

(Sr_{1-1.5x}Y_x)TiO₃模拟固化⁹⁰Y的稳定性研究*

牟婉君 谢翔 李兴亮 余钱红 张锐
吕开 唐惠 周官宏 魏洪源†

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2014年2月25日收到; 2014年5月6日收到修改稿)

为了研究钙钛矿结构的SrTiO₃固化Y³⁺ (⁹⁰Y的模拟物)的化学稳定性,以Sr(NO₃)₂, TiO₂及Y₂O₃粉体作为原料,按照化学计量比Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.12)设计配方,采用高温固相法制备一系列固化体.利用X射线衍射、扫描电镜和Raman对制备固化体的物相、结构和微观形貌进行分析表征,并对其抗浸出性能进行了研究.结果表明:当x < 0.08时,固化体为单一物相,当x ≥ 0.08时,固化体中出现部分烧绿石相;固化体中的Sr²⁺, Y³⁺的浸出浓度随浸泡时间延长而增大,在浸泡42 d时, Sr²⁺的最大浸出浓度为0.004 μg·mL⁻¹, Y³⁺的最大浸出浓度为0.02 μg·mL⁻¹.

关键词: 钙钛矿, 固化体, 抗浸出性能**PACS:** 28.41.Kw**DOI:** 10.7498/aps.63.182802

1 引言

现有研究表明,核素固化地质处置是放射性废物相对安全的管理办法.如果将不同的核素分别固化,同样的处置空间对核素的容纳量将提高一百倍以上^[1].高放废物的主要固化基材是玻璃和人造岩石,各国学者开展大量的研究表明人造岩石烧绿石、钙钛矿、石榴石分别对锕系核素、⁹⁰Sr、¹³⁷Cs有很好的包容能力,具有广阔的应用前景^[2-4].1979年, Ringwood等提出了用人造岩石固化半衰期较长的放射性核废物,其性能要远远优于玻璃固化体,从而成为人们研究的焦点^[5,6].人造岩石是从地球化学的观点出发,根据类质同像、矿相取代及低温共熔的原理研制开发的一种多晶相的钛酸盐固化体,主要矿相为钙钛锆石、钙钛矿、硬锰矿和金红石等,高放废液中的大多数核素均能在高温高压下以一定的固溶度进入上述矿相的晶格结构中,形成热力学稳定的固溶体,从而实现长寿命放射核素的安全处置与处理^[7-9].钙钛矿是目前研究较多的一种人造高放废物陶瓷固化基材,因其具有对结

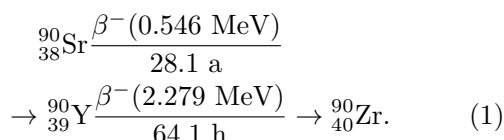
构畸变自调的能力,很多阳离子都能进入该结构中形成固溶体,使其在固化处理放射性核素上具有潜在的而应用^[9-17].

⁹⁰Sr是放射性废液的关键核素之一,安全处置含锶的废物是保证核安全的关键.张瑞珠等^[18,19]采用高温固相合成钙钛矿型固化体,利用其固化放射性核素⁹⁰Sr有较好的效果,认为钙钛矿是固化含锶核素废物的理想固化体. John等^[20]研究发现具有钙钛矿结构的SrTiO₃对⁹⁰Sr有很高的包容量,并具有良好的化学和辐照稳定性,是⁹⁰Sr最理想的核素固化介质材料之一.而目前国内外对于固化体的研究主要集中在如何提高这些材料对核素的固化作用与抗辐射损伤能力,若只考虑固化体的辐射损伤是不够的.由于放射性核素是不稳定的,随着时间流逝会不断产生新的子体核素,而有些子体核素和母体核素的物理和化学性质相差较大,它们在固化体中扩散有可能引起固化体结构不稳定,从而导致失去对核素的禁锢作用.因此研究⁹⁰Sr衰变子体⁹⁰Y对⁹⁰SrTiO₃物相及化学稳定性的影响具有重要的意义.

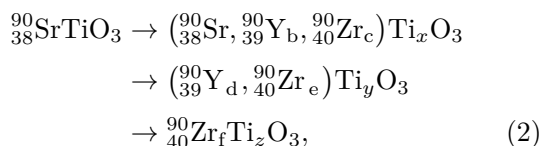
* 中国工程物理研究院科学基金(批准号: 2012cx03)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: inpc207@163.com

^{90}Sr 衰变的过程为



伴随上述的衰变过程, $^{90}\text{SrTiO}_3$ 的化学组成可能发生的变化如下:



而上述化学变化将引起 ^{90}Sr 的衰变子体的离子半径差异引起固化体的晶格畸变或相变, 且核素价壳层电子由 5s 到 4d 的转变, 改变了核素与其周围 O^{2-} 配位数及键合, 对固化体结构的稳定性产生严重影响.

