

水合稀土磷酸盐的热行为 及其相变产物的化学稳定性

郑夏宇, 赵骁锋*, 滕元成*, 刘 航, 胡 祺

西南科技大学 材料与化学学院, 四川 绵阳 621010

摘要: 水合稀土磷酸盐($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)对锕系核素选择性高、载荷量大,易在酸性溶液中制备,是沉淀-富集高放废液中锕系核素的理想材料之一。本工作利用沉淀法制备水合稀土磷酸盐($\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$),研究了 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 的热行为及其相变产物的化学稳定性。结果表明, $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 结构稳定性和脱水吸附可逆性良好,其晶型转变过程为 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{25-80\text{ }^\circ\text{C}} \text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{80-240\text{ }^\circ\text{C}} \text{LnPO}_4 \xrightarrow{661-935\text{ }^\circ\text{C}} \text{独居石}$; $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其相变产物具有优异的化学稳定性,在溶液($\text{pH} = 3/7$, $T = 90/150\text{ }^\circ\text{C}$)浸出 28 d 后归一化浸出率 LR_{Ln} 为 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;热处理可提高水合稀土磷酸盐的化学稳定性, $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其相变产物的化学稳定性顺序为 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O} < \text{脱水相}(\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) < \text{钽独居石}$, pH 值对稀土磷酸盐化学稳定性的影响大于温度对其的影响。

关键词: 水合稀土磷酸盐;独居石;沉淀-富集;热行为;化学稳定性

中图分类号: TL941.11; TQ133.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2023)02-0139-09

doi: 10.7538/hhx.2023.45.02.0139

Thermal Behavior of Rhabdophanes($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and Chemical Stability of Their Phase Transition Products

ZHENG Xia-yu, ZHAO Xiao-feng*, TENG Yuan-cheng*, LIU Hang, HU Qi

School of Materials Science and Engineering,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane is considered as one of potential material for precipitation-enrichment actinides in high-level radioactive waste liquid owing to its outstanding properties relating to the high chemical stability and the high selectivity and strong incorporating capacity of actinides. In this work, the phase composition, microstructure and thermal behaviors of $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) were systematically investigated by combining with XRD, SEM, TG-DSC, BET and ICP-MS. Based on the PCT leaching test methods, the differences of chemical stability between $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ and its thermal products were first discussed in detail. The results reveal that the single phase of $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2021-12-15; 修订日期: 2022-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12105236); 四川省科技计划资助项目(2023NSFSC1313)

* 通信联系人: 赵骁锋, 滕元成

(Ln=La, Eu, Gd) with the microstructure of hexagonal shaped nanorodcrystals can be synthesized by chemical precipitation reaction in 90 °C aqueous solution. $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ has the excellent structural stability and the reversibility behaviors associated with dehydration and adsorption of water molecules. The process of phase transition can be described as: $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{25-80\text{ }^\circ\text{C}} \text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{80-240\text{ }^\circ\text{C}} \text{LnPO}_4 \text{ (rhabdophane)} \xrightarrow{661-935\text{ }^\circ\text{C}} \text{LnPO}_4 \text{ (monazite)}$. Moreover, the excellent chemical stability has been observed in $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane and its thermal products in PCT leaching test. For instance, the values of LR_{Ln} are ranged from $10^{-7} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ to $10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ after leaching 28 d in different leaching solutions($\text{pH}=3/7$, $T=90/150\text{ }^\circ\text{C}$), where the acidic solution is more likely to corrode sample surface, further resulting in a relative high LR_{Ln} value. Importantly, the phase transition can improve the chemical stability of initial rhabdophane. As a typical example of Gd-rhabdophane, after leaching 28 d in 90 °C/ $\text{pH}=3$ solutions, the evolution of chemical stability is found as: $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}(1.8 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})) < \text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(0 < n < 0.667, 6.4 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})) < \text{Gd-monazite}(1.2 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d}))$. Furthermore, a relative smaller influence on stability of changing temperature has been observed comparing to pH impaction.

Key words: rhabdophane; monazite; precipitation-enrichment; thermal behavior; chemical stability

铜系核素(Np、Am、Cm 和 Pu 等)具有毒性大、放射性强、半衰期长等特点,是放射性废物治理中的重点和难点^[1-2]。针对高放废液及铜系核素安全、高效和经济的处理处置问题,研究者提出了富集-固化技术,即先利用富集材料将高放废液中的铜系核素进行富集分离,再进行安全的陶瓷固化处理^[3]。钛酸盐、锆酸盐、磷酸盐等是铜系核素理想的宿主相,其中水合稀土磷酸盐($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)对三价、四价铜系核素有较大的荷载能力,在铜系核素沉淀富集分离领域展现出了良好的应用前景^[4-9]。近年来,英国、美国、德国和俄罗斯等国展开了关于 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 处理放射性废液的研究,国内尚未见报道。

2014 年, Mesbah 等^[10] 利用同步辐射确定水合稀土磷酸盐($\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, Ln=La→Dy)为单斜晶系、C2 空间群,该晶体结构由 24 个单元组成,结构单元中含有 $[\text{LnO}_8]$ 和 $[\text{LnO}_9]$ 两种配位多面体,且不同配位多面体的键长和键角均不同,表明其拥有良好的结构灵活性。根据类质同象原理,与 Ln 离子半径相近的铜系核素易进入 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 Ln 位,从而实现铜系核素的晶格固溶。 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是湿化学法制备独居石的前驱体,当温度高于 300 °C 时,形成脱水产物,超过 800 °C 脱水产物转变成独居石(P_2/n)^[11-12]。

