

# 锆-76同位素制备研究及产业化

周红艳

核工业理化工程研究院/公司

2024年5月

# 目录

CONTENTS

01

研究背景和基础

02

制备工艺研究

03

产业化及应用情况



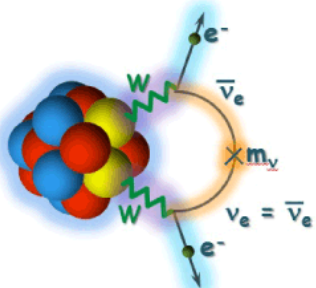
01

# 研究背景和基础



# 无中微子双贝塔衰变实验 ( $0\nu\beta\beta$ )

无中微子双贝塔衰变是当前国际上粒子物理与核物理领域研究的重要科学前沿



Neutrinoless double beta decay

☰ (无中微子双贝塔衰变)  $0\nu\beta\beta$  exp:

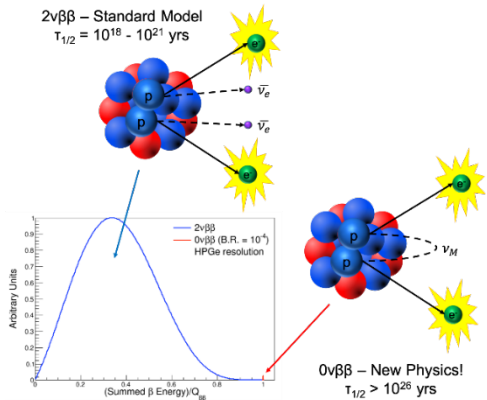
$$(A, Z) \rightarrow (A, Z + 2) + e^- + e^-$$

半衰期：尚未在试验中明确观测到，其半衰期大于 $10^{26}$ 年量级

☰ 该试验能够揭示中微子质量来源的奥秘：

回答中微子物理的下列重要问题：

- 1) 轻子数是否不守恒
- 2) 中微子的基本性质，即中微子是否为马约拉纳粒子
- 3) 中微子的绝对质量标度
- 4) .....





# 无中微子双贝塔衰变实验 ( $0\nu\beta\beta$ )



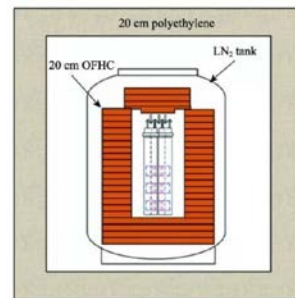
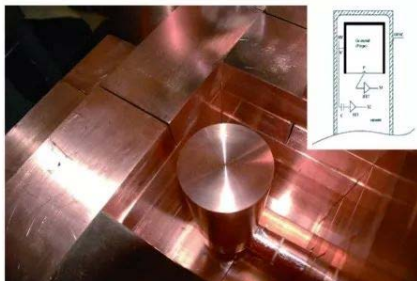
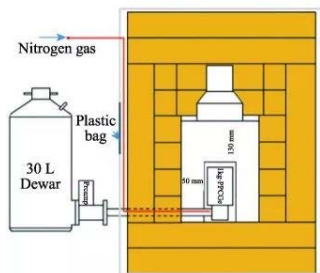
- 理论上多种核素（如 $^{76}\text{Ge}$ 、 $^{82}\text{Se}$ 、 $^{100}\text{Mo}$ 、 $^{136}\text{Xe}$ ）具备发生 $0\nu\beta\beta$ 衰变的可能
- $^{76}\text{Ge}$ 同位素在能量分辨率等多方面具有独特优势

Nucleus ( $Q_{\beta\beta}, \text{keV}$ )	M-t kg-yr	FWHM, keV	BI, c/keV·kg·yr	BI-FWHM c/kg·yr	$T_{1/2, \text{yr}}$ (90% C.L.)	$m_\nu$ meV	Experiment, Detector
$^{76}\text{Ge}$	127.2(110.7)	2.6-4.9	$5.2 \times 10^{-4}$	$\sim 1.8 \times 10^{-3}$	$> 1.8 \times 10^{26}$	$< 79-180$	GERDA, HPGe
$^{136}\text{Xe}$	290.4(234.1)	66.4	$1.8 \times 10^{-3}$	0.12	$> 3.5 \times 10^{25}$	$< 93-286$	EXO-200, Liquid Xe TPC
$^{130}\text{Te}$	1038.4(288.8)	7.8	$1.5 \times 10^{-2}$	0.12	$> 2.2 \times 10^{25}$	$< 90-305$	CUORE, LTB $\text{TeO}_2$
$^{82}\text{Se}$	9.94 (5.29)	20	$3.5 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$	$> 4.6 \times 10^{24}$	$< 263-545$	GUPID-0, LTB ZnSe
$^{100}\text{Mo}$	2.71(1.47)	7.4	$4.7 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-2}$	$> 1.8 \times 10^{24}$	$< 280-490$	CUPID-Mo, LTB $\text{Li}_2\text{MoO}_4$
$^{116}\text{Cd}$	4.68 (1.22)	170	0.15	25	$> 2.2 \times 10^{23}$	$< 1000-1700$	AURORA, CdW $\text{O}_4$ scintillator

These data was collected by the Reference: Alexander B. Universe, 2023, 9, 290.

# 高纯锗探测器

- ❑ 高纯锗探测器由世界上纯度最高的锗晶体材料制造而成
- ❑ 锗晶体在生长净化过程中能显著减少内部杂质，纯度 $>99.9999999999\%$  (12N)
- ❑ 平均电离能很小，能够获得极好的能量分辨率和极低的能量阈值
- ❑ 相对易扩展规模便于大型实验
- ❑ 吨量级点电极高纯锗探测器阵列能开展无中微子双贝塔衰变等多物理目标实验研究





