

НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

И.Г. Тананаев



Определение: ядерные технологии

Ядерные технологии – совокупность научных и инженерных решений, позволяющих использовать ядерные реакции или ионизирующее излучение

Сферы применения:

- ядерное оружие
- атомная энергетика
- ядерная медицина



Определения: что такое наноматериал ?

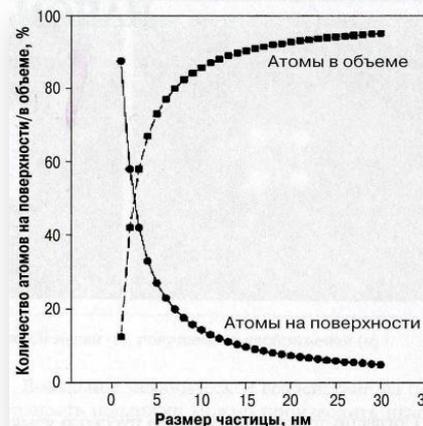
В нанотехнологической цепи ценности (The Nanotechnology Value Chain) существует 4 группы нанопродуктов:

1. наноматериалы (nanomaterials) - наночастицы, нанотрубки, квантовые точки, фуллерены, дендримеры, нанопористые материалы

2. наноинтермедиаы (nanointermediates) – покрытия, ткани, чипы памяти и обработки информации, контрастные носители, оптические компоненты, ортопедические материалы, суперпроводящие волокна

3. продукты, содержащие наноинтермедиаы (nano-enabled products) – автомобили, одежда, авиалайнеры, потребительская электроника, фармпрепараты, произведенные продукты питания, пластиковые контейнеры, домашние приборы

4. наноинструменты (nanotools) – атомно-силовые микроскопы, оборудование для литографической печати, программное обеспечение для молекулярного моделирования)



Механические: увеличение предела текучести, пластичности и твердости (из-за отсутствия дефектов), падение порога хладно-ломкости.

Электрические: полупроводниковый характер проводимости (из-за ограниченного числа свободных электронов), сверхпроводимые свойства

Магнитные: суперпарамагнетизм, зависящий от размера частиц, проявление гигантского магнетосопротивления, магнитные жидкости, пасты и полимеры

Термические: уменьшение температуры Дебая, плавления, фазовых переходов

Оптические: изменение электромагнитных спектров излучения и поглощения, увеличенное рассеяние, реализация «черного тела»

Химические: Увеличение растворимости в кислотах, понижение температуры реакций, отсутствие «индукционного» периода.

Производство ядерных материалов

- В атомной промышленности в 50-е годы при создании технологий изотопного обогащения урана были синтезированы наноразмерные металлические порошки.
- Их производство и успешное применение было отмечено в 1958 г. Ленинской премией (И.К. Кикоин, И.Д. Морохов и др.).
- В 70-е годы в отрасли были созданы отраслевые лаборатории (НПО «Красная Звезда», МИФИ), а в АН СССР сформирован координационный совет.

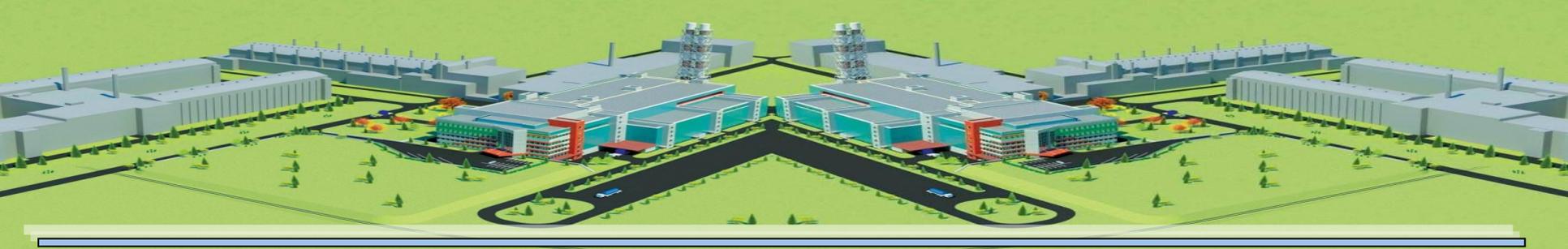


И.Д. Морохов

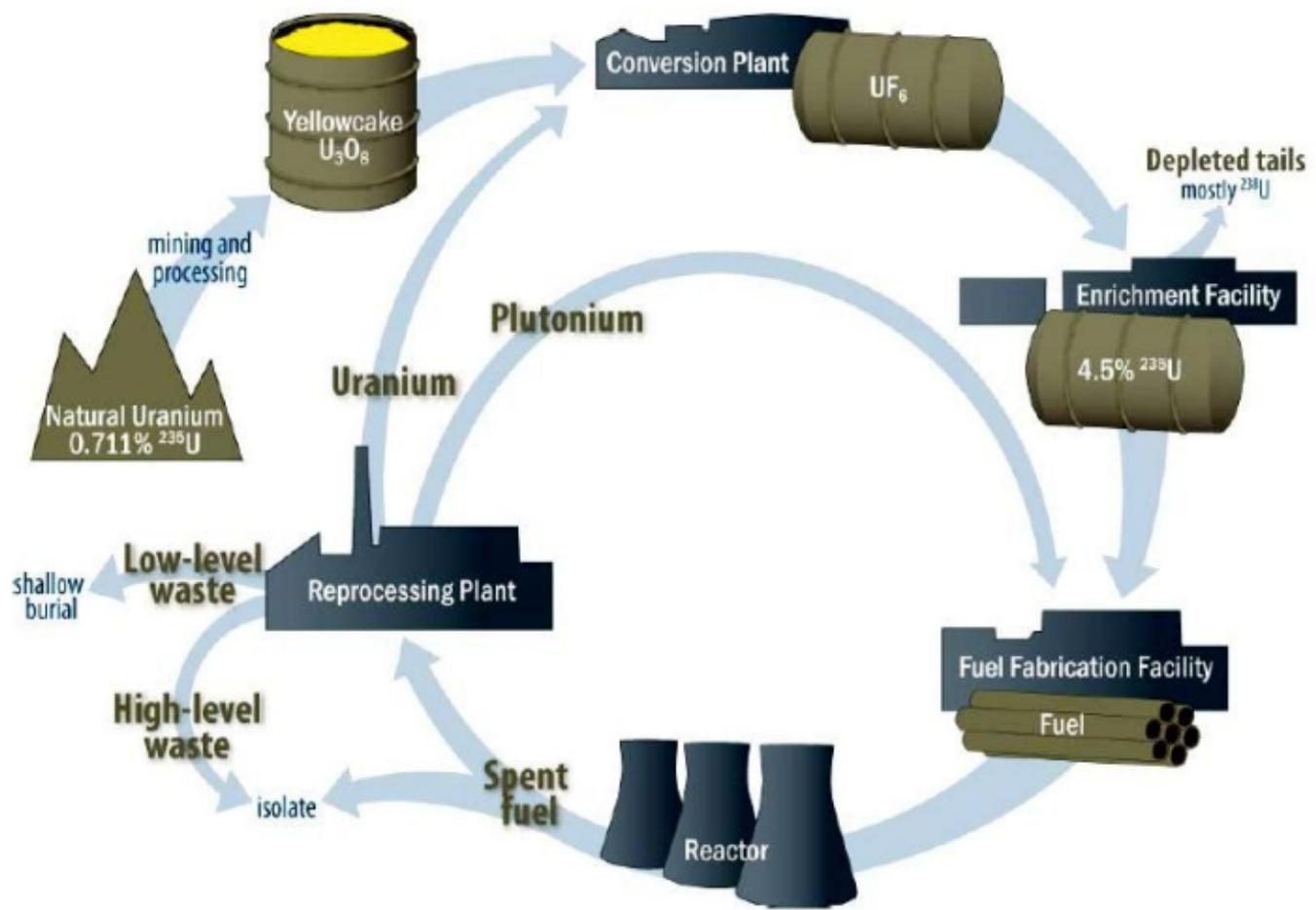
Современное состояние проблемы «ультрадисперсные системы»
В кн.: Физикохимия ультрадисперсных систем. – М.: Наука, 1987 г.

Когда размер частиц в одном, двух или трех направлениях становится соизмерим с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной какого-либо процесса переноса (размер домена, длина свободного пробега фононов или электронов и др.), то в этих системах реализуются различные размерные эффекты.