因此,采用水合稀土磷酸盐沉淀-富集废液中的铜系元素十分有利于后续独居石陶瓷固化处理。

Gausse 等^[13] 发现在 25 °C、0.1 mol/L 的盐酸溶液中水合稀土磷酸盐溶度积(K_{sp})低至 $10^{-25.6} \sim 10^{-24.9} \text{ mol/L}$,表明其在低温水溶液中极易制备。Buck 等^[14] 在美国汉福德地区受核污染的土壤中发现了富含 Pu 的水合磷酸盐矿物;Subramani 等^[15] 在 4 °C 成功制备出单相 $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Gd} \rightarrow \text{Lu}$);Qin 等^[12] 在 110 °C 下 4 d 内合成了 $1 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Pr}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 固溶体。相关研究表明 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构、热力学性质与离子半径密切相关。例如, Ochiai 等^[16] 证明 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La→Gd) 的晶胞体积随着离子半径增加线性增长,结合水的脱水温度和数量随着离子半径增加而减小;Shelyug 等^[17] 采用热力学数据分析出 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La→Gd) 的相变焓阈值随着离子半径的增加而缓慢降低。

目前有关 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的研究主要集中在溶度积、制备工艺、模拟核素固溶度和占位、脱水及相变过程等方面^[13,18-20],而关于不同铜系元素形成的水合稀土磷酸盐以及三种物相之间的化学稳定性差异鲜见报道。本工作以 La(代表轻铜系元素)以及 Eu(模拟 Am)、Gd(模拟 Cm)为研究对象,利用化学沉淀法制备了 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln=

La、Eu、Gd),系统研究其物相组成、微观形貌和热行为;采用 ASTM C1285-14^[21] 浸出标准,首次对比研究 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}、\text{Eu}、\text{Gd}$) 及其热产物的化学稳定性,为水合稀土磷酸盐富集分离和独居石固化高放废液中铀系核素奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度均为 99.99%,阿拉丁试剂; H_3PO_4 , 纯度 98%,国药集团化学试剂有限公司。

X’Pert PRO 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;Jupiter STA449C 型综合热分析仪,德国耐驰仪器公司;Ultra55 型场发射扫描电子显微镜,德国蔡司公司;Thermo 7000 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),赛默飞公司;Autosorb-IQ 型比表面积和孔隙度分析仪,美国康塔公司。

1.2 样品制备

以 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 为原料,采用化学沉淀法制备 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}、\text{Eu}、\text{Gd}$)。将 H_3PO_4 缓慢加入 0.5 mol/L 的 $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}、\text{Eu}、\text{Gd}$) 溶液中,为保证 Ln^{3+} 完全反应,滴加过程中控制 Ln^{3+} 与 PO_4^{3-} 的摩尔比为 1 : 1.03,混合溶液经充分搅拌后转移至反应釜,在 90 ℃ 的烘箱中反应 12 d,使用高速离心机(13 500 r/min)分离出反应溶液中的沉淀物,用去离子水 and 无水乙醇清洗沉淀,沉淀在 60 ℃ 下干燥 12 h,得到 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}、\text{Eu}、\text{Gd}$) 粉体。

将 $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉体放入高温陶瓷纤维炉中,以 5 ℃/min 升温至目标温度(260、360、460、560、660、760、950 ℃),保温 4 h 后随炉冷却,获得热处理产物。

1.3 浸出实验

采用 ASTM C1285-14 静态浸出法^[21],研究 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}、\text{Eu}、\text{Gd}$) 及其典型热处理产物在不同温度和 pH 值溶液中的浸出行为。浸出实验方案列于表 1。

将样品细磨、过筛、清洗、烘干后,称取 2.000 0 g 0.074~0.149 mm 的粉末样品,倒入洁净的聚四氟乙烯内衬中,加入对应 pH 值的浸出液($V/m=10\text{ mL/g}$),拧紧反应釜,将空白样和平行样置于电热鼓风干燥箱中进行浸出实验。由于 ASTM

C1285-14 静态浸出标准中的 B 方法中无浸出液更换步骤,参考 ASTM C1220-2017 更换浸出液^[22]。浸出液更换时间为第 1、3、7、14、21、28 d。每满一个浸出周期,从烘箱中取出反应釜,待反应釜冷却后,用注射器将浸出液全部吸出,将上清液离心、过滤、酸化后收集在清洗后的密闭容器内。将粉末在 90 ℃ 烘至恒重后,再次加入浸出液,进入下一个浸出周期。元素的归一化浸出率(element normalized leaching rate, LR)按式(1)进行计算:

$$\text{LR}_i = \frac{\rho_i V_f}{SA f_i \Delta t} \tag{1}$$

式中:LR_i 为元素 i 的归一化浸出率,g/(m²·d);ρ_i 为浸出液中元素 i 的测试质量浓度(扣除空白值后三个平行样的平均值),g/L;V_f 为浸出液体积,L;SA 为样品的比表面积,g/cm²,数据由 Autosorb-IQ 型比表面积和孔隙度分析仪测定;f_i 为元素 i 的质量分数;Δt 为浸出时间(1、2、4、7、7、7 d),d。