目前国内外虽然对铀、钚衰变子体对固化体结构影响的研究很多, 但对 ^{90}Sr 衰变子体对钙钛矿 SrTiO_3 固化体结构影响的研究却很少, 仅有美国 Pacific Northwest National Laboratory 国家实验室曾开展过锆离子与氧离子注入对 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 微观结构的影响^[13]. 由于离子注入过程会打断固化体晶体中的价键, 注入离子也不一定取代 ^{90}Sr 占据的位点, 不能反映衰变子体在原位发生的情况. Das 等^[14] 研究 MI (metal-insulator) 中发现在 SrTiO_3 中掺杂 Y 等离子是研究 SrTiO_3 发生电荷转移非常有效的手段, 这为研究 ^{90}Sr 衰变子体对 SrTiO_3 固化体稳定性的影响提供了条件.

物质的化学组成在发生改变时总伴随着某一层结构的改变, 即使少量离子置换也会引起结构的微小偏离, 这是数值模拟不能完全预测到的. 如果能通过对实验条件进行控制, 在 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 固化体掺杂进 ^{90}Sr 衰变的子体, 研究物质局域相变时所伴随的微观结构改变, 由于掺杂的离子均匀地分布在结构中, 符合核素随机衰变的特点, 从而可以得到 ^{90}Sr 衰变过程中 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 固化体的物理图像, 为放射性核素的固化处置提供理论指导与技术支持. 本文采用高温固相合成法, 制备钇掺杂的 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 系列固化体, 采用实验论证的方式研究 ^{90}Sr 衰变子体 ^{90}Y 对 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 微观结构的影响, 并对其抗浸出性能进行研究, 为改进裂变产物 ^{90}Sr 的固化提供理论指导与技术支持.

2 实验

2.1 原料

硝酸锶 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 化学纯, 天津博迪化工有限公司)、二氧化钛 (TiO_2 , 化学纯, 上海化学试剂有限公司剂厂)、氧化钇 (Y_2O_3 , 化学纯, 天津博迪化工有限公司)、丙酮 (化学纯, 上海化学试剂有限公司).

2.2 固化体的制备

固化体 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 的制备: 按一定的化学计量比分别称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, TiO_2 , Y_2O_3 , 在球磨机混合均匀; 样品粉末在 35 MPa 压力预压成直径为 10 mm 的圆片, 将压制样品放置在马弗炉中烧结, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C , 恒温 2 h, 自然冷却后在球磨机中混合均匀; 再在 800°C 恒温 2 h, 冷却后再混合, 重复以上工作; 分别在 1000°C , 1200°C 及 1500°C 进行烧结, 获得钇掺杂的钙钛矿结构 SrTiO_3 固化体.

2.3 测试及表征

利用 Thermo ARL SCINTAG X-TRA 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对固化体的物相进行表征, 辐射源 Cu 靶, 管电流 40 mA, 管电压 45 kV, 步长 0.04° , 扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 2θ 为 15° — 80° ; 德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd 仪器公司 Ultra55 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析固化体的形貌; 英国雷尼绍公司 InVia 型激光 Raman 光谱仪进行固化体的 Raman 谱测试, 激发波长 514.5, 785 nm, 功率 1.7 mW, 扫描范围 100 — 4000 cm^{-1} , 用美国 PE 公司 AA880 型原子吸收光谱仪 (AAS) 测量浸出液中的元素浓度.

2.4 固化体 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_2$ 抗浸出性能测试

依照 ASTM 标准的 PCT 静态浸泡方法^[21] 研究 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_2$ 系列固化体的抗浸出性能. 样品磨细后, 筛选粒径为 24 — $150 \mu\text{m}$ 的粉末, 经过清洗、烘干, 取 5.0 g 粉末, 倒入聚四氟乙烯容器中, 加入 30 mL 去离子水, 盖上容器拧紧, 在 90°C 恒温条件下将样品保温放置 1, 3, 7, 14, 28, 35 及 42 d, 取一定量的浸出液, 采用 AAS 测量浸出液中的 Sr^{2+} , Y^{3+} 的浓度, 取三次测量结果平均值, 测量误差小于 3%. 根据 (1) 式计算溶液中元素的浸出浓

