



# СТРУКТУРА МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗАТОВ ДИФТАЛОЦИАНИНОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

## STRUCTURE OF METAL-CARBON NANOCOMPOSITE BASED ON PYROLYSED DERIVATIVES OF DIPHTHALOCYANINES FOR IMMOBILIZATION OF RADIOACTIVE WASTE

В.Ю.Байрамуков<sup>1</sup>, научный сотрудник, к.ф.-м.н., (ORCID: 0000-0002-5702-3209),

М.Ю.Пресняков<sup>2</sup>, руководитель ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии "Нанозонд", к.т.н., (ORCID: 0000-0001-5304-8284) / [vbayramukov@gmail.com](mailto:vbayramukov@gmail.com)

V.Yu.Bairamukov<sup>1</sup>, Researcher, Cand. of Sc. (Physics and Mathematics), (ORCID: 0000-0002-5702-3209)

M.Yu.Presnyakov<sup>2</sup>, Head of the Probe and Electron Microscopy Resource Center "Nanoprobe", Cand. of Sc. (Engineering) (ORCID: 0000-0001-5304-8284)

DOI: 10.22184/1993-8578.2019.12.2.108.113

Получено: 06.03.2019 г.

Методом просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии установлено строение металлоуглеродных нанокомпозитов, полученных путем пиролиза дифталоцианина иттрия. Показано, что при высокотемпературном пиролизе в графитизированной углеродной матрице образуются кристаллы  $\alpha$ -иттрия, которые на масштабах в десятки микрометров образуют развитую сеть нанокластеров. Особенности структурирования, изученные на модельном объекте, характерны для радиоактивных изотопов лантаноидов и актиноидов, что создает научную основу использования металлоуглеродных нанокомпозитов в качестве матриц для иммобилизации высокоактивных отходов отработанного ядерного топлива.

The structure of metal-carbon nanocomposites obtained by pyrolysed yttrium diphthalocyanine derivatives was established by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. It is shown that during high-temperature pyrolysis  $\alpha$ -yttrium crystals forms a wide-range network of nanoclusters in a graphitized carbon matrix on a scale of tens of micrometers. The features of structuring studied on a model object are common for radioactive isotopes of lanthanides and actinides, which creates the scientific basis for using metal-carbon nanocomposites as matrices for immobilization of high-level waste from spent nuclear fuel.

### ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблем переработки, захоронения и трансмутации радиоактивных отходов (РАО) требуется создание химически и термически

стабильных матриц первичной иммобилизации, устойчивых к ионизирующему излучению, способных надежно связывать (иммобилизировать)

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение "Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константина Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" / Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of NRC "Kurchatov Institute".

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" / National Research Centre "Kurchatov Institute".



долгоживущие изотопы, включая минорные актиниды. В настоящее время в промышленном масштабе для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) отработанного ядерного топлива (ОЯТ) используются матрицы на основе боросиликатных и фосфатных стекол [1–2], материалы типа SYNROC [3]. Разрабатываются также минералоподобные композиты [4–6]. Матрицы на основе углерода не уступают по функциональным свойствам указанным традиционным материалам. Углерод химически устойчив, способен выдерживать высокие температуры и оба его изотопа ( $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ ) имеют низкое сечение захвата нейтронов (3,4 мб и 1,3 мб соответственно), что может быть важно при проведении процессов трансмутации нуклидов, заключенных в эти матрицы.

Таким образом, поиск нанокомпозитов, в которых атом металла внедрен в углеродную матрицу и может надежно удерживаться в ней, изучение структуры, физико-химических свойств, разработка простых методик синтеза, дающих высокий выход продукта, являются актуальной задачей. Целью данной работы стало получение металлоуглеродных нанокомпозитов путем пиролиза молекул дифталоцианинов в бескислородной среде и исследование структуры полученных соединений. Молекула-прекурсор – дифталоцианин – образуется почти всеми f- и некоторыми 4d-элементами и представляет собой "сэндвич", в котором атом металла связывает два органических лиганда (молекулы фталонитрила) [7]. При пиролизе дифталоцианинов, в которых металл-комплексообразователь был представлен радиоактивными изотопами, полученными из фракционированных

ВАО ОЯТ Нововоронежской АЭС с активностью ~ 5 Ки, наблюдали высокое удержание последних в тестах на химическую, термическую и радиационную устойчивость [8]. По причине высокой радиоактивности исследования таких соединений не представляется возможным. В данной работе в качестве объекта исследования был выбран металл-комплексообразователь иттрий, который является аналогом 4f-элементов III группы. Изученные современными методами просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии особенности структурирования модельного объекта будут характерны для радиоактивных изотопов лантаноидов и актиноидов, что создает научную основу использования металлоуглеродных нанокомпозитов в различных областях ядерной энергетики, в частности, в качестве матриц первичной иммобилизации ВАО ОЯТ.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дифталоцианины получены по известной методике [7] сплавлением в кварцевом реакторе ацетата иттрия с *o*-фталонитрилом (весовое соотношение 1:6, инертная атмосфера) при температуре 280–290 °C в течение 25–30 мин, после чего температуру повышали до 400 °C для отгонки непрореагированного *o*-фталонитрила. Пиролиз дифталоцианина проводили при 1270 °C в вакуумной печи в течение 1 ч, температуру контролировали пиromетром.

