

钼对铁磷酸盐玻璃结构的影响

钱 敏^{1,2}, 薛天锋¹, 李忠镛³, 凡思军¹, 邹兆松¹, 唐景平¹, 阮芪秩³, 陈树彬¹, 胡丽丽¹

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 强激光材料重点实验室, 上海 201800;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国核电工程有限公司, 北京 100840)

摘 要: 钼是动力堆乏燃料后处理产生的高放废液中主要的核素之一。 MoO_3 在铁磷酸盐玻璃中的溶解情况以及 MoO_3 含量变化对玻璃结构的影响是动力堆高放废液固化用铁磷酸盐玻璃配方研究的重点。在成分为 $60\%\text{P}_2\text{O}_5-19\%\text{Fe}_2\text{O}_3-8\%\text{Al}_2\text{O}_3-13\%\text{Na}_2\text{O}$ (摩尔分数) 的基础玻璃中, 加入 $1\%-8\%$ (摩尔分数) MoO_3 , 采用熔淬法制备一系列样品。X 射线衍射、电子探针显微分析用于物相和显微形貌分析, Raman 光谱、X 射线光电子能谱和 Mössbauer 谱用于结构分析。 MoO_3 实际含量小于等于 6.38% 时, Mo 可以完全溶入到玻璃结构中, 不形成析晶和分相。 MoO_3 含量大于等于 4% 时, Mo 离子以 $[\text{MoO}_6]$ 结构存在并形成 $\text{Mo}-\text{O}-\text{P}$ 键。 Q^1 和 Q^2 单元是玻璃相中的主要结构, 且 Q^1 单元的相对含量随着 MoO_3 含量增加。随着 MoO_3 含量增加, Fe^{3+} 相对含量略有减少, 而 Mo 离子价态不变。

关键词: 钼; 铁磷酸盐玻璃; 玻璃结构; 价态

中图分类号: TL941 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2657-11

网络出版时间: 2022-08-25



Effect of Molybdenum on Structure of Iron Phosphate Glasses

QIAN Min^{1,2}, XUE Tianfeng¹, LI Zhongdi³, FAN Sijun¹, ZOU Zhaosong¹, TANG Jingping¹, RUAN Minzhi³, CHEN Shubin¹, HU Lili¹

(1. Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. China Nuclear Power Engineering Co., Ltd, Beijing 100840, China)

Abstract: Molybdenum is one of elements concentrated in power reactor high-level waste liquid. The dissolution of MoO_3 in iron phosphate glass and the influence of MoO_3 content on glass structure are the focus of researches on the iron phosphate glass formulation for immobilizing power reactor high-level waste liquid. To investigate the dissolution of MoO_3 in iron phosphate glass and the effect of MoO_3 content on the glass structure, a series of $60\%\text{P}_2\text{O}_5-19\%\text{Fe}_2\text{O}_3-8\%\text{Al}_2\text{O}_3-13\%\text{Na}_2\text{O}$ (in mole fraction, the same below) samples doped with MoO_3 at different ratios (*i.e.*, $1\%-8\%$) were prepared by a melting-quenching method. The phase and microscopic morphology were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and electron probe microanalysis (EPMA). The structure of the samples was characterized by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Mössbauer spectroscopy. Molybdenum can be completely dissolved into the glass structure without forming the crystallite and phase separation when the actual content of MoO_3 is less than 6.38% . Molybdenum exists mainly in the form of $[\text{MoO}_6]$ octahedral in the glass, and $\text{Mo}-\text{O}-\text{P}$ bonds are observed with the MoO_3 content of more than 4% . The Q^1 and Q^2 units are the main structures in the glass phase, and the relative content of the Q^1 unit increases with MoO_3 doping content. The content of Fe^{3+} decreases slightly, while the valence state of Mo ions remains unchanged with the increase of MoO_3 doping content.

Keywords: molybdenum; iron phosphate glass; glass structure; valence state

钼是动力堆乏燃料后处理产生的高放废液中主要的核素之一, 来源于使用过的 ^{235}U 核燃料, 以金

属形式或者氧化物形式存在^[1]。中国动力堆乏燃料后处理产生的高放废液中, 钼的氧化物浓度达到

收稿日期: 2022-03-29。 修订日期: 2022-04-16。

基金项目: 国家资助项目(FKY1683ZH001SSJS-B01-001)。

第一作者: 钱 敏(1987—), 女, 博士研究生。

通信作者: 胡丽丽(1963—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2022-03-29. Revised date: 2022-04-16.

First author: QIAN Min (1987—), female, Doctoral candidate.

E-mail: qianmin@siom.ac.cn

Correspondent author: HU Lili (1963—), female, Ph. D., Professor.

E-mail: hulili@siom.ac.cn

14% (质量分数)以上^[2]。玻璃固化技术是目前唯一工业应用且最成熟的高放废液处理手段, 硼硅酸盐玻璃则是工业化应用最为广泛的高放废液固化玻璃基质^[3–5]。钼离子以不同的氧化程度出现在玻璃中, 它可能存在的价态包括: Mo^{6+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{3+} 和 Mo^{4+} 或某几种价态的混合^[6–7]。钼在核废料玻璃中主要以 +6 价 Mo^{6+} 存在, 并与周围的 O^{2-} 结合形成钼酸根 MoO_4^{2-} ^[8–10]。 Mo^{6+} 的高场强使得其在富含碱金属和碱土金属阳离子的区域中以孤立或可移动的钼酸盐 (MoO_4^{2-})四面体的形式出现, 并与碱金属、碱土金属离子结合形成碱金属/碱土金属钼酸盐晶相^[11]。 MoO_3 在硼硅酸盐玻璃中的溶解度约为 3%~5% (质量分数)^[5], 且当 MoO_3 在玻璃中的浓度超过溶解度后, 会形成钼酸盐分相(黄相)^[4–5]。一直以来“黄相”问题是硼硅酸盐玻璃固化研究中的难点之一^[4]。黄相具有高水溶性和高腐蚀性, 它会影响玻璃固化体的工艺及产品性能^[12–13]。为了提高 MoO_3 在硼硅酸盐中的溶解、抑制黄相对玻璃固化体性能的影响, 研究人员对 MoO_3 在硼硅酸盐中的溶解机制、结构、析晶行为和化学稳定性等进行了大量研究^[10, 14–18], 通过形成在水中溶解度较低的 CaMoO_4 晶相、阻止钼酸盐团聚等方式, 提高含 MoO_3 硼硅酸盐玻璃的化学稳定性。

铁磷酸盐玻璃是用于高放废液玻璃固化的另一种重要基质, 因其化学稳定性好、包容度高、熔制温度低等特点而被广泛研究^[19–21]。 MoO_3 在磷酸盐玻璃中有非常高的溶解度, 比如 Bridge 等^[22]的研究表明在 P_2O_5 – MoO_3 二元玻璃体系中 MoO_3 的含量可以高达 83% (摩尔分数)。在 Šubčík 等^[8]研究的 ZnO – MoO_3 – P_2O_5 三元相图中, MoO_3 含量为 70% (摩尔分数)时仍然能够形成均匀的玻璃样品。Bai 等^[23]在钼铁磷酸盐玻璃体系中用 MoO_3 取代 Fe_2O_3 , 发现随着 $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Fe})$ 摩尔比的增加, $[\text{MoO}_6]$ 八面体和磷酸根阴离子之间形成比 Fe—O—P 键更容易水解的 Mo—O—P 键, 使玻璃在水中的溶解速率增加。Moguš-Milanković 等^[24]研究表明, 在 O/P 比(摩尔比)大于 3.5 的铁磷酸盐玻璃中, 添加 MoO_3 会促进焦磷酸盐单元(P_2O_7)转变为正磷酸盐单元(PO_4)^{3–}, 并降低玻璃的转变温度、增加玻璃密度。Wang 等^[25]在($40\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $60\text{P}_2\text{O}_5$)玻璃体系中掺入了高达 50% (摩尔分数)的 MoO_3 , 发现 Mo—O—P 键的形成导致长磷酸盐链转化为焦磷酸盐和/或正磷酸盐单元, 并通过加入 B_2O_3 改善铁磷酸盐玻璃的成玻性能和热稳定性。

