

سنتر نانو ساختار های اورانیا-توریا با روش ترسیب کاتدی

ملک محمد، هادی^{(۱)*} - یوسفی، طاهر^(۲) - قریب گرکانی، احمد^(۱) - احمدی، سید جواد^(۲)

(۱) دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، گروه مهندسی هسته ای

(۲) پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشگاه مواد و سوخت هسته ای

چکیده:

در مقاله حاضر سنتر پودرمخلوط اورانیا-توریا به روش الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. از محاسن این روش می توان به سرعت، تمیزی، و نوین بودن این روند اشاره نمود. در این روش با استفاده از ترسیب کاتدی و با کمک آنالیزهای *EDS*، *SEM* و *PXRD* مشخص گردید که پودرهای بدست آمده دارای ترکیب فازی $Th_{0.75}U_{0.25}O_{2.02}$ با مورفولوژی نانو خوشه ای و اندازه ذرات کریستالی حدود $33,26$ nm می باشند.

کلمات کلیدی: سنتر، سوخت هسته ای، اورانیا، توریا، الکتروشیمیایی، ترسیب کاتدی، *EDS*، *SEM*، *PXRD* نانو خوشه

مقدمه :

راکتورهای ^۱AHWR، می توانند در کنار راکتور ^۲FBR و راکتور ^۳PHWR بصورت یک سیکل سه مرحله ای تعبیه شوند. این راکتور پتانسیل استفاده از چندین نوع سوخت ترکیبی مختلف را دارد. یکی از اینها، سوخت اورانیا-توریا می باشد که به روش های مختلفی از جمله سنتر احتراقی [۱]، مایکروویو [۲]، رسوب شیمیایی [۳، ۴] اشباع سازی و... [۵]، تهیه شده است. همچنین آلتاس و همکارانش^۴ به روش همرسوبی^۵ [۶]، یاماگیشی و تاکاهاشی تهیه قرص های $(Th,U)O_2$ را به روش سل-ژل [۷]، انجام داده اند؛ ولی روشهای مذکور دارای معایبی مانند انرژی بر بودن، زمان بر بودن، و پیچیده بودن هستند؛ همچنین در این روش ها پسماند زیادی تولید شده و محصولات با ناخالصی زیاد و تکرار پذیری پایین به دست می آیند.

اخیرا نیز یک گروه از دانشگاه ایالتی کانزاس، الکتروترسیب اورانیوم و توریم را بر روی الکتروود پلاتین به روش ولتامتری چرخه ای^۶ انجام داده اند. اگر لایه های U و Th بر روی الکتروود های فلزی کوچک به

¹Advanced Heavy Water Reactor

²Fast Breeder Reactor

³Pressurized Heavy Water Reactor

⁴Altaset al.

⁵Co-precipitation

⁶cyclic potentialsweep

درستی رسوب کنند، از این سیستم می توان برای توسعه میکرو آشکارسازهای شکافتی جیبی (MPFDs)^۱ استفاده نمود [۸]. در روش ولتامتری چرخه نیاز به دستگاه های پیچیده ای همچون پلاروگراف یا اتولب و یا سایر سیستم های با قابلیت روبش پتانسیل می باشد و علاوه بر آن الکتروود مورد استفاده باید با احتیاط انتخاب شود ولی در مقابل امکان شرکت اجزا سازنده الکتروودهای ارزان قیمت مانند استیل و تولید در واکنش های الکتروشیمیایی بسیار زیاد است.

