

### Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, НИЦ Курчатовский институт, г. Гатчина Ленинградской обл.

Лаборатория нейтронных физико-химических исследований

## Атомные и надатомные корреляции в углеродных структурах по данным рентгеновского и нейтронного рассеяния

Лебедев В.Т., Совестнов А.Е., В.И.Тихонов



Объекты - многоуровневые углеродные структуры, инкапсулирующие атомы металлов



Синтез: температурные превращения дифталоцианинов металлов при пиролизе в инертной атмосфере

### Варьирование температуры отжига

- Последовательное удаление легких атомов: водород, азот, кислород
- Формирование углеродных оболочек вокруг атомов металлов
- Возможно образование ячеек размера ~ исходного диаметра молекул-прекурсоров + формирование системы наноразмерных пор
- Дифракция рентгеновских лучей
- + малоугловое рассеяние нейтронов
- Анализ данных в прямом и обратном пространствах
- Модели аморфных матриц с элементами эндоэдральной координации атомов лантаноидов и актиноидов с углеродным окружением

Дифталоцианины – прототипы ультрапористых структур углерода



Строение дифталоцианина Nd, межатомные расстояния и углы в лиганде

- □ Макрогетероциклические соединения
- Распространены в природе, биологические функции фотосинтез, дыхание (хлорофилл, гем крови)
- фотолюминесцентные свойства, π-электронное сопряжение
   Основа для получения перспективных
- 🖵 материалов (пигменты, полупроводники, сенсоры, катализаторы)
- 🖵 высокая устойчивость к температурным и химическим воздействиям

Атом металла попадает в прочную молекулярную оболочку при замыкании краев «клетки», если связать лиганды по периферии Инкапсулирование и хранение нуклидов (распад, трансмутация) !

## Внедрение радионуклидов и трансплутониевых элементов в углеродные матрицы (для трансмутации)

## Пиролиз дифталоцианинов в аргоне

### В.И.Тихонова (ОФВЭ, ПИЯФ)

- Эффективность внедрения радионуклидов в матрицу: 100% (>99 %) для Eu, Tc, Am и 85-90% - для йода
- Термическая устойчивость
- Состав матрицы после пиролиза в вес. процентах: при внедрении йода : I – 12-15, Y – 18-20, N – 1,5-2, H – 0,1, остальное – С(63-68) при внедрении радионуклидов (Y, Tc, Eu, Am) – 18-20, N – 1.5-2, H – 0.1, C – 78-80
- Синтез углеродных матриц с внедрением Eu, Re, I, Tc, Am



Доля улетучивания радионуклидов благородных газов из облучённого протонами UC<sub>x</sub> в вакууме в зависимости от температуры (выдержка при каждой температуре – 1 час). Радиусы атомов Kr, Xe и Rn : 2.01, 2.2 и 2.4 A°

### Установка пиролиза Проблема иммобилизации РАО



1 – реактор (кварц), 2 – кожух реактора, 3 – насадка для улавливания паров фталонитрила,
4 – электрическая трубчатая печь, 5 – фильтр грубой очистки, 6 – фильтр тонкой очистки, 7 – термопара (ХА),
8 – «горячая» камера Остекловывание: боросиликатное и фосфатное стекло, металлокерамика, высокотемпературная керамика

ПИЯФ (Тихонов В.И.): радионуклиды Am-241, Eu-152, Tc-99, I-125 - пиролиз в инертной среде (аргон) дифталоцианинов металлов (ДФЦ), получены структуры MeC<sub>x</sub> (x=35-40), заключающие атомы металла

- Синтез ДФЦ радионуклида, пиролиз превращение в клетку из атомов углерода с атомом ДРН
- Выделение радионуклидов из клетки пороговый характер, размеры «окон» углеродной ячейки малы, атом ДРН не может ее покинуть, пока она не разрушится
- Повышение температуры последовательное формирование частиц размерами 5-7нм, 30-50нм, 120-15нм и крупных агрегатов с признаками фрактальности
- 4. Пиролиз при температуре 850-900 °С приводит к образованию бесструктурной модификации, при температуре выше 1200 °С начинается образование различных кристаллических фаз в зависимости от элемента
- Для пиролизатов Y, Sm и U проведена оценка внутреннего объёма пустот, величина которых зависит от элемента - от 30% всего объёма для урана, до 50% для иттрия

### Зависимость выделения элементов от температуры



Пороговый характер удержания атомов тяжёлых элементов в матрице

### 1200-1250 °C

Структурная перестройка с потерей массы (10%)