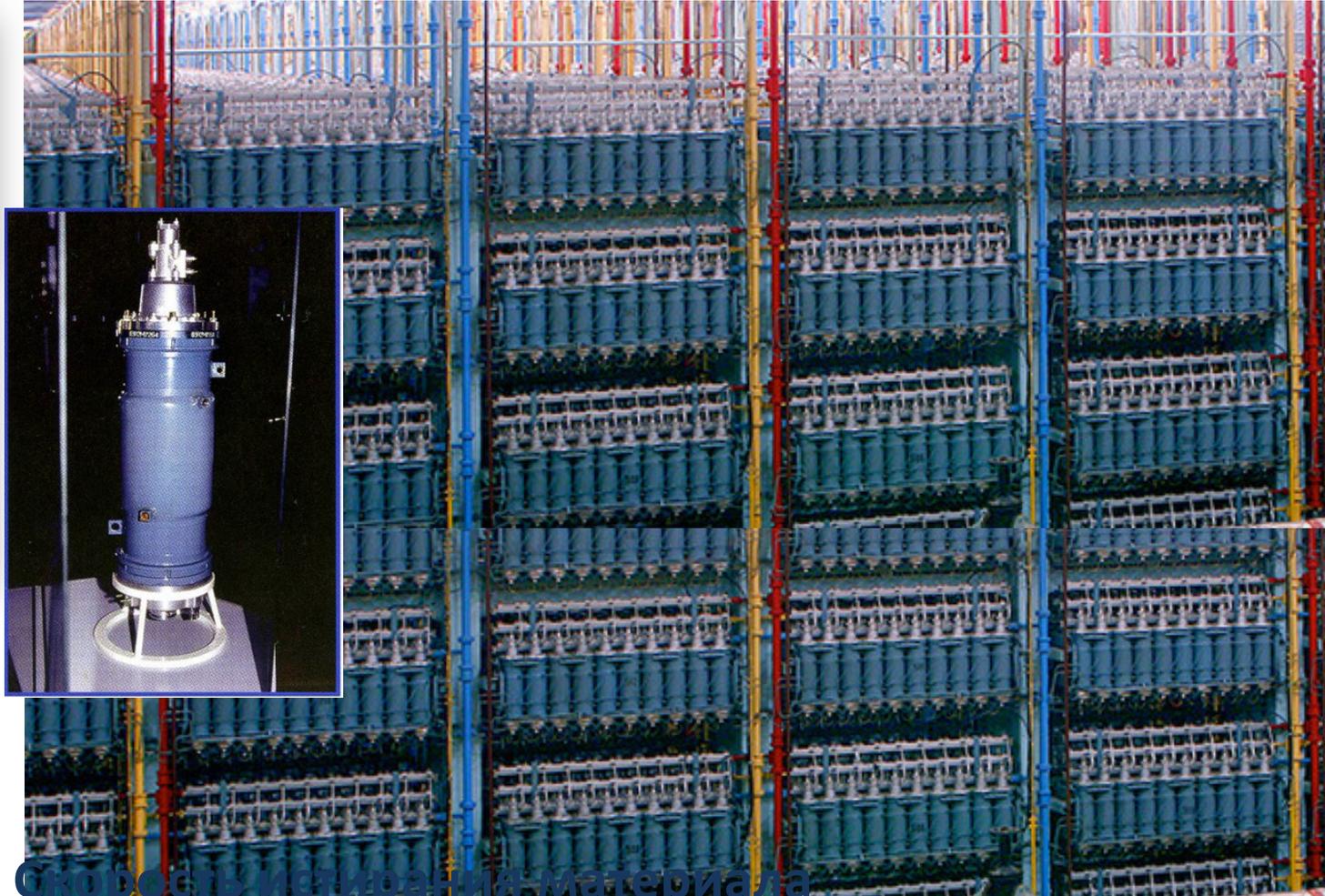
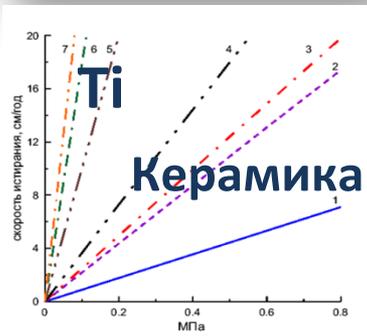
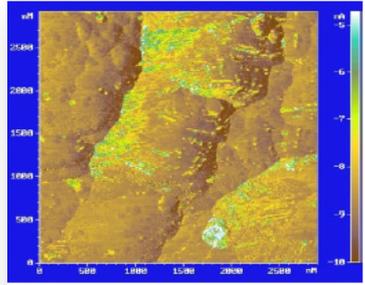
Обычно размеры этих частиц УДС находятся в области 1 - 100 нм



Ядерный топливный цикл



Нанокерамика высокой износостойкостью для защиты центрифуг



Скорость истирания материала

Изменение механических свойств



Теплопроводимость

Деформирование

Распухание

Окисление

Наводораживание

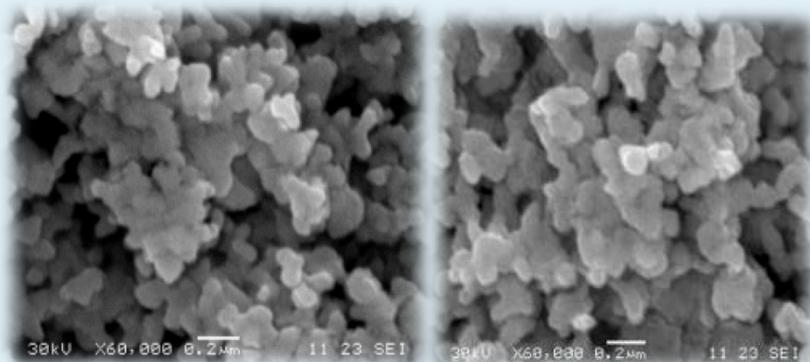
Микроструктурные
изменения



Радиационно-термическая ползучесть

**Результат: изменения геометрических размеров твэлов и ТВС,
взаимодействие топлива с оболочкой, рост давления ГПД**

Функционализированные топливные композиции



Модифицированные топливные композиции

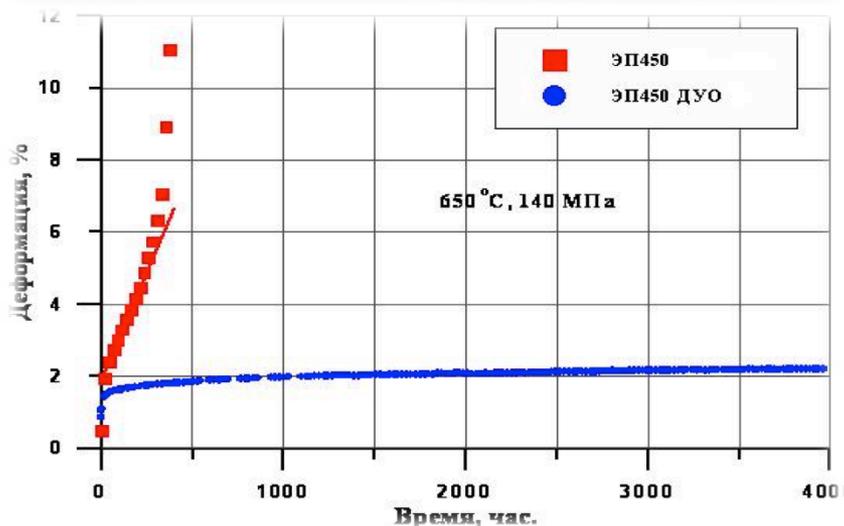
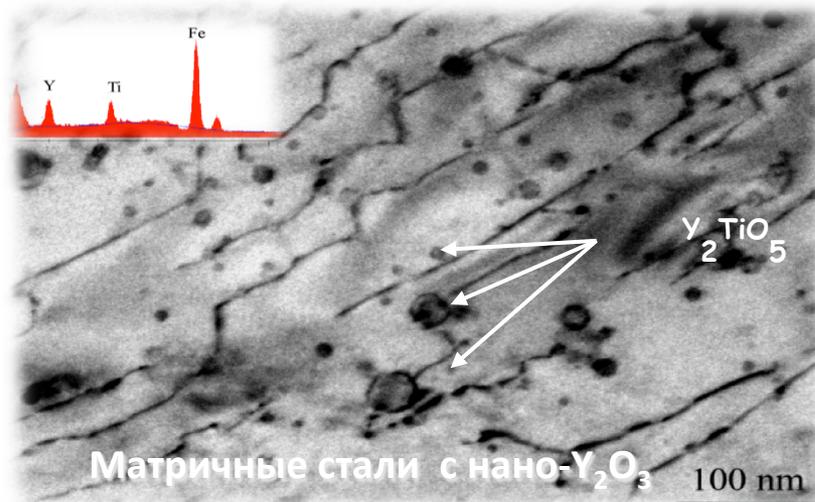
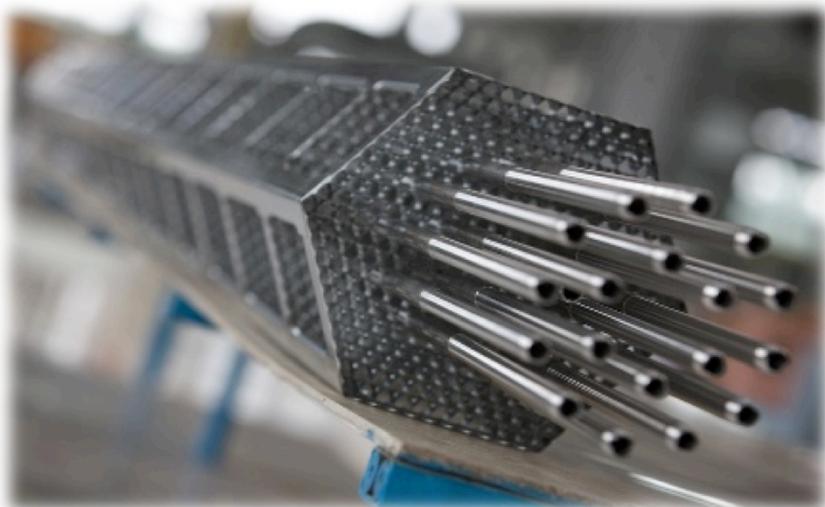


Выгорающие поглотители нейтронов:

0.2 - 0.6 мас.% Er_2O_3 (РБМК) и 0.05-10 мас.% Gd_2O_3 (ВВЭР):