表 1 浸出实验条件表
Table 1 Leaching experiment's conditions

样品	温度/℃	pH
$\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	90	7
$\text{EuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	90	7
$\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	90	3
$\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 脱水相	90	7
脱水钆独居石	150	7

1.4 测试与表征

采用 X 射线衍射仪对样品的物相组成和晶体结构进行分析;采用综合热分析仪探究 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的脱水和相变过程,测试气氛为 N₂ 气氛,升温速率为 10 ℃/min;采用扫描电镜观察样品的微观形貌。采用 ICP-MS 测量浸出液中 La、Eu 和 Gd 的浓度;采用比表面积和孔隙度分析仪测定样品的比表面积,脱气温度为 90 ℃,脱气时间为 7 h。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}、\text{Eu}、\text{Gd}$) 的合成

图 1 为化学沉淀法制备样品的 XRD 图谱。由图 1 可知,合成样品的衍射峰分别与 $\text{LaPO}_4 \cdot$

$n\text{H}_2\text{O}$ (PDF 46-1435)、 $\text{EuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PDF 20-1044)、 $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PDF 39-0232) 的衍射峰一致, 未出现其它晶相的衍射峰, 表明在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的水溶液中能合成高纯度的 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。经对比发现 $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰逐渐向右移动。根据布拉格方程 $N\lambda = 2d\sin\theta$ (其中, N 为衍射级数) 可知, 当入射波长 (λ) 一定时, 衍射角度 (θ) 与晶面间距 (d) 成反比, 表明其晶面间距随着离子半径的减小而减小。

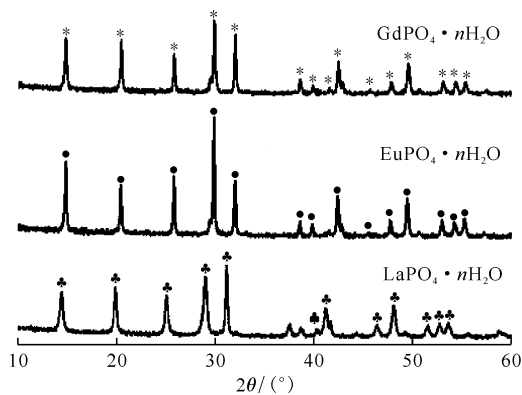


图1 合成 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD of synthesized $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane

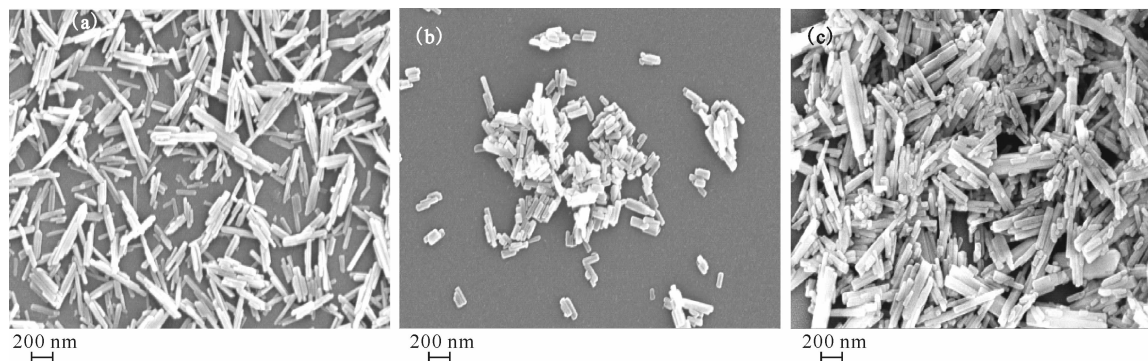
图2为合成样品的微观形貌。如图2所示, 样品微观形貌无显著差异, 均为形态规整、结晶良好的纳米棒状体, 此为水合稀土磷酸盐的特征形貌^[23]。从晶体生长热力学角度而言, 沿着长轴方向生长克服的能垒小于垂直于该方向生长的能垒, 从晶体生长动力学来看, Ln^{3+} 和 PO_4^{3-} 倾向于沿着长轴方向交替排列, 电荷效应促进更多的离子吸附该方向, 因此在水热条件下, $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

生长习性决定了其一维生长趋势, 形成了具有较高长径比的纳米棒状晶体。同时局部微区范围内离子起伏较大, 晶粒尺寸分布范围较广。

2.2 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及相变产物的热行为

图3(a—c)为合成 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DSC 曲线。由 DSC 曲线可知, 随着温度升高, 在 DSC 曲线上, $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 分别在 212 、 200 、 $207\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现尖锐的吸热峰, 同时 TG 曲线有两段明显失重, 表明 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在该温度区间脱去水分子, 相应脱水量为 $0.6 \sim 0.66\text{ mol}$, 参考文献[9]的同步辐射晶体结构分析可知, 合成样品的化学式为 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$)。DSC 曲线分别在 743 、 868 、 $898\text{ }^\circ\text{C}$ 有明显的放热峰, 对应 TG 曲线却无明显变化, 表明脱水相发生了相变。如图3(d)所示, 随着 Ln^{3+} 半径的减小, $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 的相变温度逐渐向高温方向移动, 与 Kijkowska 等^[24] 的实验结果一致。相关研究表明, 晶格常数减小会增加 $\text{Ln}-\text{O}$ 的键能^[25], 这意味着镧系收缩增加了 $\text{Ln}-\text{O}$ 断裂活化能阈值, 进而提升了相变温度。