在开发铁磷酸盐玻璃固化体配方时, 通常会加

入 Al_2O_3 和 Na_2O 用于调节玻璃的化学稳定性、析晶性能和电阻率等性能参数^[26–28], P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Na_2O 是铁磷酸盐固化玻璃配方中最主要的 4 种成分。因此研究 MoO_3 在 P_2O_5 – Fe_2O_3 – Al_2O_3 – Na_2O 四元玻璃体系中结构和性能的变化更具有实际意义。作者在前期研究中确定了一个化学稳定性和抗析晶性能较为优异的四元基础玻璃配方, 即 60% P_2O_5 –19% Fe_2O_3 –8% Al_2O_3 –13% Na_2O (摩尔分数)。通过外掺的方式引入 1%~8% (摩尔分数)的 MoO_3 , 研究钼在铁磷酸盐玻璃中的溶解情况, 以及不同 Mo 含量的玻璃结构变化。

1 实验

1.1 样品制备

将 1%~8% (摩尔分数)的 MoO_3 通过外掺的方式引入 60% P_2O_5 –19% Fe_2O_3 –8% Al_2O_3 –13% Na_2O (摩尔分数)基础玻璃中。根据摩尔分数分别称取 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 分析纯)、 Fe_2O_3 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 分析纯)、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (上海麟光新材料科技有限公司, 特定纯)、 NaPO_3 (上海太洋科技有限公司, 特定纯)和 MoO_3 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 分析纯)粉末原料, 并额外添加 10% (质量分数)的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以补偿熔制过程中 P_2O_5 的挥发。采用传统熔融–淬火工艺制备样品。原料混合均匀后放入石英坩埚内, 在 1150 °C 的电阻炉中保温 2 h, 熔制气氛为空气。将每批玻璃熔体倒在不锈钢板上, 形成大小约为 5.0 cm×4.0 cm×0.5 cm 的扁平样品, 随后在 450 °C 退火。根据 MoO_3 含量不同, 样品编号为 PFAN–Mo1~PFAN–Mo8。分别制备尺寸为 1.0 cm×1.0 cm×0.5 cm 的样品 4 块, 用于结构和显微成分分析。将样品粉碎并过筛, 分离出粒度分数为小于 200 目(<75 μm)的粉末用于成分和晶相分析。

1.2 表征

采用电感耦合等离子光谱仪(ICP-OES, Thermo iCAP 6000 系列, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司)分析样品的化学组成。采用 X 射线衍射仪(XRD, Thermo Fisher ARL 型, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司)分析样品的晶相组成, X 射线波长 1.540 562 nm (Cu K_α), 扫描步长 0.02°。采用电子探针显微分析仪(EPMA, JAX-8230 型, 日本电子株式会社)分析样品的显微形貌, EPMA 附带的波谱扫描仪(WDS)对样品中的微区化学成分进行面扫描分析。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250 型, 赛默飞

世尔科技(中国)有限公司)分析样品中 Fe 离子和 Mo 离子的价态,使用单色 Al 源(K_{α} , 1486.6 eV),能量分辨率 ≤ 0.45 eV,空间分辨率 ≤ 20 μm 。以 488 nm 激光作为激发源,使用共聚焦显微拉曼光谱仪(Renishaw inVia, 英国雷尼绍公司)测试样品在 200~1 500 cm^{-1} 范围的 Ramna 光谱。为研究样品中 Fe 离子的价态,用加速驱动型穆斯堡尔谱仪(德国 Wissel)测定样品,放射源为 $^{57}\text{Co(Pd)}$,测试速率范围 ± 11 mm/s,用最小二乘法进行拟合解谱。所有测试均在室温进行。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

2.1.1 化学组成 将所有样品的设计组成和 ICP-OES 测试的样品化学组成转换为摩尔分数,列于表 1。由于熔制过程中熔融玻璃液侵蚀石英坩埚,

玻璃样品中会含有少量的 SiO_2 ,但 ICP-OES 成分分析时使用含有 HF 酸的混合酸溶液消解样品, SiO_2 在制样过程中变成 SiF_4 挥发,加之测试误差,测得的化学组成总含量介于 98%~100%(质量分数)之间。为方便对比,将 ICP-OES 测试结果归一化处理并转换为摩尔分数。由表 1 可见,样品的实际组成与设计组成基本一致。

随着 MoO_3 含量增加, P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Na_2O 的摩尔分数均逐渐减少。这是因为 MoO_3 是以外掺的方式引入基玻璃中。表 1 还列出了根据样品的摩尔分数计算得到的 O/P 比。O/P 比反映了磷酸盐玻璃的网络通过桥氧形成的键的数量,可以通过 O/P 比进行分类^[6,29],它是描述化学成分和磷酸盐结构单元之间关系的参数。由表 1 可见, MoO_3 铁磷酸盐玻璃的 O/P 从 3.26 增加至 3.41,即玻璃成分从偏磷酸盐(PO_3^-)向焦磷酸盐($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)转变。

表 1 (1-x/100)(60P₂O₅-19Fe₂O₃-8Al₂O₃-13Na₂O)-xMoO₃ 系列样品的化学组成和 O/P 比
Table 1 Chemical compositions and O/P ratios of analyzed glasses from (1-x/100)(60P₂O₅-19Fe₂O₃-8Al₂O₃-13Na₂O)-xMoO₃ series

Sample ID	Type	Mole fraction/%					O/P mole ratio
		P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MoO ₃	
PFAN-Mo1	Nominal	59.41	18.81	7.92	12.87	0.99	3.31
	Measured	60.30	17.53	7.57	13.62	0.98	3.26
PFAN-Mo2	Nominal	58.82	18.63	7.84	12.75	1.96	3.33
	Measured	59.69	17.40	7.69	13.48	1.74	3.29
PFAN-Mo3	Nominal	58.25	18.45	7.77	12.62	2.91	3.36
	Measured	59.40	17.04	7.55	13.46	2.55	3.30
PFAN-Mo4	Nominal	57.69	18.27	7.69	12.50	3.85	3.38
	Measured	58.76	16.99	7.42	13.42	3.40	3.32
PFAN-Mo5	Nominal	57.14	18.10	7.62	12.38	4.76	3.41
	Measured	58.03	16.75	7.47	13.17	4.58	3.36
PFAN-Mo6	Nominal	56.60	17.92	7.55	12.26	5.66	3.43
	Measured	57.46	16.34	7.40	12.92	5.88	3.39
PFAN-Mo8	Nominal	55.56	17.59	7.41	12.04	7.41	3.43
	Measured	56.85	16.60	7.22	12.96	6.38	3.41

图 1 为不同 MoO_3 含量样品的 XRD 谱,其中的衍射峰与刚玉晶相(JCPDS 10-0173)完全对应,该晶相来自于为进行析晶率的半定量分析而掺入 XRD 测试样品中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末^[30]。除 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末引入的衍射峰以外,所有样品的 XRD 谱中没有其他的衍射峰。因此认为所有的样品均为无定形态。即, $n(\text{MoO}_3) \leq 6.38\%$ 的 $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}19\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}13\text{Na}_2\text{O}$ 体系玻璃中,所有的 MoO_3 都能完全溶解至玻璃结构中而不产生析晶。

2.1.2 EPMA 分析 图 2a~图 2g 为 EPMA 测试的

(1-x/100)(60P₂O₅-19Fe₂O₃-8Al₂O₃-13Na₂O)-xMoO₃ 系列样品的显微形貌照片。图 2h 为样品 PFAN-Mo8 中 Mo 元素的成分分布面扫描结果,扫描区域如图 2g 中方框所示,扫描范围 300 $\mu\text{m} \times 300$ μm ,步长 1 μm 。由图 2a~图 2g 可见, $n(\text{MoO}_3) \leq 6.38\%$ 的所有样品均为玻璃相,没有析晶或夹杂物颗粒。由图 2h 可见,样品中的钼元素均匀分布,没有形成分相。样品 PFAN-Mo1~样品 PFAN-Mo6 也进行了 Mo 的成分分布面扫描,扫描结果均与图 2h 类似,为均匀分布的云图。因此认为所有含 MoO_3 玻璃样品均