рост экономических показателей; повышение безопасности за счет
уменьшения реактивности топлива

Термическая ползучесть стали ЭП450 и дисперсно-упорядочной оксидами стали



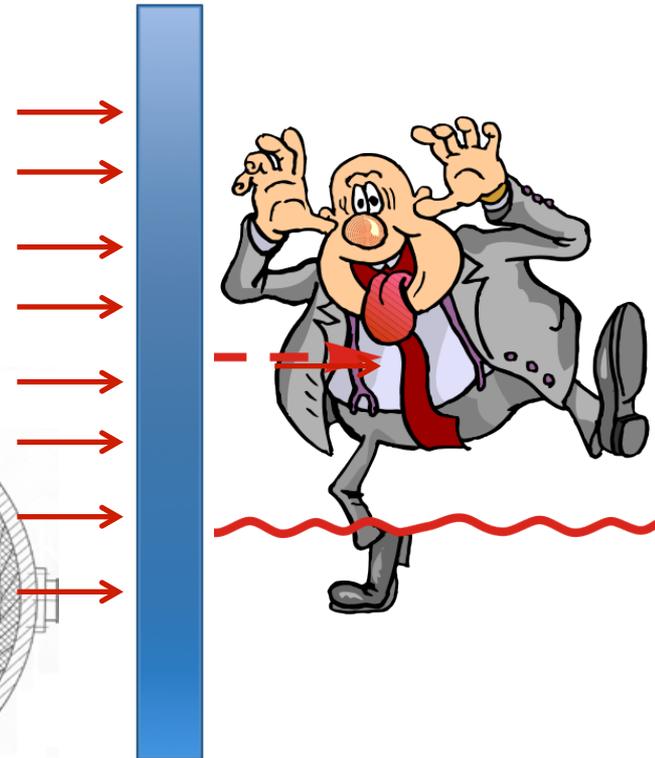
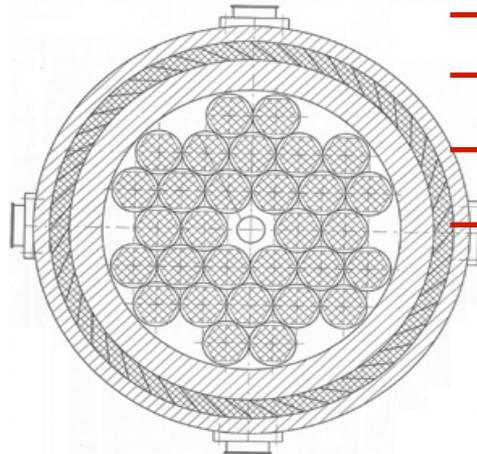
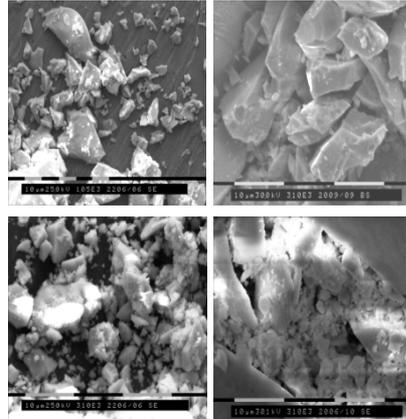
Сталь	Sc, % масс.	Ползучесть, %
ЭИ-847	0,00	15,8
ЭИ-847-Sc	0,13	0,50

Нанозащитные композиции



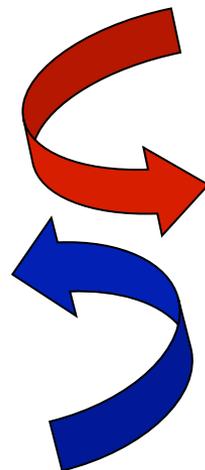
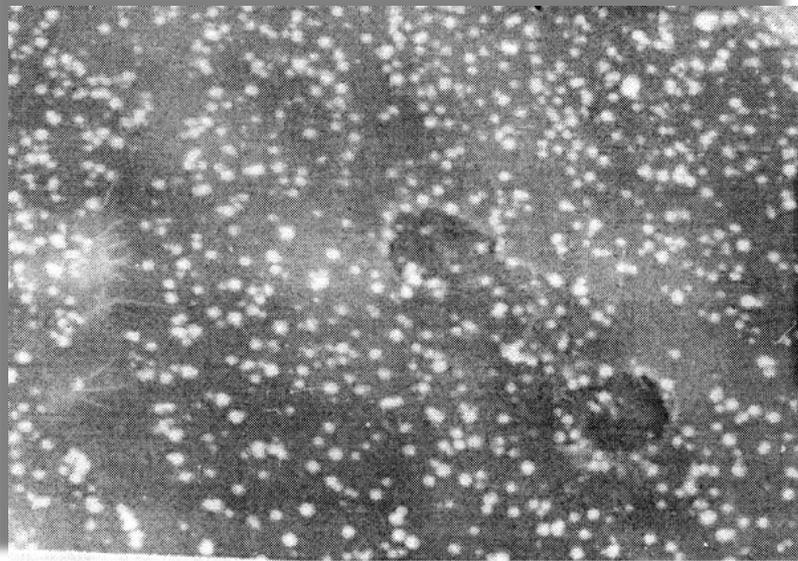
**Нейтронпоглощающая
нанокерамика для АЭС**

- ослабления рентгеновского излучения на 60%;
- снижение толщины и массы применяемых материалов;
- снижение себестоимости;
- повышение эффективности защиты персонала



Нанокатализаторы

Впервые предложено использовать наночастицы Pt, Pd, Rh, Ru, нанесенные на пористые поверхности, в качестве гетерогенных катализаторов в радиохимической технологии для увеличения эффективности и уменьшения объема радиоактивных отходов.



Распределение частиц Pt по размерам для катализатора 1% Pt/SiO₂. Средний \varnothing кластера 80 нм.

Морфология поверхности катализатора (сканирующий электронный микроскоп в лучах вторичных электронов гранулы Pt)

Примеры разработанных, запатентованных и внедренных на производстве каталитических процессов в радиохимической технологии :



Восстановление U(VI) до U(IV)
0,1M N₂H₅NO₃ в 1M HNO₃ при 40°C

В присутствии 1% Pt/SiO₂

В отсутствии катализатора

Выход U(IV) ~98% за 45 мин

Реакция не протекает

Результат: создана, испытана и внедрена на ФГУП «СХК» установка каталитического получения U(IV) со среднесуточной производительностью 130 кг, что полностью обеспечило его потребности.

Разложение щавелевой кислоты на стадии оксалатной очистки Np, Pu

**В присутствии 1% Pt/SiO₂
50°C, 60 мин в 1M HNO₃**

**В отсутствии катализатора,
90°C, 48 час в 8M HNO₃**

Разложение 100%

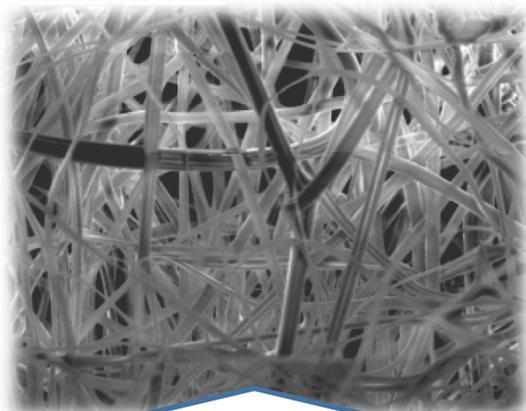
Разложение 80% разложение

Результат: разработана и апробирована на ФГУП «ПО «Маяк» пилотная установка по динамическому разложению оксалатных маточных растворов для очистки Np, Pu.

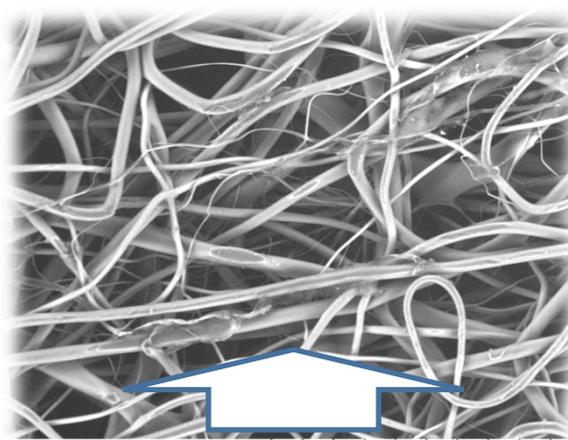


Обращение с радиоактивными отходами

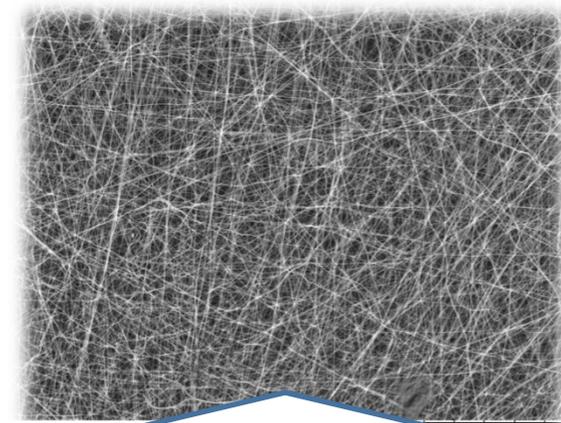




Респираторные
Microfibers



Высокоэффективные

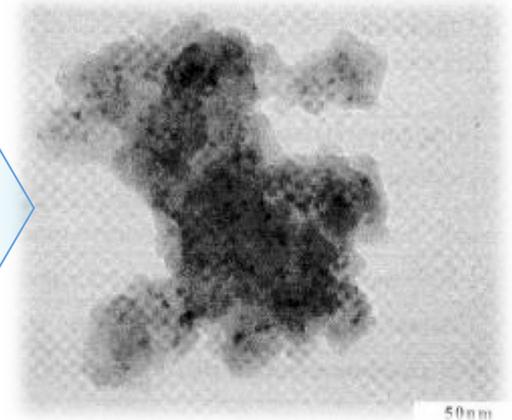


Аналитические
Nanofibers

One ton of a spent nuclear fuel contains about 300 gram of radioactive nuclides of Iodine-127, 129 and 131

