

钼酸锂粉体的水解中和法合成及其晶体制备

徐傲琪¹, 陈良¹, 熊巍¹, 唐晓星², 袁晖^{1*}

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 功能晶体与器件全国重点实验室, 上海 200050;

2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 本研究提出了水解中和法合成钼酸锂多晶粉体的设想, 在核工业理化工程研究院顺利制备, 并通过坩埚下降法成功生长出质量良好的钼酸锂晶体, 晶体内部无明显杂质、开裂及气泡等宏观缺陷。测试了晶体 B、M 和 T 端的光学性能, 在 500–700 nm 波长范围内, 透过率分别约为 74.9–78.7%, 83.8–88.7% 和 80.1–84.1%。经过 Tauc 图测的光学带隙 E_g 分别为 4.23 eV、4.24 eV 和 4.24 eV。钼酸锂晶体的发光基于四面体 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的本征发光发射, 在 300 nm 紫外光照射下, 晶体在 500 nm 左右呈现宽发光峰。

关键词: 钼酸锂; 水解中和; 粉体制备; 晶体生长; 光谱分析

中图分类号:

文献标识码:

DOI: 10.37188/CJL.20260078

CSTR: 32170.14.CJL.20260078

Synthesis of Li_2MoO_4 Powder via Hydrolysis Neutralization Method and its Crystal Growth

XU Aoqi¹, CHEN Liang¹, XIONG Wei¹, TANG Xiaoxing², YUAN Hui^{1*}

(1. National Key Laboratory of Functional Crystals and Devices, Shanghai Institute of Ceramics,

Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

* Corresponding Author, E-mail: hyuan@mail.sic.ac.cn

Abstract: This study proposes a hydrolysis-neutralization route for the synthesis of lithium molybdate polycrystalline powder. The process was successfully implemented at the Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, and high-quality lithium molybdate crystal was subsequently grown by the Bridgman method. No obvious macroscopic defects, such as impurities, cracks, or bubbles, were observed inside the crystal. Optical measurements at the bottom (B), middle (M), and top (T) sections of the crystal showed transmittance values of approximately 74.9–78.7%, 83.8–88.7%, and 80.1–84.1% respectively, within the wavelength range of 500–700 nm. The optical band gaps (E_g), determined from Tauc plots, were 4.23 eV, 4.24 eV, and 4.24 eV, respectively. The luminescence of the lithium molybdate crystal originates from the intrinsic emission of the tetrahedral $[\text{MoO}_4]^{2-}$ group. Under 300 nm excitation, the crystal exhibits broad emission peak centered around 500 nm.

Keywords: Li_2MoO_4 crystal; Hydrolysis-neutralization; Powder preparation; Crystal growth; Spectral analysis

1 引 言

无中微子双贝塔衰变 ($0\nu\beta\beta$) 是当前粒子物理和核物理领域最具挑战性的前沿研究之一, 其

核心科学目标在于验证中微子的马约拉纳 (Majorana) 属性, 并探测中微子的绝对质量^[1–4]。钼酸锂 (Li_2MoO_4 , 简称 LMO) 因其所含 ^{100}Mo 具有较高 Q 值 ($Q_{\beta\beta} = 3034 \text{ keV}$)^[5], 并兼具较高的 Mo 含量

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金 (11875310, 12141505);

Supported by National Natural Science Foundation of China (11875310, 12141505)

(55.2 wt%)^[6],相对高的本征放射性纯度^[7],较低的熔点(705 °C)^[8],以及低温闪烁发光性能从而能够很好地分辨 α 和 β (γ)事件能力^[9],成为目前低温晶体量热器的首选探测材料。近年来,LMO基低温晶体量热器研究取得了一系列重要进展,包括富集 $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ (L^{100}MO)晶体的制备、表征与地下测试、单模块优化以及多晶体原型阵列验证^[10-12]。基于该晶体的低温晶体量热器技术,已成为新一代 $0\nu\beta\beta$ 实验最具前景的方案之一。以复旦大学牵头的CUPID-China合作组依托中国锦屏地下实验室(CJPL)的超低本底环境,结合国内 ^{100}Mo 同位素富集能力与大尺寸高纯LMO晶体制备方面的技术优势^[13],正积极推动搭建CUPID-CJPL实验研究平台。目前,该项目已进入公斤级LMO探测器的原型研制阶段,旨在为未来吨级实验奠定关键技术基础。

