO_2 in a MOX fuel development[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 378(1): 98-104.
- [6] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [7] Horlait D, Claparede L, Clavier N, et al. Stability and structural evolution of $\text{Ce}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Ln}_x^{\text{III}}\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions: a coupled μ -Raman/XRD approach[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50(15): 7150-7161.
- [8] 孙明涛, 孙俊才, 季世军, 等. 草酸共沉淀法制备 Sm 掺杂 CeO_2 粉末研究[J]. *功能材料*, 2004, 35(z1): 956-959.
- [9] Bulfin B, Lowe A J, Keogh K A, et al. Analytical model of CeO_2 oxidation and reduction[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(46): 433-435.
- [10] Thomas Y, Six P, Chauvet G, et al. Etude structurale par absorption dans l'infrarouge et par diffusion Raman d'oxalates simples et complexes de lanthanides[J]. *Physica B + C*, 1979, 98 (s1-2): 131-139.
- [11] Morris D E, Hobart D E. Raman spectra of the lanthanide oxalates[J]. *J Raman Spectrosc*, 1988, 19(4): 231-237.
- [12] Clavier N, Hingant N, Rivenet M, et al. X-ray diffraction and μ -Raman investigation of the monoclinic-orthorhombic phase transition in $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solid solutions[J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(4): 1921-1931.
- [13] Wu B, Zinkevich M, Aldinger F, et al. Ab initio study on structure and phase transition of A- and B-type rare-earth sesquioxides Ln_2O_3 (Ln = La-Lu, Y, and Sc) based on density function theory[J]. *J Solid State Chem*, 2007, 180(11): 3280-3287.
- [14] Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides[J]. *Progress in Materials Science*, 2007, 52(52): 597-647.
- [15] Eyring L. Proceedings of the fourth conference on rare earths research, Phoenix, USA, April 22-25, 1964[C]. New York: Gordon and Breach, 1965: 441.