度. 式中 c_0 为元素的测试浓度, V_0 为测试取样体积, c 为浸出液中元素浓度, V 为浸出液总体积.

$$c = \frac{c_0 \times V_0}{V}. \quad (3)$$

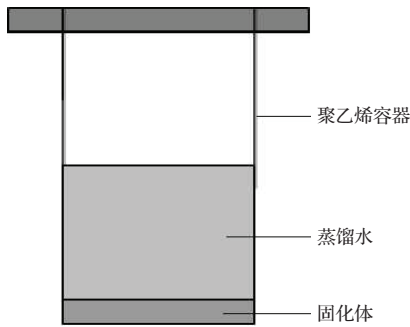


图1 固化体浸泡实验装置示意图

3 实验结果

3.1 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 固化体的晶格畸变

完美的钙钛矿结构组成为 ABO_3 , 它是以 B 位或 A 位阳离子为结点的立方晶体, 钙钛矿晶体结构如图 2 所示. 如果从 B 位阳离子的配位多面体角度观察, 钙钛矿结构是由 BO_6 八面体共顶点组成三维网格, A 位阳离子填充于其形成的十二面体空穴中. 然而, 从原子的堆垛角度观察, 可以看作是两种原子层交替堆垛而成. 引起 ABO_3 型钙钛矿晶格畸变主要原因有两个: 1) A 和 B 位离子半径的变化; 2) B 位离子的 Jahn-Teller 效应.

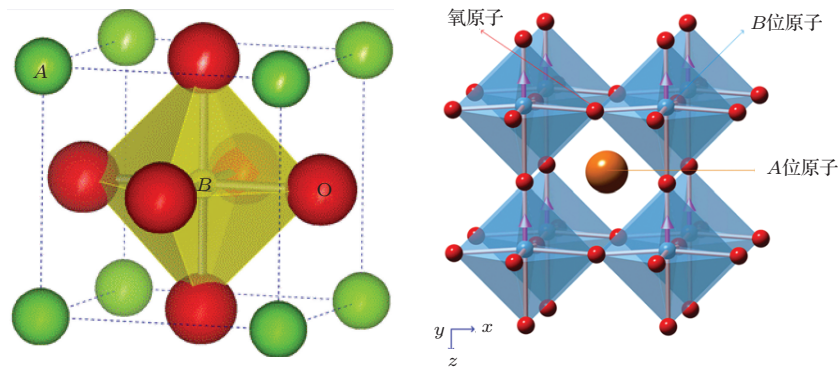


图2 钙钛矿 ABO_3 晶体结构示意图

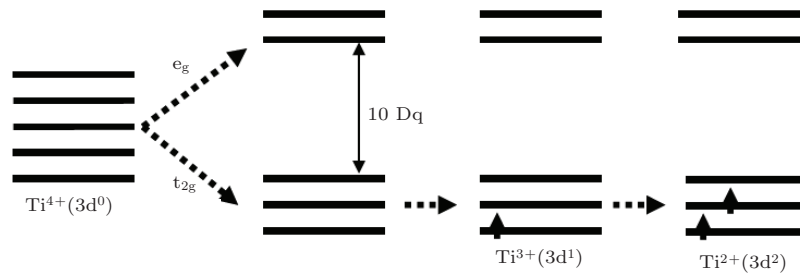


图3 电荷转移导致 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 化合物中 Ti 离子 d 电子结构变化示意图

ABO_3 钙钛矿化合物是基本的离子型化合物, $^{90}\text{SrTiO}_3$ 化合物要形成稳定的钙钛矿结构, 阳离子的半径应在一个适当的范围内, 且元素之间应形成强的离子键. $^{90}\text{SrTiO}_3$ 晶格畸变可由容差因子 f 决定, 根据 Goldschmidt 可定义容差因子 (f)^[22,23]. 在理想的钙钛矿结构中, 如果 r_A , r_B 和 r_O 分别表示正离子 A , B 和负离子 O 的半径, 并将离子看作是理想的刚性球体且直接接触, $(r_A + r_O)$ 与 $\sqrt{2}(r_B + r_O)$ 的比将是一个整数.

$$t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}. \quad (4)$$

一般来说, 钙钛矿结构仅发生在 $0.75 < t_f < 1.0$, t_f 越接近 1, 其晶体结构越稳定. 另外, t_f 可以预期钙钛矿结构材料在室温的晶体结构: 通常 t_f 接近 1.0 时, 晶体结构的扭曲度较低; $t_f > 1.0$ 时, 晶体结构倾向于形成四方相. 本实验中用 Y^{3+} ($r = 0.088 \text{ nm}$) 部分取代 Sr^{2+} ($r = 0.116 \text{ nm}$), 根据 (4) 式计算其 t_f 值约为 0.79, 属于典型的钙钛矿结构.