图3(e)和图3(f)分别为 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 后样品的 TG-DSC 曲线, 由图3(e, f)可知, $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 的低温热处理产物仍在相同温度下 (约 $206\text{ }^\circ\text{C}$) 失去约 $0.6\text{ mol H}_2\text{O}$, 结合文献[26]分析, $\text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (单斜, C2) 和 LnPO_4 (六方, $\text{P}_3\text{1}21$) 为亚稳相, 可捕捉环境中水分子形成 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0 \sim 0.667$)。综合分析图3归纳出 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 相变过程如下: $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ (单斜, C2) $\xrightleftharpoons{25-80\text{ }^\circ\text{C}}$



(a) — $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (b) — $\text{EuPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (c) — $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

图2 合成 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 图

Fig. 2 SEM of synthesized $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane

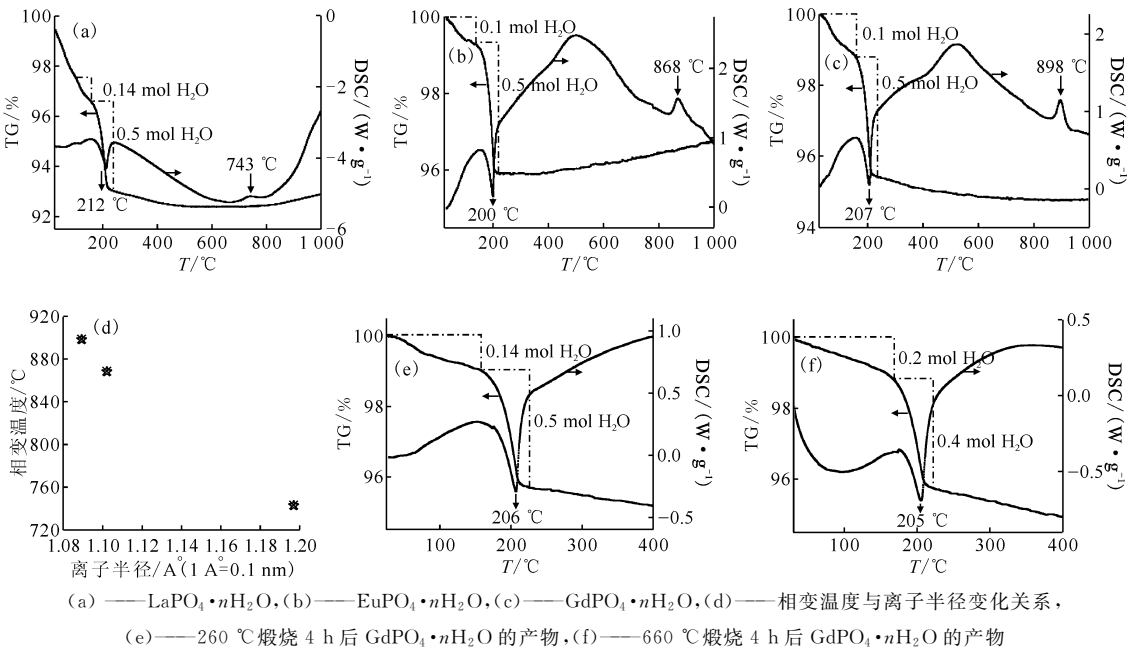


图 3 合成 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 和 $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 热处理产物的 TG-DSC 曲线
Fig. 3 TG-DSC curves of synthesized $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}$ and Gd)
rhabdophane and dehydrous Gd-rhabdophane samples

$\text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (单斜, C2) $\xrightleftharpoons{80-240\text{ }^\circ\text{C}}$ LnPO_4 (六
方, P3₁21) $\xrightarrow{661-935\text{ }^\circ\text{C}}$ 独居石(单斜, P2₁/n)。上
述结果表明 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 具有良好的脱水
吸附可逆性和结构稳定性。

图 4 是合成 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其热处理产
物的 XRD 图谱。由图 4 可知, $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$
经 260~660 °C 低温热处理后, 衍射峰位置无显著
变化, 但衍射峰强度增加, 这表明低温热处理后样
品晶体结构保持不变, 这与 TG-DSC 的分析结果
一致。表 2 列举了 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其脱水
相(2 0 0)、(1 0 0)和(1 0 1)晶面间距的变化情
况。由表 2 可知, 经煅烧脱水后三强峰的晶面间
距减小, 表明煅烧后样品结晶度增加。当温度升
高到 760 °C, $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰消
失, 出现的衍射峰与钆独居石(PDF 83-0657)完
全吻合, 表明 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 在 760 °C 转变
为独居石; 当温度提高到 950 °C, 钆独居石的衍射峰