# Ge-76同位素供应

❓ 我国在2021年尚未形成镉同位素的生产能力,所用镉同位素全部依赖进口,市场被外国的俄罗斯同位素公司 (JSC)、法国新阿海法公司 (Orano) 等垄断



中华人民共和国商务部

MINISTRY OF COMMERCE OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

请输入关键字

首页 > 政策发布 > 部令公告

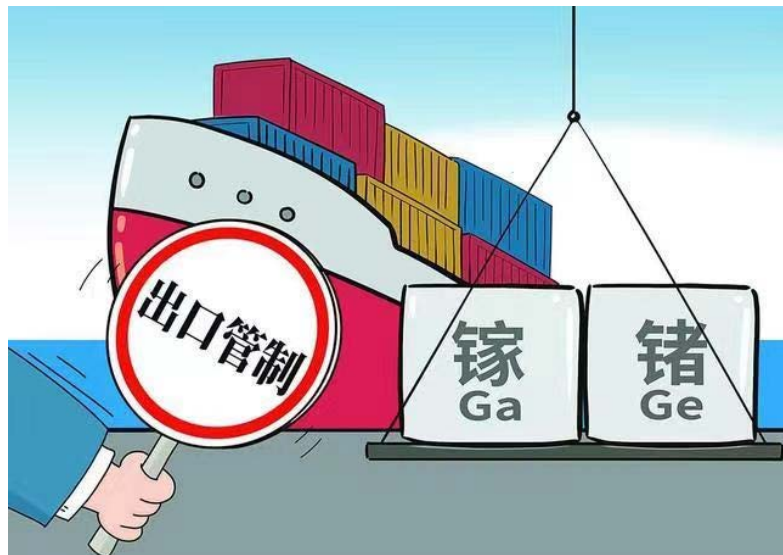
来源: 安全与管制局 类型: 原创

## 商务部 海关总署公告2023年第23号 关于对镓、锗相关物项实施出口管制的公告

【发布单位】安全与管制局

【发布文号】商务部公告2023年第23号

三湘都市报



### 国际多个实验组均使用了公斤量级的 $^{76}\text{Ge}$ 高丰度的HPGe探测器

- ② 20世纪90年代起，海德堡-莫斯科(H-M)合作组使用11 kg含86%丰度 $^{76}\text{Ge}$ 的探测器开展了超过十年的实验。
- ② 2015年，GERDA实验组使用了35.6 kg的HPGe探测器， $^{76}\text{Ge}$ 丰度为87%。
- ② 2016年，美国的MAJORANA演示者实验组采用44.1 kg的HPGe探测器，其中29.7 kg的探测器中 $^{76}\text{Ge}$ 丰度为88.1%，其余为天然丰度。
- ② LEGEND合作组目前采用200 kg高纯锗探测器，之后采用1 000 kg的。





## Ge-76同位素应用

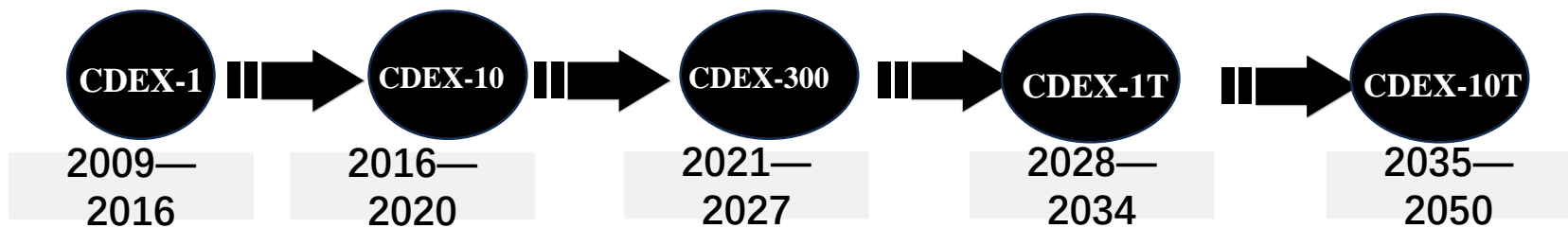


核工业理化工程研究院  
核工业理化工程研究院有限公司



清华大学

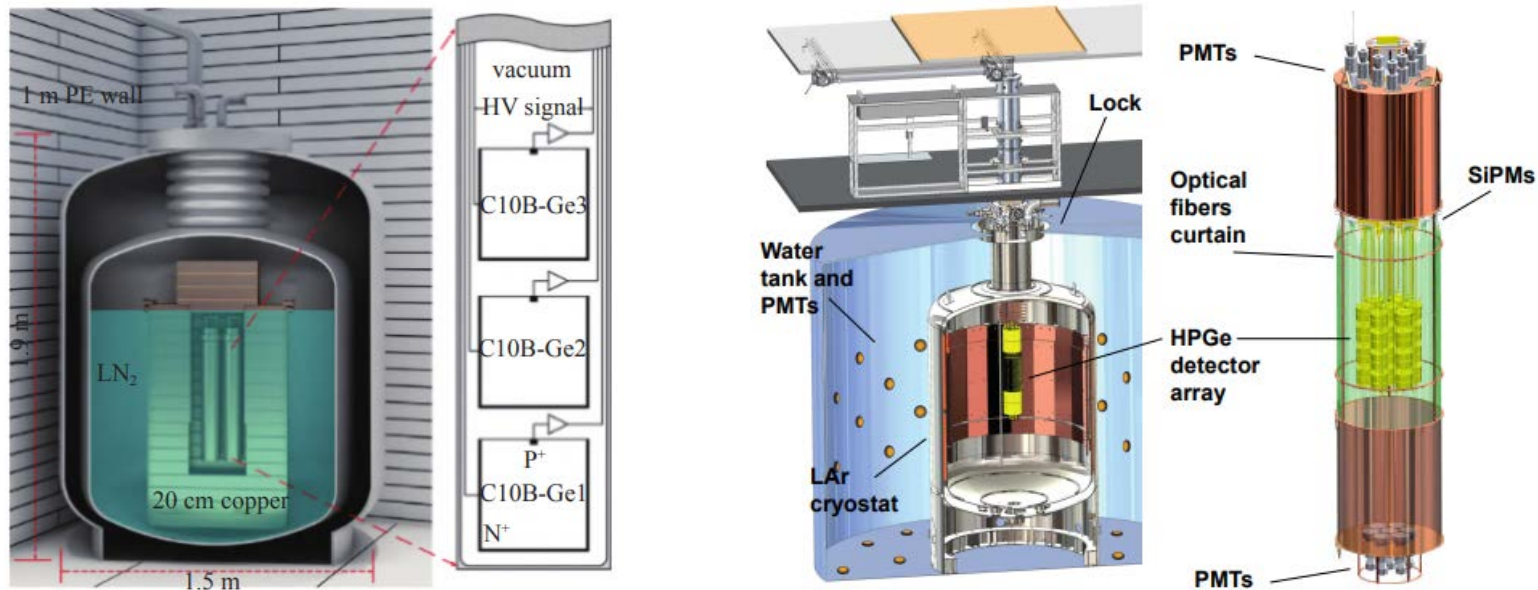
- 2018年，我国CDEX合作组使用了10 kg的 $^{76}\text{Ge}$ 丰度85%以上的富集高纯锗阵列探测器，同时探测暗物质与 $0\nu\beta\beta$ 衰变，计划建设100 kg~1 t规模探测器。对锗-76有批量需求，也希望将生产主动权掌握在国内的材料。