Разрушение закрытых углеродных ячеек

## Как идет пиролиз?



 $Pc_2$  Y при различных температурах пиролиза (сканирование 3×3 µт): A – исходные кристаллы  $Pc_2$  Y; B – пиролиз при 790°C; C – при 850°C; D – при 1040°C





Рис. 2В ДФЦ иттрия пиролизованный при 1000°С на подложке поликристаллического кремния. Размер изображения 2×2мкм

Рис. ЗА ДФЦ иттрия пиролизованный при 1300°С на подложке поликристаллического кремния. Размер изображения 60×60 мкм



Рис. ЗБ ДФЦ иттрия пиролизованный при 1300°С на подложке поликристаллического кремния. Размер изображения 1×1 мкм



Рис. ЗВ ДФЦ иттрия пиролизованный при 1300°С на подложке поликристаллического кремния. Размер изображения 1×1 мкм

#### ДФЦ иттрия

Вакуумное напыление на сапфировое стекло

Полидисперсные кристаллы устойчивы к пиролизу до **500°С** 

Деструкция *Рс*<sub>2</sub>*Y* с формированием аморфной фазы > 750°С

АСМ изображения Деструкция и переход кристаллической фазы в аморфную

Образуются агрегаты сферических частиц



Рис. 1А. ДФЦ иттрия, осажденный на поликристаллический кремний. Размер изображения 10×10 мкм



Рис. 1В. ДФЦ иттрия, пиролизованный при 1300°С на подложке поликристаллического кремния. Размер изображения 10×10 мкм



Рис. 1Б. ДФЦ иттрия, пиролизованный при 1000°С на подложке поликристаллического кремния. Размер изображения 10×10 мкм



Рис. 1Г. ДФЦ иттрия, пиролизованный при 1600°С на подложке сапфирового стекла. Размер изображения 10×10 мкм



Рис. 2А. ДФЦ иттрия, пиролизованный при 1000°С на подложке поликристаллического кремния. Размер изображения 1×1 мкм

Рис. 2Б. ДФЦ иттрия, пиролизованный при 1000°С на подложке поликристаллического кремния. Фазовое изображение. Размер изображения 1×1 мкм





АСМ-изображение пиролизата иттрия. Поле скантрования 60×60 мкм. Т=1300°С

Лебедев В.М., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Тихонов В.И. Исследование структуры углеродных матриц для хранения радионуклидов методом малоуглового рассеяния нейтронов. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования" 2014. № 5. С. 5-11. *А.Е. Совестнов, В.К. Капустин, В.И. Тихонов, Э.В. Фомин, Ю.П. Черненков.* Эволюция атомарного порядка и валентного состояния редкоземельных атомов и урана в новом металлоуглеродном композите — пиролизате дифталоцианина C64H32N16*Me* (*Me* =Y, La,Ce, Eu и U) // *ФТТ, 2014, т. 56, вып. 8, С.16*  Пиролизаты - ультрапористые материалы Площадь поверхности пор до ~ 1000 м²/г

SANS, анализ фрактальных свойств системы пор сложной топологии SANS «Мембрана» (ПИЯФ)

- Структура углеродных матриц продуктов пиролиза дифталоцианинов с инкапсулированными атомами Y, Sm, U
- Строение пористой матрицы на масштабах 10<sup>0</sup> 10<sup>2</sup> нм характеризуется двумя уровнями:

малые поры с характерными радиусами ~ 3 – 6 нм
 агрегаты размерами ~ 40 – 100 нм и выше

 Данные рассеяния в согласии с величинами плотности образцов и объема пор в матрицах

## <u>SANS «МЕМБРАНА-2»</u>



1 – нейтроновод поляризатор, 2 – флиппер, 3 – магнитный резонатор Драбкина, 4
 – нейтроновод-анализатор, 5 – вакуумный объем перед образцом, 6 – образец, 7 –
 2D-детектор, 8 – вакуумный объем между образцом и детекторов в сборке с
 блоком линейного детектора, 9 – платформа.

