

## نانوخوشه های $U_3O_8$ : سنتز و مشخصه یابی

ملک محمد، هادی<sup>(۱)</sup> - یوسفی، طاهر\*<sup>(۲)</sup> - قریب گرکانی، احمد<sup>(۱)</sup> - احمدی، سید جواد<sup>(۲)</sup>

<sup>(۱)</sup> دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، گروه مهندسی هسته ای

<sup>(۲)</sup> پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته ای

### چکیده:

در این تحقیق، از روش سریع، آسان، تمیز و مقرون به صرفه ترسیب کاتدی (گالوانوستاتیک) برای سنتز  $UO_3$  استفاده شد. پس از ترسیب  $UO_2(OH)_2$ ، محصول با اکسیداسیون در حضور  $O_2$  حل شده در محلول به پودر  $UO_3$  تبدیل شد و نهایتاً عملیات حرارتی با حداقل  $650^\circ C$  برای تبدیل  $UO_3$  به  $U_3O_8$  اعمال گردید. محصول نهایی دارای مورفولوژی منحصر به فرد نانوخوشه است.

کلمات کلیدی: ترسیب الکترودی، گالوانوستاتیک، ترسیب، الکتروشیمی، اورانیوم، کیک زرد، عملیات حرارتی،  $UF_6$ ،  $U_3O_8$ ،  $UO_3$  نانوخوشه

### ۱- مقدمه :

نانوذرات اورانیوم اکسید را می توان به عنوان کاتالیست برای تعدادی از واکنش های شیمیایی از جمله نابودی فاز گازی مواد شیمیایی آلی بکار برد. از این ذرات همچنین می توان برای کاربری های کاتالیتیک دما-بالا مانند تجزیه آب بکار برد [۱]. رایج ترین نوع اکسید اورانیوم  $U_3O_8$  و  $UO_2$  است. هر دوی این اکسیدها، جامدهایی هستند که حلالیت در آب کمی دارند و در گستره وسیعی از شرایط محیطی نسبتاً پایدار هستند. رایج ترین صورت  $U_3O_8$  "کیک زرد" است، جامدی که بخاطر رنگ ویژه اش نامگذاری شده و طی معدن کاری اورانیوم و فرایند خردایش تولید می شود [۲].  $U_3O_8$  پتانسیل پایداری بلندمدت در یک محیط ژئولوژیک را دارد. در حضور اکسیژن ( $O_2$ )، اورانیوم دی اکسید ( $UO_2$ )، به  $U_3O_8$  اکسید می شود، در حالیکه اورانیوم تری اکسید ( $UO_3$ ) در دماهای بالاتر از  $500^\circ C$  اکسیژن از دست می دهد و به  $U_3O_8$  کاهش می یابد. این فرم از حالت های اکسید اورانیوم، جذاب ترین حالت برای اهداف دفع است، زیرا تحت شرایط عادی محیطی، به لحاظ سینتیکی و ترمودینامیکی  $U_3O_8$  یکی از پایدارترین فرم های اورانیوم است و همچنین چون فرمی از اورانیوم است که در طبیعت یافت می شود. بنابراین، برای نگهداری سوخت های پرتوزای تابش دیده ی اورانیوم-دار، بهتر است که آنها را به صورت  $U_3O_8$  نگهداری کنیم، و این پیشنهاد ایده آلی برای ذخیره بلندمدت سوخت های هسته ای خواهد بود. تاکنون  $U_3O_8$  با استفاده از روش های مختلفی از جمله: واکنش های انتقال شیمیایی [۳]، تجزیه حرارتی حالت جامد یک ترکیب دی اکسید اورانیوم (VI)

جدید [۴]، و تکنیک رشد کریستال قالبدار سورفکتانت [۵] تهیه شده است. واکنش های انتقال شیمیایی به گازهای هالوژن به عنوان عوامل انتقال دهنده نیاز دارند. تجزیه حرارتی حجم زیادی از پسماند های رادیواکتیو تولید می کند. در تکنیک رشد کریستال قالبدار سورفکتانت، به سورفکتانت های مناسبی برای کنترل اندازه و شکل ذرات نیاز است. در این تحقیق، دو نمونه از  $UO_3$  با استفاده از یک روش سریع، ساده، آسان، تمیز، با خلوص و دقت بالا در یک سیستم بسته تهیه و سپس نمونه  $U_3O_8$  تهیه شد. پس از تهیه، برای مصارف غنی سازی و در مقیاس صنعتی، می توان  $U_3O_8$  را به  $UF_6$  تبدیل نمود [۶].