与离子半径变化的影响相比, Ti^{4+} 离子的 d 轨道电子数为 0, 即便是通过电荷转移转变为 Ti^{3+} 和 Ti^{2+} 价, 由于晶体场作用, 转移的电子也只能占据 t_{2g} 轨道, 其 d 电子构型分别为 $t_{2g}^1 e_g^0$ 和 $t_{2g}^2 e_g^0$, e_g 的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 两个轨道仍然是空态, 因此, Jahn-Teller 效应对 $^{90}\text{SrTiO}_3$ 固化体结构的影响可以被忽略 (图 3).

3.2 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ 固化体的物相表征

图4是掺杂入不同量的Y₂O₃合成固化体Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃的XRD图谱. 由图可知, 不同掺杂量的固化体均以SrTiO₃物相为主物相, 衍射峰均比较尖锐, 衍射峰宽度狭窄, 表明样品均具有较高的结晶状况. 当x < 0.08时, 样品中只有单一物相存在, 衍射峰的峰位与标准卡片(JCPDS No.05-0634)基本一致, 为钙钛矿结构的SrTiO₃; 当x ≥ 0.08时, 样品中出现了两种晶相, 即钙钛矿结构的SrTiO₃(主物相)和烧绿石结构的Y₂Ti₂O₇. 通过以上可判断, Y³⁺在Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃固溶限值为x = 0.08, 当x ≥ 0.08样品将逐渐向烧绿石结构过渡, 晶体结构不稳定, 不利于放射性子体⁹⁰Y的长期固化.

通过掺杂所形成的固化体中Y³⁺掺杂离子可能占据Sr²⁺的晶格位置, 也可处于钙钛矿结构的空隙位置, 而无论是哪种占据形式, 在晶格中掺入其他离子都会引起晶格的畸变. 利用Retica Rieveld软件对Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ (x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12)系列样品的晶胞参数进行计算, 结果见表1. 从表1中可以看出, 与无机晶体结构数据库ICSD标准卡片PDF05-0634中样品的晶胞参数相比较, 随着Y₂O₃的掺杂量的增大, 晶胞参数变小, 发生了1 × 10⁻⁴ nm量级的微弱变化. 晶胞参数的变化是评价掺杂离子是否真正地掺入晶格内部的一个重要指标. 在SrTiO₃的晶体结构中, Sr²⁺的半径为0.116 nm, 而Y³⁺的半径为0.088 nm, 当小半径的Y³⁺取代Sr²⁺而占据晶格位置, 晶胞将发生相应的收缩, 即晶胞参数变小, 这

种变化有利于固化体的Y³⁺的禁锢. 该实验现象可为Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃固溶体的晶型转变和⁹⁰SrTiO₃的长期稳定性评价提供参考.

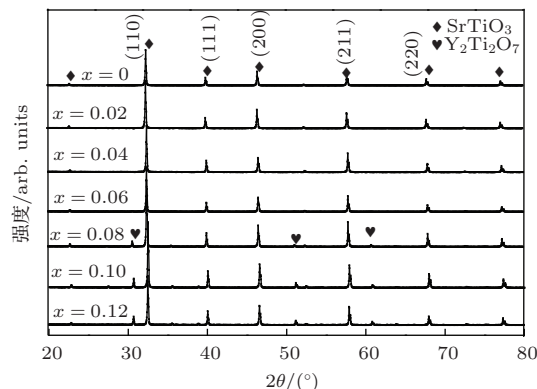


图4 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ (x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12) 样品的XRD图谱

3.3 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ 固化体的SEM表征

为进一步观察Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃样品的形貌和确定纳米离子的粒径, 给出了典型样品Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ (x = 0, 0.16)的SEM照片, 见图5, 由图5可知所合成的固化体的粒径主要集中在100—500 nm. 图5(a)为SrTiO₃的形貌, 颗粒大小比较均一, 颗粒表面光滑, 轮廓清晰; 当掺杂一定量的Y₂O₃后形貌如图5(b), 部分颗粒变大, 尺寸不太均匀, 可能由于Y³⁺的掺入使得与A位离子半径不匹配, 导致晶格发生畸变, 结构发生变化, 宏观表现粒子形状变得不规则. 样品的平均粒度可用Scherrer公式 $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$ 进行计算. 由公式计算可知未掺杂样品的平均粒度为78 nm左右, 掺杂后样品的平均粒度为96 nm.