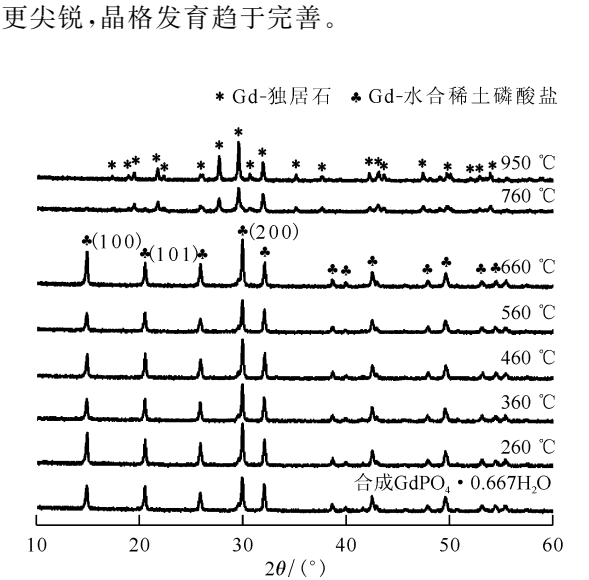


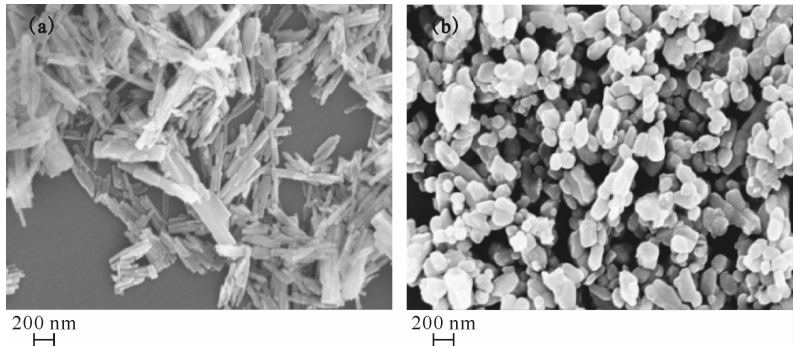
图 4 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其热处理产物的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ and
it's thermal treatment products

表 2 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其脱水相(2 0 0)、(1 0 0)和(1 0 1)的晶面间距
Table 2 Crystal plane spacing of (2 0 0), (1 0 0) and (1 0 1)
of $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane and dehydrous Gd-rhabdophane samples

温度/°C	d/nm			温度/°C	d/nm		
	(1 0 0)	(2 0 0)	(1 0 1)		(1 0 0)	(2 0 0)	(1 0 1)
90	5.985 9	2.989 6	2.794 6	460	5.965 8	2.984 5	2.790 0
260	5.966 4	2.987 2	2.792 5	560	5.797 0	2.987 7	2.792 8
360	5.979 3	2.987 8	2.795 0	660	5.964 7	2.984 4	2.789 9

图 5(a)和(b)分别为 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 在 260 ℃和 950 ℃下煅烧 4 h 后得到的脱水相和钷独居石样品的 SEM 图。对比图 5(a)和图 2(c)可知, $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 经 260 ℃脱水处理后, 晶粒形貌未发生改变, 仍保持棒状结构, 进一步证实低温热处理未改变 $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结

构。而高温热处理(950 ℃)却打破了晶体自身在生长过程中的动力学和热力学平衡, 高长径比的纳米棒在沿径向和轴向生长时, 各向异性存在, 产生了内应力, 促使其发生缩颈断裂, 转变为粒状和板状晶粒, 粒径分布范围缩小, 集中在 10~200 nm。



(a)——260 ℃煅烧 4 h, (b)——950 ℃煅烧 4 h

图 5 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 脱水相(a)和钷独居石(b)的 SEM 图

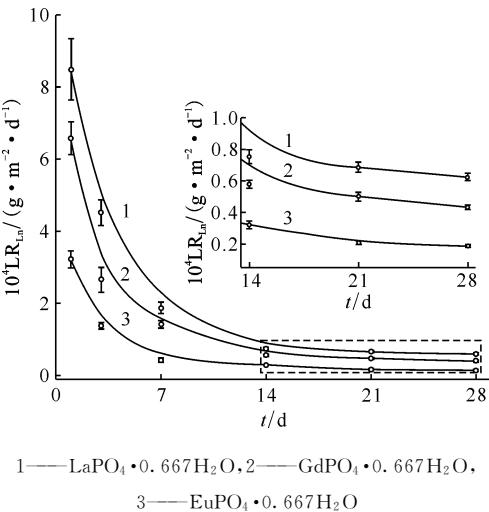
Fig. 5 SEM patterns of dehydrous Gd-rhabdophane samples(a) and Gd-monazite(b)

2.3 化学稳定性分析

图 6 为 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 在 90 ℃/pH=7 的溶液中各元素的归一化浸出率。由图 6 可知, $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 浸出行为相似, 浸出过程可分为二个阶段。在浸出前期(1—14 d), LR_{Ln} 迅速下降, 这可能是样品中晶粒表面

能量较高的离子溶蚀所致, 且 $\text{EuPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 的浸出率更低; 在浸出后期(14—28 d), LR_{Ln} 无显著变化且处在较低水平。浸出 28 d 后 $\text{LR}_{\text{La}}, \text{LR}_{\text{Gd}}, \text{LR}_{\text{Eu}}$ 分别为 $6.0 \times 10^{-5}, 4.0 \times 10^{-5}, 1.5 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 可见, $\text{EuPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 的化学稳定性明显优于 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, 表明“镧系收缩”增强了不饱和 4f 轨道构成的 Ln-O 键的稳定性^[25]。另外, $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 的化学稳定性低于 $\text{EuPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, 可能是由于 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 的过剩焓热力学稳定性差所致^[27]。 LR_{Ln} ($10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 与 $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SrZrO}_3$ 复相陶瓷固化体中 LR_{Nd} ($10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)^[28] 相当, 表明在 90 ℃/pH=7 的溶液中 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 均具有优异的化学稳定性。