## ۲- روش کار :

پس از تهیه وسایل مورد نیاز و پودر  $UO_2(NO_3)_2$  (که از شرکت مرک خریداری شده بود و بدون هیچ گونه عملیات یا آمایش، این پودر به همین صورت برای سنتز مورد استفاده قرار گرفت.)، همه الکترودها و نیز ظرف الکتروشیمیایی را باید با مواد شوینده شست و پس از شستشو با استون (برای حل شدن همه ترکیبات آلی در محلول حاصل) با آب مقطر کاملاً شسته و خشک شود. یک محلول  $0.005$  مولار اورانیل نیترات را با آب مقطر تهیه و پس از افزودن  $10\text{ mL}$  اتانول به این محلول، درون ظرف الکتروشیمیایی ریخته می شود. سوبسترای مورد استفاده الکترو استیل ضدزنگ ( $5*12*0.5\text{ mm}$ ,  $316\text{ L}$ ) بود.

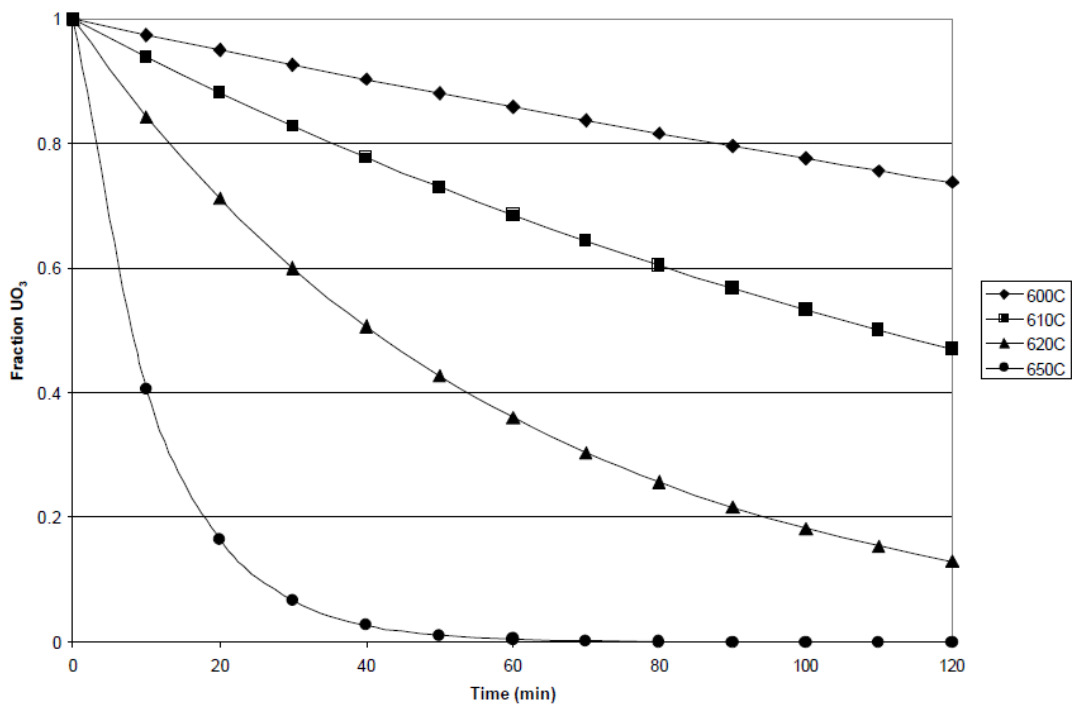


شکل ۱- نمونه  $U_3O_8$  تهیه شده با استفاده از روش الکتروشیمیایی

نمونه با روش گالوانوستاتیک و با چگالی جریان  $10\text{ mA.cm}^{-2}$  سنتز شد. پس از اتمام واکنش الکتروشیمیایی و گذشت زمان حدود ۲ ساعت، پودر محصول از روی الکترو تراشیده شد. به دلیل وجود  $O_2$  حل شده در

محلول،  $UO_2(OH)_2$  به دلیل اکسیداسیون به  $UO_3$  تبدیل می شود. پس از اعمال عملیات حرارتی با حداقل دمای  $650^\circ C$ ، پودر  $U_3O_8$  بدست خواهد آمد.