目前,LMO粉体的制备主要采用传统高温固相法。该方法以碳酸锂(Li_2CO_3)和三氧化钼(MoO_3)为原料,经高温烧结获得粉体^[14],其工艺简单,适于规模化生产。为进一步提高粉体纯度,中科院上海硅酸盐所在钼酸锂晶体研发中提出了水溶液法合成路线^[15],该方法利用 Li_2CO_3 微溶于水的特点,将其与 MoO_3 粉体在去离子水中进行反应得到LMO溶液,再经过滤、重结晶和干燥处理后得到均匀性良好的高纯粉体。相较于传统高温固相法,该方法无需高温煅烧,并在产物纯度和均匀性方面表现出一定优势。

然而,水溶液法反应效率相对较低,在规模化制备方面尚存在一定局限。此外, $0\nu\beta\beta$ 为提高探测灵敏度并降低本底噪声,通常需应用富集 ^{100}Mo 同位素的 L^{100}MO 晶体,而富集 ^{100}Mo 目前只能由 MoF_6 气体经离心机富集处理后再经转化得到。为此,本研究提出了水解中和法制备LMO多晶粉体的设想,即从原料制备环节入手,基于 MoF_6 原料,通过水解中和直接合成LMO多晶粉体,然后可利用该粉体原料直接进行晶体生长。这一路径实现了从原料到粉体产物的直接合成,因而能大幅缩短制备流程、降低中间过程环节中杂质引入的可能性。

基于该设想,本研究联合核工业理化工程研究院,基于 MoF_6 合成了天然LMO多晶粉体,并利用该粉体通过坩埚下降法制备了天然LMO晶体。特别对于富集钼酸锂(L^{100}MO)晶体的制备而言,

利用该方法将会省去 $^{100}\text{MoF}_6$ 向 $^{100}\text{MoO}_3$ 的转化环节以及后续以 Li_2CO_3 和 $^{100}\text{MoO}_3$ 为原料制备 L^{100}MO 粉体的合成环节,在保证高纯度的同时将大大减少杂质引入的可能性,从而保证了其低放射性本底,为后续 $0\nu\beta\beta$ 用低本底富集钼酸锂晶体的规模化生产奠定了更为可靠坚实的工艺基础。

2 实 验

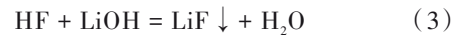
2.1 粉体制备

以 MoF_6 为原料,经水解及中和反应可直接合成LMO粉体,我们定义其为水解中和法。基于该方法,在核工业理化工程研究院开展了LMO粉体制备研究,具体工艺如下:

首先,将原料六氟化钼导入0~5 °C的超纯水中,使其发生水解反应,生成氢氟酸与钼酸的混合溶液。其反应式为:



随后,向上述水解液中缓慢加入 LiOH 溶液,并在低温条件下持续搅拌,使 H_2MoO_4 与 LiOH 反应生成 Li_2MoO_4 ,同时 HF 与 LiOH 反应生成氟化锂(LiF)沉淀。反应式如下:



在该过程中,通过精确调控反应体系pH至中性,可有效确保钼酸锂目标产物的完全生成,并抑制杂质的形成。反应结束后,经过滤去除 LiF 沉淀及不溶性杂质,得到纯净的钼酸锂溶液。最后,将所得溶液进一步进行重结晶和高温干燥处理,可获得白色多晶粉末,即为LMO多晶粉体。

2.2 晶体生长

采用坩埚下降法进行LMO晶体生长。先将合成得到的LMO多晶粉体装入铂金坩埚中,随后放入LMO籽晶,最后将坩埚开口端封闭。将坩埚籽晶端朝下置入引下管内,并将引下管放入炉膛中,通过8 h将炉膛的温度从室温升温至790 °C,保温4 h,再逐渐提升引下管,使坩埚内的原料全部熔化。当籽晶端热电偶显示为LMO熔点温度时,开启下降装置开始晶体生长,下降速率0.5 mm/h,生长界面附近温度梯度为10 °C/mm。晶体生长结束后,将炉膛温度自然冷却至室温。取出引下管并剥开铂金坩埚,得到LMO毛坯晶体。