没有形成富 Mo 的分相。

2.2 结构分析

2.2.1 Raman 光谱分析 图 3 为不同 MoO_3 含量铁磷酸盐玻璃样品的 Raman 光谱。为研究玻璃结构受 MoO_3 含量的影响, 使用 WiRE 3.4 软件对 Raman 光谱进行分峰, 曲线拟合方法基于非线性最小二乘法拟合重叠波带^[31]。在曲线拟合之前, 首先对所有测量的光谱峰值强度进行归一化。在对样品的归一化光谱进行曲线拟合时, 没有在峰的位置、强度或宽度方面作任何其他限制。拟合后的 Raman 谱带对应的结构信息列于表 2。在图 3 中仅绘制了样品 PFAN-Mo1 的分峰结果作为示意, 拟合得到的曲线与所有样品的测量光谱非常吻合, 表明波段选择的数量是足够的。

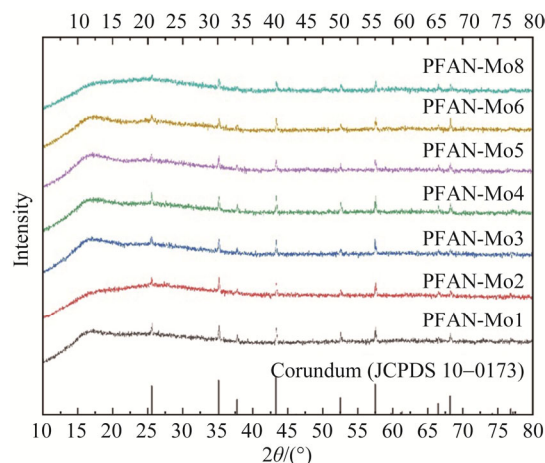


图 1 $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ 系列样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the glasses from $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ series

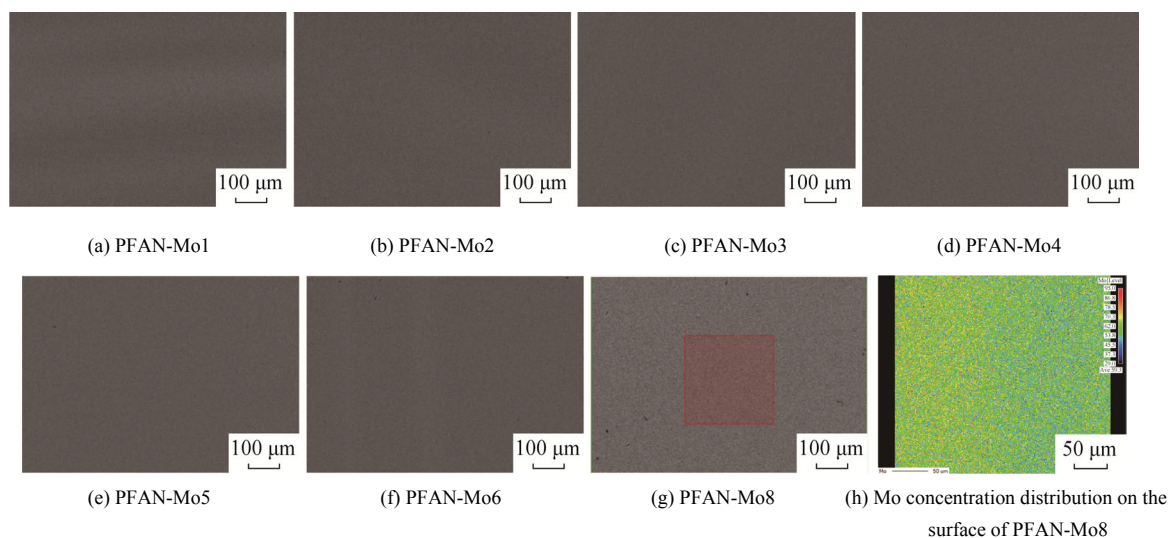


图 2 $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ 系列样品的显微形貌照片和样品 PFAN-Mo8 表面的 Mo 含量分布
Fig. 2 Micrographs of glasses from $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ series, and the Mo concentration distribution on the surface of PFAN-Mo8 sample

由图 3 可见, 在 1170 、 985 、 710 cm^{-1} 和 410 cm^{-1} 处有 4 个主带, 在 1300 、 1250 、 1110 、 936 、 756 cm^{-1} 和 335 cm^{-1} 处有若干肩峰, 其中, 位于 1300 cm^{-1} 左右的 Raman 谱带对应于磷酸盐结构中的 Q^3 单元 P—O 键的对称伸缩振动^[30–31]。峰值位于 1250 cm^{-1} 附近的 Raman 谱带对应于 Q^2 单元中非桥氧(NBO, O—P—O 键)的非对称伸缩振动^[27, 32–33]。峰值位于 936 、 1110 cm^{-1} 和 1170 cm^{-1} 附近的 Raman 谱带分别对应于 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 单元中非桥氧(O—P—O 键)的对称伸缩振动^[27, 32–33]。位于 710 cm^{-1} 和 756 cm^{-1} 左右的 2 个 Raman 谱带分别对应于 Q^2 和 Q^1 单元中桥氧(BO, P—O—P 键)的对称伸缩振动^[27, 32–33]。频率为 200 cm^{-1} 至 650 cm^{-1} 的低强度谱带大多归属于磷酸盐玻璃中各类 P—O 键的弯曲振动模式^[32–33],

以及 Fe/Al 作为改性剂的磷酸盐玻璃中 $[\text{AlO}_6]$ 和 $[\text{Fe}^{2+/3+}\text{O}_6]$ 八面体的伸缩振动模式^[32, 34]。从图 3 可见, 在 PFAN-Mo 系列样品中, Q^1 和 Q^2 结构单元始终占据了磷酸盐玻璃结构的主体。

位于 985 cm^{-1} 附近的 Raman 谱带与 $[\text{MoO}_6]$ 八面体中 Mo—O 键的终端振动有关^[6, 8, 24, 35], 其强度随着 MoO_3 含量的增加而逐渐增强。文献^[8, 15, 17, 24, 36]表明, 含钼玻璃中若存在 $[\text{MoO}_4]$ 四面体, 则在 $850\sim 913\text{ cm}^{-1}$ 附近产生 Raman 特征峰, 这些 Raman 峰对应于玻璃结构内 $[\text{MoO}_4]$ 四面体 Mo—O 键的对称伸缩振动, 并且随着 Mo 含量增加相互连接的钼酸根数量增加, 形成 Mo—O—Mo 键, 相应的 Raman 峰移动到 850 cm^{-1} 附近^[8, 37]。由图 3 可见, 含 MoO_3 铁磷酸盐玻璃样品中, 没有观察到 $[\text{MoO}_4]$ 和

Mo—O—Mo 对应的 Raman 谱特征峰, 因此可以认为在这些样品中, 没有形成 $[\text{MoO}_4]$ 四面体单元和 Mo—O—Mo 键。

由图 3 可见, 当样品中 MoO_3 含量大于等于 4% 时, 在 410 cm^{-1} 位置出现 1 个明显的 Raman 特征谱带, 且随着 MoO_3 含量的增加而增强, 这个峰与 Mo—O—P 键的振动有关^[6], 表明随着 MoO_3 含量增加, 在玻璃网络结构中逐渐增多的 $[\text{MoO}_6]$ 八面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体通过 Mo—O—P 键形成共顶连接^[6,24]。