۱- روش کار :

در روش سنتز نانومواد به روش الکتروشیمیایی عوامل مختلفی همچون: دمای محیط، چگالی جریان الکتریکی مورد استفاده (مقدار جریان الکتریکی در واحد مساحت سطح الکتروود)، مدت زمان انجام آزمایش الکتروشیمیایی، pH محلول الکتروولیت، غلظت نمک (در اینجا نمک های نیترات) موجود در محلول، نسبت حجمی توریم به حجم توریم و اورانیوم کل (Th/Th+U)، و نوع الکتروود مورد استفاده به عنوان کاتد از عواملی هستند که بر روی نتیجه آزمایش های الکتروشیمیایی موثر هستند. هدف از انجام این آزمایش ها نیز رسیدن به اندازه ذرات ریزتر، توزیع اندازه ذرات محصول باریک تر (ذرات یکنواخت تر)، انجام یک آزمایش با بازدهی بالا، و با تخلخل مورد قبول و خلوص بالا با روش ارزان و ساده می باشد. پس از بررسی های مختلف، فاکتورهای: چگالی جریان الکتریکی مورد استفاده، مدت زمان انجام آزمایش الکتروشیمیایی، غلظت نمک موجود در محلول، نسبت نسبی حجمی توریم (Th/Th+U)، و نوع الکتروود کاتد به عنوان متغیرهای آزمایش و سایر عوامل نیز ثابت در نظر گرفته شدند.

پس از تهیه توریم نیترات ۵-آبه محصول کمپانی BDH با درجه Analar کشور انگلستان، اورانیوم نیترات ۶-آبه محصول کشور چین، سیستم آنالیز الکتروشیمیایی Behpazhooch مدل BHP2064+، کلیه تجهیزات و ادوات رایج آزمایشگاهی، سیم های رابط مشخص، دو عدد الکتروود گرافیت راد با قطر ۰,۹ cm، و یک الکتروود استیل ضدزنگ ۳۱۶L، و با لحاظ کردن مسائل ایمنی لازم، محلول ۲۵۰ mL ی ۰,۴٪ اتانول را با آب مقطر تهیه می نماییم. آنگاه با محلول موجود، محلول ۰,۰۰۵ مولار نیترات های اورانیوم و توریم را با در نظر گرفتن نیترات اورانیل به عنوان مبنا و نسبت درصد حجمی پودر $Th/(Th+U) = ۰,۶$ تهیه می نماییم. محلول تهیه شده را درون ظرف الکتروشیمیایی می ریزیم.

¹Micro-Pocket Fission Detectors



شکل ۱- نمایی از ظرف و درب پوش ظرف الکتروشیمیایی مورد استفاده در این سنتز

پس از قرار دادن الکترودها در محل های تعیین شده شان (شکل ۱ را ببینید.)، و متصل کردن دستگاه سیستم آنالیز الکتروشیمیایی به سیستم الکتروشیمیایی و تنظیم مقدار جریان الکتریکی و زمان مورد نظر، آزمایش شروع می شود. در جدول ۱، فاکتورهای این آزمایش نشان داده شده است.

پس از گذشت زمان ۷۴۱ ثانیه، سیستم آنالیز الکتروشیمیایی را خاموش کرده، پس از جدا کردن کلیه اتصالات، و بعد از برداشتن درب پوش ظرف، کاتد را به آرامی از داخل درب درآورده، بنا بر دمای محیطی حدود ۳ ساعت در معرض هوای آزاد قرار داده شد تا کاملا خشک شود. پس از تراشیدن پودرهای موجود بر روی الکترودها، پودرها را جمع آوری و به مدت ۲ ساعت درون کوره و تنور (مدل ATRA، ساخت ایران) و در دمای 1000°C قرار داده شد. پس از خاموش شدن کوره، نمونه ها را خارج کرده، پس از آماده سازی نمونه‌ها، برای بررسی نیمه کیفی پودر حاصل، از پودر محصول تصویر پراش پرتو اکس پودری (PXRD^1) تهیه می شود. همچنین برای بررسی ریخت شناسی و یکنواختی پودر محصول از تصویر الکترون روبشی میکروسکوپی (SEM^2)، و برای بررسی ترکیب درصدی عناصر محصول بدست آمده، از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو اکس (EDS^3) استفاده شد.