A volatile aerosols of HI , I_2 , CH_3I according a IAEA declarations should fixed and localized

A granulated sorbent «Физхимин» containing a nanosize particles of Silver and Nickel is synthesized in Frumkin Institute



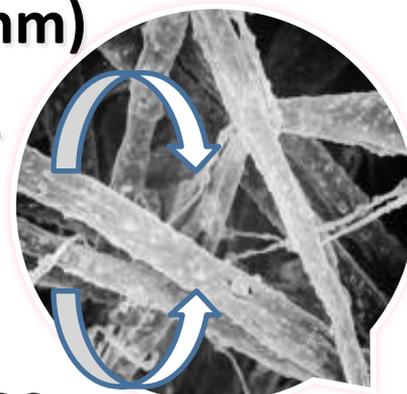
- Sorbent produced by contact of a silica gel КСКГ and aqueous solutions of Ag^+ and Ni^{2+} with following treatment of this matrix by NH_4OH and heating at 250-300°C
- Sorbent isolate a different forms of a radioactive Iodine from gas phase with the decontamination factor more than $K_{\text{оч}} > 10^4$
- 720 kg of the "Физхимин" was installed in the modules of a passive filtration of an average filters in the NPP "Kudankulam" (India)

«Наполненные» волокнистые материалы



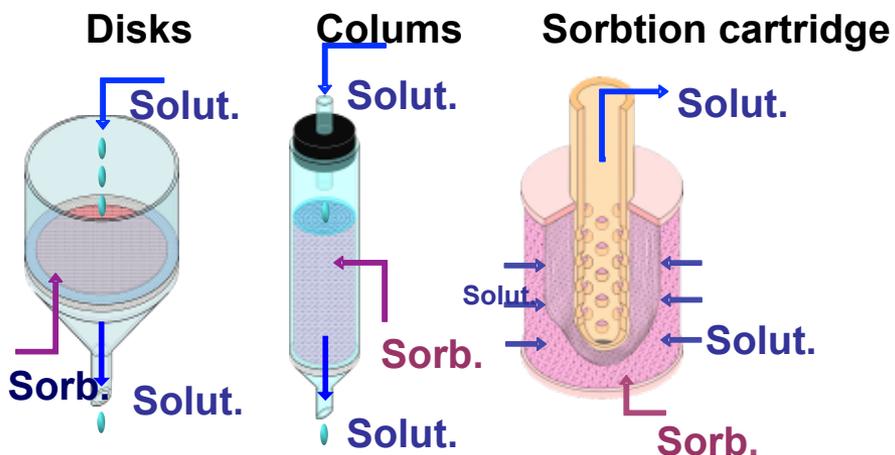
Полиакриловые нити (300 nm)

Basis:



Filler:

Комплексообразователь (~100 nm)

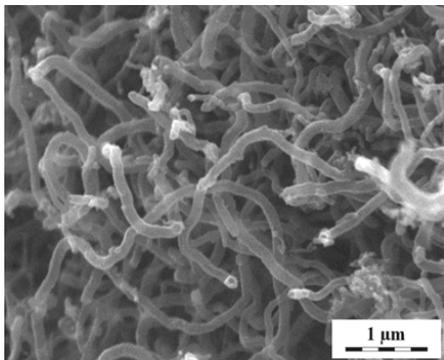


Сорбент	K_d (cm ³ /g)
Poliorgs 17-n	$2,8 \cdot 10^5$
AB-17-n	$1,0 \cdot 10^4$

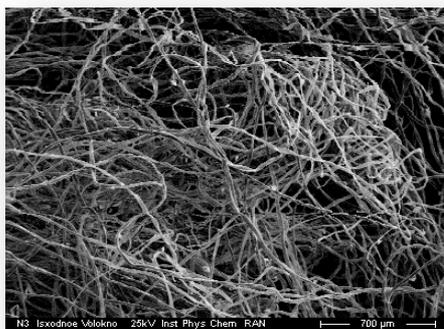
Tc(VII)

(20°C; time contact 2 h; V : m = 100 cm³/g)

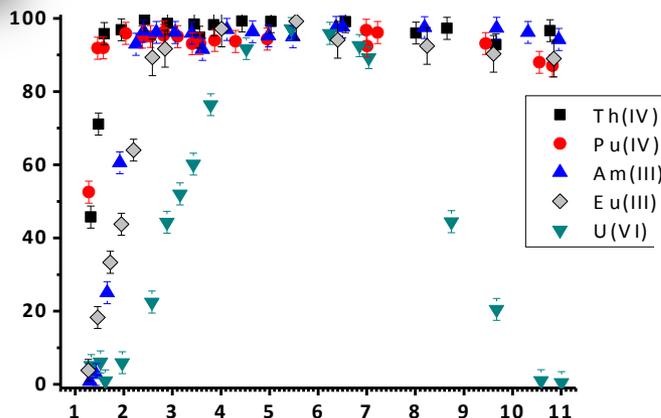
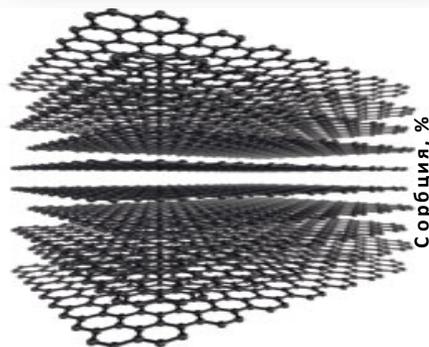
Углеродные материалы



Нуклид	Am(III)	Eu(III)	Pu(IV)	U(VI)
Степень сорбции, %. 20 mg сорбента, V:m = 100, время контакта 2 час; [Me] = 10 ⁻⁶ М.				
1mM HNO ₃	99	99	96	99
Грунтовая вода	90	97	85	99



Органические радиоактивные отходы: 21 мл на 1 грамм материала



pH 1,5 Th(IV), Pu(IV)
pH 2,3 Am(III), Eu(III)
pH 4 U(VI)

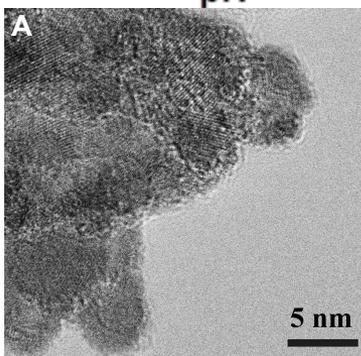
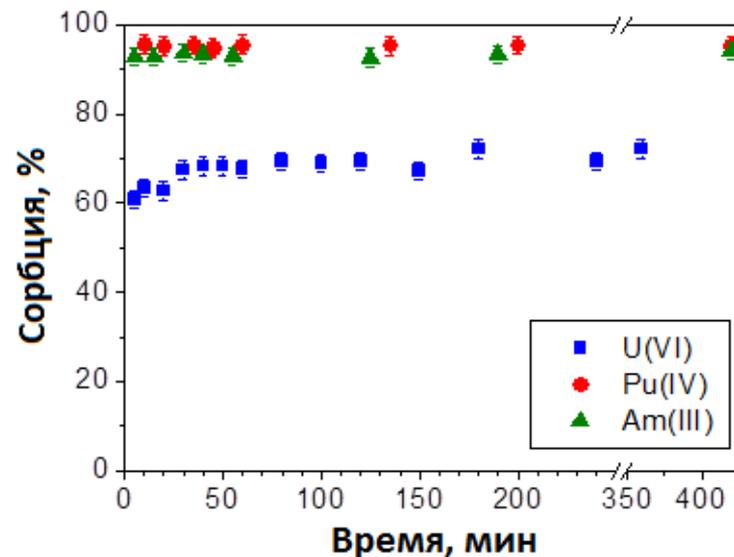
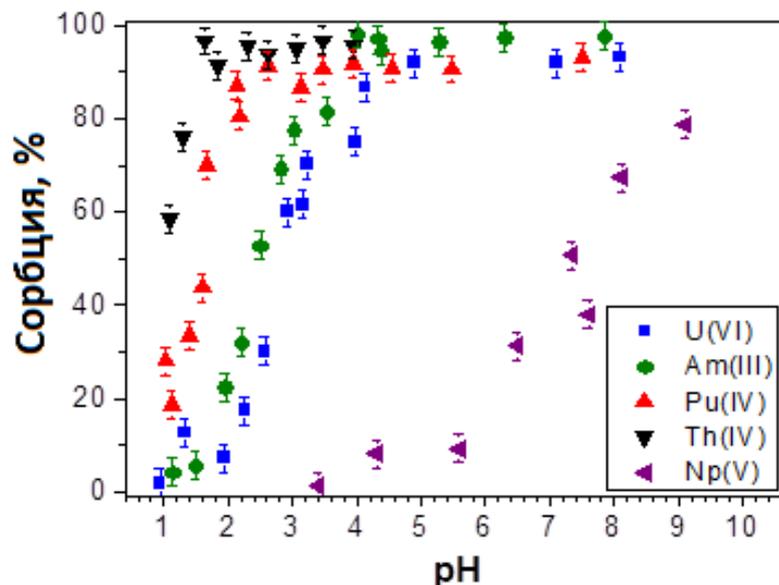