为进一步研究 MoO_3 含量变化对铁磷酸盐玻璃结构的影响, 将拟合后的各个 Raman 谱带进行面积积分, MoO_3 含量对各结构单元相对浓度的影响通过各个 Raman 光谱相对峰强度的变化来显示^[38-39]。图 4a 为 PFAN-Mo 系列样品中 Q^1 和 Q^2 对应的 P—O—P 键对称伸缩振动峰的相对强度比例随 MoO_3 含量的变化趋势。图 4b 为样品中 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 单元的非桥氧和 Mo—O 键的对称伸缩振动峰相对强度随 MoO_3 含量的变化趋势。由图 4a 可见, 随着样品中 MoO_3 掺入量增加, 桥氧中 Q^1 单元占比逐渐增加, 而 Q^2 单元占比逐渐减少。这是因为随着 O/P 比增加, 玻璃成分的化学计量比从偏磷酸盐(PO_3^-)向焦磷酸盐($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)转变, 磷酸盐结构中的 Q^1 单元增多^[29], Q^1 中桥氧(P—O—P 键)对应的伸缩振

动增强。但是在图 4b 中, Q^1 单元中非桥氧对应的对称伸缩振动相应的 Raman 峰强度随样品中 MoO_3 含量增加而减弱, 而 Q^0 和 Mo—O 键对应的 Raman 峰强度显示出上升的趋势。非桥氧中 Q^1 单元的占比减少, 可能是由于 $[\text{MoO}_6]$ 八面体单元优先与 Q^1 单元($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)中的非桥氧原子形成共顶连接的 Mo—O—P 键^[22]。图 4b 中 Q^2 和 Q^3 单元的相对强度随 MoO_3 含量增加没有明显变化。

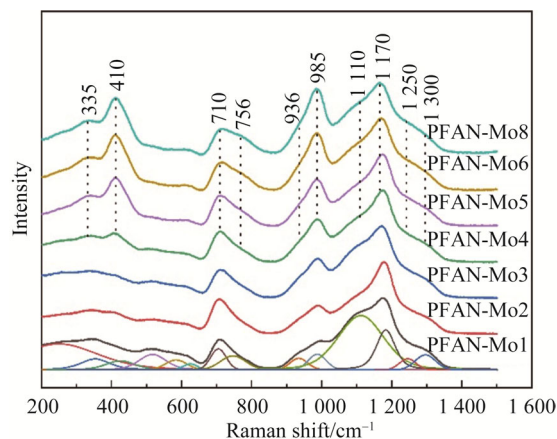


图 3 $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ 系列样品的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectra of glasses from $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ series

表 2 不同 MoO_3 含量样品的 Raman 谱带分析

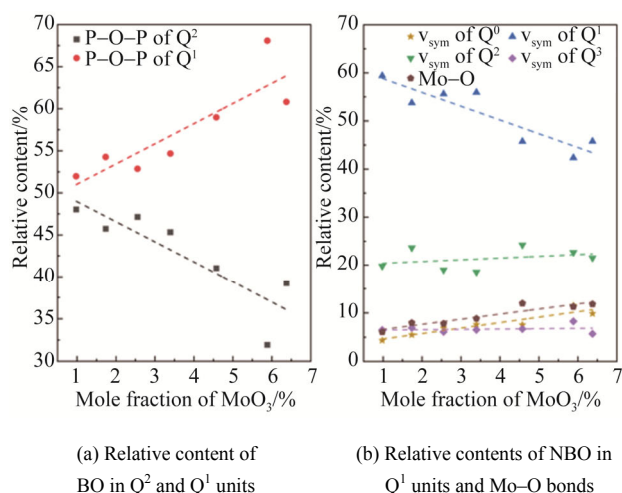
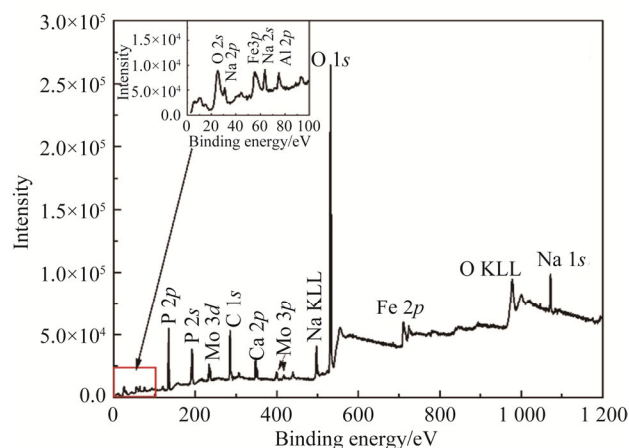
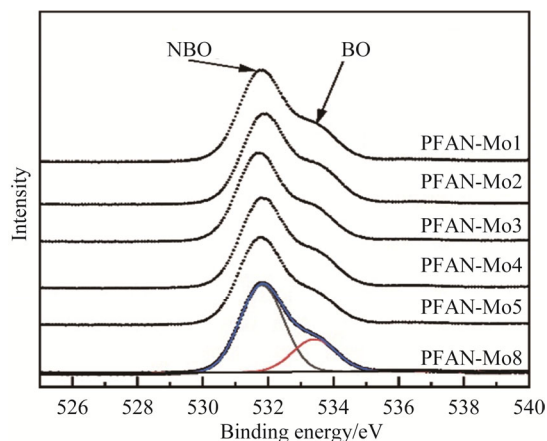
Table 2 Raman band positions and assignment of MoO_3 series samples

Band position/ cm^{-1}	Assignment
410–417	Vibrations of Mo—O—P bonds ^[8]
250–625	Network chain bending of phosphate glass, stretching modes of AlO_6 and $\text{Fe}^{2+/3+}\text{O}_6$ octahedra and Fe^{3+}O_4 tetrahedra ^[32-34]
704–709	Bridging oxygens (BOs)' symmetric stretching vibrations $((\text{P—O—P})_{\text{sym}})$ in Q^2 units ^[27,32-33]
743–758	BOs' symmetric stretching vibrations $((\text{P—O—P})_{\text{sym}})$ in Q^1 units ^[27,32-33]
935–951	Symmetric stretching vibrations of P—O bond in Q^0 units $((\text{PO}_4)^{3-})$ ^[27,32-33]
985–990	Terminal Mo—O stretching vibrations of MoO_6 octahedra ^[8,10,24,35]
1 110–1 127	Non-bridging oxygens (NBOs)' symmetric stretching vibrations $((\text{O—P—O})_{\text{sym}})$ in Q^1 units $((\text{P}_2\text{O}_7)^{4-})$ of vitreous phase ^[27,32-33]
1 170–1 183	NBOs' symmetric stretching vibrations $((\text{O—P—O})_{\text{sym}})$ in Q^2 units ^[27,32-33]
1 242–1 250	Asymmetric stretching vibrations of (O—P—O) in Q^2 units ^[27,32-33]
1 283–1 300	Stretching vibrations of non-bridging oxygen (P=O) in Q^3 tetrahedra ^[30-31]

2.2.2 XPS 分析 图 5 为样品 PFAN-Mo8(实际 Mo 含量为 6.38%)表面的低分辨率 XPS 光谱, 也代表了其他含钼铁磷酸盐玻璃样品的光谱。图 5 的插图为 0~100 eV 的 XPS 光谱局部放大图。图 5 中除了与玻璃成分相关的特征光电子和俄歇电子跃迁外^[40-43], 在 284.8 eV 处的谱线来自表面碳氢化合物污染的 C 1s 跃迁, 在 346.6 eV 处的谱线对应于玻璃熔制过程中引入的钙离子的 Ca 2p 跃迁^[44]。放大光谱后, 还

可以观察到位于 24.4 eV 的 O 2s、30.6 eV 的 Na 2p、55.6 eV 的 Fe 3p、63.4 eV 的 Na 2s 和 74.6 eV 的 Al 2p 核心能级的峰值^[9, 41, 44-45]。

图 6 为 PFAN-Mo 系列样品的 O 1s XPS 光谱。为了量化对比样品中桥氧(BO)和非桥氧(NBO)的相对强度, 通过最小二乘法拟合程序将每个 O 1s 光谱拟合为位于 531.8 eV 和 533.4 eV 附近的 2 个 Gaussian 峰, 拟合结果列于表 3。在 P_2O_5 粉末样品