¹Powder X-Ray Diffraction

²Scanning Electron Microscopy

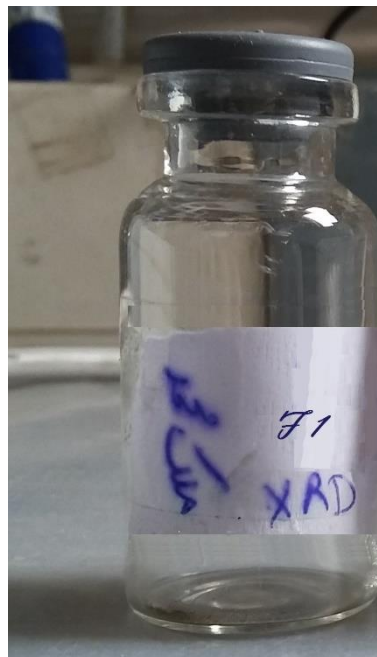
³Energy Dispersive Spectroscopy

جدول ۱- فاکتورهای مورد استفاده در انجام آزمایش F1

نام آزمایش	j (mA.cm ⁻²)	q (mC)	t (sec)	نوع کاتد
F1	۱۰	۳۰۰,۰۰۰	۷۴۱	SS 316L

۲- نتایج :

پودری که از کوره بدست آمد، پودری سیاه رنگ، یکنواخت و روان بود (شکل ۲). 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 های آن مشخص گردد



شکل ۱- نمونه پودر بدست آمده از این روش پس از خارج کردن از کوره.

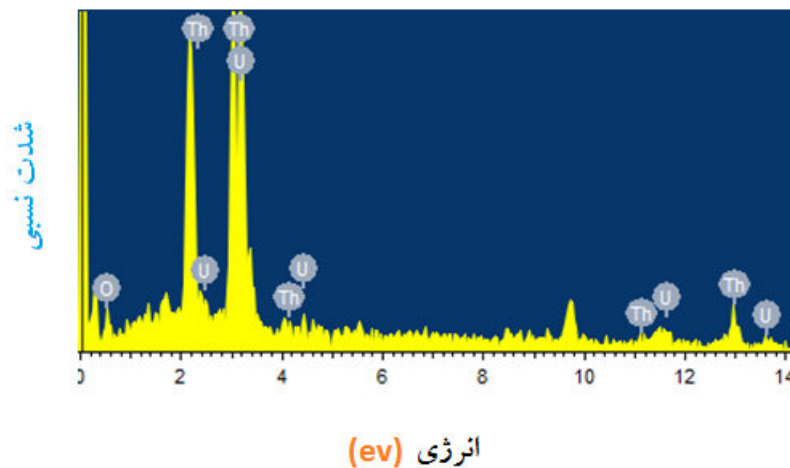
EDS - ۱-۲

نتایج حاصل از آنالیز EDS نشان می دهد که پودر محصول آزمایش F1 دارای ۹,۵۸ درصد وزنی اکسیژن، ۶۲,۱۲ درصد وزنی توریم، و ۲۸,۳۰ درصد وزنی دارای عنصر اورانیوم می باشد. که با ترکیب شیمیایی $Th_{0.75}U_{0.25}O_2$ در سازگاری کامل می باشد. نتایج این آنالیز در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- ترکیب عناصر موجود در نمونه محصول و درصد وزنی و درصد اتمی مشخص شده توسط