- CDEX未来规划（赵伟, 岳骞, 李金. 中国暗物质实验(CDEX)合作组研究进展. 科学通报, 2015, 60: 2376–2386）

# Ge-76同位素应用

国际多个实验组拟开展吨量级富集锗衰变实验，有望将无中微子双  $\beta$  衰变半衰期下限提升至  $10^{27}$  a 以上水平



# Ge-76同位素技术攻关及产业化

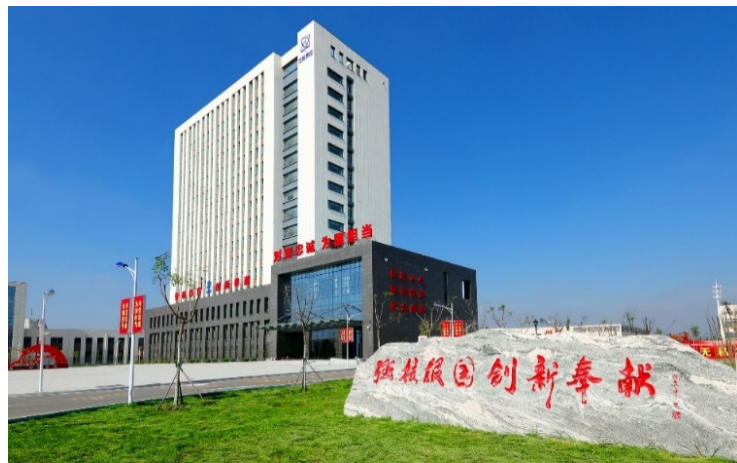


核工业理化工程研究院  
核工业理化工程研究院有限公司



中核集团

中核集团针对清华大学需求，于2021年5月起核工业理化工程研究院开展锗同位素分离富集、二氧化锗-76制备的技术攻关研究，2022年在中核沧州燃料公司实现该材料的国产化生产和供应



The background features a large blue abstract shape on the left side, transitioning into a white background with faint, light blue patterns. These patterns include the letters 'CN' and 'NC' formed by parallel lines and dots, creating a textured, technical appearance.