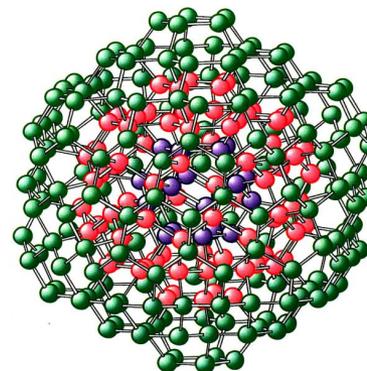
Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза



Сорбция радионуклидов на образцах детонационных наноалмазах



pH 7
0,1M NaClO
[Me] = 10^{-6} M

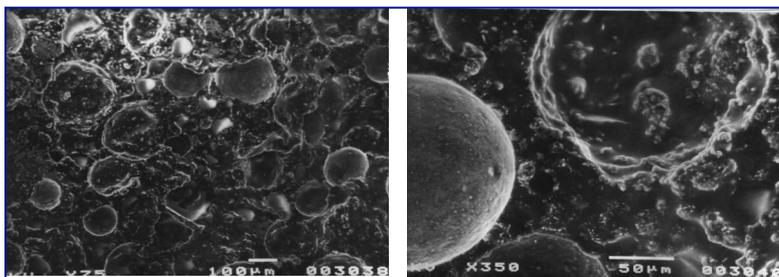




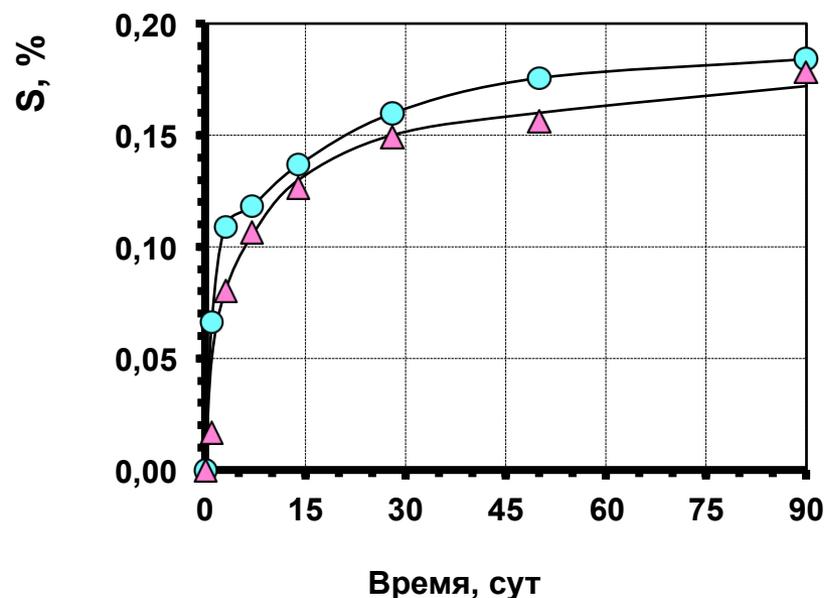
Применение высокопористых углей



Обнаружена высокая поглотительная способность углеродных наноматериалов по отношению к загрязненным альфа-излучателями маслам ВМ-1 и ВМ-3: **для таунита – 3,5 г/г; для углей – до 23 г/г.**



- включение ВМ до 25%; $\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$;
- прочность на сжатие 570 кг/см^2 ;
- маслоотделения нет;
- степень выщелачивания $< 0,01\%$;
- скорость выщелачивания $10\text{-}5 \text{ г/см}^2\cdot\text{сут}$.



Зависимость степени выщелачивания масла, (S), альфа-излучающих нуклидов, $S(\alpha)$, из полимерных компаундов от времени
масло ВМ – 4, $Aud(\alpha) = 1,54 \cdot 10^6 \text{ Бк/кг}$

Chemically Bonded Phosphate Ceramics



Example: potassium-magnesium ceramic



- Formed at room temperature;
- Made by acid-base reactions;
- Hard, durable, dense, and hence
- the Ideal for macro-incorporation.

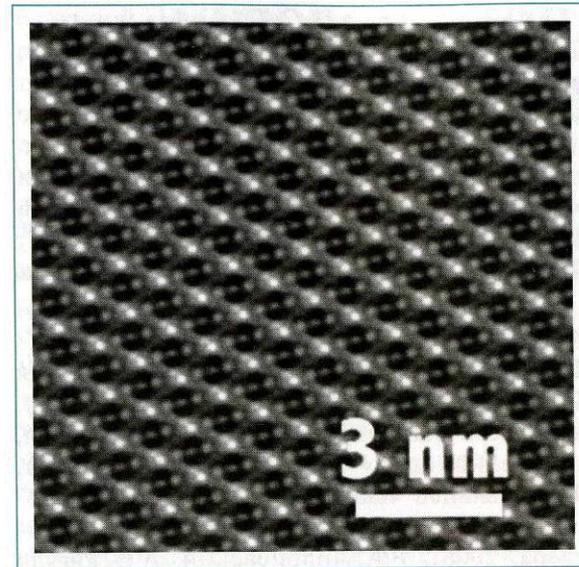
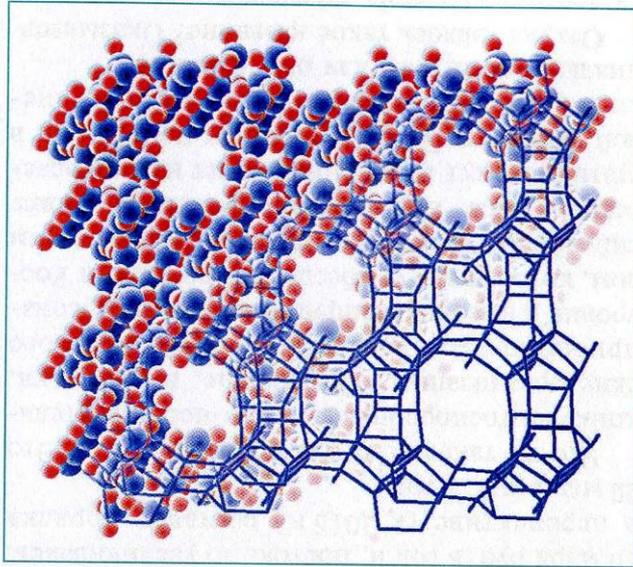
Content composition, %					Compressive Strength, Kg/ cm ²
MgO	KH ₂ PO ₄	HLW	Wollastonite	Asbestos	
14	43	43	0	0	41,7
12	40	43	0	5	364,1
12	40	43	5	0	321,1