2.3 样品表征

采用X射线衍射仪法(XRD, Rigaku Ultima IV)对晶体样品进行物相分析;采用高分辨电感耦

合等离子体质谱法 (HR-ICP-MS, Nu Instrument Atom) 对晶体样品进行 ^{232}Th 和 ^{238}U 痕量分析; 采用紫外-可见分光光度法 (Shimadzu UV2401PC) 进行晶体样品的光学透过性能分析; 采用稳态-瞬态荧光光谱法 (Horiba JY Fluorolog-3-tau) 进行晶体样品室温下的发光性能分析。

3 结果与讨论

3.1 晶体形貌

下降法生长的 LMO 晶体毛坯如图 1a 所示, 尺寸为 $\Phi 15 \times 135$ mm, 外观较为完整, 内部无开裂、无明显包裹体, 整体呈无色透明。将该毛坯在晶种端 (B)、中间段 (M) 和顶端 (T) 部位分别切割并双面抛光加工成三个圆形薄片样品用于后续测试, 厚度均为 2 mm, 如图 1b 所示。

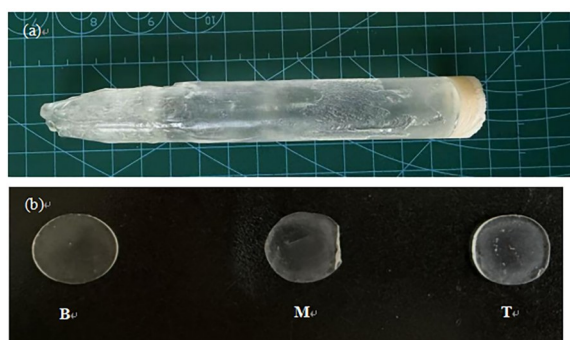


图 1 a. LMO 晶体毛坯; b. 自晶种端 (B)、中间段 (M) 及顶端 (T) 切割得到的晶片

Fig. 1 a. LMO ingot; b. Crystal wafers cut from the bottom (B), middle (M), and top (T) ends.

3.2 物相分析

对水解中和法合成的 LMO 多晶粉末 (LMO-powder) 以及晶体 T 端取样后研磨所得粉末 (LMO-crystal) 分别进行了 XRD 物相分析 (图 2)。结果表

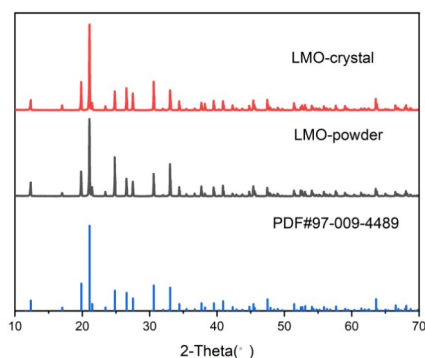


图 2 LMO 粉末和晶体样品的 XRD 衍射谱图

Fig. 2 the XRD patterns of LMO powder and crystal

明, LMO 粉末与晶体研磨粉末的 XRD 衍射谱图均与钼酸锂标准卡片 (PDF#97-009-4489) 吻合, 各特征衍射峰的位置基本一致。

3.3 痕量元素

控制 LMO 晶体的放射性本底水平是其应用于 $0\nu\beta\beta$ 实验的最主要挑战, 因此所制备的 LMO 晶体需尽可能提高放射性纯度, 特别是降低 ^{232}Th 和 ^{238}U 的含量。为此, 本文测试并对比了晶体生长原料及晶体不同部位样品的 ^{232}Th 和 ^{238}U 含量, 包括: 水解中和法合成粉体、晶种端、中间段、顶端及排杂端。具体数据详见表 1。

表 1 钼酸锂粉体及晶体样品中 ^{232}Th 和 ^{238}U 含量

Tab. 1 Content of ^{232}Th and ^{238}U in LMO powder and crystal samples unit: $\mu\text{g}/\text{kg}$.

| Sample | ^{232}Th | ^{238}U |
|------------|-------------------|------------------|
| powder | 10.56 | 10.92 |
| B (Bottom) | 6.46 | 16.68 |
| M (Middle) | 9.04 | 21.95 |
| T (Top) | 12.19 | 27.36 |
| End (Tail) | 20.74 | 24.79 |