در دماهای بالاتر، واکنش سریعتر اتفاق خواهد افتاد. شکل ۲ نرخ تئوریک را بر اساس ثوابت نرخ گزارش شده برای محدوده  $600^\circ C - 650^\circ C$  نشان می دهد. در  $650^\circ C$  واکنش پس از یک ساعت بطور کامل تمام می شود. بر اساس روال کلی فرایند با دما، واکنش در دماهای بالاتر باید حتی سریعتر نیز باشد (شکل ۲) [۷].



شکل ۲- نرخ تجزیه  $UO_3$  و تبدیل آن به  $U_3O_8$  در هوا [۷].

نهایتاً از پودر نمونه بدست آمده آنالیز پراش پرتو اکس (XRD)، و میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) گرفته شد.

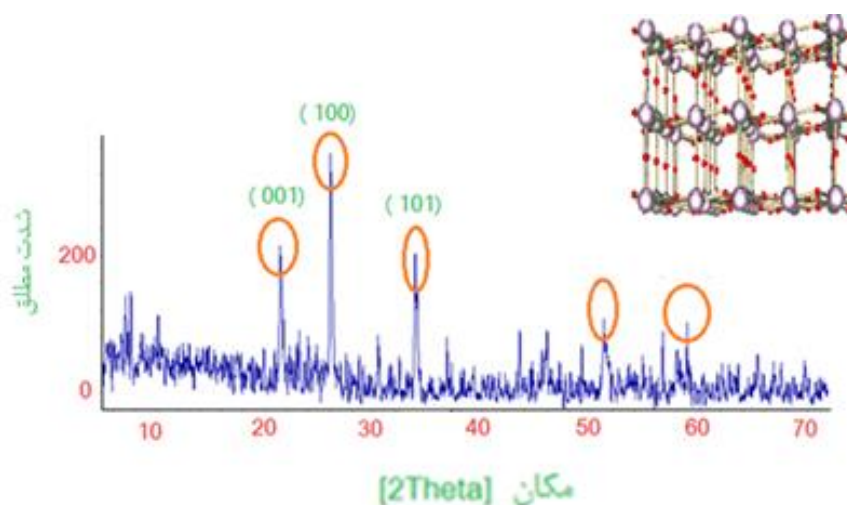
### ۳- بحث و نتیجه گیری:

#### ۳-۱- مشخصه یابی:

پس از تهیه و خشک شدن پودرها، آنها از روی الکتروود تراشیده می شوند. پودرهای بدست آمده با استفاده از پراش پرتو X (XRD, Phillips, PW1800)، و میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM, LEO1455VP) مشخصه یابی می شود تا ساختار و اندازه تقریبی کریستال هایش مشخص گردد.

#### ۳-۱-۱- XRD

شکل ۴ الگوی XRD محصول بدست آمده را نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، نمونه بدست آمده کریستالی است. پیک های موجود در  $21,605$ ،  $26,268$ ،  $34,196$ ،  $51,911$ ، و  $58,357$  درجه با شاخص های کارت مرجع JCPDS-00-004-0511 مطابقت دارد و نشان دهنده محصول  $U_3O_8$  است. پیک های مذکور ناشی از انعکاس صفحات کریستالی (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، و (۲۰۱) می باشد. محصول دارای هندسه هگزاگونال، با گروه فضایی P6/mmm می باشد. به طور خلاصه آنالیز ساختار  $U_3O_8$  محصول را نشان می دهد.



شکل ۵- تصویر آنالیز XRD نمونه به همراه صفحات منعکس کننده پرتو که با کارت مرجع JCPDS-00-004-0511 تطابق دارد.