ПЭМ-измерения проводили на микроскопе TITAN 80-300 (FEI, США). Порошок пиролизата дифталоцианина иттрия предварительно растирали в агатовой

## INTRODUCTION

In order to solve the problems of processing, disposal and transmutation of radioactive waste (RW), it is necessary to create chemically and thermally stable matrices of primary immobilization that are resistant to ionizing radiation and capable of reliably binding (immobilizing) long-lived isotopes, including minor actinides. Nowadays, the matrices based on borosilicate and phosphate glasses [1–2] and SYNROC-type materials [3] are used to immobilize the highly radioactive waste (HRW) and spent nuclear fuel (SNF) on an industrial scale. The mineral-like composites

[4–6] are also being developed. The carbon based matrices do not concede to these traditional materials by functionality. It is well-known that carbon is chemically stable and capable of withstanding high temperature, and both its isotopes ( $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$ ) have a low neutron capture cross-section (3.4 mb and 1.3 mb respectively), that is important at transmutation processes of nuclides enclosed in such matrices.

Thus, the actual problems are to search for nanocomposites, where metal atom is imbedded into the carbon matrix and may be fixed in it, to study such structures and

their physical and chemical properties and to develop simple methods of synthesis ensuring high yield of the product. This work is aimed at obtaining metal-carbon nanocomposites using pyrolysis of diphthalocyanine molecules in oxygen-free media and investigations of their structure. The diphthalocyanine molecule is a precursor and may be formed by almost all f and some 4d-elements as a "sandwich" where a metal atom fixes two organic ligands (molecules of phthalonitrile) [7]. A high level of ligands was kept as the tests for chemical, thermal and radioactive stability [8] at the

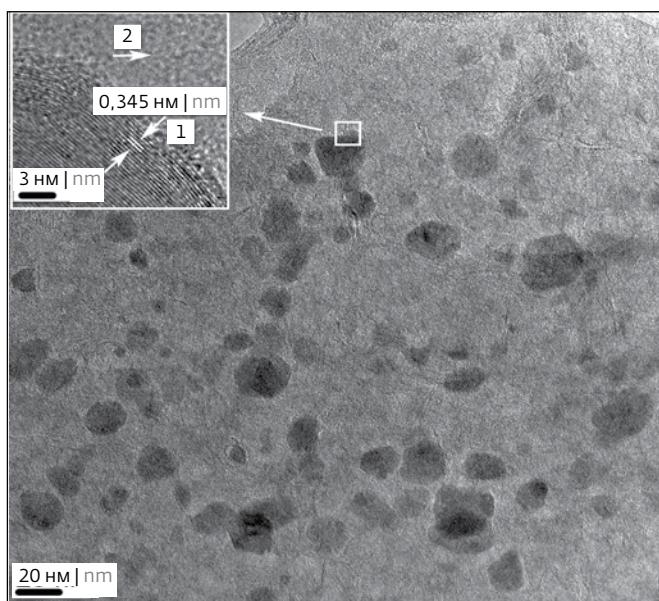


Рис.1. ПЭМ-изображение кристаллических частиц в углеродной матрице  $YC_x$ . На вставке показано: 1 – слои турбостратного углерода с измеренным межплоскостным расстоянием 0,345 нм; 2 – аморфный углерод

Fig.1. TEM-images of crystal particles in the  $YC_x$  carbon matrix. Inserted image shows: 1 – turbostratic carbon layers with measured interplanar spacing of 0.345 nm; 2 – amorphous carbon

ступке, смешивали со спиртом, подвергали воздействию ультразвука в течение 25 мин, затем с помощью дозатора каплю суспензии наносили на углеродную сетку (Lacey Carbon, США), выполняяющую роль подложки. Подложку помещали в установку

для очистки образцов для ПЭМ-измерений в плазме аргон-кислород Plasma Cleaner – 1020 (Fischione, США).

АСМ-измерения проводили в полуконтактном режиме сканирования на воздухе с помощью микроскопа Solver (NT-MDT, Россия). Использовались кантileверы NSG03 (NT-MDT) с константой жесткости 1,74 Н/м, радиус острия зонда составлял 10 нм, частота сканирования 1 Гц.

В качестве подложки для АСМ использовали сапфировое стекло (Lighten Optics, China), на которое наносили дифталоцианин методом вакуумного напыления. Сапфировое стекло помещали в вакуумную печь и проводили пиролиз нанесенного дифталоцианина при 1300 °C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для пиролизата дифталоцианина иттрия ( $YC_x$ ) были получены ПЭМ-изображения на различных участках образца. Во всех случаях наблюдается кристаллические частицы размером от 6 до 30 нм, распределенные в углеродной матрице (рис.1).