02

# 制备工艺研究

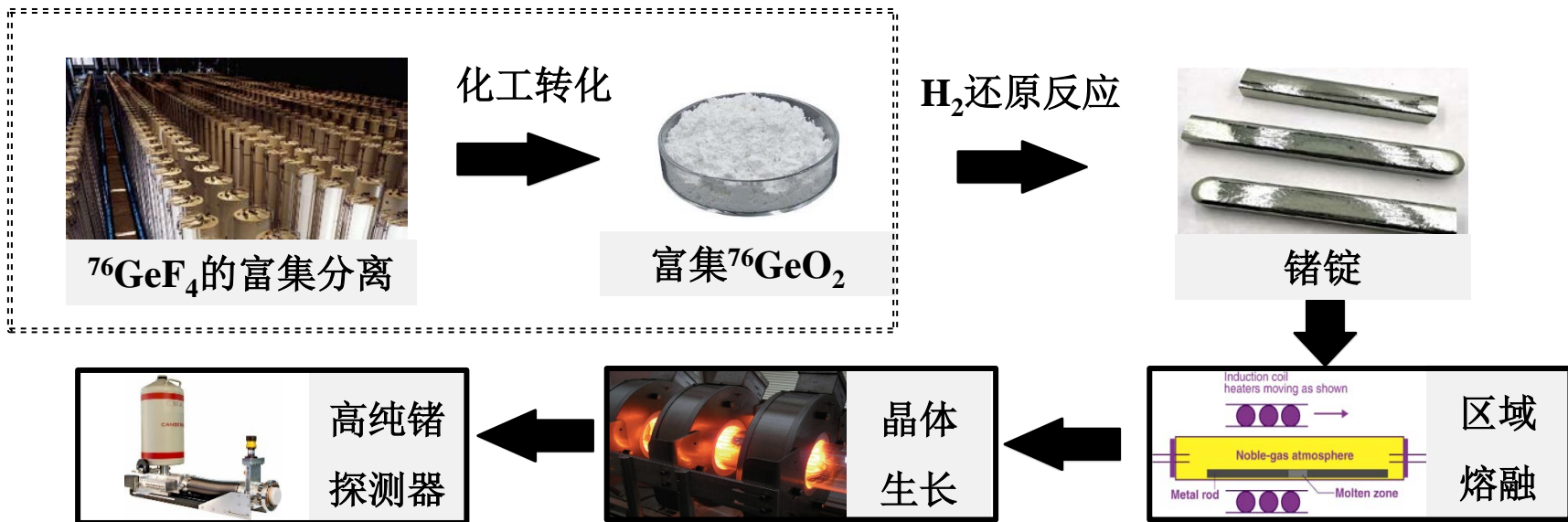


# Ge-76同位素产业链

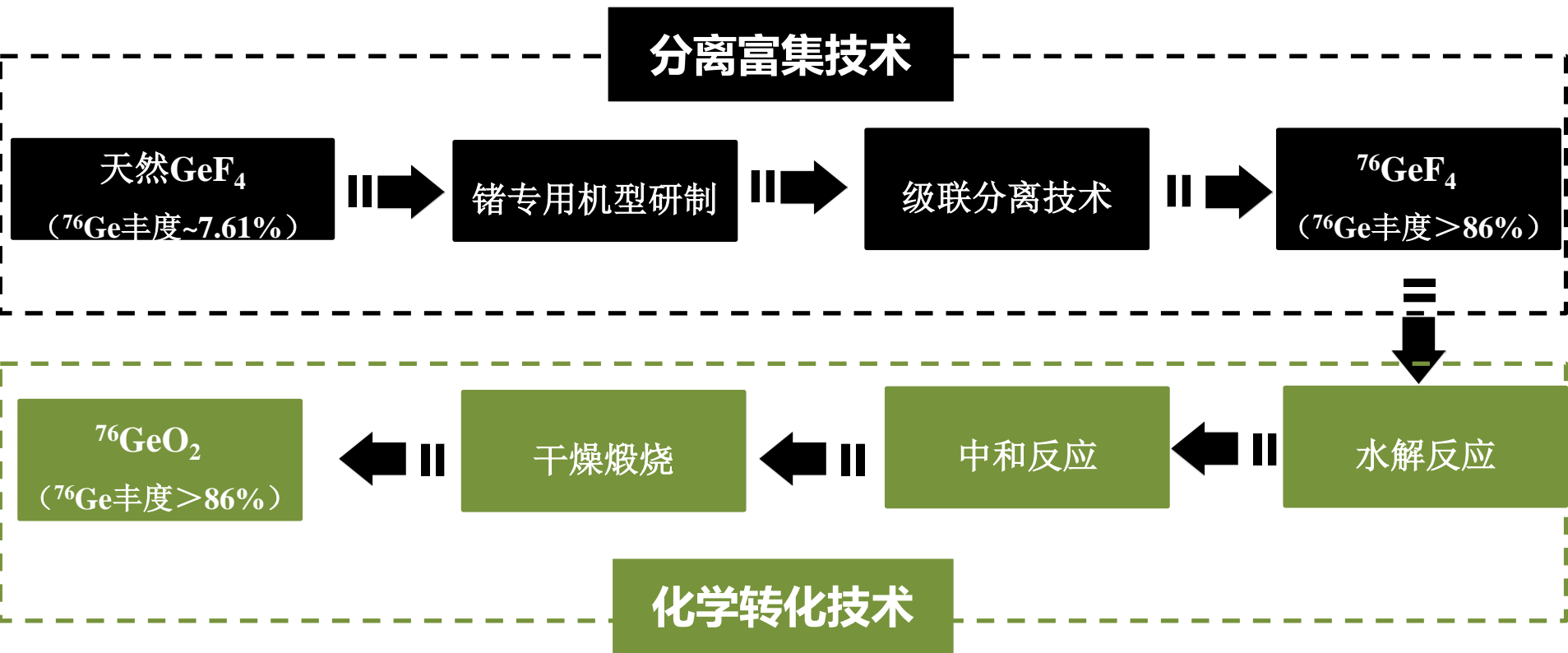


核工业理化工程研究院  
核工业理化工程研究院有限公司

## 锗-76产业链技术链流程



锆-76同位素制备工艺



## 锆-76分离工质

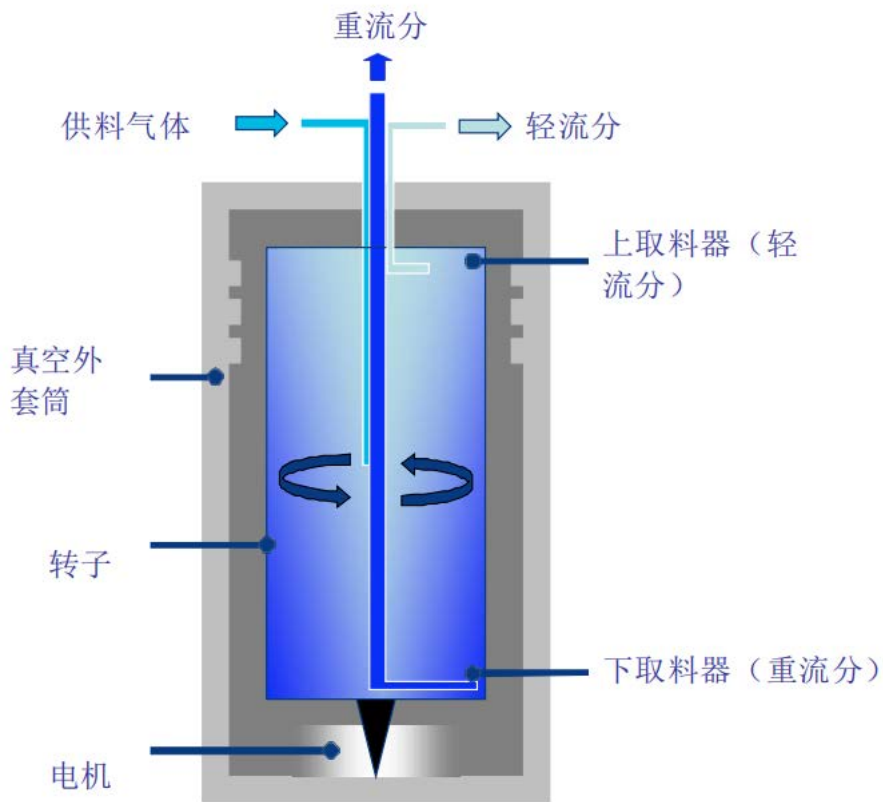
**GeF<sub>4</sub>室温(25 °C)下饱和蒸气压为850 kPa, 相对分子质量较大。同时, 天然氟元素仅一种同位素<sup>19</sup>F, 所以GeF<sub>4</sub>的质量分布与5种锆同位素的丰度一一对应。**

**四氟化锆GeF<sub>4</sub>是一较理想的离心分离工质。**

物化参数	性质
相对分子质量	148. 63
熔点, °C	-15
沸点, °C	-36. 5
25 °C 饱和蒸气压, kPa	850
蒸发热, kJ · mol <sup>-1</sup>	34. 7
25 °C 比热容, J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	551
30 °C 密度, g · cm <sup>-3</sup>	2. 126
热稳定性	1 000 °C 下稳定不分解
性状	常温下无色、有毒气体, 在空气中发烟, 刺激性蒜臭味



## 分离原理

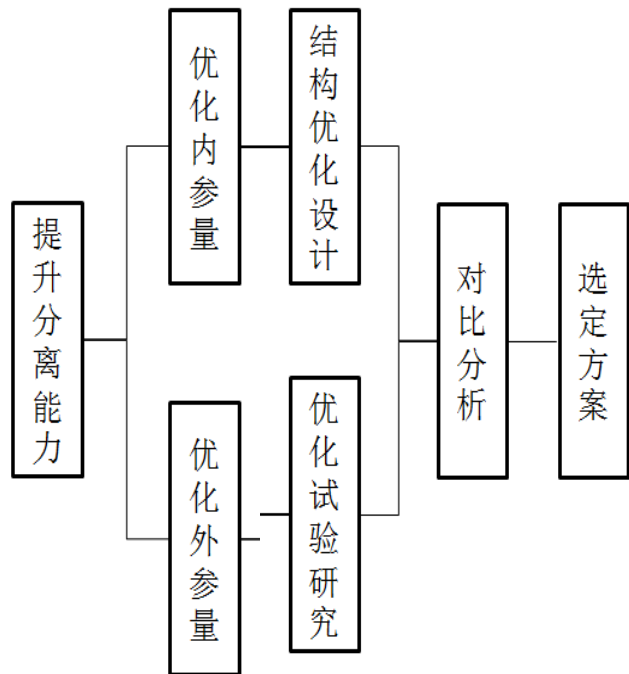


分离过程示意图

**基本原理：通过转子的高速旋转，在转子内部产生离心力场，质量不同的同位素在离心力场中的分布不一样，重同位素更靠近转子侧壁，而轻同位素更靠近转子中心，这样轻重同位素在转子的径向方向产生分离效应，我们把它称为径向分离效应，或一次分离效应。再通过转子内部的轴向环流使该分离效应放大，产生轴向倍增效应。**