با توجه به پهن شدگی پیک ها در تصویر XRD محصول، می توان نتیجه گرفت که اندازه کریستال ها نانومتری است. علاوه بر این، با توجه به تصویر ۳، به دلیل اینکه نمونه ما کریستالی است می توانیم از معادله شرر (معادلات ۱ و ۲) برای اندازه گیری تقریبی ابعاد کریستال ها استفاده نماییم [۹]:

$$D_{hkl} = 0.89\lambda / \beta_{hkl} \cos \theta \quad (1)$$

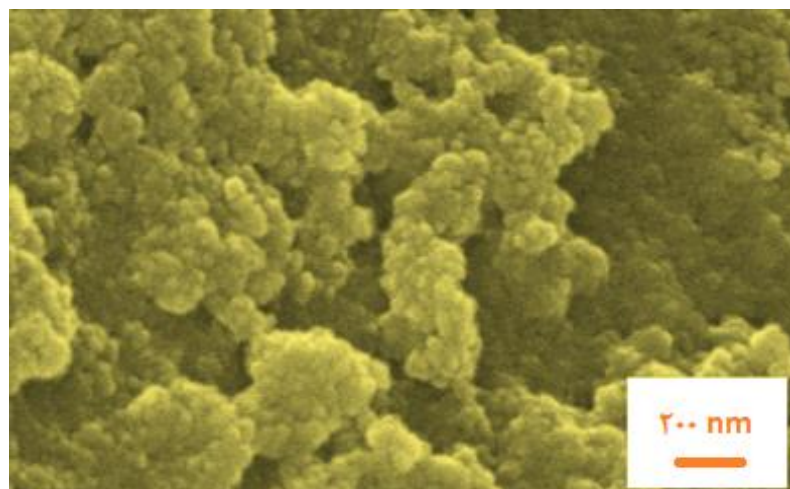
$$\beta_{hkl} = \Delta 2\theta \pi / 180^\circ \quad (2)$$

که در آن  $D_{hkl}$  متوسط اندازه ذرات،  $\lambda$  طول موج اشعه X برخوردی (۰٫۱۵۴۰۶ nm)،  $\theta$  زاویه براگ، و  $\beta_{hkl}$  مقدار FWHM برای بلندترین پیک است. با توجه به رابطه (۱)، اندازه قطر کریستال حدود ۴۰ nm بدست آمد.

لازم به ذکر است که به دلیل پهن شدگی ابزاری تصویر XRD، و نیز چون پراش اشعه X تنها اطلاعات منطقه کریستالی را ارائه می دهد و مناطق آمورف در این محاسبه شرکت داده نمی شوند، آنالیز XRD تخمین دقیقی از اندازه کریستال نمی دهد.

### SEM-۲-۱-۳

مورفولوژی های محصول با میکروسکوپ الکترونی روبشی چگالی جریان ثابت  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  تهیه شده است نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، نمونه دارای مورفولوژی یکنواختی است و مشتمل بر نانوذرات فوق ریزی است که توزیع اندازه باریکی دارند. آزمایشات دقیق تر نشان می دهد که تجمع نانوذرات فوق ریز منجر به تشکیل خوشه های بزرگتر می شود. علت این پدیده برهمکنش های موجود میان نانوذرات است که موجب تشکیل این نانو خوشه ها می گردد.



شکل ۴- تصویر SEM نمونه

### ۳-۲- مکانیزم ترسیب

#### ۳-۲-۱- ترسیب کاتدی

ترسیب اکسید یا هیدروکسید فلزی، علت اصلی تولید باز بر روی سطح الکتروود است. برخلاف حمام کلرایدی، در حمام نیترایت آنیون ها در واکنش کاتدی شرکت می کنند؛ یون های هیدروکسیل، توسط واکنش های: اکسیژن حل شده، آب، و یون های نیترات در سطح الکتروود تولید می شوند. اساساً مکانیزم ترسیب  $UO_3$  به دلیل تولید باز در سطح الکتروود است [۱۵]. یون های هیدروکسیل با کاهش اکسیژن حل شده، آب و یون های نیترات تولید می شوند (معادلات (۳) الی (۷)).