图4 Q^i 单元的相对含量随 MoO_3 含量的变化Fig. 4 Variation trend of relative contents of Q^i units with MoO_3 content图5 玻璃样品 PFAN-Mo8 的低分辨 XPS 光谱($Al K_{\alpha}$, $h\nu=1486.6$ eV)Fig. 5 A low-resolution XPS spectra of glass sample PFAN-Mo8 obtained using $Al K_{\alpha}$ ($h\nu=1486.6$ eV)图6 $(1-x/100)(60P_2O_5-19Fe_2O_3-8Al_2O_3-13Na_2O)-xMoO_3$ 系列玻璃样品的 O 1s XPS 光谱Fig. 6 O 1s XPS spectra of glass samples from $(1-x/100)(60P_2O_5-19Fe_2O_3-8Al_2O_3-13Na_2O)-xMoO_3$ 表3 桥氧和非桥氧对应的 O 1s 电子结合能的峰位及峰面积比率 $I_{BO}/(I_{BO}+I_{NBO})$ Table 3 Comparisons of binding energies from the O 1s peaks and the corresponding ratio I_{BO}/I_{NBO} of the area of O 1s peaks

Sample ID	Binding energy/eV		$I_{BO}/(I_{BO}+I_{NBO})$
	O 1s (BO)	O 1s (NBO)	
PFAN-Mo1	533.44	531.78	0.27
PFAN-Mo2	533.54	531.87	0.28
PFAN-Mo3	533.35	531.70	0.27
PFAN-Mo4	533.47	531.82	0.27
PFAN-Mo5	533.38	531.76	0.26
PFAN-Mo8	533.42	531.81	0.27

中^[9], 531.7 eV 处的较低结合能峰与非桥氧(P=O 键)有关, 而 533.5 eV 处的较高能量峰与桥氧(P—O—P 键)有关, 且 P=O 和 P—O—P 峰的积分面积之比应为 1.0:1.5, 因为每个磷原子应有 1 个非桥氧原子和 1.5 个桥氧原子。由图 6 可见, 所有含钼磷酸盐玻璃的 O 1s 光谱中, 桥氧和非桥氧的 O 1s 峰位置与 P₂O₅ 的峰位置基本一致, 表示从 P₂O₅ 粉末到磷酸盐玻璃 O 1s 结合能基本没有变化。但样品中非桥氧相关峰的相对强度明显高于桥氧相关峰的强度, 表明玻璃中非桥氧的数量增加。由表 3 可见, 这些峰的面积 (I_{BO} , I_{NBO})用于表示桥氧原子与非桥氧原子的相对浓度, $I_{BO}/(I_{BO}+I_{NBO})$ 代表样品中桥氧原子(P—O—P 键)在所有氧原子中的占比。当样品中磷酸盐结构单元全部为 Q²时, 桥氧原子占比应为 33%, 当磷酸盐结构单元全部为 Q¹时, 桥氧原子占比应为 14%。本工作中样品 O/P 比介于 3.0 和 3.5 之间(如表 1 所示), 结构单元以 Q¹和 Q²为主, 桥氧原子占比应该介于 14% 和 33%之间。由表 3 可见, 样品中桥氧约占氧原子总量的 27%, 随着 MoO₃ 含量增加, 桥氧数量没有明显变化。可能是测试的不确定性以及样品整体 O/P 比变化较小, 导致 MoO₃ 含量变化对样品中桥氧的占比影响不明显。

图 7 为 PFAN-Mo 系列样品的 Mo 3d 能级的 XPS 光谱, 由于自旋轨道分裂, Mo 3d 的核心能级光谱都显示了分裂的谱线, 能量间隔约为 3.2 eV^[9]。文献[9]测试了 MoO₃ 粉末样品的 Mo 3d XPS 光谱, Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 能级对应的特征峰分别位于 232.7 eV 和 235.8 eV。从 MoO₃ 粉末到 MoO₃-P₂O₅ 氧化物玻璃, Mo 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 峰的位置向高能方向移动了约 1 eV, Mo 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 能级之间的能量分离基本保持不变(约 3.1 eV)。图 7 为 PFAN-Mo 系列样品 2 个峰的位置分别为(233.23±0.06) eV 和

(236.40±0.06)eV, 2 个峰之间的能量分离约为 3.17 eV。测试结果与文献[9]中 $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 氧化物玻璃的结果基本一致。

图 7 中, Mo 3d 能级位于 233.23 eV ($3d_{5/2}$)和 236.40 eV ($3d_{3/2}$)的 2 个峰是 Mo(VI)的典型特征峰^[9,40]。为了确定样品中是否存在低价态的 Mo, 对样品的 XPS 能谱进行了拟合。文献表明, Mo(VI)和 Mo(V)离子的 $3d_{5/2}$ 能级差约为 0.8~1.6 eV^[9, 40, 46]。拟合前根据文献[9, 40], 对 Mo 3d 峰的位置进行限定, 对谱的强度、宽度没做进一步限制, 拟合结果如图 7 实线所示。所有样品的 Mo 3d XPS 谱都仅能拟合出 2 个高斯峰, 没有出现低价态 Mo 离子对应的较低结合能位置的峰^[40, 46-47]。可以认为所有 PFAN-Mo 系列样品中不存在低价态的 Mo。MoO₃ 含量增加, 玻璃的 Mo $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$ 核心能级对应的各个峰的位置没有发生明显改变, 峰的强度逐渐增加。

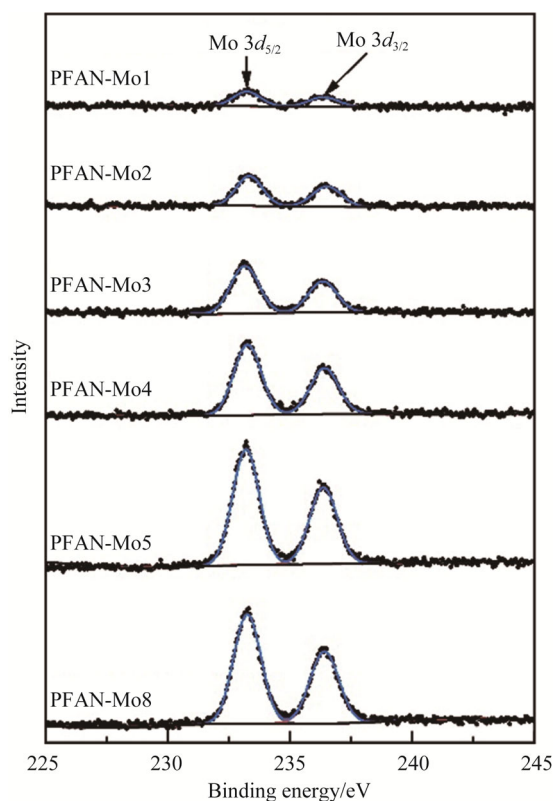


图 7 (1-x/100)(60P₂O₅-19Fe₂O₃-8Al₂O₃-13Na₂O)-xMoO₃ 系列玻璃样品的 Mo 3d XPS 光谱

Fig. 7 Mo 3d XPS spectra of glass samples from (1-x/100)(60P₂O₅-19Fe₂O₃-8Al₂O₃-13Na₂O)-xMoO₃ series

图 8 为不同 MoO₃ 含量 PFAN 系列样品的 Fe 2p XPS 光谱, Fe 2p 的核心能级光谱显示了 2 个峰。根据自旋轨道分裂理论, 角量子数 $l \geq 1$ (p 、 d 、 f) 的核心电子能级都会分裂成 1 对具有固定强度比的峰^[48]。

