

• 研究简报 •

加速器质谱测量用 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 的制备及表征

姜涛* 杨君 杨亮 何玉晖*

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 研究了加速器质谱测量用 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 的制备方法, 用 XRD, SEM, XPS 和 TG-DTA 表征其结构和组成. 结果表明: $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 样品在 573 K 热处理 1 h 后物相并未变化, 而在 773, 973, 1173, 1373 K 热处理 1 h 后物相则都转变为 HfO_2 . TG-DTA 的分析表明从 573 K 开始 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 样品逐渐开始分解, 至 1073 K 时失重约 78%. 样品微观形貌为不规则的固体颗粒, 颗粒的粒径分布较大, 范围在 5~20 μm 之间. 粉末样品主要含有 Hf, N 和 F 元素, 其中 Hf 主要以(+4)价存在.
关键词 加速器质谱; HfO_2 ; NH_4F ; $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$; 制备; 表征

Preparation and Characterization of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ for Accelerator Mass Spectrometry Measurement

Jiang, Tao* Yang, Jun Yang, Liang He, Yuhui*

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

Abstract The method of multiphase synthesis of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ for accelerator mass spectrometry (AMS) measurement was researched. The structure and composition of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder were characterized by XRD, SEM, XPS and TG-DTA. When the $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder was heated at 573 K for 1 h, the powder phase was still $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$. After being heated at 773, 973, 1173 and 1373 K for 1 h, respectively, they all transformed to HfO_2 . When the temperature was above 573 K, $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder began to decompose. When the temperature reached 1073 K, the weight loss of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder was about 78%. The powder shape was irregular, and powder size was between 5 and 20 μm in the SEM images. The XPS results show that there were Hf, N and F in $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder, and Hf mainly existed in quadrivalent state (+4).

Keywords accelerator mass spectrometry; HfO_2 ; NH_4F ; $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$; preparation; characterization

^{182}Hf 作为研究宇宙成因的重要核素, 在核天体物理、地球物理和核科学领域有着重要的研究价值^[1,2]. 在地球上由于 ^{182}Hf 没有天然的或人工的 ^{182}Hf 产生, 因此 ^{182}Hf 是濒临消逝的几种核素之一^[3]. 其半衰期为 $(8.9 \pm 0.09) \times 10^6$ 年, 仅存在于深海沉积物中或某些陨石中, 且含量极为稀少, 通过常规的测量放射性法或普通质谱法都难以实现对其高灵敏测量. 加速器质谱(Accelerator Mass Spectrometry, 简称 AMS)方法具有排除同量异位素本底和分子离子干扰的能力, 具有极高的测量灵敏度

(同位素原子数之比达到 10^{-15}), 成为测量环境样品中 ^{182}Hf 的理想方法.

AMS 测量 ^{182}Hf 可以选用 HfF_4 加银粉^[4]作样品, 从离子源中引出 HfF_5^- , 此法可以降低同量异位素 ^{182}W 的干扰. 因此, 制备含 Hf 和 F 的化合物是 AMS 测量 ^{182}Hf 的关键问题之一.

本课题组中曾报道^[5]了 HfO_2 和 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 多相合成法制备可用于 AMS 测量的 NH_4HfF_5 , 方法为将适量 HfO_2 和过量 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 研磨混合均匀后放入聚四氟乙烯烧杯

* E-mail: caepnpcjt@163.com; Tel.: 0816-2484289; Fax: 0816-2482694

Received July 19, 2011; revised December 6, 2011; accepted December 22, 2011.

Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 11075142).

国家自然科学基金(No. 11075142)资助项目.

中, 在 130 °C 电热板上搅拌并加热 24 h 后, 转入 200 °C 真空烘箱内(压力为 2.4 kPa)加热 48 h 后得到. 在进一步优化实验过程中(改变反应条件和反应物), 利用 HfO_2 和 NH_4F 的反应得到了一种新的含 Hf 和 F 的化合物—— $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$, 根据其结构尝试将其作为 AMS 测量用的备选化合物.

1 实验

1.1 试剂与设备

NH_4F , 95%, extra pure, 美国 J&K 公司; HfO_2 , SP, 英国 National Laboratory 公司; 聚四氟乙烯烧杯, 常州; 马弗炉, 英国 Carbolite 公司.