结果显示, 本研究采用水解中合法制备的 LMO 粉体, 其 ^{232}Th 和 ^{238}U 含量分别为 $10.56 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $10.92 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。该结果与文献报道的水溶液法制备 LMO 粉体相当 (^{232}Th : $10.3 \mu\text{g}/\text{kg}$, ^{238}U : $8.16 \mu\text{g}/\text{kg}$)^[15], 说明水解中和法所制备的 LMO 粉体具有较低的放射性本底水平。数据显示, ^{232}Th 含量从粉体、B、M、T 至排杂端含量呈明显上升趋势, 说明晶体生长能够对 ^{232}Th 起到有效排杂。但 ^{238}U 的含量规律与 ^{232}Th 稍有不同, ^{238}U 含量从 B、M、T 含量呈明显上升趋势, 说明晶体生长也能够对 ^{238}U 起到有效排杂; 但排杂端含量稍低于 T 端, 可能与 ^{238}U 的 ICP-MS 测试干扰影响相关; 另外晶体中 ^{238}U 的含量整体均比粉体高, 可能存在籽晶的 ^{238}U 含量影响。

3.4 紫外-可见透射光谱

采用紫外-可见分光光度计对 B、M 和 T 晶体样品进行了光学透过性测试, 测试波长范围为 300-700 nm。测试结果如图 3a 所示, 在可见光区域晶体样品整体表现出良好的透过性能, 但不同部位之间存在明显差异。在 500-700 nm 波段: B 端的透射率相对较低, 约为 74.9-78.7%; M 端的透过性能最佳, 透射率逐步提升至 83.8-88.7%; T 端的透射率介于两者之间, 约为 80.1-84.1%。这一差异可能与晶体生长过程及样品后加工等多种

因素有关:M端对应较为稳定的生长阶段,因此光学质量相对较好;T端靠近生长后期,易受到杂质偏析和缺陷富集的影响;B端处于生长初期,可能受到籽晶质量和接种初期生长不稳定影响,从而导致透过率偏低。此外,LMO晶体易潮解,晶片在存放及测试过程中表面抛光状态的变化也可能对透过率结果产生一定影响。后续可通过进一步优化粉体合成工艺、炉膛温度场分布、晶体生长参数及退火工艺等措施,持续提升晶体质量。

图 3b 展示了 Tauc 曲线,通过透射光谱可以

确定 LMO 晶体的光能带隙(E_g)。根据 Tauc plot 法^[16],光学波段 E_g 与吸光度和光子能量有关^[17,18],可表示为:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

其中, α 为吸收系数, $h\nu$ 为光子能量,A为常数, E_g 是光学带隙能,n与晶体的能带结构直接相关(LMO晶体为直接带隙半导体,这里n值取1/2)。

利用公式(4)计算可得到LMO晶体B、M和T三个部位理论带隙分别为4.23 eV、4.24 eV和4.24 eV,与文献^[19]报道值4.23 eV基本吻合。

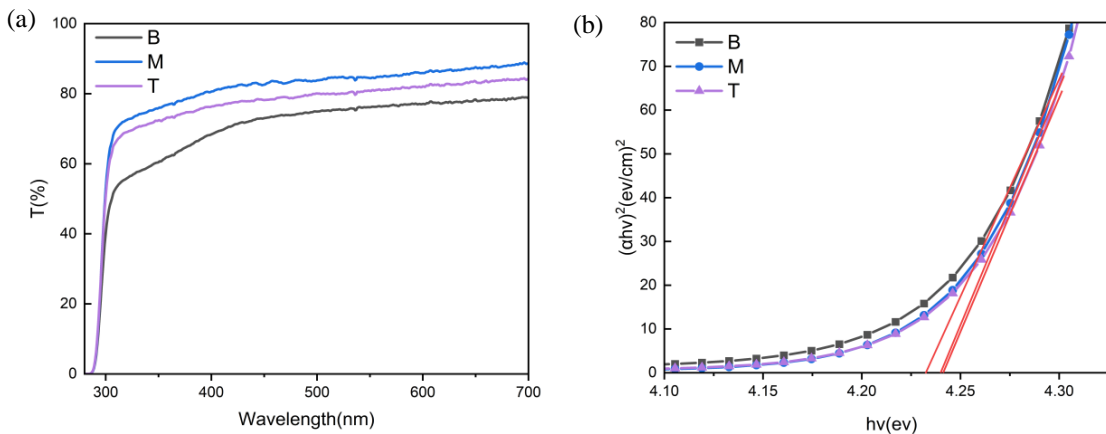


图 3 LMO 晶体样品: a. 透过光谱 b. 直接禁带宽度的计算

Fig. 3 LMO crystal samples: a. Transmittance spectra; b. Determination of the direct band gap.