Fe 2p 的 2 个分裂能级 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 对应的 XPS 谱峰分别位于 710.8 eV 和 724.2 eV 附近, 双峰之间的能量差(ΔE_{sl})大约为 13.4 eV, 与文献[30, 45, 49]结果一致。在这 2 个峰中, Fe $2p_{3/2}$ 峰比 Fe $2p_{1/2}$ 更强, Fe $2p_{3/2}$ 峰面积大于 Fe $2p_{1/2}$ 。这是由于自旋轨道($j-j$)耦合, Fe $2p_{3/2}$ 有 4 个简并态, 而 Fe $2p_{1/2}$ 只有 2 个^[49]。Fe 2p 谱可以看作是 Fe²⁺和 Fe³⁺产生的重叠光谱, 利用从文献[30, 45, 49]中获得的 Fe²⁺和 Fe³⁺的峰位参数, 将 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 的峰解卷积为 Fe²⁺和 Fe³⁺峰。由于 5 个未耦合的 Fe 3d 电子与 Fe 2p 电子的交互作用产生多重分裂, Fe³⁺($3d_5$)的光谱具有复杂的结构^[45], 相应峰的半高宽约为 6 eV。Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 峰的拟合数据列于表 4。使用这些峰的积分面积之比 [$I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$] 表示样品中 Fe³⁺的相对含量^[43,49]。需要注意的是, 由于 Fe 2p 的特征峰被分成 2 个峰, 为了获得 Fe²⁺和 Fe³⁺的总贡献, 必须对 2 个峰的强度进行积分。但是 Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 的峰强度显著不同, 并且随着结合能呈现非线性变化, 这使得光谱解卷积变得困难。此外, 在不同的氧化态, Fe $2p_{3/2}$ 在 715~718 eV 范围内具有卫星峰^[49], 可能与主峰部分重叠, 会增加铁离子组成测定的额外误差。因此 Fe 2p 的分峰结果仅用来定性地表述 MoO₃ 变化对不同价态 Fe 离子相对含量的影响。由图 8 和表 4 可见, MoO₃ 含量从 1% 增加到 3%, Fe³⁺的相对含量逐渐减少; MoO₃ 含量进一步增加至 8% (实际测试值为 6.38%), Fe³⁺的相对含量变化不大。

2.2.3 Mössbauer 谱 Mössbauer 谱是公认的用于分析 Fe 离子价态的方法, 为了更准确地确定不同 MoO₃ 含量样品中 Fe 离子的价态, 对样品 PFAN-Mo1~样品 PFAN-Mo8 进行了 Mössbauer 谱测试。图 9 中获得的是含铁氧化物玻璃的典型光谱^[50], 并使用最小二乘法将 Mössbauer 谱图拟合为 2 对分别与 Fe³⁺和 Fe²⁺对应的双峰, 该方法常用于处理无序材料的 Mössbauer 光谱^[33]。获得的超精细相互作用参数, 如异构体位移(IS)、平均四重分裂值(QS)和子谱相对面积(A), 列于表 5。异构体位移是核电荷和电子电场之间的电单极相互作用, IS 的值可用于区分亚铁离子(Fe²⁺)和铁离子(Fe³⁺)电子构型, Fe²⁺的 IS 通常在 1.04~1.28 mm/s 的范围内, 而磷酸盐玻璃中 Fe³⁺的 IS 大多小于 0.5 mm/s^[33,50]。电四极相互作用来源于原子核电四极矩与原子核所在位置的电场梯度的相互作用, QS 值反映了原子核周围的局部不对称信息, 即越对称的电荷分布意味着 QS 的值越低。玻璃中 Fe³⁺的四极分裂值一般较小(0~1 mm/s), 因为

其电荷分布接近球形。而对于具有非球形电子波函数的 Fe^{2+} ，四极分裂值较大(1.5~2.5 mm/s)^[48]。子谱相对面积(A)用于表示不同价态 Fe 离子的相对含量。

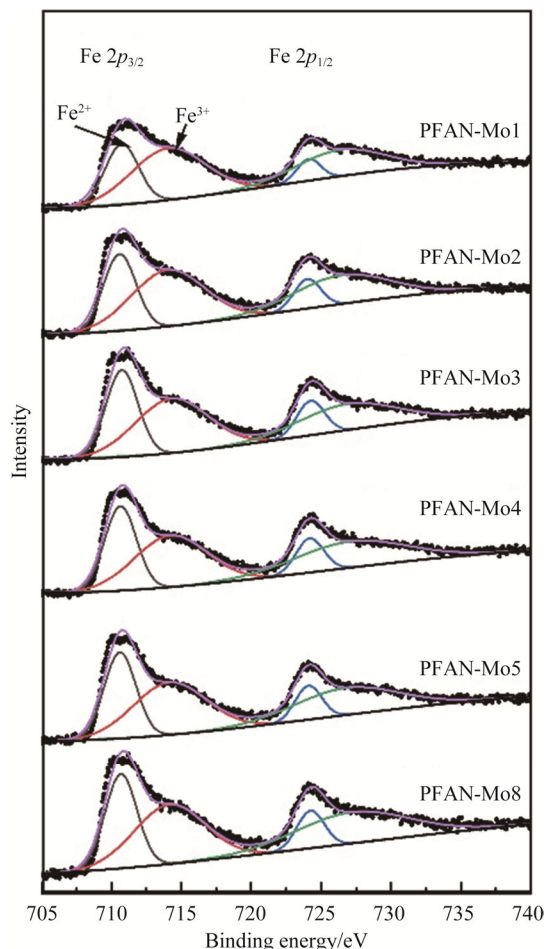


图 8 $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ 系列玻璃样品的 Fe 2p XPS 光谱

Fig. 8 Fe 2p XPS spectra of glass samples from $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ series

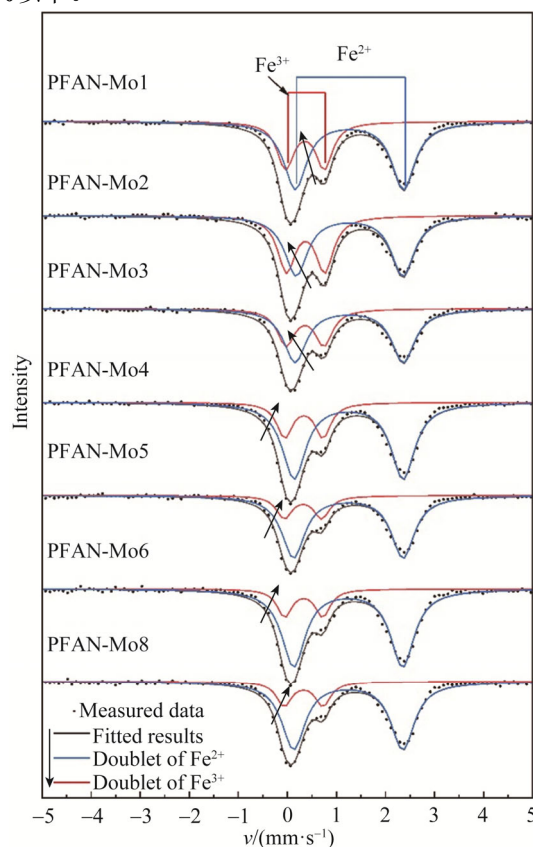
表 4 Fe 2p 电子结合能的峰值和 Fe^{3+} 相对含量 $[I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})]$

Table 4 Binding energies (E_b) from Fe 2p peaks and corresponding ratios of the area of peaks ($I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$)

Sample ID	E_b (Fe 2p _{3/2})/eV		E_b (Fe 2p _{1/2})/eV		$I(\text{Fe}^{3+})/I(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	
PFAN-Mo1	710.74	714.07	724.12	726.37	0.71
PFAN-Mo2	710.60	714.04	724.02	726.51	0.68
PFAN-Mo3	710.76	714.30	724.26	726.92	0.63
PFAN-Mo4	710.66	714.23	724.19	727.11	0.65
PFAN-Mo5	710.62	714.16	724.10	726.80	0.65
PFAN-Mo8	710.69	714.17	724.24	727.21	0.66

由图 9 可见，所有样品中 Fe 离子以 Fe^{2+} 为主，且随着 MoO_3 含量增加， Fe^{3+} 对应的子谱面积逐渐减小。表明随着 MoO_3 含量增加，样品中 Fe^{3+} 的相对含

量逐渐减少，从表 5 也可以看出， MoO_3 含量从 1% 增加到 3%， Fe^{3+} 的相对含量约为 33%~40%； MoO_3 含量进一步增加至 8%， Fe^{3+} 相对含量逐渐减少至 20% 以下。



v is velocity of the γ -ray source.