## ❑ 单机结构优化设计研究



- ❑ 通过理论模拟计算，设计多种优化方案；
- ❑ 根据理论及试验结果，最终确定最佳优化机器方案；

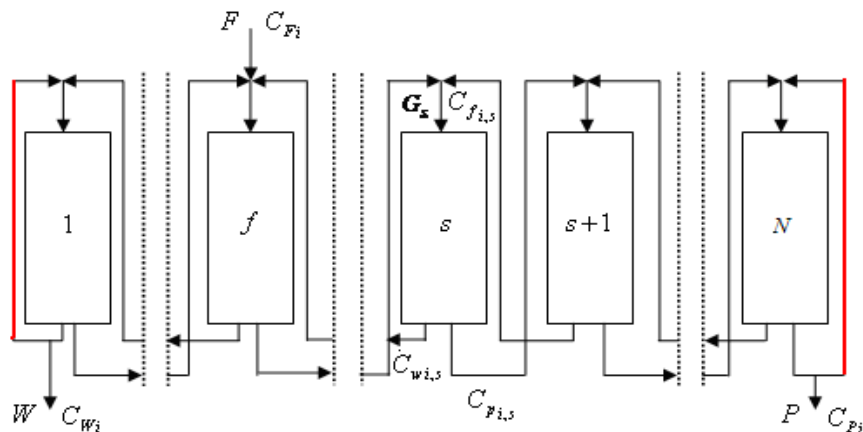
优化后的机器的分  
离性能提升4倍

## 锆同位素分离级联设计

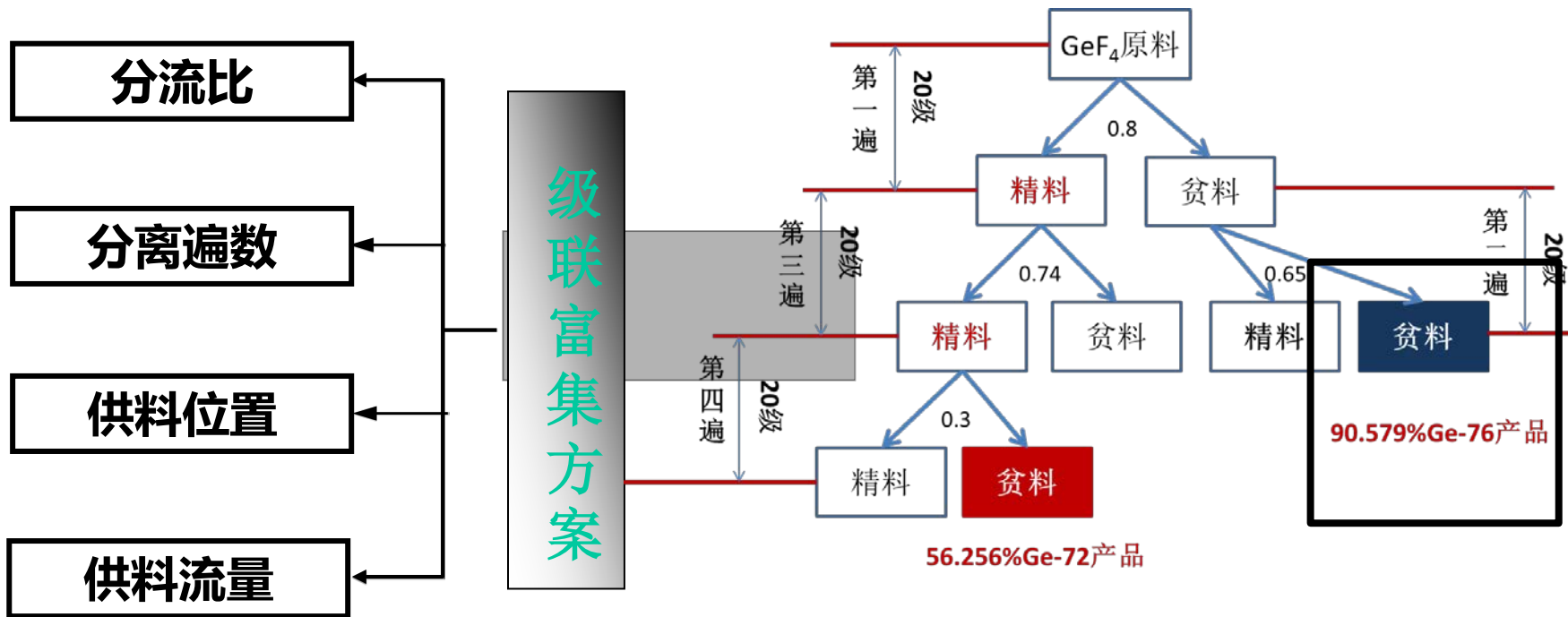
天然锆元素存在五种稳定同位素

组分	分子量	天然丰度 (%)
$^{70}\text{GeF}_4$	146	20.84
$^{72}\text{GeF}_4$	148	27.54
$^{73}\text{GeF}_4$	149	7.73
$^{74}\text{GeF}_4$	150	36.28
$^{76}\text{GeF}_4$	152	7.61