表1 样品Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃的晶胞参数计算结果

样品	晶胞参数					
	a/nm	b/nm	c/nm	α/(°)	β/(°)	γ/(°)
PDF05-0634	0.39051	0.39051	0.39051	90	90	90
Sr _{1-1.5x} Y _x TiO ₃ (x = 0)	0.39027	0.39027	0.39027	90	90	90
Sr _{1-1.5x} Y _x TiO ₃ (x = 0.02)	0.39012	0.39012	0.39012	90	90	90
Sr _{1-1.5x} Y _x TiO ₃ (x = 0.04)	0.39011	0.39011	0.39011	90	90	90
Sr _{1-1.5x} Y _x TiO ₃ (x = 0.06)	0.39006	0.39006	0.39006	90	90	90
Sr _{1-1.5x} Y _x TiO ₃ (x = 0.08)	0.39000	0.39000	0.39000	90	90	90
Sr _{1-1.5x} Y _x TiO ₃ (x = 0.1)	0.38997	0.38997	0.38997	90	90	90
Sr _{1-1.5x} Y _x TiO ₃ (x = 0.12)	0.38982	0.38982	0.38982	90	90	90

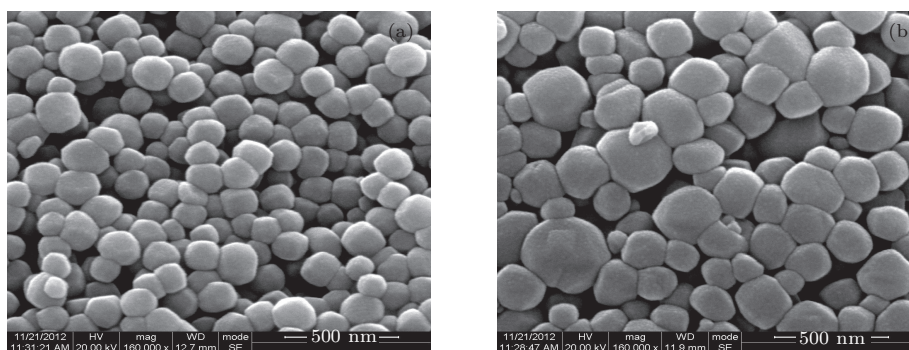


图5 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ 固化体的 SEM 形貌 (a) SrTiO₃ 形貌; (b) 掺杂 Y₂O₃ 后形貌

3.4 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ 样品的 Raman 光谱

Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ 系列固化体的 Raman 图谱如图 6 所示. 由图可知, 在 $x \leq 0.12$ 的条件下, 固化体的 Raman 谱线基本一致, 在 708 cm^{-1} 处存在 F_{2g} 模式振动强峰, 对应着晶格中阳离子周围的氧离子对称振动 [24]. 随着 Y 掺杂量的增加, 708 cm^{-1} 处的振动峰变宽, 且峰位向高波数移动, 发生蓝移, 造成此现象的原因主要来自两个方面: 晶粒生长和晶格变化 [24], 由于样品的 XRD 衍射峰尖锐且狭窄, 可排除晶粒尺寸效应对峰的影响, 而在实验中所有固化体的制备和测量条件完全一样, 引起晶格变化的主要原因归结于 Y³⁺ 取代了 Sr²⁺ 所引发的晶格应变.

3.5 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ 固化体的抗浸出性能测试

评价固化基材及固化体化学稳定性的重要指标是它们在水中各离子的浸出率. 采用 PCT 法 (product consistency test) 对固化基材及模拟固化体进行浸泡实验, Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$) 系列固化体的浸出液中

Sr²⁺, Y³⁺ 的浓度测试值见表 2 和表 3. 由实验结果可知, 在 90 °C 的恒温环境中, 当 x 值一定时浸出液中 Sr²⁺ 的浓度与浸泡时间成正向关系, 见图 7. 当浸泡时间一定时, 随着 x 值的增加, 浸出液中的 Sr²⁺ 的浓度逐渐减少, 这主要由于随 x 值的增加, 晶格中的 Sr²⁺ 逐渐地被 Y³⁺ 代替, 导致 Sr²⁺ 的含量降低, 进而导致浸出液中 Sr²⁺ 的变化与 x 值的变化呈现反向关系. 样品 (Sr_{0.82}Y_{0.12})TiO₃ 浸出液中 Sr²⁺ 的浓度在 90 °C 条件下保温 42 d 的值最大, 约为 $0.004 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