图 9 $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ 系列玻璃样品的 Mössbauer 谱

Fig. 9 Mössbauer spectra obtained at room temperature for $(1-x/100)(60\text{P}_2\text{O}_5-19\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3-13\text{Na}_2\text{O})-x\text{MoO}_3$ series samples

表 5 样品的超精细相互作用参数

Table 5 Hyperfine interaction parameters of the samples

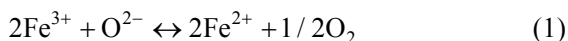
Sample ID	IS/(mm·s ⁻¹)	QS/(mm·s ⁻¹)	$A/\%$	Assignment
PFAN-Mo1	0.36	0.79	33.3	Fe^{3+}
	1.26	2.21	66.7	Fe^{2+}
PFAN-Mo2	0.37	0.78	41.0	Fe^{3+}
	1.27	2.18	59.0	Fe^{2+}
PFAN-Mo3	0.36	0.77	33.6	Fe^{3+}
	1.27	2.21	66.4	Fe^{2+}
PFAN-Mo4	0.34	0.78	23.0	Fe^{3+}
	1.25	2.22	77.0	Fe^{2+}
PFAN-Mo5	0.32	0.76	19.5	Fe^{3+}
	1.24	2.24	80.5	Fe^{2+}
PFAN-Mo6	0.33	0.78	18.0	Fe^{3+}
	1.24	2.22	82.0	Fe^{2+}
PFAN-Mo8	0.33	0.79	18.8	Fe^{3+}
	1.24	2.23	81.2	Fe^{2+}

IS is isomer shift, QS is mean quadrupole split, A is relative subspectral area.

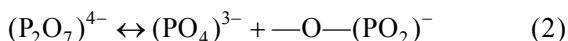
XPS 和 Mössbauer 谱对 Fe^{3+} 相对含量的计算结果绝对值存在较大差异, 主要是因为 Fe 离子电子结构复杂, 导致不同价态铁离子组成测定的额外误差增加。如 2.2.2 所述, Fe 2p XPS 谱的分峰结果仅用来定性地表述 MoO_3 变化对不同价态 Fe 离子相对含量的影响。Fe 2p 的 XPS 谱解析和样品的 Mössbauer 谱超精细相互作用参数分析结果均表明, 随着 MoO_3 含量增加, 样品中 Fe^{3+} 的相对含量减少。且两者表现出的变化趋势基本一致, 即当 MoO_3 含量较少 ($\leq 4\%$) 时, Fe^{3+} 相对含量随 MoO_3 含量增加逐渐减少; 当 MoO_3 含量进一步增加, Fe^{3+} 含量总体降低但变化不太明显。

2.3 讨论

在玻璃熔制过程中, Mo 和 Fe 分别以 MoO_3 和 Fe_2O_3 的形式引入, P 是以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和 NaPO_3 这 3 种形式引入。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 具有较强的还原性, 作为玻璃原料时, 会使玻璃中 Fe^{2+} 含量增多^[37]。Raman 结果和 O/P 比都表明含 MoO_3 铁磷酸盐玻璃样品中, 占据主要地位的 $[\text{PO}_4]$ 结构单元是 $\text{Q}^2[(\text{PO}_3)]$ 基团和 $\text{Q}^1[(\text{P}_2\text{O}_7)]$ 基团。 MoO_3 含量增加, 样品的 O/P 比从 3.26 增加至 3.41, 玻璃的总体结构从偏磷酸盐向焦磷酸盐转变, 相应样品中 Q^2 单元减少, Q^1 单元增多。XPS 的 Mo 3d 特征峰分析(图 7)表明, 所有样品中没有 Mo^{5+} 及更低价态的 Mo 离子存在。Fe 2p 特征峰分析(图 8)和 Mössbauer 谱分析(图 9)表明, MoO_3 含量增加使样品中 Fe^{3+} 的相对含量略有减少。由于磷酸盐基体对过渡金属具有较高的还原作用, 在玻璃熔制过程中存在以下的氧化还原反应^[51-52]:



除了考虑 Fe 离子的氧化还原反应, 还需要考虑熔化过程中发生的复杂反应, 磷酸盐玻璃结构 Q^i 单元之间还存在焦磷酸根离子 $[(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}]$ 、正磷酸根离子 $[(\text{PO}_4)^{3-}]$ 和偏磷酸链单体 $[\text{—O—}(\text{PO}_2)]$ 之间的可逆转换^[33]:



MoO_3 含量增加, O/P 比增大使磷酸盐玻璃网络的连通性降低, 玻璃结构中的 $(\text{PO}_3)^-$ 基团转变为 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 基团, 磷酸盐基团的相互转换[式(2)]向左侧进行。同时样品中的非桥氧含量增加, 与 Fe 离子结合促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转变。 MoO_3 含量超过 4% 时, 样品中 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 单元占主要地位, 大量的 $[\text{MoO}_6]$ 八面体单元与 Q^1 单元的非桥氧原子结合形成 Mo—O—P 键, 玻璃结构中的游离氧减少, Fe^{3+} 的含量不会随

MoO_3 含量的增加而进一步减少。

3 结论

在 $60\text{P}_2\text{O}_5\text{—}19\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—}8\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}13\text{Na}_2\text{O}$ 铁磷酸盐玻璃中, 额外掺入不超过 8% 的 MoO_3 (实测 MoO_3 含量 $\leq 6.38\%$), Mo 可以完全溶入到玻璃结构中, 不形成析晶和分相。磷酸盐玻璃结构中, 磷氧结构单元主要以 Q^1 单元和 Q^2 单元为主, 且随着 MoO_3 含量增加, 有部分 Q^2 单元转变为 Q^1 单元, 玻璃结构中 Q^1 单元的相对含量增加。钼离子在铁磷酸盐玻璃中均为 +6 价, 并以 $[\text{MoO}_6]$ 八面体的形式存在, 通过 Mo—O—P 键优先与 Q^1 单元形成共顶连接。铁离子在含钼的铁磷酸盐玻璃中以 +2 和 +3 价态存在, MoO_3 含量从 1% 增加至 4%, 玻璃中 Fe^{3+} 的相对含量减少; MoO_3 含量从 4% 增加至 8%, Fe^{3+} 的相对含量基本保持不变。

参考文献:

- [1] QUANG R D, PETITJEAN V, HOLLEBECQUE F, et al. Vitrification of HLW produced by uranium/molybdenum fuel reprocessing in cogema's cold crucible melter[C]//WM'03 Conference, Tucson, AZ, 2003.
- [2] 王元林. 钼钨在铁硼磷酸盐玻璃中的赋存形式及固化体稳定性研究[D]. 四川: 西南科技大学, 2021.
WANG Yuanlin. Study on the solubility molybdenum and neodymium in iron borophosphate glasses and the stability of the waste forms (in Chinese, dissertation). Sichuan: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [3] 徐凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(7): 481–488, 517.
XU Kai. Mater Chin(in Chinese), 2016, 35(7): 481–488, 517.
- [4] 钱敏, 凡思军, 薛天锋, 等. 高放废液硼硅酸盐玻璃固化配方研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2251–2265.
QIAN Min, FAN Sijun, XUE Tianfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2251–2265.
- [5] OJOVAN M I, LEE W E, KALMYKOV S N. Immobilisation of radioactive wastes in glass[C]// OJOVAN M I, LEE W E, KALMYKOV S N eds. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. 3rd ed. Elsevier, 2019: 319–368.
- [6] SZUMERA M. Molybdenum modified phosphate glasses studied by ^{31}P MAS NMR and Raman spectroscopy[J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2015, 137: 111–115.
- [7] CAMARA B, LUTZE W, LUX J. An Investigation on the valency state of molybdenum in glasses with and without fission products[C]// NORTHROP C J N ed. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Boston, MA: Springer, 1980.
- [8] ŠUBČÍK J, KOUDELKA L, MOŠNER P, et al. Glass-forming ability