1.2 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的制备

将适量 HfO_2 放入含有不同化学计量 NH_4F 的聚四氟乙烯烧杯中并加盖, 在马弗炉中(240 ± 5) °C 熔融加热 2 h 后, 揭开盖子继续加热 17 h 后, 转入保干器中自然冷却待测. 反应如 Eqs. (1), (2)所示.



1.3 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的表征

采用英国 ThermoFisher scientific 公司的 ESCALAB250 型 X 射线光电能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy)分析化合物中 Hf 的价态. 射线源为 XR5 单色器(15 kV, 200 W)全谱和分谱扫描步长分别为 1 和 0.1 eV, 停留时间 50 ms; 结合能位置由 $\text{C}1\text{s}$ 峰(284.80 eV)校正; 实验数据用 XPSPEAK 4.1 软件进行处理. XRD 测试是丹东方圆 DX-2600 型 X 射线衍射仪上进行, 扫描步长 0.049°, 每步 0.5 s. 采用英国剑桥公司的 CamScan Apollo 300 FESEM 热场发射扫描电镜观察样品的形貌. 采用美国 TA 公司 Thermo 2050 型热分析仪器进行热重和差热分析.

2 结果与讨论

2.1 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的晶体结构

图 1 是粉末样品的 XRD 谱图, 35#, 36#, 37# 分别对应于 NH_4F 的不同化学计量(5 倍, 10 倍, 20 倍). 图中明显的衍射峰可以标定为 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ (JCPDS Card No. 73-4658)的衍射峰, 样品属于菱形晶系, 空间群属于 $R\bar{3}m(166)$. 在谱图中没有检测到其他明显的杂质峰, 说明样品的物相均一. 35#, 36#, 37# 三个谱图之间没有明显变化, 说明相同实验条件下, NH_4F 的不同化学计量对最终产物的物相没有明显影响.

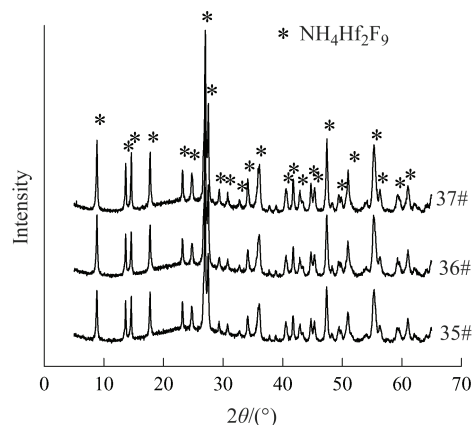


图 1 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的 XRD 谱图

Figure 1 XRD Patterns of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder

2.2 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的热稳定性

$\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末样品在不同温度下热处理 1 h 后物相的变化如图 2 所示. 图中 573 K 的线中明显的衍射峰可以标定为 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 的衍射峰. 而 773, 973, 1173, 1373 K 的四条线中明显的衍射峰可以标定为 HfO_2 (JCPDS Card No. 34-0104)的衍射峰, 样品属于单斜晶系, 空间群属于 $P2_1/a(14)$. 而 673 和 723 K 中 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 的衍射峰逐渐减弱, 而 HfO_2 衍射峰逐渐增强, 说明物相的一个逐渐转变过程.

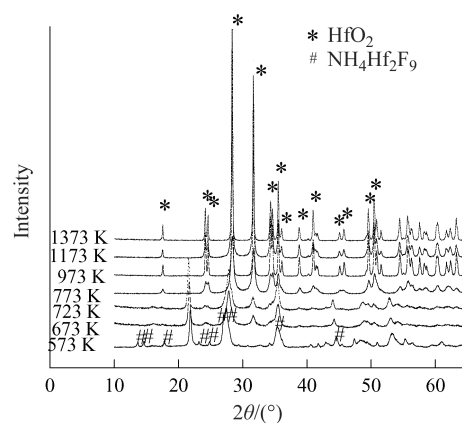


图 2 不同温度热处理后 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的 XRD 谱图

Figure 2 XRD Patterns of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder after being heated at different temperatures

从图 3 的 TG 曲线中可以看出, 样品加热到 800 °C (1073 K) 时, 失重约 78%, 这和样品 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 转变为 HfO_2 时的失重相当, 印证了热处理后物相变化的情况.