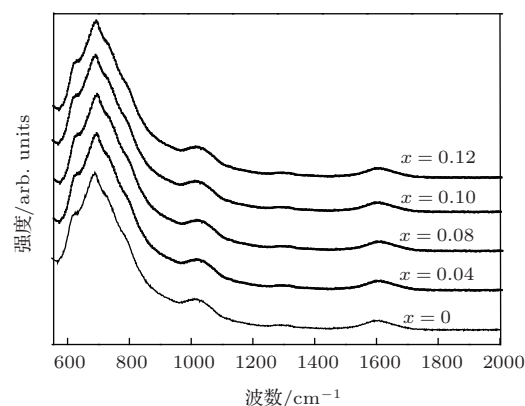


图6 样品 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ ($x = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.12$) Raman 图谱

表2 Sr_{1-1.5x}Y_xTiO₃ 系列固化体中 Sr²⁺ 的浸出浓度 (90 °C)

样品	Sr ²⁺ 的浸出浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						
	1 d	3 d	7 d	14 d	28 d	35 d	42 d
SrTiO ₃	—	0.002257	0.002411	0.002856	0.003143	0.003256	0.003587
(Sr _{0.97} Y _{0.02})TiO ₃	—	0.001416	0.001545	0.001658	0.001825	0.001857	0.001974
(Sr _{0.94} Y _{0.02})TiO ₃	—	0.001115	0.001301	0.001525	0.001762	0.001970	0.001963
(Sr _{0.91} Y _{0.06})TiO ₃	—	0.000956	0.001026	0.001084	0.015265	0.016589	0.001820
(Sr _{0.88} Y _{0.08})TiO ₃	—	—	0.000952	0.001132	0.013523	0.001501	0.018321
(Sr _{0.85} Y _{0.10})TiO ₃	—	—	0.000314	0.005135	0.000741	0.000785	0.000812
(Sr _{0.82} Y _{0.12})TiO ₃	—	—	0.000118	0.000125	0.000198	0.000201	0.000211

表3 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 系列固化体中 Y^{3+} 的浸出浓度 (90 °C)

样品	Y^{3+} 的浸出浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$						
	1 d	3 d	7 d	14 d	28 d	35 d	42 d
$(\text{Sr}_{0.97}\text{Y}_{0.02})\text{TiO}_3$	—	—	—	0.001567	0.003215	0.005846	0.007325
$(\text{Sr}_{0.94}\text{Y}_{0.02})\text{TiO}_3$	—	—	—	0.003124	0.005245	0.006985	0.007954
$(\text{Sr}_{0.91}\text{Y}_{0.06})\text{TiO}_3$	—	—	0.001875	0.004317	0.005984	0.007654	0.008562
$(\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08})\text{TiO}_3$	—	—	0.002145	0.004875	0.007368	0.008256	0.008563
$(\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.1})\text{TiO}_3$	—	0.001982	0.004476	0.007261	0.008963	0.009652	0.011234
$(\text{Sr}_{0.82}\text{Y}_{0.12})\text{TiO}_3$	—	0.002238	0.006716	0.008452	0.001102	0.014235	0.022369

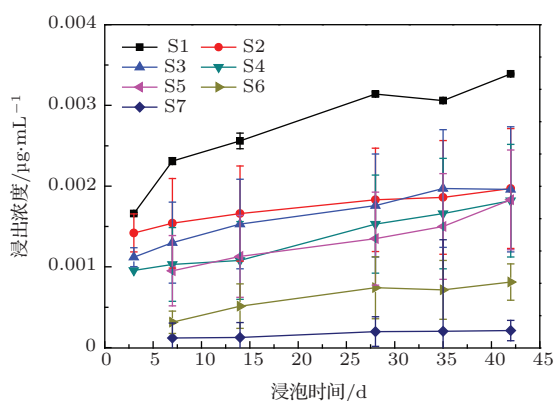


图7 (网刊彩色) $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 系列样品中浸出液中 Sr^{2+} 的浓度 S1 代表 SrTiO_3 ; S2 代表 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Y}_{0.02})\text{TiO}_3$; S3 代表 $(\text{Sr}_{0.94}\text{Y}_{0.04})\text{TiO}_3$; S4 代表 $(\text{Sr}_{0.91}\text{Y}_{0.06})\text{TiO}_3$; S5 代表 $(\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08})\text{TiO}_3$; S6 代表 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.10})\text{TiO}_3$; S7 代表 $(\text{Sr}_{0.82}\text{Y}_{0.12})\text{TiO}_3$