图 7 为 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其热处理产物在 90 ℃/pH=3、90 ℃/pH=7、150 ℃/pH=7 的溶液中 Gd^{3+} 的归一化浸出率随时间演变的规律。仔细分析图 7 可知, 三者的浸出规律相似, LR_{Gd} 在浸出 1~7 d 显著下降, 在 14 d 后无明显变化。据相关文献^[29] 报道, 独居石的水解反应是溶液中溶剂分子渗透溶蚀(0 1 0)表面所致。由三者相似的浸出规律可推测出, $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及脱水相中离子的浸出同样由晶体表面的水解反应所控制。



1—— $\text{LaPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$, 2—— $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$,
3—— $\text{EuPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$

图 6 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 在 90 ℃/pH=7 的溶液中 Ln^{3+} 的归一化浸出率
Fig. 6 Normalized leaching rate of Ln^{3+} of $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) in deionized water(90 ℃, pH=7)

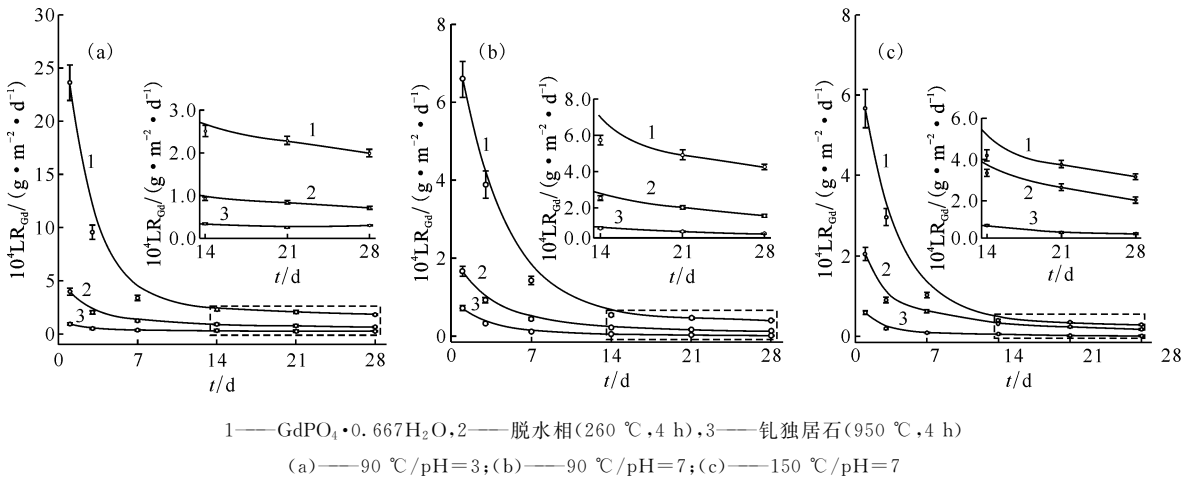


图 7 GdPO₄·0.667H₂O 及其热处理产物在不同水溶液中 Gd³⁺ 的归一化浸出率

Fig. 7 Normalized leaching rate of Gd³⁺ of Gd-rhabdophane and its thermal treatment products in different leachates

在相同浸出条件下,如在 90 °C/pH=3 的溶液中浸泡 28 d 后,GdPO₄·0.667H₂O、其脱水相(260 °C,4 h)和钐独居石(950 °C,4 h)的 LR_{Gd} 分别为 1.8×10⁻⁴、6.4×10⁻⁵、1.2×10⁻⁵ g/(m²·d),三种物相的抗浸出性能的顺序为 GdPO₄·0.667H₂O<脱水相(260 °C,4 h)<钐独居石(950 °C,4 h),表明水合稀土磷酸盐结构中的水分子会增加溶剂分子与晶粒溶蚀表面的结合势能,进而降低溶蚀表面的水热稳定性,使得 Gd³⁺ 更易浸出。对比图 7(a)和(b)可知,相同温度下,在酸性溶液中离子溶蚀速率更快,且 LR_{Gd} 高于中性溶液中的 LR_{Gd},表明溶液 pH 值对其抗浸出性能有较显著的影响;对比图 7(b)和(c)可知,在相同 pH 值、不同温度的溶液中,LR_{Gd} 无显著差异,表明温度对其抗浸出性能影响较小。

图 8 为 GdPO₄·0.667H₂O 及其热处理产物浸出前后的 XRD 图谱,图 9 为 GdPO₄·0.667H₂O

及其热处理产物在 90 °C/pH=3 的溶液中浸出 28 d 后的 SEM 图。由图 8、9 可知,GdPO₄·0.667H₂O、脱水相和钐独居石浸出前后的物相均无明显变化,晶粒形貌保持良好,未见明显溶蚀,这进一步表明 GdPO₄·0.667H₂O 及其热处理产物具有良好的化学稳定性,与浸出实验结果一致。

3 结 论

采用化学沉淀法制备了 LnPO₄·0.667H₂O (Ln=L a、Eu、Gd),系统研究了其物相组成、微观形貌、热行为及化学稳定性,主要结论如下:

- (1) 利用化学沉淀法在 90 °C 的水溶液中可获得高纯度、晶粒发育良好、形貌规则的 LnPO₄·0.667H₂O(Ln=L a、Eu、Gd)纳米棒状晶体;
- (2) LnPO₄·0.667H₂O(Ln=L a、Eu、Gd)具有良好的脱水吸附可逆性和结构稳定性,其在 250 °C 前完全脱水,800 °C 左右转变为独居石,热

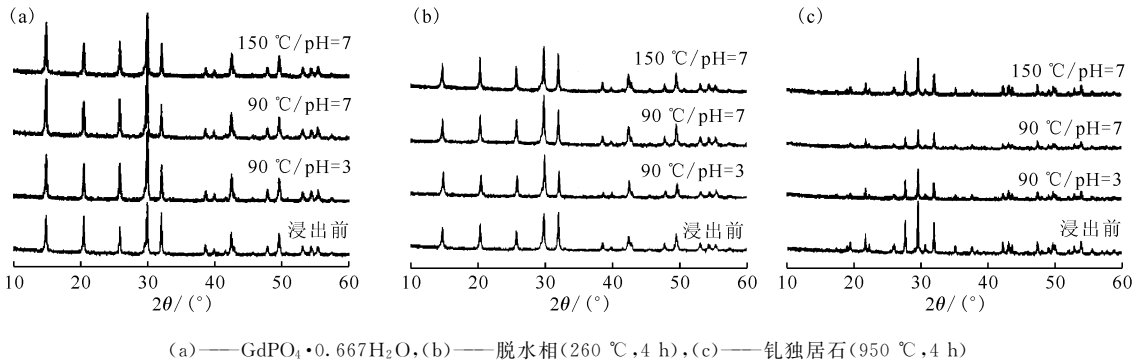
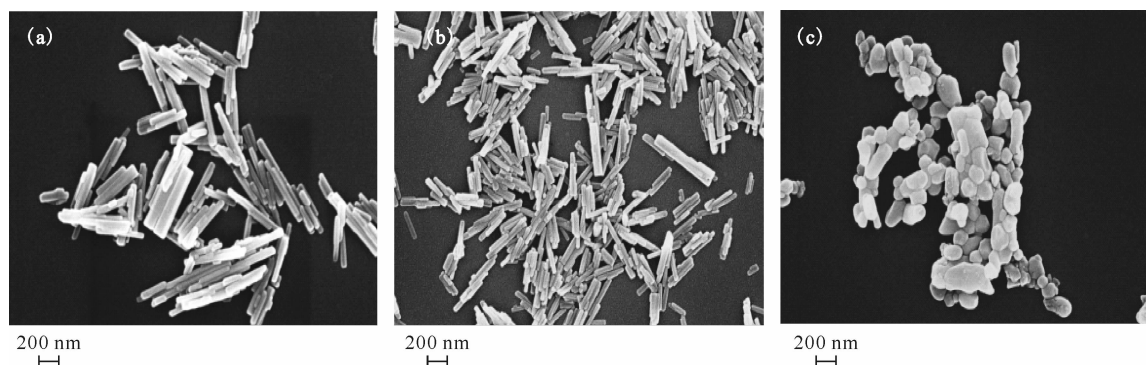


图 8 原始和浸出 28 d 后样品的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD of original samples and leached(28 d) samples



(a)—— $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$; (b)——脱水相(260 °C, 4 h); (c)——钆独居石(950 °C, 4 h)

图9 样品在90 °C/pH=3的溶液中浸出28 d后的SEM图

Fig. 9 SEM of samples after leaching 28 d in 90 °C/pH=3 solution

处理相变全过程为 $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{25-80\text{ }^\circ\text{C}} \text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{80-240\text{ }^\circ\text{C}} \text{LnPO}_4 \xrightarrow{661-935\text{ }^\circ\text{C}} \text{独居石}$;

(3) $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La, Eu, Gd) 具有优异的化学稳定性, 在90 °C/pH=7的水溶液中, $\text{LaPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 浸出28 d后, LR_{La} 、 LR_{Gd} 、 LR_{Eu} 分别为 6.0×10^{-5} 、 4.0×10^{-5} 、 1.5×10^{-5} g/(m²·d);

(4) $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 及其热处理产物具有优异的化学稳定性, 其化学稳定性演变规律为 $\text{GdPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O} < \text{脱水相} < \text{钆独居石}$; 稀土磷酸盐结构中的水分子会增加溶剂分子与晶粒溶蚀表面的结合势能, 降低其化学稳定性; 浸出液酸度增加会加剧稀土磷酸盐的溶蚀, 而浸出液温度变化对其化学稳定性影响较小。

参考文献:

- [1] 田国新. 高放废液中锕系离子分离研究进展 I: 双酰胺茱萸与锕系离子的配位化学[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(5): 276-285.
- [2] 朱礼洋, 李晓敏, 杨素亮, 等. 镧钕分离研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2020, 42(6): 465-477.
- [3] 苏伟. 多孔 SiO_2 凝胶对放射性废液中锕系核素的分离、固化特性研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2011.
- [4] Meng Cheng, Ding Xingeng, Zhang Feng, et al. Immobilization behavior of cerium ions in the zirconolite ceramic solidified radioactive waste forms[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(S1): 400-403.
- [5] 张瑞珠, 郭志猛, 李燕. 钛酸盐陶瓷固化放射性废物[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(4): 16-19.