همان طور که دیده می شود، همهی واکنش های فوق، در سطح کاتد تولید یون های  $OH^-$  می کنند. حضور  $OH^-$  بر روی سطح الکتروود موجب افزایش pH محلی، و ترسیب یون های فلزی بصورت اکسید یا هیدروکسید بر روی سویترا می شود. (معادله (۸))



باید خاطر نشان کرد که به دلیل تعدد مولکول های حلال ( $H_2O$ ) در مقایسه با گونه های نیترات ها و اکسیژن، نقش کاهش نیترات ها و اکسیژن در افزایش pH قابل اغماض است. پس از اکسیداسیون، (در حضور  $O_2$  حل شده در محلول)  $UO_2(OH)_2$  ترسیبی به پودر  $UO_3$  تبدیل شد. نهایتاً عملیات حرارتی با حداقل  $۶۵۰^\circ C$  برای تبدیل  $UO_3$  به  $U_3O_8$  انجام شد. (معادله (۹))



پایداری کلویدها را می توان با تئوری DLVO و با استفاده از تعادل بین نیروهای لایه دوگانه ای الکتریکی دافعه ای و نیروهای واندروالس کوتاه برد جاذبه ای تشریح کرد. برای فرایند لختگی، یک غلظت

لختگی<sup>۱</sup> بحرانی (مقدار لخته شدگی<sup>۲</sup>) را می توان از تئوری DLVO بدست آورد. مقدار لخته شدگی به غلظت الکترولیت، و ظرفیت یون های مقابل بستگی دارد. هرچه غلظت الکترولیت افزایش یابد، سد انرژی کاهش می یابد، و لخته شدگی اتفاق می افتد؛ به عبارت دیگر، هرچه فرایند الکتروتربسب پیشرفت می کند، غلظت الکترولیت در نزدیکی سطح الکتروود افزایش می یابد و لختگی رخ می دهد [۸].

#### ۴- بحث و نتیجه گیری :

در این تحقیق، از روش ترسیب الکتروودی گالوانوستاتیک با چگالی جریان ثابت  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ، برای سنتز نمونه  $\text{UO}_3$  روی الکتروود استیل ضد زنگ با استفاده از روشی سریع، ساده و تمیز استفاده شد که طی عملیات حرارتی به  $\text{U}_3\text{O}_8$  تبدیل شد. نمونه با تکنیک های اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی مشخصه یابی شد. نتایج نشان داد که ذرات دارای ساختار کریستالی کبک زرد با مورفولوژی نانو خوشه ای می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، تکنیک مورد استفاده در این پروژه پتانسیل تولید ترکیب اشاره شده در مقیاس صنعتی و با روش مقرون به صرفه مذکور در این مقاله را دارا می باشد.

#### مراجع :

- [1] Hasan, Shameem, and Tushar K. Ghosh. "Synthesis of Uranium Oxide Nanoparticles in Aqueous Solutions." *Nuclear Technology* 173.3 (2011): 310-317.
- [2] <http://www.tis.eh.doe.gov/nepa>
- [3] Naito, Keiji, Naoki Kamegashira, and Yuji Nomura. "Single crystals of uranium oxides by chemical transport reactions." *Journal of Crystal Growth* 8.2 (1971): 219-220.
- [4] Tohidian, Zeinab, Iran Sheikhshoae, and MojKhaloghi. "Preparation and characterization of  $\text{U}_3\text{O}_8$  nanoparticles via solid-state thermal decomposition of a new dioxidouranium (VI) complex  $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{DMF})]$ : L= 2, 2'-((1E, 1E')-(1, 2 phenylenbis (azanylylidene)) bis (methanylylidene)) bis (4-bromo phenol)." *Journal of Applied Chemistry* 10.37 (2016): 71-78.
- [5] Hasan, Shameem, and Tushar K. Ghosh. "Synthesis of Uranium Oxide Nanoparticles in Aqueous Solutions." *Nuclear Technology* 173.3 (2011): 310-317.
- [6] [https://en.wikipedia.org/wiki/Triuranium\\_octoxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Triuranium_octoxide)
- [7] Thein, S. M., and P. J. Bereolos. Thermal Stabilization of  $^{233}\text{UO}_2$ ,  $^{233}\text{UO}_3$ , and  $^{233}\text{U}_3\text{O}_8$ . No. ORNL/TM--2000/82. Oak Ridge National Lab., 2000.
- [8] T. Yousefi, M. Torab-Mostaedi, H. Sohbatazadeh, A. Keshtkar, H. Aghayan, M. GhannadiMaragheh, 2015. Prog. in Nuclear Energy 85, 600–604.
- [9] Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Dong, Z., Sun, X.L., 2007. J. Mater. Process. Tech. 190, 217-222.

<sup>1</sup>coagulation

<sup>2</sup>floculation value