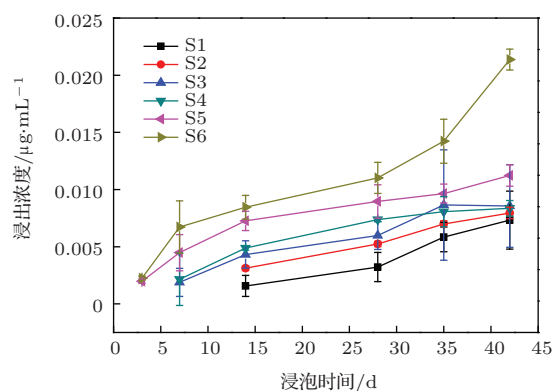


图8 (网刊彩色) $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 系列样品中浸出液中 Y^{3+} 的浓度 S1 代表 $(\text{Sr}_{0.97}\text{Y}_{0.02})\text{TiO}_3$; S2 代表 $(\text{Sr}_{0.94}\text{Y}_{0.04})\text{TiO}_3$; S3 代表 $(\text{Sr}_{0.91}\text{Y}_{0.06})\text{TiO}_3$; S4 代表 $(\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08})\text{TiO}_3$; S5 代表 $(\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.10})\text{TiO}_3$; S6 代表 $(\text{Sr}_{0.82}\text{Y}_{0.12})\text{TiO}_3$

另外, 在 x 值与固化体浸泡时间确定的条件下, 浸出液中 Y^{3+} 的浓度随 x 值的增加而增加, 随固化体浸泡时间的延长而增大, 这主要由于随着 x 值的增大, 固化体中 Y^{3+} 的含量增大, 与浸出液接触的

Y^{3+} 的量增加, 从而使得 Y^{3+} 的浓度值与 x 值间呈正向关系, 见图8. 样品 $(\text{Sr}_{0.82}\text{Y}_{0.12})\text{TiO}_3$ 浸出液中 Y^{3+} 的浓度在 90 °C 条件下保温 42 d 的值最大, 约为 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

4 结 论

在实际储存条件下, 放射性废物的固化处理受到很多因素的影响, 如储存环境条件的变化、放射性核素衰变的自辐照等^[25,26]. 在暂不考虑其他因素对固化体 SrTiO_3 的影响, 本研究中只考虑 ^{90}Sr 的衰变子体 ^{90}Y 对 SrTiO_3 钙钛矿物相及化学稳定性的影响, 评价 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 固化体对 Y^{3+} 的固化能力, 并对其抗浸出性能进行系统分析. 获得以下结论:

1) 以 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, TiO_2 和 Y_2O_3 为主要原料, 采用高温固相合成法获得钙钛矿结构的 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 固化体, 其较佳烧结温度 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 12 h;

2) Y^{3+} 掺杂 SrTiO_3 的固溶限值为 $x = 0.08$, 当 $x < 0.08$ 时固化体为单一物相, 为钙钛矿结构的 SrTiO_3 , 有利于衰变子体 ^{90}Y 的固化; 当 $x \geq 0.08$ 时, 固化体非单一物相, 有烧绿石结构的 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相出现, 不利于 ^{90}Y 的长期固化;

3) 钙钛矿结构的 SrTiO_3 固化体具有较好的抗浸出性能, 采用静态浸泡法研究了固化体中 Sr^{2+} , Y^{3+} 的抗浸出性能, 在浸泡 42 d 时, Sr^{2+} 的最大浸出浓度为 $0.004 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, Y^{3+} 的最大浸出浓度为 $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;

4) 钙钛矿结构的 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ 作为固化体尚有很多安全性评价工作需要开展, 本课题组在后续研究中对固化体的抗压、抗冲击及辐照性能等进行系统的研究.