- [6] Terra O, Clavier N, Dacheux N, et al. Preparation and characterization of lanthanum-gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage[J]. New J Chem, 2003, 27(6): 957-967.
- [7] Kerdaniel E, Clavier N, Dacheux N, et al. Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics[J]. J Nucl Mater, 2007, 362(2): 451-458.
- [8] Shekunova T, Istomin S, Mironov A, et al. Cerium(IV) phosphates' crystallization pathways under hydrothermal conditions: a search for new phases with a tunnel structure[J]. Eur J Inorg Chem, 2019(27): 3242-3248.
- [9] Qin D, Mesbah A, Gausse C, et al. Incorporation of thorium in the rhabdophane structure: synthesis and characterization of $\text{Pr}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ solid solutions[J]. J Nucl Mater, 2017, 492: 88-96.
- [10] Mesbah A, Clavier N, Elkaim E, et al. Monoclinic form of the rhabdophane compounds: $\text{REEPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ [J]. Cryst Growth Des, 2014, 14(10): 5090-5098.
- [11] 杨定明, 朱达川, 戴亚堂, 等. 室温固相反应前驱体法合成稀土磷酸盐绿色荧光粉[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 436-438.
- [12] Qin D, Mesbah A, Clavier N, et al. From Th-rhabdophane to monazite-cheralite solid solutions: thermal behavior of $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0-0.15$)[J]. Cryst Growth Des, 2019, 19(5): 2794-2801.
- [13] Gausse C, Szenknect S, Qin D W, et al. Determination of the solubility of rhabdophanes $\text{LaPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ (Ln=La to Dy)[J]. Eur J Inorg Chem, 2016(28): 4615-4630.

- [14] Buck E C, Moore D A, Czerwinski K R, et al. Nature of nano-sized plutonium particles in soils at the Hanford Site[J]. *Radiochim Acta*, 2014, 102(12): 1059-1068.
- [15] Subramani T, Rafiuddin M, Shelyug A, et al. Synthesis crystal structure and enthalpies of formation of churchite-type $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Gd to Lu}$) materials[J]. *Cryst Growth Des*, 2019(8): 4641-4649.
- [16] Ochiai A, Utsunomiya S. Crystal chemistry and stability of hydrated rare-earth phosphates formed at room temperature[J]. *Minerals*, 2017, 7(5): 1-21.
- [17] Shelyug A, Mesbah A, Szenknect S, et al. Thermodynamics and stability of rhabdophanes, hydrated rare earth phosphates $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Front Chem*, 2018, 604(6): 1-11.
- [18] Zhang L, Wang X, Zhang Z, et al. Effect of surface chemistry on morphology evolution of LaPO_4 : experiment and density functional theory calculations[J]. *Comp Mater Sci*, 2017, 127: 22-28.
- [19] Huittinen N, Scheinost A C, Ji Y, et al. A spectroscopic and computational study of Cm^{3+} incorporation in lanthanide phosphate rhabdophane ($\text{LaPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$) and monazite (LaPO_4)[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(11): 6252-6265.
- [20] Qin D, Mesbah A, Lautru J, et al. Reaction sintering of rhabdophane into monazite-cheralite $\text{Nd}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ ($x = 0-0.1$) ceramics[J]. *J Eur Ceramic Soc*, 2019, 40(3): 911-922.
- [21] ASTM Committee. C1285-14 standard test methods for determining chemical durability of nuclear, hazardous, and mixed waste glasses and multiphase glass ceramics: the product consistency test(PCT)[S]. USA: ASTM Committee, 2014: 1-17.
- [22] ASTM Committee. C1220-2017 standard test method for static leaching of monolithic wasteforms for disposal of radioactive waste[S]. USA: ASTM Committee, 2017: 1-22.
- [23] 钱立武. 稀土化合物纳米材料的液相控制合成、形成机理及性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [24] Kijkowska R. Thermal decomposition of lanthanide orthophosphates synthesized through crystallisation from phosphoric acid solution[J]. *Thermochim Acta*, 2003, 404(12): 81-88.
- [25] Zhao Xiaofeng, Li Yuxiang, Teng Yuancheng, et al. Exploring the relationship between Ln leaching and Ln-O binding energy in monazite(Nd , Sm , Eu)[J]. *J Am Ceramic Soc*, 2022, 105(1): 553-563.
- [26] Mesbah A, Clavier N, Elkaim E, et al. In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ to the hexagonal LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Sm , Gd , Eu and Dy)[J]. *J Solid State Chem*, 2017, 249: 221-227.
- [27] Li Yan, Kowalaki P M, Blanca-Romero A, et al. *Ab initio* calculation of excess properties of $\text{La}_{1-x}(\text{Ln}, \text{An})_x\text{PO}_4$ solid solutions[J]. *J Solid State Chem*, 2014, 220(1): 137-141.
- [28] 谢华. 同时固化铀系核素与裂变产物铈的新型模拟固化体结构与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- [29] Zhao Xiaofeng, Yang Xiaoyong, Li Yuxiang, et al. Exploring the degradation behavior of Ce-monazite in water solution through adsorption and penetration kinetics[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(40): 22173-22184.