آنالیز EDS

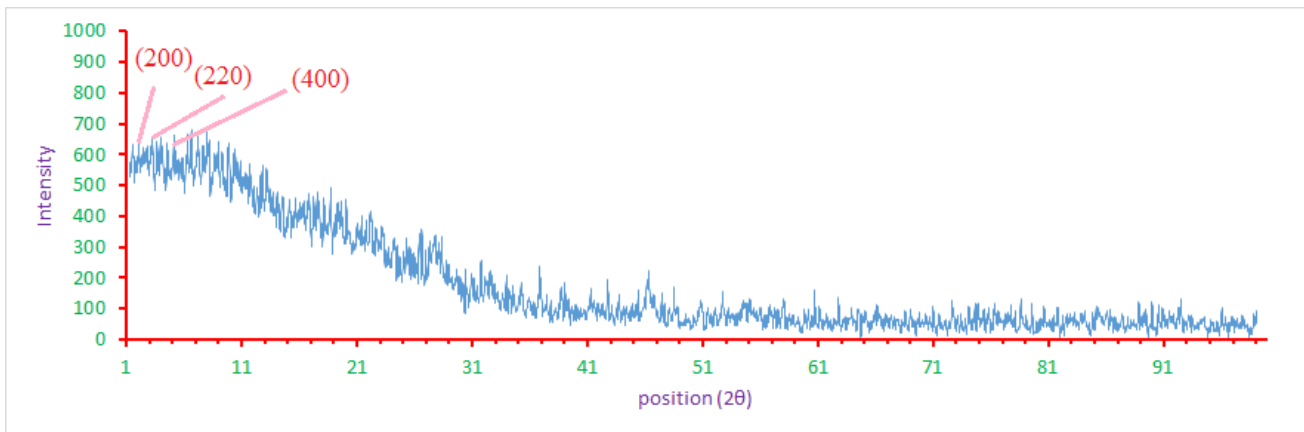
عصر	درصد اتمی	درصد وزنی
O K	۶۰,۷۷	۹,۵۸
Th M	۲۷,۱۷	۶۲,۱۲
U M	۱۲,۰۶	۲۸,۳۰
مقدار کل		۱۰۰,۰۰



شکل ۳- تصویر آنالیز EDS از نمونه محصول

XRD - ۲-۲

پس از تهیه پراش پرتو اکس نمونه، مشاهده گردید که پیک های مشخصه ی این نمونه در 2θ ، $1,785$ ، $2,060$ ، $2,915$ ، $3,419$ ، $3,570$ ، $4,123$ ، $4,495$ ، $4,611$ ، $5,050$ و $5,357$ درجه هستند. این نتیجه با ساختار توریم-اورانیوم اکسید تطبیق دارد که به دلیل انعکاس پرتو به ترتیب از صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۴۲۰)، (۴۲۲)، و (۵۱۱) می باشد.



شکل ۴- تصویر XRD محصول بدست آمده که مطابق با کارت استاندارد JCPDS-00-030-1360 می باشد.

آنالیز پودر بدست آمده مشخص کرد که الگوی پراش پرتو اکس نمونه بدست آمده ی ما با شماره کارت ¹JCPDS-00-030-1360 مطابقت دارد. طبق این شماره مرجع، نمونه ما توریم-اورانیوم اکسید با فرمول شیمیایی $\text{Th}_{0.75}\text{U}_{0.25}\text{O}_{2.02}$ می باشد. سیستم کریستالی این نمونه بصورت مکعبی، گروه فضایی آن $\text{Fm}3\text{m}$ ، و شماره گروه فضایی آن ۲۲۵ است. چگالی محاسبه شده برای این نمونه $10,28 \text{ g.cm}^{-3}$ می باشد. با توجه به پهن شدگی پیک ها در تصویر XRD می توان نتیجه گرفت که اندازه کریستال ها در ابعاد نانو است. علاوه بر این، با توجه به تصویر ۴، نمونه ما کریستالی است و می توانیم از معادله شرر برای اندازه گیری تقریبی ابعاد کریستال ها استفاده نماییم [۹]:

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

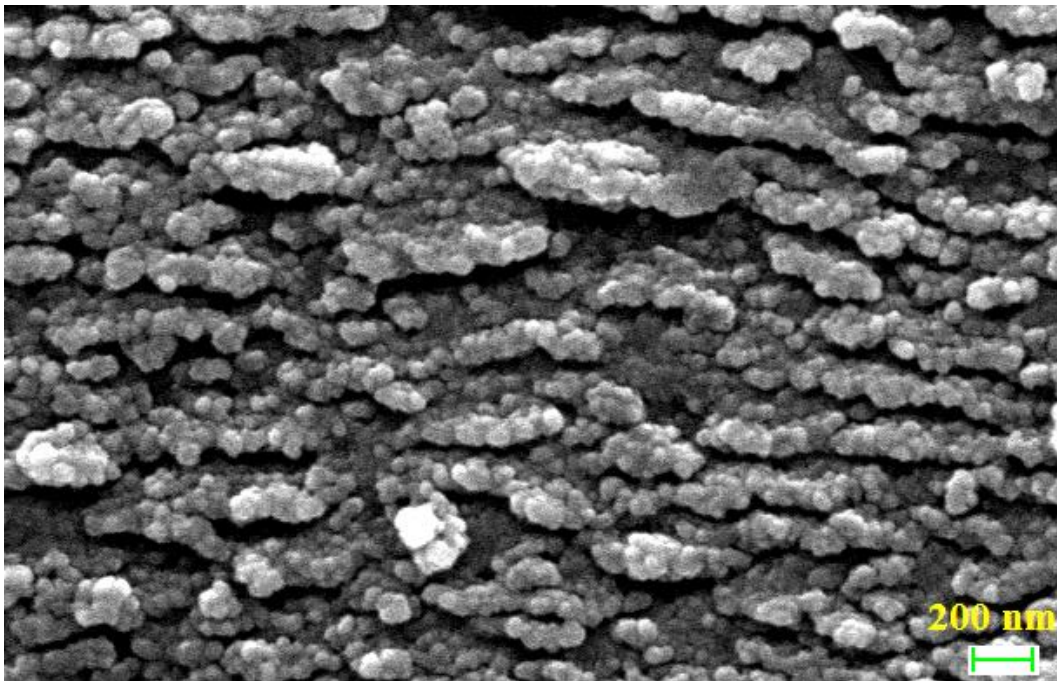
$$\beta_{hkl} = \Delta 2\theta\pi/180^\circ \quad (2)$$

¹Pfoertsch, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid, (1978)

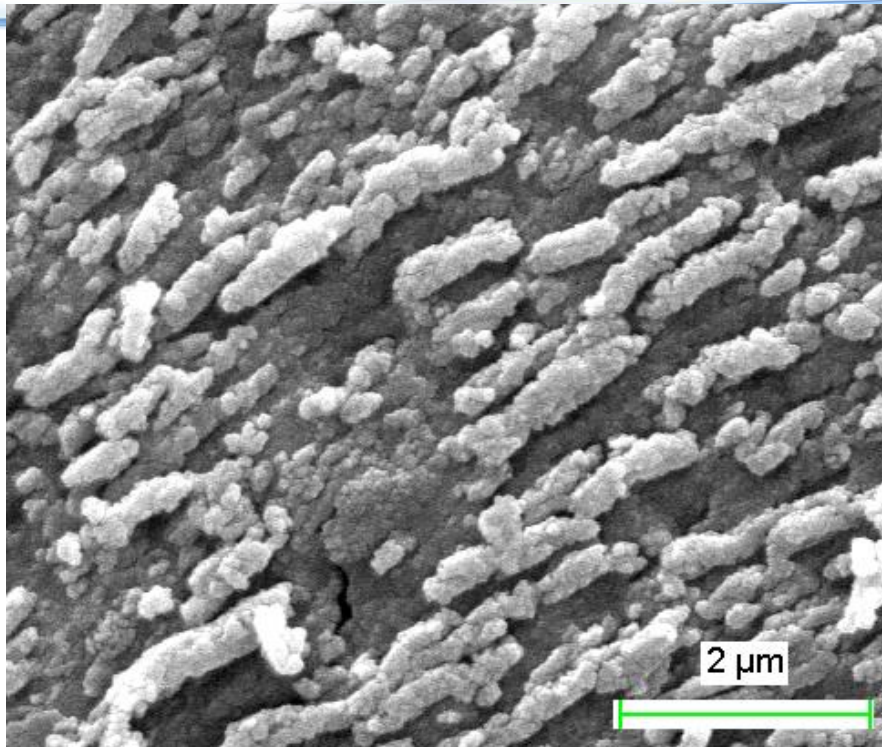
که در آن D_{hkl} متوسط اندازه ذرات، λ طول موج اشعه X برخوردی $(0,154,06\text{nm})$ ، θ زاویه براگ، و β_{hkl} مقدار FWHM برای بلندترین پیک است. با توجه به رابطه (۱)، اندازه قطر کریستال حدود $33,26\text{ nm}$ بدست آمد.