参考文献

- [1] Ojovan M I, Lee W E 2005 *Netherlands* (Amsterdam: Elsevier Science Publishers) pp213–215
- [2] Yang J W, Luo S G, Li B J 2001 *At. Energy. Sci. Technol.* **35** (suppl) 104 (in Chinese) [杨建文, 罗上庚, 李宝军 2001 原子能科学与技术 (增刊) **35** 104]
- [3] Ewing R C 1999 *National Academy of Science Colloquium* **3** 3432
- [4] Jaffe J E, Renee M, Jiang W L 2012 *Computat. Mater. Sci.* **53** 153
- [5] Rao K R 2001 *Current Sci.* **12** 1543
- [6] Donald I W, Metcalfe B L, Taylor R N 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 5851
- [7] Duan T, Lu X R, Liu X N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 212801 (in Chinese) [段涛, 卢喜瑞, 刘晓楠 2012 物理学报 **61** 212801]
- [8] Lu X R, Dong F Q, Hu S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 152401 (in Chinese) [卢喜瑞, 董发勤, 胡淞 2012 物理学报 **61** 152401]
- [9] van Ginhoven R M, Kovarik L, Jaffe J E, Arey B W 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 16709
- [10] Sassi M, Uberuaga B P, Stanek C R, Marks N A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 094104
- [11] Stanek C R, Uberuaga B P, Scott B L, Feller R K, Marks N A 2012 *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **16** 126
- [12] Ewing R C 1999 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **96** 3432
- [13] Ian Farnan, Herman Cho, William J W 2007 *Nature* **44** 5190
- [14] Das S, Poddar A, Roy B 2003 *Journal of Alloys and Compounds* **358** 17
- [15] Ewing R C, William J, Lian J 2004 *J. Phys. Chem.* **11** 5950
- [16] Vance E R 1994 *Mater. Res. Soc. Bull.* **19** 28
- [17] Ringwood A E 1988 *North Holland* (Amsterdam: Elsevier Science Publishers) pp 233–234
- [18] Zhang R Z, Guo Z M, Jia G Y 2005 *J. Chin. Ceramic Society.* **33** 1048 (in Chinese) [张瑞珠, 郭志猛, 贾光耀 2005 硅酸盐学报 **33** 1048]
- [19] Zhang R Z, Tong Y P, Yang L 2009 *J. Nucl. Radiochemistry* **31** 237 (in Chinese) [张瑞珠, 仝玉萍, 杨丽 2009 核化学与放射化学 **31** 237]
- [20] Jaffe J E, van Ginhoven R M, Jiang W L 2012 *Computation Materials Science* **53** 153
- [21] ASTM C 1285-02 2002 *ASTM International* (United States: West Conshohocken) pp122–124
- [22] Liu X C, Gao F, Deng J P 2008 *J. Inorg. Mater.* **23** 811 (in Chinese) [刘向春, 高峰, 邓军平 2008 无机材料学报 **23** 811]
- [23] Shen Z Y, Li J F 2010 *J. Chin. Ceram. Soc.* **38** 512 (in Chinese) [沈宗洋, 李敬锋 2010 硅酸盐学报 **38** 512]
- [24] Wu X W, Liu X J 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 5500 (in Chinese) [吴雪炜, 刘晓峻 2008 物理学报 **57** 5500]
- [25] Weber W H, Hass K C, Mcbride J R 1993 *Phys. Rev. B* **48** 178
- [26] Chen M J, Cui C L, Lu X R, Duan X R, Yang K, Zhang D 2011 *At. Energy. Sci. Technol.* **45** 14 (in Chinese) [陈梦君, 崔春龙, 卢喜瑞, 段涛, 杨岩凯, 张东 2011 原子能科学与技术 **45** 14]

Stability of simulated wasted ($\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x$) TiO_3 immobilizing $^{90}\text{Y}^*$

Mu Wan-Jun Xie Xiang Li Xing-Liang Yu Qian-Hong Zhang Rui Lü Kai
Tang Hui Zhou Guan-Hong Wei Hong-Yuan[†]

(Institute of Nuclear Chemistry and Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 25 February 2014; revised manuscript received 6 May 2014)

Abstract

In order to study the stability of perovskite-type SrTiO_3 used for immobilizing Y^{3+} , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, TiO_2 and Y_2O_3 are used as starting materials. The synthesized Y_2O_3 -doped SrTiO_3 can be generally represented as $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) with the high temperature solid reaction. The phases, structures and microcosmic shapes of synthetic condensates are characterized by the X-ray diffraction, Raman and scanning electron microscopy, and long-term chemical stability is studied at 90°C . The results indicate that the phases of compounds change from perovskite to pyrochlore phase when the value of x is more than 0.08. The leaching rates of Sr^{2+} and Y^{3+} in waste form increase with the increase of immersion time. The highest leaching concentrations of Sr^{2+} and Y^{3+} for 42-day immersion are no more than 0.004 and $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectively.

Keywords: perovskite-type, wasted leaching behavior

PACS: 28.41.Kw

DOI: 10.7498/aps.63.182802

* Project supported by the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics, China (Grant No. 2012cx03).

† Corresponding author. E-mail: inpc207@163.com