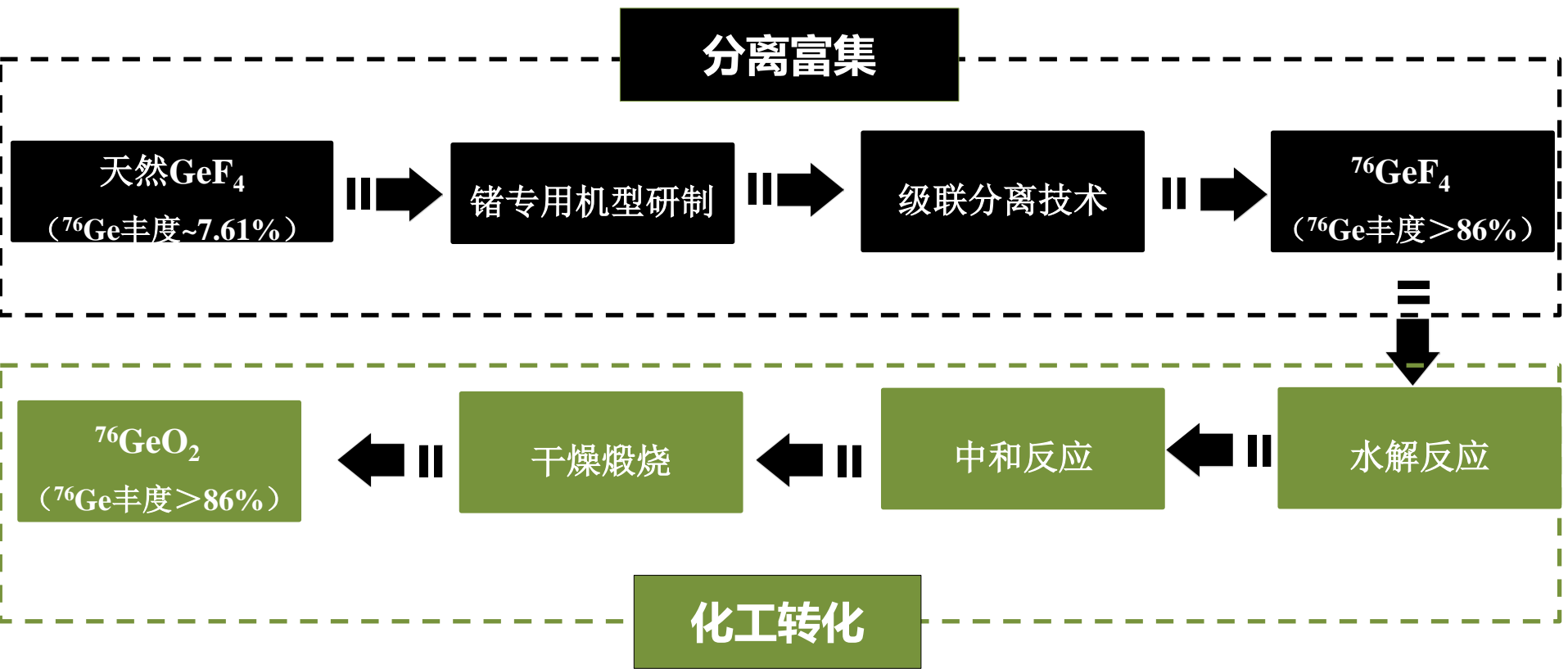
矩形模型



## 锆同位素分离级联设计



## 锆-76同位素制备工艺



# 化学转化工艺路线遴选

已有高丰度原料



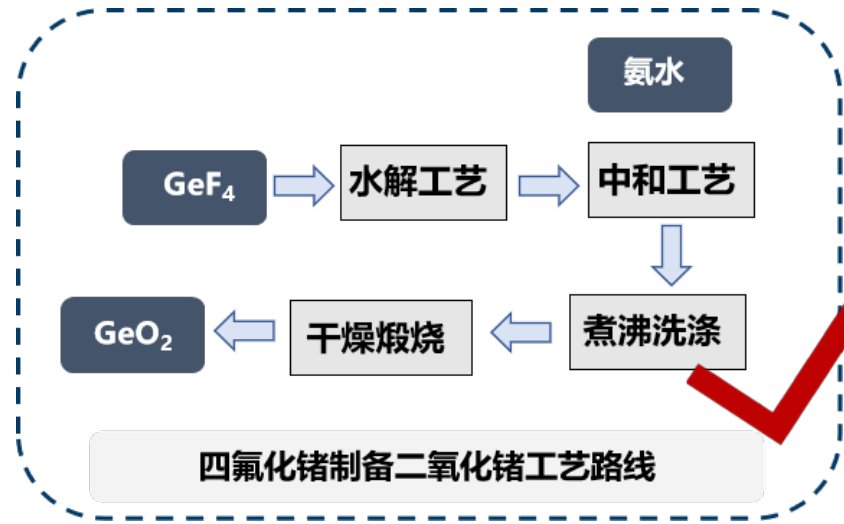
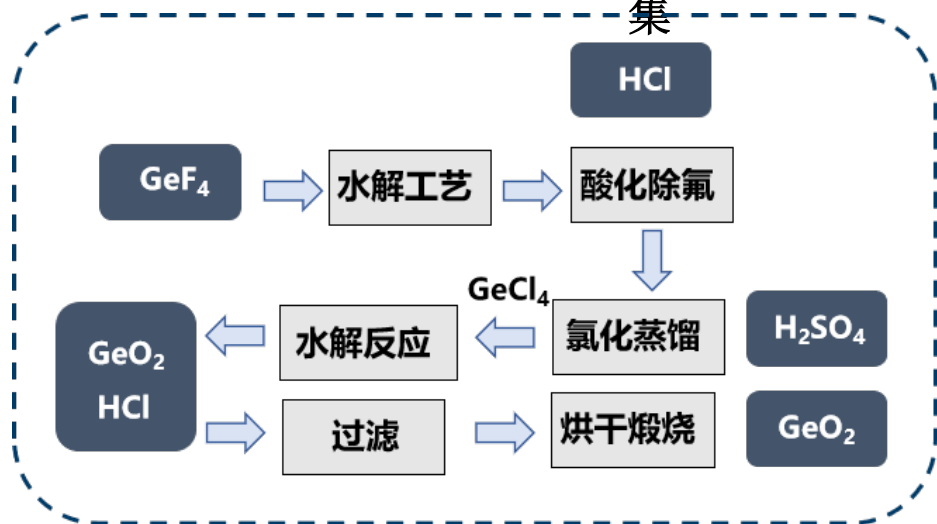
天然 $\text{GeF}_4$ 的富集

化工转化



富集 $\text{GeO}_2$

客户需求产品



水解中和法 实现特定化合物转化

分离工质 -  $\rightarrow$  金属氧化物、单质、金属盐

## 确定工艺参数

水解液质量浓度

水解时间

中和原料质量比

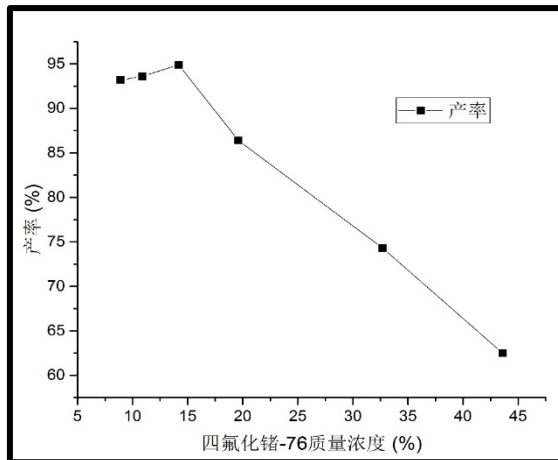
中和反应时间

烘干时间

.....

## 研究过程

通入不同质量的的四氟化锗-76气体到超纯水中，共配制六批次四氟化锗-76水解液，其质量浓度范围为**8.9%~43.6%**，同时与氨水中和制备二氧化锗-76产品，考察**溶液浓度对收率**的影响



超纯水的用量不变,逐渐增加 $^{76}\text{GeF}_4$ 量，产品收率先增加到趋于稳定再下降

浓度增高  $\text{GeO}_2$  ↓ 不利于后续反应发生

水解液中 $^{76}\text{GeF}_4$ 的最佳质量浓度为**14%~15%**



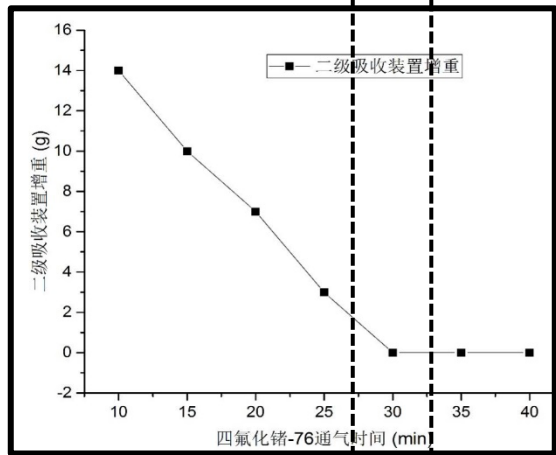
# 工艺参数研究

## 确定工艺参数

- ❓ 水解液质量浓度
- ❓ 水解时间
- ❓ 中和原料质量比
- ❓ 中和反应时间
- ❓ 烘干时间
- ❓ .....

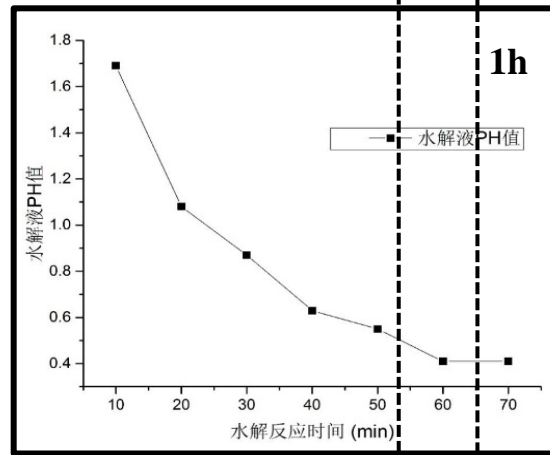
0.5h, 700g/h

### 四氟化锆-76气体通入的时间



控制四氟化锆-76气体（约350g）的通入时间，以二级吸收装置增重为指标

### 四氟化锆-76水解反应时间



继续反应一段时间，以水解液的pH值变化为依据，考察气体水解反应时间

## 确定工艺参数

水解液质量浓度

水解时间

中和原料质量比

中和反应时间

烘干时间

.....