Радиоэкология



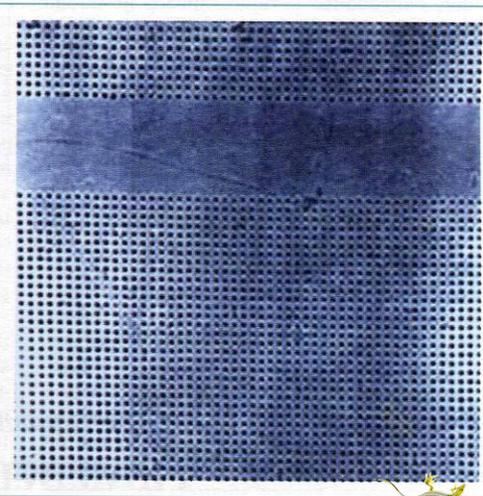
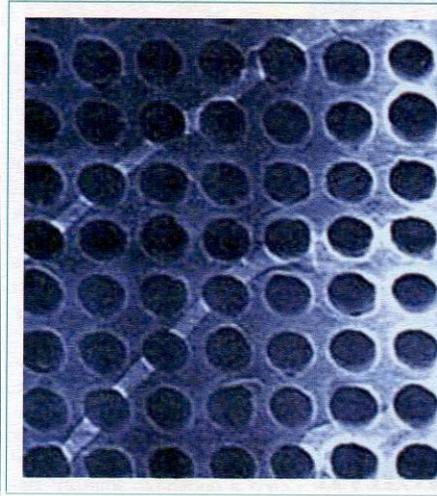
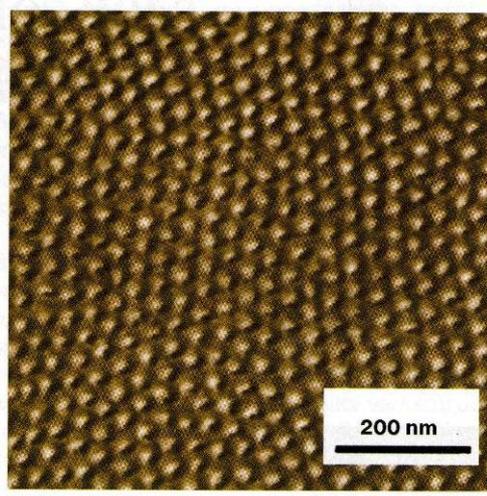
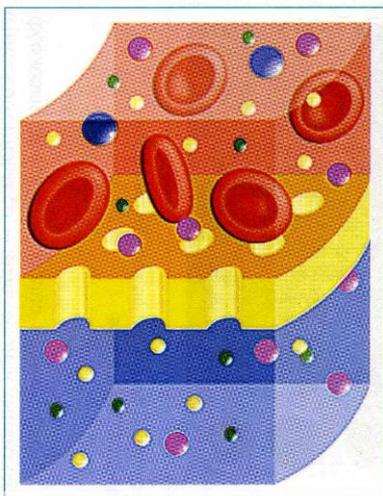
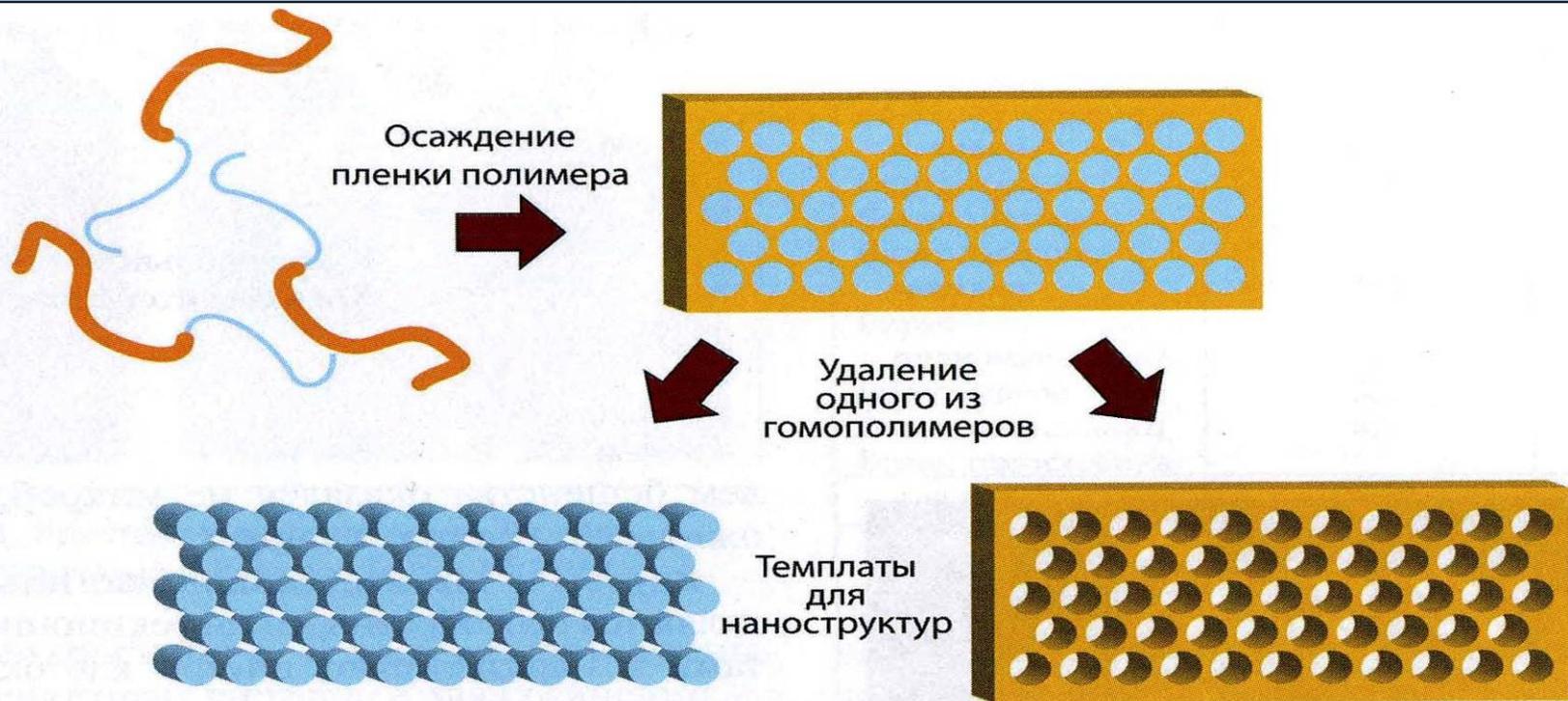
Цеолиты

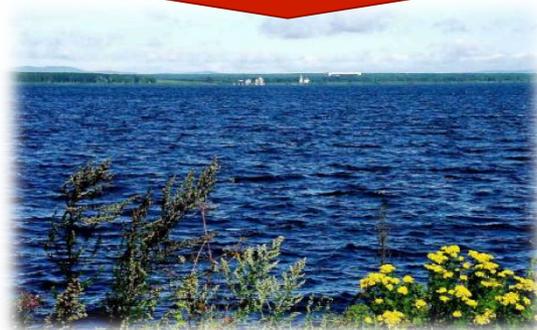


Цеолит – «кипящий камень» (с греческого)

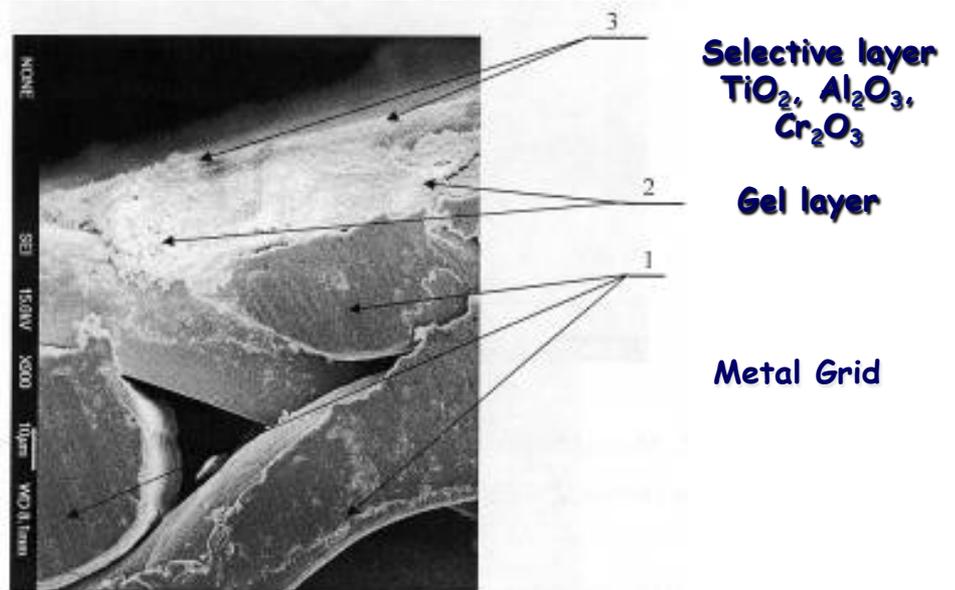
Алюмосиликатные матрицы высокой кристалличности, содержащие каналы с одинаковыми размерами. Поры занимают значительную часть от объема структуры, поэтому цеолиты активно используются в качестве адсорбентов для очистки жидкостей и газов.

Наномембраны





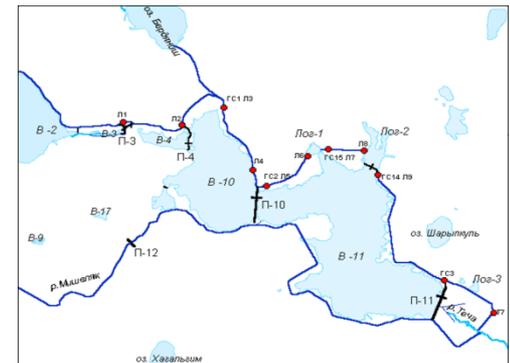
Membrane «Trumem» Size from 2 to 250 nm



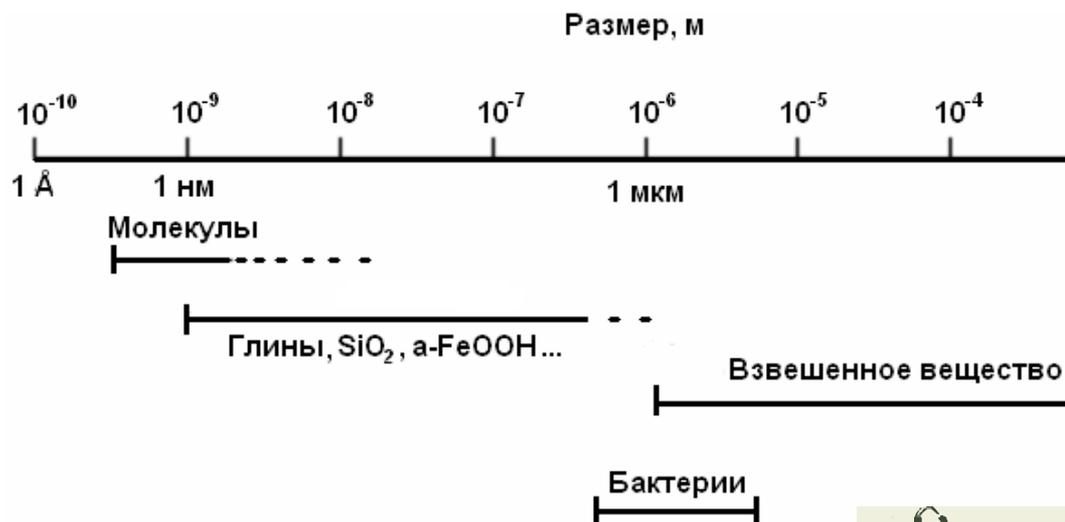
Decontamination factor
for:

$$\Sigma\alpha = 2 \cdot 10^3; \Sigma\beta = 10^3;$$

$${}^{90}\text{Sr} = 10^4; {}^{137}\text{Cs} = 90$$



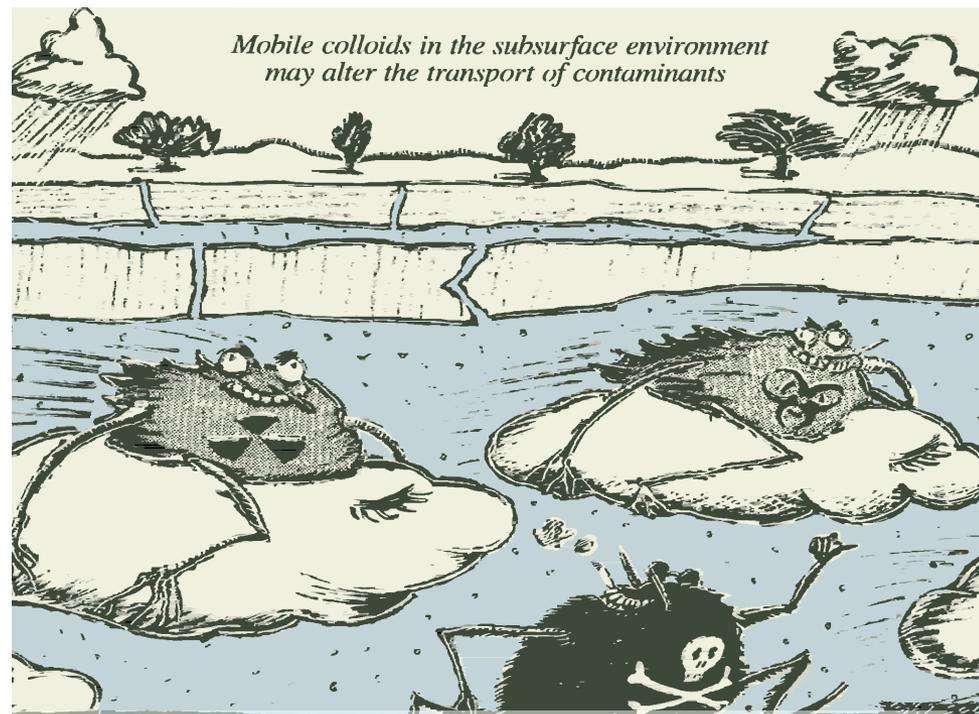
Коллоидный транспорт радионуклидов



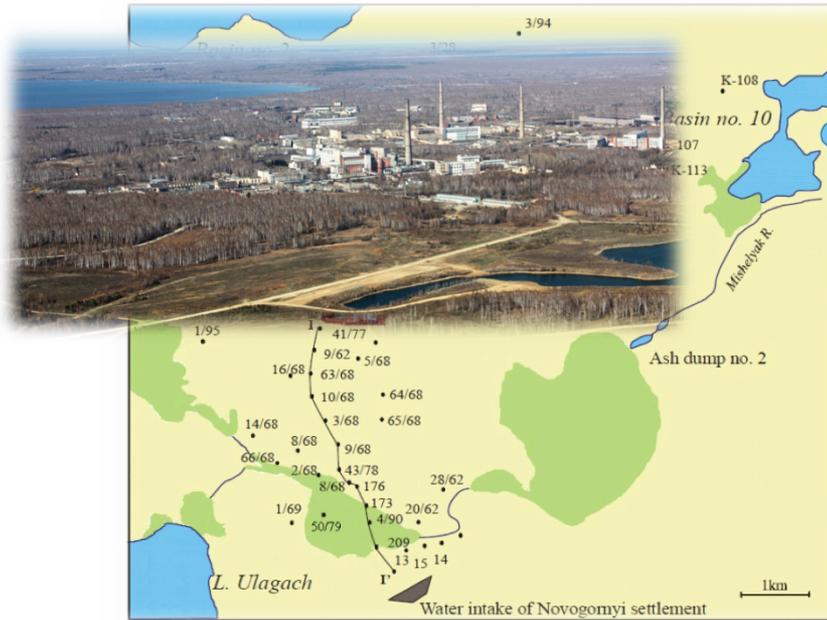
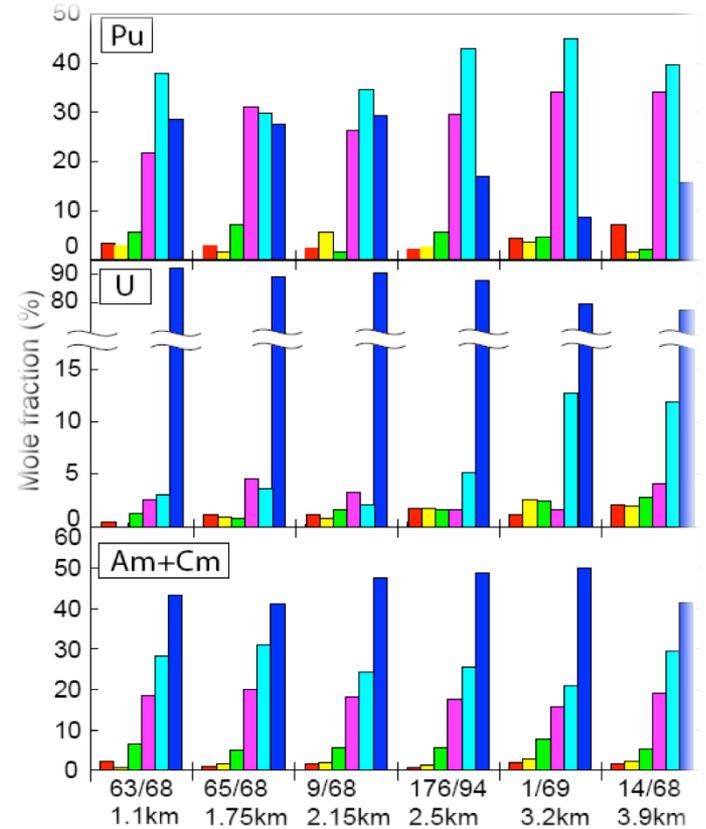
Полигон Невада



Миграция Pu и Am с подземными водами на расстояние 3390 м от источника Pu и Am были связаны с частицами Ø от 2 до 25 нм.



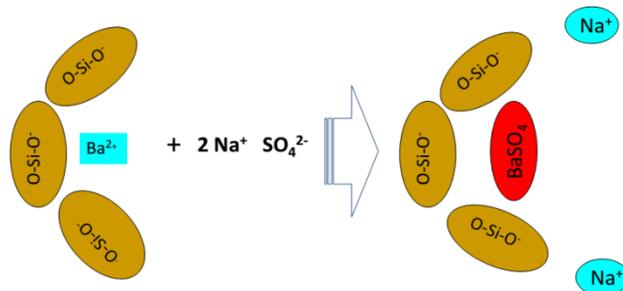
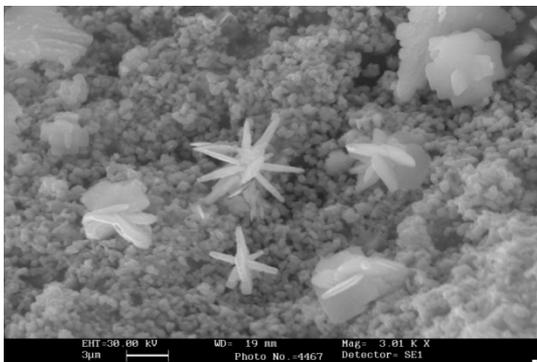
Distribution of actinides forms founded by membrane partitioning



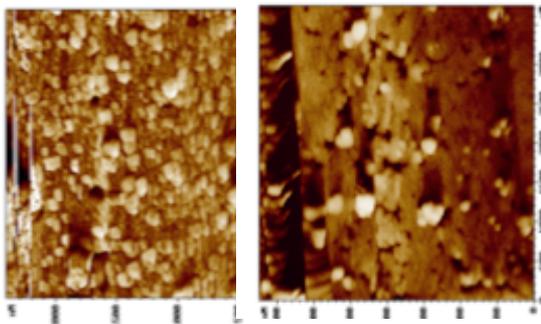
ферригидрит >> глины ≈ кальцит > рутил
 ≈ гематит ≈ барит ≈ MnO₂ > монацит