3.5 激发光谱和发射光谱

图 4 为室温下晶体样品 B 的光致发光光谱。从图中可以看出,当用 300 nm 紫外光激发样品时,400~580 nm 之间有一个比较宽阔的发光带,整个发光带呈对称结构,峰值位于 500 nm,该发光带应为四面体 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的本征发光。钼酸盐晶体通常具有较低的热猝灭温度^[18,19],因此仅在较

低温度下表现出较强的发光性能;随着温度升高,热激活的非辐射弛豫过程增强,同时缺陷和陷阱相关过程会降低参与辐射复合的载流子数量,从而使 LMO 晶体在室温下发光相对较弱。后续开展的低温发光研究,将进一步完善水解中和法粉体所生长晶体的相关发光性能表征。

4 结 论

本研究提出了基于 MoF_6 原料通过水解中和直接合成 LMO 多晶粉体的思路,并在核工业理化工程研究院得到实施,并通过坩埚下降法利用该合成粉体成功制备了 LMO 晶体。XRD 物相分析表明,所制备的 LMO 多晶粉体及由该粉体生长所得晶体研磨后粉体均与钼酸锂标准卡片相匹配。采用 HR-ICP-MS 对 LMO 粉体、晶体不同部位及排杂端样品中 ^{232}Th 和 ^{238}U 含量进行了分析,结果显示基于该方法合成的 LMO 粉体中 ^{232}Th 和 ^{238}U 含量与文献报道的水溶液法相当,证明该粉体具有较低的低放射性本底水平;对比粉体和晶体不同部

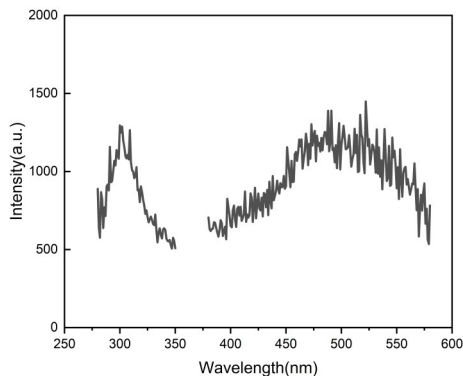


图 4 LMO 晶体的激发与发射光谱

Fig. 4 The excitation and emission spectra of the LMO crystal.

位含量,表明坍塌下降法晶体生长能够对 ^{232}Th 进行有效排杂。对晶体不同部位(B、M和T端)的光学性能测试显示,在500-700 nm波长范围内,其透过率分别约为74.9-78.7%, 83.8-88.7%和80.1-84.1%,光学带隙 E_g 分别为4.23 eV、4.24 eV和4.24 eV。在300 nm紫外光照射下,LMO晶体在500 nm左右具有宽的发光峰,应为四面体 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 的本征发光。上述结果表明,本研究所提

出的水解中和法完全可制备LMO多晶粉体并用于晶体生长。该技术路线对于 L^{100}MO 晶体制备具有重要的研究意义和应用价值,有望实现从富集 $^{100}\text{MoF}_6$ 原料到富集 L^{100}MO 粉体的直接制备,从而缩短工艺流程、减少中间过程中可能的杂质引入并提高 L^{100}MO 粉料纯度,为后续 $0\nu\beta\beta$ 用低本底富集钼酸锂晶体的规模化制备奠定了坚实的工艺基础。

参 考 文 献:

- [1] 中国科学院. 无中微子双贝塔衰变实验[M]. 北京:科学出版社, 2020.
Chinese Academy of Sciences. *Neutrinoless double-beta decay experiment* [M]. Beijing: Science Press, 2020. (in Chinese)
- [2] AZZOLINI O, BARRERA M T, BEEMAN J W, *et al.* CUPID-0, challenges and achievements in the struggle of 0-back-ground double-beta decay experiments [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A.*, 2019,936:519-522.
- [3] BUSE G, GIULIANI A, DE MARCILLAC P, *et al.* First scintillating bolometer tests of a CLYMENE R&D on Li_2MoO_4 scintillators towards a large-scale double-beta decay experiment [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A.*, 2018,891:87-91.
- [4] GÓMEZ-CADENAS J J, MARTÍN-ALBO J, MENÉNDEZ J, *et al.* The search for neutrinoless double-beta decay [J]. *Riv. Nuovo Cim.*, 2023,46:619-692.
- [5] GILEVA O, ARYAL P, KARKI S, *et al.* Investigation of the molybdenum oxide purification for the AMoRE experiment [J]. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2017,314:1695-1700.
- [6] ARMENGAUD E, AUGIER C, BARABASH A S, *et al.* The CUPID-Mo experiment for neutrinoless double-beta decay: performance and prospects [J]. *Eur. Phys. J. C.*, 2020,80.
- [7] BARINOVA O P, CAPPELLA F, CERULLI R, *et al.* Intrinsic radiopurity of a Li_2MoO_4 crystal [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A.*, 2009,607:573-575.
- [8] O'HARE P A G, JENSEN K J, HOEKSTRA H R. Thermochemistry of molybdates IV. Standard enthalpy of formation of lithium molybdate, thermodynamic properties of the aqueous molybdate ion, and thermodynamic stabilities of the alkali-metal molybdates [J]. *J. Chem. Thermodyn.*, 1974,6:681-691.
- [9] BARINOVA O P, DANEVICH F A, DEGODA V Y, *et al.* First test of Li_2MoO_4 crystal as a cryogenic scintillating bolometer [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A.*, 2010,613:54-57.
- [10] AHMINE A, BANDAC I C, BARABASH A S, *et al.* Test of $^{116}\text{CdWO}_4$ and Li_2MoO_4 scintillating bolometers in the CROSS underground facility with upgraded detector suspension [J]. *J. Instrum.*, 2023,18(12):P12004.
- [11] STELIAN C, DE MARCILLAC P, GIULIANI A, *et al.* Thermomechanical stresses of 6.2 cm-diameter Czochralski-grown radiopure Li_2MoO_4 crystals [J]. *J. Cryst. Growth.*, 2025,128464.
- [12] ALFONSO K, ARMATOL A, AUGIER C, *et al.* Twelve-crystal prototype of Li_2MoO_4 scintillating bolometers for CUPID and CROSS experiments [J]. *J. Instrum.*, 2023,18:P06018.
- [13] 曹嘉璇,曹喜光,陈昊,等. 锦屏无中微子双贝塔衰变低温晶体量热器实验[J]. 中国科学, 2025(11):92-100.
CAO J X, CAO X G, CHEN H, *et al.* The CJPL experiment of cryogenic crystal calorimeters for neutrinoless double-beta decay [J]. *Science China.*, 2025(11):92-100. (in Chinese)
- [14] GRIGORIEV V D, SHLEGEL V N, BOROVLEV Y A, *et al.* Bolometric molybdate crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique [J]. *J. Cryst. Growth.*, 2019,523.
- [15] 薛名君,陈良,熊巍,等. 水溶液法合成钼酸锂粉体及其晶体生长[J]. 光学学报, 2021,41(11):6.
XUE M J, CHEN L, XIONG W, *et al.* Synthesis of lithium molybdate powder by aqueous solution method and its crystal growth [J]. *Acta Opt. Sin.*, 2021,41(11):6. (in Chinese)
- [16] LEI H C, ZHU X B, ZHANG S B, *et al.* Growth and optical properties of transparent CaMoO_4 films by chemical solution deposition on Si and glass substrates [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2009,42.

- [17] THONGTEM T, KUNGWANKUNAKORN S, KUNTALUE B, *et al.* Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature [J]. *J. Alloys Compd.* , 2010,506:475-481.
- [18] BARINOVA O, KIRSANOVA S, SADOVSKIY A, *et al.* Properties of Li_2MoO_4 single crystals grown by Czochralski technique [J]. *J. Cryst. Growth.* , 2014,401:853-856.
- [19] CHEN X, CHEN P, JIANG L W, *et al.* Luminescence properties of large-size Li_2MoO_4 single crystal grown by Czochralski method [J]. *J. Cryst. Growth.* , 2021,558.



徐傲琪(1999年10月12日),女,湖北孝感人,硕士研究生,助理工程师,2025年于上海理工大学获得硕士学位,主要从事氧化物闪烁晶体方面研究。
E-mail: xuaoci@mail.sic.ac.cn