以四氟化锆-76和电子级氨水为原料，按照不同投料量比开展多次试验

序号	氨水投料量/g	<sup>76</sup> GeF4 投料量/g	投料量比	反应终点 pH 值	产品收率/%	产品外观
1	15.5	10.3	1.5	5.0	47.3	白
2	19.8	9.9	2.0	6.2	55.7	白
3	28.6	11.9	2.4	7.1	66.3	白
4	26.2	9.7	2.7	8.7	95.1	白
5	34.5	11.5	3.0	9.5	95.4	白
6	32.3	10.1	3.2	9.8	96.3	白
7	34.3	9.8	3.5	11.2	97.5	黑

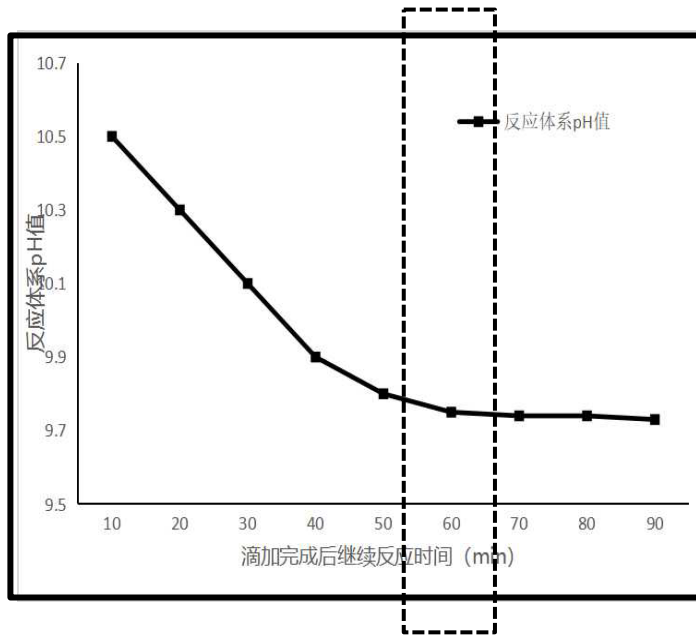
p 中和反应四氟化锆-76和氨水的质量比控制为1: (2.7~3.2)，此条件下产品的收率和品质均较为理想



## 确定工艺参数

- ? 水解液质量浓度
- ? 水解时间
- ? 中和原料质量比
- ? 中和反应时间
- ? 烘干时间
- ? .....

监测不同时间中和反应体系的pH值，考察中和反应时间



## 确定工艺参数

水解液质量浓度

水解时间

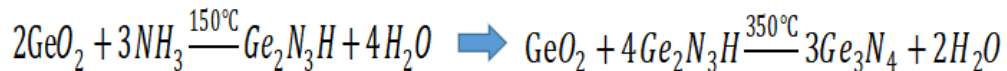
中和原料质量比



在后处理后，部分批次产品外观颜色出现问题，外观颜色呈棕色，原因为部分铵未脱出

## 梯度烘干法

第一步设计烘干温度低于150°C高于100°C避免物料发生化学反应，生成氮化锗等杂质，烘干过程中脱去物料表面的氨水；



100°C~150°C, 96±12h

第二步提高烘干温度快速脱去结合氨结合水，结合聚四氟乙烯托盘最高耐热温度为250°C，选取温度220°C~250°C。

220°C~250°C, 96±12h.

## 确定工艺参数

❓ 水解液质量浓度

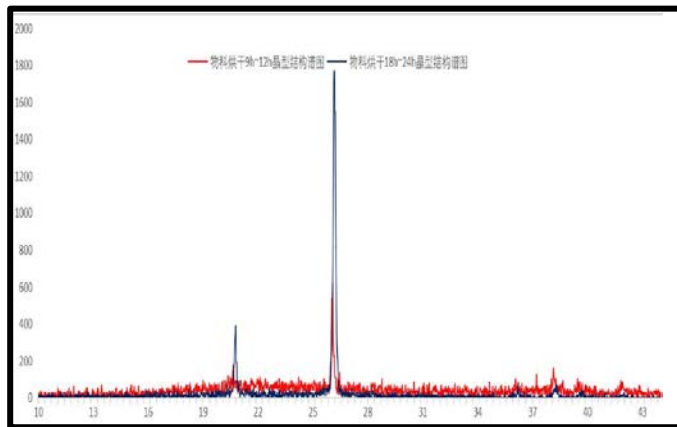
❓ 水解时间

❓ 中和原料质量比

❓ 中和反应时间

❓ 烘干时间

❓ .....



通过本工艺合成的二氧化锆-76产品  
晶型为六方晶体，产品纯度 $\geq 99.99\%$   
完全符合进一步制备锆-76单晶的需求

二氧化锆产品质量均符合客户指标要求（4项），产品质量稳定

序号	项目	指标	Ge042501-Y	Ge042601-C	Ge042701-C
1	纯度，%	≥99.98	>99.992	>99.990	>99.997
2	18项阳离子（Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Sr、In、Ga、As、Zn、Al、Pb、Mg、Si、Fe），%	≤0.02	<0.0078	<0.0097	<0.0073
3	烧蚀率，%	≤0.5	0.12	0.16	0.15
4	晶型	六方型	六方型	六方型	六方型
5	是否合格		合格	合格	合格

中国计量科学研究院 

## 测试报告

报告编号: BMXJ2022-20114

客户名称: 核工业理化工程研究院有限公司

样品名称: 二氧化锆浓缩同位素样品

型号/规格: 二氧化锆固体粉末

出厂编号: 20221018

生产厂商: /

客户地址: 天津市河东区津塘路168号

测试日期: 2022年11月02日

批准人: 桑梅冰






地址: 北京北三环东路18号 邮编: 100029  
电话: 010-6452569/74 传真: 010-64271948  
网址: <http://www.nim.ac.cn> 电子邮箱: [kchufw@nim.ac.cn](mailto:kchufw@nim.ac.cn)

第1页共4页 2019-cm-01020

其中，18项特征金属杂质含量均控制在20ppm以下，总含量<200ppm。

序号	特征阳离子	含量	特征阳离子	含量	特征阳离子	含量
1	Ca	7.1ppm	Mo	< 0.1ppm	Zn	7.3ppm
2	Cd	8.9ppm	Ni	2.1ppm	Al	4.7ppm
3	Co	< 0.1ppm	Sr	0.1ppm	Pb	<0.1ppm
4	Cr	4.0ppm	In	< 0.1ppm	Mg	2.6ppm
5	Cu	0.4ppm	Ga	< 0.1ppm	Fe	14.6ppm
6	Mn	0.9ppm	As	7.7ppm	Si	<0.1ppm

中国计量科学研究院 

报告编号: HJWJ2022-20114

### 测试结果

杂质元素含量表 (μg/g):