图 3 中 DTA 曲线从 300 °C (573 K) 至 420 °C (693 K) 有一个明显的吸热峰, 印证样品物相发生了变化. 在 500 °C (773 K) 附近也出现一个较明显的吸热峰, 也说

明样品物相再次开始发生变化. 笔者认为双吸热峰的出现预示着一个介于 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 和 HfO_2 之间的新物相出现. 但从 XRD 谱图中 673 和 723 K 这两条线中分析中间过渡产物, 未能检索出除 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 和 HfO_2 之外的新物相, 进一步的研究工作还将继续.

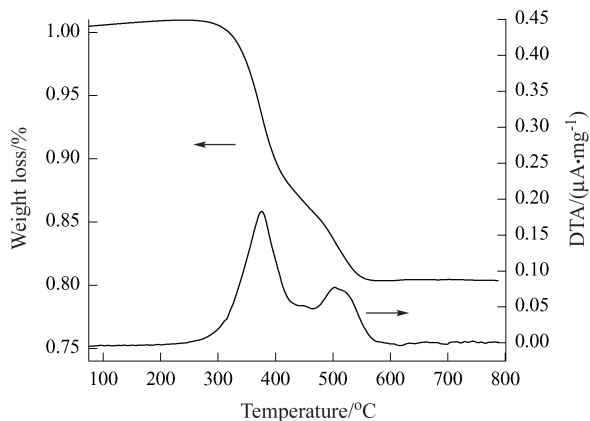


图3 空气气氛中 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的 TG-DTA 曲线
Figure 3 TG-DTA curves of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder under air

2.3 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的成分

图4所示为 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的 XPS 谱图. 从图4a中 XPS 全谱可以看出, 粉末表面检测到 Hf, N, F 信息. Hf4f 的能谱如图4b所示, 分峰拟合后得到2个峰, 峰位 17.9 eV 对应 Hf 4f_{5/2}, 峰位 15.1 eV 对应 Hf 4f_{7/2}, 表明样品中 Hf 处于(+4)价.

为了分析氮原子官能团信息, 对 XPS 谱图中的 N1s 进行了分峰拟合, 结果如图4c所示. 不同官能团氮原子的结合能^[6]大致为: 类亚胺氮原子(=N—)398.2 eV, 类胺氮原子(—NH—) 399.3 eV, 带正电荷的氮原子(—N⁺—). 从图4c可以看出, 分峰得到4个峰, 分别为 397.6 eV (=N—), 399 eV (—NH—), 401 eV (—N⁺—), 402.6 eV (—N⁺—), 每部分的面积率分别 12%, 12%, 30%, 46%.

2.4 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的形貌

采用 SEM 观察颗粒的微观形貌. 图5为 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末典型的 SEM 照片, 可以观察到 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的微观形貌为不规则的固体颗粒, 颗粒的粒径分布较大, 范围在 5~20 μm 之间, 颗粒之间分散性较差, 团聚情况明显, 这与采用的多相反应形式有关. 由于加速器质谱