■ 200nm ■ 15nm ■ 3kD
■ 50nm ■ 10kD ■ Soluble

Наноразмерные сорбенты, стабилизированные пористыми матрицами

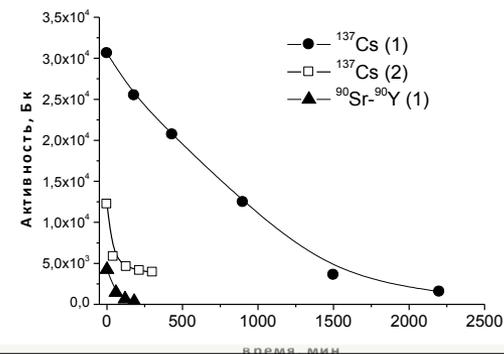
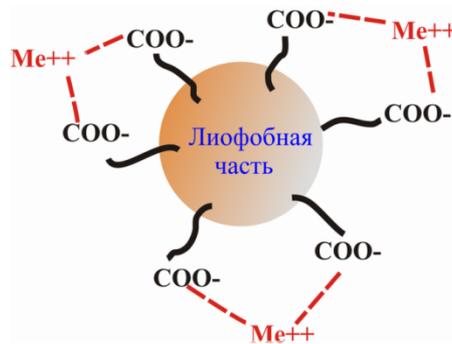
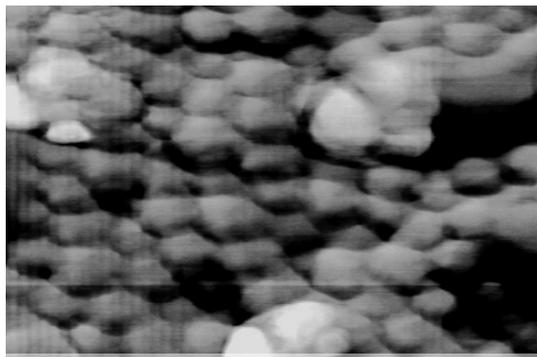


Сорбент	K_d
В-С-5 (ИХ ДВО РАН)	56400
СРМ (ИХ ДВО РАН)	7430
ДМТ (ИФЭХ РАН)	125
IE-911 (UOP, Mt. Laurel)	70
Титанат натрия (AlliedSignal, DesPlaines, IL)	70
TiE-96 (UOP, Mt. Laurel)	11
Duolite C-467 (Rohm&Haas)	7



Синтез с использованием стадии термодеструкции лимоннокислых солей переходных металлов

Тип сорбента	Коэффициенты распределения ^{137}Cs при сорбции из растворов NaNO_3 , T:Ж = 1:2500	
	K_d (10 г/л)	K_d (250 г/л)
FN-АНМ	$4,5 \times 10^6$	$1,1 \times 10^5$
FN- АУТ –МЗ	$1,5 \times 10^6$	$3,3 \times 10^5$
FF-АНМ	$6,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^4$
FF- АУТ –МЗ	$2,5 \times 10^5$	$7,2 \times 10^4$





было

К 2015 утилизировано
195 из 201 АПЛ



стало

С Дальнего Востока
вывезено более 70 МКи
ОЯТ АПЛ (42 эшелона)



было

Переработано 11 тыс. м³
ЖРО и 20 тыс. м³ ТРО



стало



Впервые обнаружены неизвестные ранее свойства нанопорошков железа как радиопротекторов от лучевого облучения организма

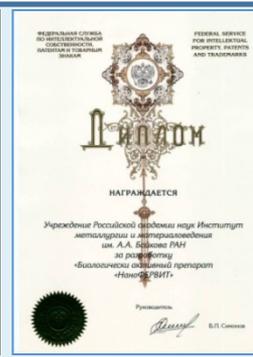
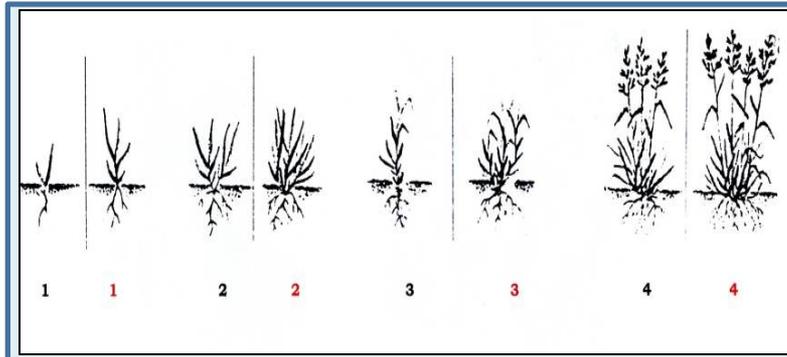
Нанопорошки получены методом низкотемпературного восстановления наноразмерного Fe(OH)_3 водородом по схеме:



Наиболее эффективным биологическим действием обладают частицы с размерами <100 нм и удельной поверхности >30 м²/г.

Обнаруженный нами факт объясняется тем, что при введении наночастиц железа :

- происходит количественное увеличение клеток неспецифического иммунитета (Т- и В-лимфоцитов) и повышение их функциональной активности, что обеспечивает радиационную его защиту;
- перехват частицами нанопорошков железа активных форм кислорода, что выражается на клеточном уровне в выживании клеток в стрессовых условиях (в том числе при облучении) и сохранении ими способности к размножению.





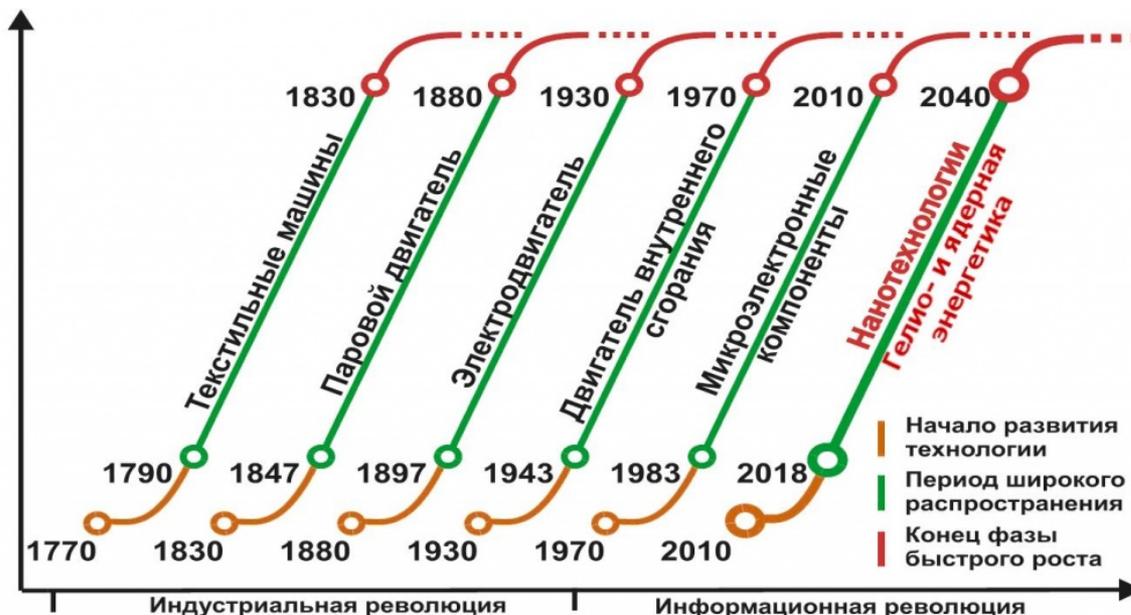
**01 НОЯБРЯ 2016 ПРИКАЗОМ ГЛАВНОГО ДЖЕДА ДФУ
Н.Ю. АНИСИМОВА СОЗДАН АКАДЕМИЧЕСКИЙ
ДЕПАРТАМЕНТ ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**



Стань джедаями науки в ДВФУ



Функциональные материалы с уникальными характеристиками – опора шестого технологического уклада



- Экономика и технологические подходы формируют очередной технологический уклад цивилизации
- Сегодня мы переживаем переход в новый, шестой технологический уклад, ориентированный на революционное развитие научного поиска в производстве для потребления материалов с новыми качествами для повышения качества жизни человека.

Вхождение России в шестой технологический уклад является вопросом выживания в экономике, безопасности, жизнедеятельности и международного статуса страны

Новый технологический уклад

Сегмент рынка новых технологий (6-й технологический уклад)	Мировой рынок к 2020 году
Медицина и биотехнологии	1,0 трлн.\$
Информационно-коммуникационные технологии	1,5 трлн.\$
Нанотехнологии, новые материалы	1,5 трлн.\$
Рациональное природопользование	1,5 трлн.\$
Транспортные и космические системы	0,5 трлн.\$
Новая энергетика	2,0 трлн.\$
Общий вклад рынка новых технологий в мировую экономику	8,0 трлн.\$ (около 10% мирового ВВП)

**Автор выражает благодарность
Главному и Ведущим
редакторам настольной книги,
без которой он не смог бы
подготовить презентацию.**

НАНОТЕХНОЛОГИИ

АЗБУКА ДЛЯ ВСЕХ



Главный редактор



Третьяков Юрий Дмитриевич

Академик РАН, профессор.
Декан факультета наук о материалах, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы: химия твердого тела, самоорганизация, функциональные материалы, нанотехнологии

Ведущие редакторы



Елисеев Андрей Анатольевич

Кандидат химических наук, ассистент факультета наук о материалах, научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы: низкоразмерные наноструктуры, нанонити, нанокompозиты, наноманетизм, самоорганизация и самосборка



Гудилин Евгений Алексеевич

Член-корреспондент РАН, зам. декана факультета наук о материалах, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы: сверхпроводники, графотекстурирование, самоорганизация



Киселева Екатерина Анатольевна

Кандидат химических наук, преподаватель факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы: углеродные нанотрубки, нанокompозиты, квантовые нити



Лукашин Алексей Викторович

Кандидат химических наук, зам. декана факультета наук о материалах, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы: нанореакторы, слоистые соединения, функциональные нанокompозиты



Померанцева Екатерина Андреевна

Кандидат химических наук, ассистент факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные интересы: нанонити, вискеры