# <u>Характеристики образцов</u>

Трансмиссия Tr , Толщина образцов d<sub>s</sub>, Макроскопическое Сечение Σ, Плотность пиролизатов ρ, Объемная доля углерода φ<sub>n</sub>

Образец	d <sub>s</sub> , мм	Tr	Σ, см-1	р, г/см <sup>3</sup>	φ <sub>p</sub>
UC	3	0.61	1.65	~ 1.8	0.34
UC	1	0.86	1.57	~ 1.8	0.34
SmC–50 мкм	1	0.49	7.13	1.66	0.39
SmC–25 мкм	1	0.55	5.98	1.66	0.39
YC	1	0.95	0.51	1.25	0.51

Трансмиссия  $Tr = exp(-\Sigma \cdot d_S)$ 

Ослабление пучка: рассеяние за пределы центрального счетчика + поглощение нейтронов, определяемое хим. составом образца В сумме - макроскопическое сечение  $\Sigma = -(1/d_s)ln(Tr)$ 

### Формирование структуры пиролизатов



SANS на порошках поролизатов с элементами: 1- Y; 2 – Sm; 3 – U

Температура отжига 1300 °С

 $\sigma(q) = \sigma_r [1 + (qr_c)^2]^{-2} + J/q^{Df}$ 800 - 1300 °C

Формирование агрегатов

Масштаб агрегации r<sub>c</sub> достигает максимума

Параметр о<sub>г</sub> пропорционален объемной доле и массе агрегатов

Температурная зависимость сечений для пиролизатов иттрия



Спектры образцов **YC**<sub>X</sub>, отожженных при **850°C**; **1350°C;1700°C a**)  $\sigma_{\rm m}(q)$ . Аппроксимация данных функцией  $\sigma(q) = \sigma_{\rm r} [1 + (qr_{\rm c})^2]^{-2} + J/q^{\rm Df}$ **b**) данные рассеяния в представлении Порода



<u>Y-ПИРОЛИЗАТ:</u> Температурная зависимость параметров функции  $\sigma(q) = \sigma_r [1 + (qr_c)^2]^{-2} + J/q^{Df}$ 

- (a) радиус корреляции r<sub>с</sub> для агрегатов малых ячеек
- (b) сечение рассеяния агрегатов  $\sigma_r = \sigma(q \rightarrow 0)$
- (с) коэффициент Ј рассеяние от фрактальных структур
- (d) фрактальная размерность D<sub>f</sub>



Малые поры - фрактальные агрегаты *D<sub>f</sub>* = 2.57±0.01



Зависимость радиуса корреляции агрегатов от атомного радиуса инкапсулированных элементов

Элементы кроме U

Размер агрегатов *r<sub>c</sub>* Атомный радиус элемента *R<sub>A</sub>* 

Линейная зависимость

Малые ячейки - радиус  $r_c = 2,5 - 6,7$  нм растет при переходе от легкого к тяжелому атому Объем поры увеличиваются от  $V_c \sim 70 - 90$  нм<sup>3</sup> до  $V_c \sim 1000$  нм<sup>3</sup> при замене Y и Sm на U Ячейки в пиролизатах Y и Sm организованы в крупные агрегаты > 100 нм Для Y - сплошные образования Для Sm – разветвленные (фрактальные) структуры, D ~ 2.6 ; 2.8

Образец	Радиус агрегатов <mark>R<sub>C</sub>, нм</mark>	Фрактальный показатель, D	Радиус ячеек, г <sub>С</sub> , нм
UC (3мм)	40.5 ±1.4	3.36 ±0.04	6.07 ±0.07
UC(1мм)	55.6 ±4.0	3.26 ±0.04	6.65 ±0.16
SmC-50мкм	> 100	2.64 ±0.06	3.93 ±0.05
SmC-25мкм	> 100	2.82 ±0.14	3.74 ±0.07
YC	> 100	3.00 ±0.02	2.45 ±0.02

Пример упаковки частиц большого и малых радиусов



## Образец UC<sub>x</sub> Иной тип упорядочения

Ячейки образуют глобулярные агрегаты, радиус R<sub>C</sub> ~ 60 HM на порядок выше размера ячейки

Число ячеек в агрегате

 $(\sigma_{\rm R}/\sigma_{\rm r}) \approx N_{\rm cell} \approx 380$ 

согласуется с оценкой из размеров частиц α(R<sub>C</sub>/r<sub>C</sub>)<sup>3</sup> ≈ 430

(α = 0,74 - плотная упаковка сфер)

## D = 3.26

Границы агрегатов - дефектные Поверхности с фрактальной размерностью D<sub>S</sub> = 6 − D ≈ 2.7 Анализ кристаллической структуры и электронного строения ДФЦ редких земель и урана  $C_{64}H_{32}N_{16}Me$  (Me = Y, La, Ce, Eu и U) Пиролиз при 800-1100 °C и >1200 °C