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 -۳-۲



شکل ۵- تصویر SEM نمونه در مقیاس 200 nm



شکل ۶- تصویر SEM نمونه در مقیاس ۲ μm

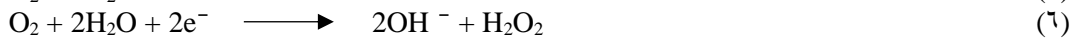
ریخت شناسی محصولات، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO 1455VP) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر ۵ و ۶، تصاویر SEM نمونه پودر FI را در دو مقیاس مختلف نشان می دهند. تصویر SEM نشان می دهد که مورفولوژی بدست آمده از این آزمایش به صورت مجموعه ای از نانوخوشه‌ها به طول حدود بصورت ۱,۵ μm است. این طرح، بصورت یکنواخت، گسترده، زیبا و با توزیع اندازه باریک می باشد. به علاوه هیچ گونه تجمع ذره ای نیز در این تصاویر مشاهده نمی شود. علت تشکیل این مورفولوژی را می توان رشد آنیزوتروپیک ذرات اورانیوم و توریم هیدروکسید و آگلومره شدن ذرات خیلی کوچک در اثر فشار گازهای آزاد شده در سطح الکتروود در نظر گرفت.

۲-۴- مکانیزم ترسیب

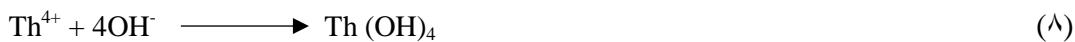
۲-۴-۱- ترسیب کاتدی

علت اصلی ترسیب اکسید یا هیدروکسید فلزی، تولید باز بر روی سطح الکتروود است. برخلاف حمام کلرایدی، در حمام نیترایتی آنیون‌ها در واکنش کاتدی شرکت می‌کنند؛ یون‌های هیدروکسیل، توسط واکنش‌های: اکسیژن حل شده، آب، و یون‌های نیترات در سطح الکتروود تولید می‌شوند.

اساساً مکانیزم ترسیب $UO_3-Th(OH)_4$ به دلیل تولید باز در سطح الکتروود است. یون‌های هیدروکسیل یا کاهش اکسیژن حل شده، آب و یون‌های نیترات تولید می‌شوند (معادلات ۳ الی ۷).

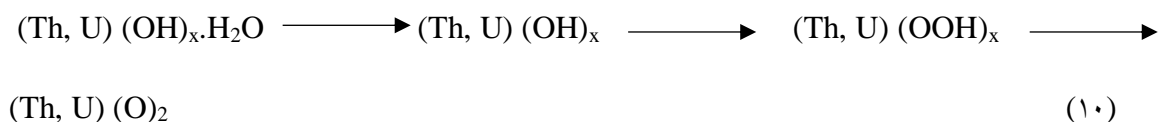


همان‌طور که دیده می‌شود، همه‌ی واکنش‌های فوق، در سطح کاتد تولید یون‌های OH^- می‌کنند. حضور OH^- بر روی سطح الکتروود موجب افزایش pH محلی، و ترسیب یون‌های فلزی بصورت اکسید یا هیدروکسید بر روی سوبسترا می‌شود. (معادلات (۸) و (۹))



باید خاطر نشان کرد که به دلیل تعدد مولکول‌های حلال (H_2O) در مقایسه با گونه‌های نیترات‌ها و اکسیژن، نقش کاهش نیترات‌ها و اکسیژن در افزایش pH قابل اغماض است.