- and structure of $\text{ZnO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2010, 356: 2509–2516.
- [9] KHATTAK G D, SALIM M A, AL-HARTHI A S, et al. Structure of molybdenum-phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 212: 180–191.
- [10] 谭盛恒, Hand R J. 钼酸盐在硼硅酸盐玻璃体系中的溶解[J]. *中国材料进展*, 2016, 35(7): 496–503, 517.
TAN Shengheng, HAND R J. *Mater Chin* (in Chinese), 2016, 35(7): 496–503, 517.
- [11] CAURANT D, MAJÉRUS O. Glasses and glass-ceramics for nuclear waste immobilization[C]//POMEROY M ed. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier, 2021: 762–789.
- [12] SHORT R J, HAND R J, HYATT N C, et al. Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 340(2/3): 179–186.
- [13] TAURINES T, BOIZOT B. Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(14): 2723–2725.
- [14] BRINKMAN K, FOX K, MARRA J, et al. Single phase melt processed powellite (Ba,Ca) MoO_4 for the immobilization of Mo-rich nuclear waste[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 551: 136–142.
- [15] CAURANT D, MAJÉRUS O, FADEL E, et al. Structural investigations of borosilicate glasses containing MoO_3 by MAS NMR and Raman spectroscopies[J]. *J Nucl Mater*, 2010, 396: 94–101.
- [16] MAGNIN M, SCHULLER S, MERCIER C, et al. Modification of molybdenum structural environment in borosilicate glasses with increasing content of boron and calcium oxide by ^{95}Mo MAS NMR[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(12): 4274–4282.
- [17] CHOUARD N, CAURANT D, MAJÉRUS O, et al. Effect of MoO_3 , Nd_2O_3 , and RuO_2 on the crystallization of soda-lime aluminoborosilicate glasses[J]. *J Mater Sci*, 2015, 50: 219–241.
- [18] CAURANT D, MAJÉRUS O, FADEL E, et al. Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(3): 774–783.
- [19] 梁晓峰, 任慧. 铁磷酸盐玻璃固化材料研究进展[J]. *玻璃*, 2014, 269(2): 8–11.
LIANG Xiaofeng, REN Hui. *Glass* (in Chinese), 2014, 269(2): 8–11.
- [20] RAY C S, SAMARANAYAKE V A, MOHAMMADKHAH A, et al. Iron phosphate glass waste forms for vitrifying Hanford AZ102 low activity waste (LAW), part I: Glass formation model[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 458: 149–156.
- [21] FUKUI T, ISHINOMORI T, ENDO Y, et al. Iron phosphate glass as potential waste matrix for high-level radioactive waste[C]// WM'03 Conference, Tucson, AZ, 2003.
- [22] BRIDGE B, PATEL N D. The elastic constants and structure of the vitreous system Mo-P-O [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 1187–1205.
- [23] BAI J, HSU J, SANDINENI P, et al. The structure and properties of cesium loaded Mo-Fe-phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 510: 121–129.
- [24] MOGUŠ-MILANKOVIĆ A, ŠANTIĆ A, GAJOVIĆ A, et al. Spectroscopic investigation of $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. Part I[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 325(1–3): 76–84.
- [25] WANG Y, WANG F, ZHOU J, et al. Effect of molybdenum on structural features and thermal properties of iron phosphate glasses and boron-doped iron phosphate glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 826: 154225.
- [26] BINGHAM P A, HAND R J, HANNANT O M, et al. Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2009, 355: 1526–1538.
- [27] BROW R K, KIRKPATRICK R J, TURNER G L. Nature of alumina in phosphate glass: II, structure of sodium aluminophosphate glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(4): 919–928.
- [28] BROW R K. Nature of alumina in phosphate glass: I, properties of sodium aluminophosphate glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(4): 913–918.
- [29] MOGUŠ-MILANKOVIĆ A, ŠANTIĆ A, PAVIĆ L. Glasses: Phosphates[C]// POMEROY M ed. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Elsevier, 2021: 580–590.
- [30] QIAN M, XUE T, FAN S, et al. Influence of ZrO_2 content on the chemical durability and structure of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZrO}_2$ glass ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2022, 582: 121446.
- [31] ZHANG L Y, LI H, HU L L. Statistical structure analysis of GeO_2 modified Yb^{3+} : Phosphate glasses based on Raman and FTIR study[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 698: 103–113.
- [32] YADAV A K, SINGH P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy[J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 67583–67609.
- [33] KUCZEK J, JELEN P, STOCH P, et al. Raman and Mössbauer studies of iron phosphate-silicate glasses[J]. *J Mol Struct*, 2018, 1170: 82–89.
- [34] STEFANOVSKY S V, STEFANOVSKY O I, KADYKO M I. FTIR and Raman spectroscopic study of sodium aluminophosphate and sodium aluminum-iron phosphate glasses containing uranium oxides[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2016, 443: 192–198.
- [35] CHEN K, XIE S, IGLESIA E, et al. Structure and properties of zirconia-supported molybdenum oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane[J]. *J Catal*, 2000, 189: 421–430.
- [36] PERSHINA S V, ANTONOV B D, LEONIDOV I I. Effect of MoO_3 on structural, thermal and transport properties of lithium phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 569: 120944.
- [37] BAI J, BROW R K, KIM C-W, et al. Redox effects on the structure and properties of Na-Mo-Fe-phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 557: 120573.
- [38] MYSEN B O, FINGER L W, VIRGO D, et al. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses[J]. *Am Mineral*, 1982, 67(7/8): 686–695.
- [39] MA L, BROW R K, CHOUDHURY A. Structural study of $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses by Raman and Mössbauer spectroscopy[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 402: 64–73.

- [40] GRUENERT W, STAKHEEV A Y, FELDHAUS R, et al. Analysis of molybdenum(3d) XPS spectra of supported molybdenum catalysts: An alternative approach[J]. *J Phys Chem*, 1991, 95(3): 1323–1328.
- [41] ZATSEPIN D A, BOUKHVALOV D W, GAVRILOVE N V, et al. XPS and DFT analyses of the Pb 4*f*–Zn 3*s* and Pb 5*d*–O 2*s* overlapped ambiguity contributions to the final electronic structure of bulk and thin-film Pb-modulated zincite[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 405: 129–136.
- [42] KOCHUR A G, IVANOVA T M, SHCHUKAREV A V, et al. X-ray photoelectron Fe 3*s* and Fe 3*p* spectra of polynuclear trimethylacetate iron complexes[J]. *J Electron Spectros Relat Phenomena*, 2010, 180(1–3): 21–26.
- [43] MEKKI A, HOLLAND D, MCCONVILLE C F, et al. An XPS study of iron sodium silicate glass surfaces[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 208(3): 267–276.
- [44] CRIST B V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*[M]. 1st ed. Wiley, 2000.
- [45] MASLAKOV K I, TETERIN Y A, STEFANOVSKY S V, et al. XPS study of uranium-containing sodium-aluminum-iron-phosphate glasses[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 712: 36–43.
- [46] GISELA C, LUQUE J L F. Electrocatalysis of oxygen reduction at electrodeposited molybdenum phosphate-based films[J]. *J Power Sources*, 2012, 203: 57–64.
- [47] MA Y, LI Y, WANG E, et al. Synthesis, characterization and crystal structure of a new cobalt phosphomolybdate that contains [(Mo₁₆O₃₂)Co₁₆(H₂O)₁₈(PO₄)₆(HPO₄)₁₈] wheels[J]. *Transit Metal Chem*, 2006, 31(2): 262–267.
- [48] BACH H, KRAUSE D. *Analysis of the composition and structure of glass and glass ceramics*[M]. Springer, 1999.
- [49] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [50] WILLIAMS G L. ⁵⁷Fe Mossbauer studies of phosphate-based glass systems[D]. United Kingdom: Sheffield Hallam University, 1990.
- [51] MARASINGHE G K, KARABULUT M, RAY C S, et al. Structural features of iron phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997(222): 144–152.
- [52] BIH L, ABBAS L, NADIRI A, et al. Investigations of molybdenum redox phenomenon in Li₂O–MoO₃–P₂O₅ phosphate glasses[J]. *J Mol Struct*, 2008, 872(1): 1–9.