#### 800°C

Деструкция ДФЦ, перестройка структуры – из кристаллической для ДФЦ в аморфную для пиролизата

Начинает формироваться графитоподобная структура

Доля Ме возрастает в 1,5-3 раза по сравнению с сод. в С<sub>64</sub>H<sub>32</sub>N<sub>16</sub>Me – до 13% для иттрия, до 20-30% для лантанидов и 50% для урана

Нейтроно- и рентгенограммы пиролизатов ДФЦ иттрия (эксперимент) и кристаллов нитрида иттрия, YN (расчет по FullProf)



Рентгенограммы  $CeO_2$  и пиролизатов Ce и U (эксперимент), а также  $CeC_2$  (расчет по FullProf)

Системы с церием и ураном: видимо, еще на стадии синтеза ДФЦ образуются диоксиды  $\text{CeO}_2$  ,  $\text{UO}_2$ 

### Для сравнения с пиролизатами – углерод



Интенсивность рассеяния **I<sub>s</sub>(q)** в зависимости от импульса: (а) – исходные данные (b) – после удаления вкладов пиков от кристаллической фазы

Кривые – функции рассеяния, отвечающие восстановленным спектрам корреляций

Графит с разной степенью совершенства: выраженная кристаллическая структура (а); аморфно-кристаллический образец №1 (b). *G*(*R*), arb. un.





в образце №1 (а) Спектр для аморфной фазы (b) Межплоскостные расстояния в структурах типа графита Масштаб ближнего порядка в аморфной фазе (d<sub>A</sub>)

Наблюдаемые области имеют близкие радиусы инерции,  $R_{GA} \approx R_{GC} \approx 0.40-0.41$  нм Сфера-кристаллит радиус  $R_{CR} = (5/3)^{1/2}R_{GC} \approx 0.5$  нм, содержание атомов ~70 % от величины для графита Аморфные области разреженные с плотностью атомов ~20 % от таковой для графита Числа агрегации  $m_{C} \approx 48$  и  $m_{A} \approx 12$ 



Модельная функция корреляции Минимум при *R*/*d*<sub>*P*</sub> = 1 и максимум при *R*/*d*<sub>*P*</sub> = (4/3)<sup>1/2</sup> Межплоскостное расстояние *R*<sub>min</sub> = *d R* ≥ *R*<sub>min</sub> рост корреляций между атомами, принадлежащими разным плоскостям

### Пиролизаты дифталоцианинов La



Температуры: 800; 900 и 1020 °С (a,b,c).

1600; 1640 и 1800 °C (a,b,c).

### Пиролизаты дифталоцианинов La



### Пиролизаты дифталоцианинов иттрия



Температурная эволюция атомных корреляций: T = 850-1700 °C

Графит и пиролизат (850°С)

Аморфные фрагменты графита и пиролизатов имеют значительное сходство структур !!!

#### Температурное поведение параметров наблюдаемых атомных кластеров



Формирование агрегатов DLA-mechanism Диффузия

Закон Аррениуса

 $m(T) = m_{\text{max}} \cdot \exp[-E_A/k_B(T+273.2)]$ 

Энергия активации  $E_A = (3045 \pm 333) K \approx 0.3 эВ$ диффузия атомов по междоузлиям в кристаллах (углерод в  $\alpha$ -Fe)  $T \rightarrow \infty$ ,  $m_{max} = 153 \pm 33$ в  $\sim 2.6$  раза выше, чем число атомов в  $C_{60}$ 

Небольшой рост размера агрегатов Сильное увеличение сечения и степени агрегации (~ 3.5 раза) до *m* ~ 35 Плотность аморфных агрегатов ~ 50 % от плотности графита

## <u>Выводы</u>

Сопоставление данных малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей для пиролизатов с металлами (лантаноиды, актиноиды) показывает, что в качественном отношении структуры взаимно подобны

Методом SANS обнаружены структурные уровни пористой структуры с корреляционными масштабами от долей до единиц, десятков и сотен нанометров, а с помощью AFM - до десятков микрон

Данные рассеяния рентгеновских лучей, отвечающие масштабам от размера атома до размеров молекул ДФЦ и межмолекулярных расстояний, показывают формирование ячеек молекулярного размера (~ 1 нм), объединение которых создает иерархию наноразмерных структур с атомами металла

Как показали результаты химических и термических испытаний, ультрапористые матрицы пиролизатов способны служить для инкапсулирования и хранения нуклидов

# Спасибо за внимание !