با حرارت دادن نمونه‌ها محصول مورد نظر ما، اورانیا-توریا، تشکیل می‌گردد که مکانیزم این واکنش‌ها در معادلات (۱۰) آمده است.



پایداری کلویدها را می‌توان با تئوری DLVO و با استفاده از تعادل بین نیروهای لایه دوگانه‌ی الکتریکی دافعه‌ای و نیروهای واندروالس کوتاه‌برد جاذبه‌ای تشریح کرد. برای فرایند لختگی، یک غلظت

لختگی^۱ بحرانی (مقدار لخته شدگی^۲) را می توان از تئوری DLVO بدست آورد. مقدار لخته شدگی به غلظت الکترولیت، و ظرفیت یون های شمارنده مقابل بستگی دارد. هرچه غلظت الکترولیت افزایش یابد، سد انرژی کاهش می یابد، و لخته شدگی اتفاق می افتد؛ به عبارت دیگر، هرچه فرایند الکتروترسیب پیشرفت می کند، غلظت الکترولیت در نزدیکی سطح الکتروود افزایش می یابد و لختگی رخ می دهد [۱۰].

۳- بحث و نتیجه گیری :

در این تحقیق، نانو ساختار سوخت اورانیا-توریا به روش الکتروشیمیایی گالوانواستاتیک و به روش ترسیب کاتدی تهیه شد. این روش بسیار به لحاظ بیولوژیک بسیار تمیز، سریع، و نوین است. این آزمایش با محلول اولیه نیترات اورانیل و نیترات توریم با غلظت اولیه ۰,۰۰۵ مولار در دمای محیط، pH ثابت، و با سوبسترای استیل ضدزنگ انجام شد. ساختار و خلوص فاز محصول، با آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آنالیز نشان داد که نمونه تهیه شده خاصیت کریستالینه، سیستم کریستالی این نمونه بصورت مکعبی، و گروه فضایی آن Fm3m می باشد. همچنین اندازه ذرات کریستالی نمونه با رابطه شرر حدود ۳۳,۲۶ nm بدست آمد.

مراجع :

- [1] S. Anthonysamy, et al. Journal of nuclear materials 278.2 (2000) 346.
- [2] V. Chandramouli, V., et al. Journal of nuclear materials 254.1 (1998) 55.
- [3] N. Hingant, et al. Journal of Nuclear Materials 385.2 (2009) 400.
- [4] N. Hingant, et al. Powder technology 208.2 (2011) 454.
- [5] T.R.G. Kutty, et al. Journal of Nuclear Materials 374.1 (2008) 9.
- [6] Y. Altas, M. Eral, H. Tel, Journal of Nuclear Mate-rials, 249 (1997) 46.
- [7] S.Yamagishi, Y. Takahashi, Journal of Nuclear Materials, 227 (1995)144.
- [8] R.A. Michael A., et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 812 (2016) 12.
- [9] T. SATO, J. Appl. Chem. 13 (1963) 361.
- [10] E. H. P. CORDFUNKE and P. ALING, Rec. Tray. Chim. 82 (1963) 257.
- [11] T. Yousefi, M. Torab-Mostaedi, H. Sohbatzadeh, A. Keshtkar, H. Aghayan, M. GhannadiMaragheh, Prog. in Nuclear Energy 85 (2015) 600.

¹coagulation

²flocculation value