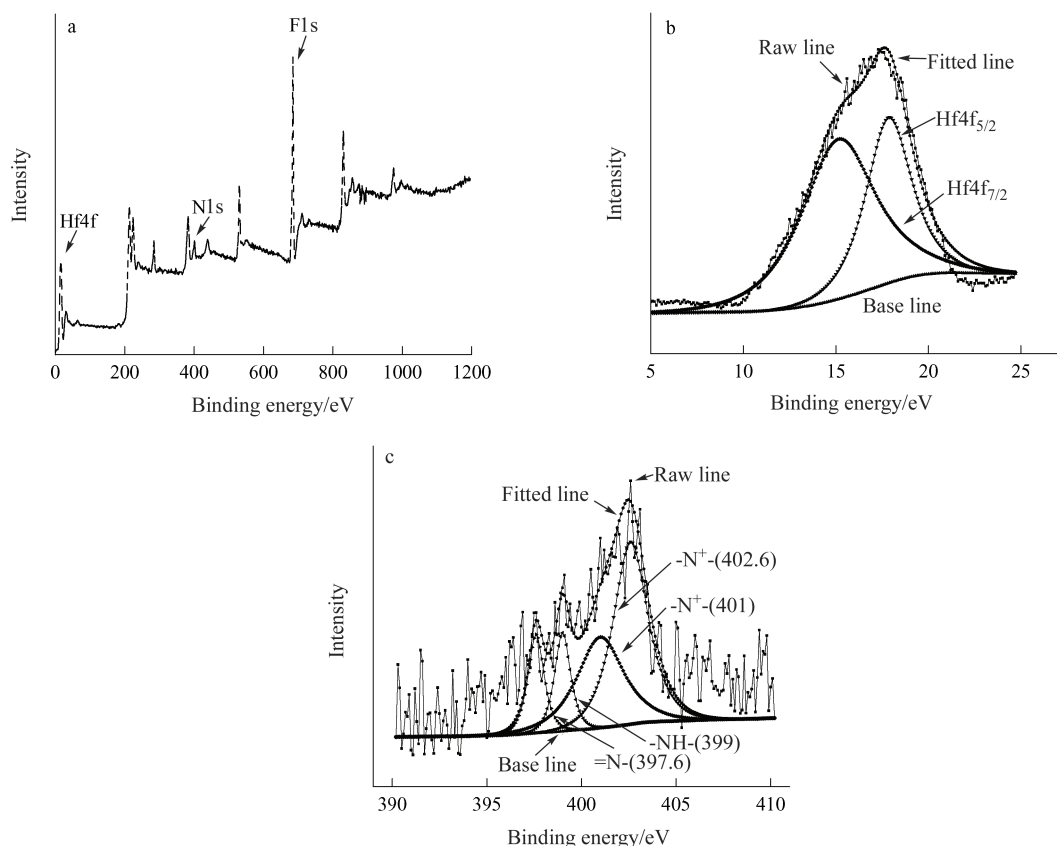


图4 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末的 XPS 谱图
Figure 4 XPS spectra of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder
(a) survey, (b) Hf4f, (c) N1s

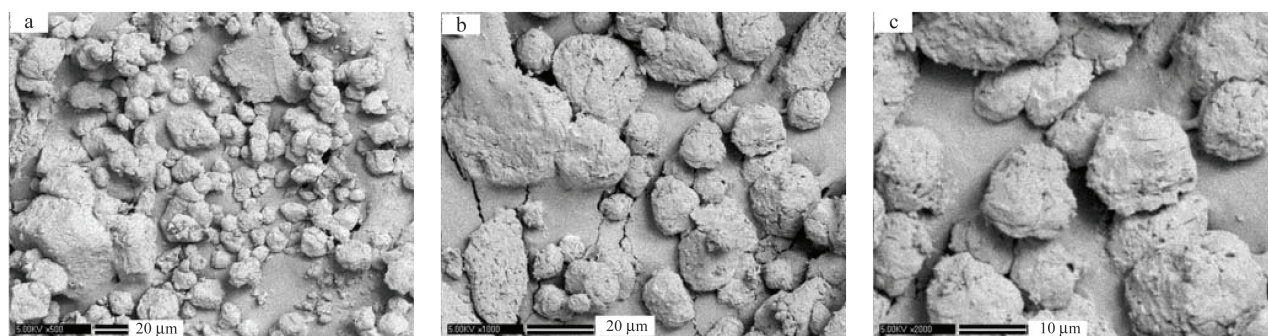


图5 样品的 SEM 图

Figure 5 SEM images of $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ powder(a) $\times 500$, (b) $\times 1000$, (c) $\times 2000$

测量时是将样品装入靶锥中进行电离的, 样品形貌对测量的影响可以忽略不计.

3 结论

通过多相法制备了 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$ 粉末样品, 拟以其作为 AMS 测量 ^{182}Hf 的备选化合物. 表征结果确定了其物相为 $\text{NH}_4\text{Hf}_2\text{F}_9$, 表面 Hf 的化合价为(+4)价, 颗粒的粒径分布较大, 范围在 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间. 热稳定性在 573 K 以下较好, 大于 573 K 则开始分解直至转变为 HfO_2 .

References

- 1 Schoenberg, R.; Kamber, S.; Collerson, K. D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66, 3151.
- 2 Vockenhuber, C.; Oberli, F.; Bichler, M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 172501.
- 3 Vockenhuber, C.; Feldstein, C.; Paul, M. *New Astron. Rev.* **2004**, 48, 161.
- 4 Vockenhuber, C.; Ahmadb, I.; Golsera, R. *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 223, 713.
- 5 Jiang, T.; Yang, J.; Yang, L.; Yang, T.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68(1), 2211 (in Chinese).
(姜涛, 杨君, 杨亮, 杨通在, 化学学报, **2010**, 68(1), 2211.)
- 6 Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 277.

(A1107191 Sun, H.; Zhao, C.)