元素	含量	元素	含量	元素	含量	元素	含量
Li	0.4	Ni	2.1	In	<0.1	Tm	<0.1
Be	<0.1	Cu	0.4	Sn	0.1	Yb	<0.1
B	6.8	Zn	7.3	Sb	<0.1	Lu	<0.1
Na	0.6	Ga	<0.1	Te	<0.1	Hf	2.0
Mg	2.6	As	7.7	I	<0.1	Ta	<0.1
Al	4.7	Se	<0.1	Cs	0.9	W	<0.1
Si	<0.1	Br	0.3	Ba	0.1	Re	<0.1
P	0.5	Rb	<0.1	La	<0.1	Os	<0.1
S	2.1	Sr	0.1	Ce	0.3	Ir	<0.1
K	0.5	Y	6.5	Pr	<0.1	Pt	<0.1
Ca	7.1	Zr	91.2	Nd	<0.1	Au	<0.1
Sc	<0.1	Nb	<0.1	Sm	<0.1	Hg	<0.1
Ti	0.6	Mo	<0.1	Eu	<0.1	Tl	<0.1
V	<0.1	Ru	<0.1	Gd	<0.1	Pb	<0.1
Cr	4.0	Rh	<0.1	Tb	<0.1	Bi	<0.1
Mn	0.9	Pd	2.8	Dy	<0.1	Th	<0.1
Fe	14.6	Ag	<0.1	Ho	<0.1	U	<0.1
Co	<0.1	Cd	8.9	Er	<0.1		

以下空白

声明:  
1. 我院仅对加盖“中国计量科学研究院测试专用章”的完整报告负责。  
2. 本报告的测试结果仅对本次所测试的样品有效。

测试员: 王松      核验员: 李盼微

2019-cs-R0520

第 4 页共 4 页



## 研究总结



中核集团

核工业理化工程研究院  
核工业理化工程研究院有限公司

- ② 大幅提升了锆同位素的分离能力，较原型机提升了4倍；
- ② 设计了锆同位素分离方案，提出了轮换精、贫取料多遍分离的方式，国内首次分离出丰度86%-92%的Ge-76同位素；
- ② 首次采用四氟化锆-76水解中和的工艺路线，将四氟化锆-76转化为二氧化锆-76，锆同位素产品化学纯度达到99.99%以上，转化率达95%以上，与国外产品对比性能指标在同一水准。



# 03

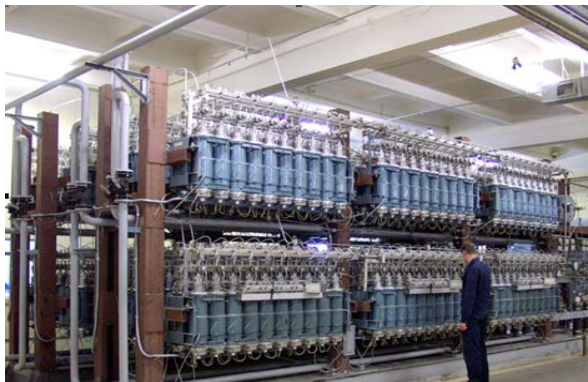
## 产业化及应用情况

## Ge-76产业化



核工业理化工程研究院  
核工业理化工程研究院有限公司

2022年，在中核沧州建成一套年分离富集能力100公斤锆-76的生产系统



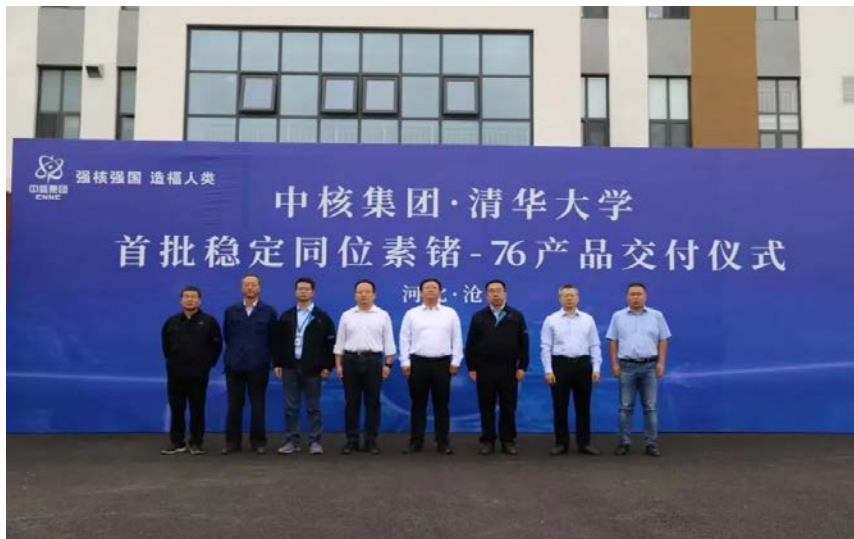
2022年在中核核工业理化工程研究院/公司建成转化制备200公斤级二氧化锆-76产品的制备系统



部分图片来源于网络



## 2022-2023年累计交付清华大学百公斤级二氧化锗-76



# 相关宣传报道

- 2022年，中核集团在锕同位素领域的成功研发和批量化生产，彻底解决该关键材料国产化供应，为后续进一步拓展深地实验研究规模和深度提供坚强保障
- 2023年，锕-76相关成果在科技日报头版报道（与清华大学的“双向奔赴”）



中国核工业集团有限公司  
China National Nuclear Corporation

## 2022年度十大新闻 NEWS

08

打破国外垄断  
中核集团成为全球规模最大、  
技术指标最高的锕同位素材料生产供应商



科技日报  
在新时代新征程上一刻不停推进全面从严治党  
——习近平同志在二十届中央纪委二次全会上发表重要讲话后引起全党全社会热烈反响

### 为了全行业唯一的锕-76用户

【科技日报北京12月22日电】“锕-76”是核工业理化工程研究院自主研发、生产的一种放射性同位素材料，广泛应用于深地实验、空间科学等领域。作为全行业唯一的锕-76用户，该研究院在锕-76的生产、应用等方面取得了重大突破。

### 空间新技术试验卫星又获一批科技成果

【科技日报北京12月22日电】中国科学院空间科学与应用研究中心近日宣布，空间新技术试验卫星在轨运行期间，又取得了一批重要科技成果。这些成果包括：首次实现了对地球磁场的高精度测量，首次实现了对地球电离层的高精度探测，首次实现了对地球大气层的高精度探测等。

### 企业牵头创新 解产业发展之急

【科技日报北京12月22日电】在重庆市启动的10个科技领军企业牵头创新的重大项目中，核工业理化工程研究院作为牵头单位，正全力推进项目实施，以期早日解决产业发展中的关键技术难题。



# Ge-76

重大基础科研  
Fundamental Scientific Research  
——无中微子双β衰变实验用同位素

- 产品丰度 Product Abundance: Ge-76 86.00%
- 产品纯度 Product Purity: 4N
- 天然丰度 Natural Abundance: Ge-70 20.53%, Ge-72 27.45%, Ge-73 7.76%, Ge-74 36.52%, Ge-76 7.75%
- 产品形态 Product Form: 二氧化锕 Bismuth base

强核报国 创新奉献

核工业理化工程研究院  
核工业理化工程研究院有限公司



核工业理化工程研究院  
核工业理化工程研究院有限公司

# 谢谢各位专家!



联系电话：周红艳

13920389677联系

地址：中国·天津