Структура углеродной матрицы представлена параллельными слоями кристаллов графита, которые ориентированы друг по отношению к другу под разными углами хаотично, их структура изотропна, межплоскостное расстояние несколько увеличено и составляет 0,345 нм, по сравнению с поликристаллическим графитом (0,3354 нм). Данная структура соответствует турбостратному углероду [9], при этом полной графитизации углеродной матрицы не происходит, слои турбостратного углерода окружают кристаллические частицы, в объеме

pyrolysis of diphthalocyanines where the metal as a complex former was represented by radioactive isotopes prepared from fractioned radioactive waste (RW) and highly radioactive fuel (HRF) of Novovoronezh nuclear power plant (its activity was equal to 5 Ci, approximately). Because of high level of the activity a study of such compounds has not been possible. In this work yttrium as a metal for the complex formation was chosen as the object of study, which is an analogue of 4f-elements of group III. The peculiarities of the modeling object structuring will be characteristic of

radioactive isotopes of lanthanides and actinides, and studying of the object with modern methods, such as transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopic (AFM) allows of forming the scientific basis of metal-carbon nanocomposites usage in the different fields of nuclear power engineering.

## METHODS OF RESEARCH

Diphthalocyanines were obtained by a well-known method [7] by alloying of yttrium acetate with o-phthalonitrile in a quartz reactor (weight ratio 1:6, inert atmosphere) at a temperature of 280–290 °C for

25–30 minutes, after which the temperature was increased to 400 °C for distilling the unreacted o-phthalonitrile. Pyrolysis was carried out at 1270 °C in a vacuum furnace for 1 hour where temperature was controlled by a pyrometer. Transmission electron microscopy measurements were carried out with TITAN 80–300 (FEI, USA). The yttrium diphthalocyanine pyrolysatate powder was pre-ground in an agate mortar, mixed with alcohol and subjected to ultrasound for 25 minutes, then a droplet of the suspension was applied to a carbon net (Lacey Carbon, USA) using a dispenser. The substrate



углеродной матрицы наблюдается также аморфный углерод.

Увеличенное изображение кристаллической частицы представлено на рис.2. Из дифракционной картины выявлено соответствие параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -иттрию (межплоскостное расстояние 0,31 нм), который относится к структурному типу магния, характерному для большинства лантаноидов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и актиноидов – Am, Cm. Учитывая общий тип кристаллической решетки металлов, можно ожидать схожие процессы структурирования для различных металлов-комплексообразователей дифталоцианинов, формирующих при высокотемпературном пиролизе структуру пиролизата, что объясняет высокое удержание радионуклидов лантаноидов и актиноидов в проведенных ранее радиохимических экспериментах [8].

При высокотемпературном пиролизе дифталоцианинов образуются кристаллические частицы металла, окруженные углеродной оболочкой, представленной турбостратным углеродом, которая надежно изолирует металл от воздействий внешней среды. Содержание металла в образцах, по данным [10], составляет от 16 до 30 весовых процентов. Напротив, для известных металлоуглеродных структур, таких как углеродные нанотрубки, соединения графита, меткары, онионы, введение металла ведет к образованию соответствующих карбидов, а электродуговой синтез эндофуллеренов характеризуется чрезвычайно малым выходом продукта (0,4%) [11]. Таким образом, пиролиз дифталоцианинов является

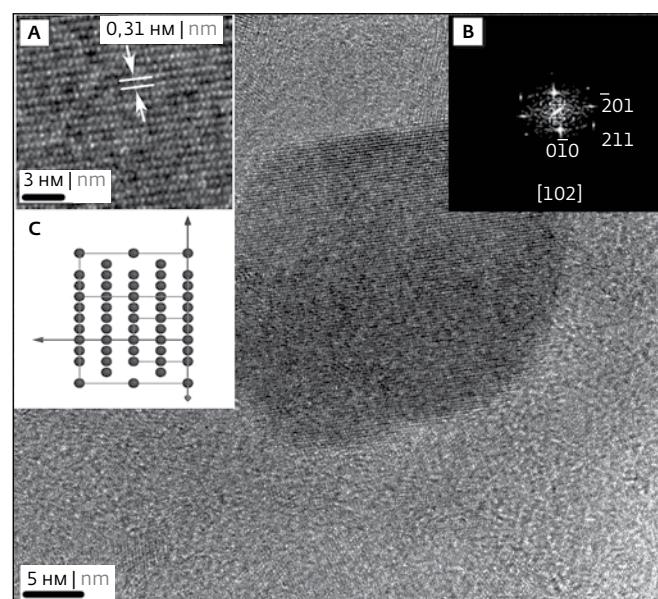


Рис.2. ПЭМ-изображение кристалла  $\alpha$ -иттрия. На вставках показано: А – увеличенная область кристаллической решетки с характерным межплоскостным расстоянием 0,31 нм; В – дифракционная картина; С – модель кристаллической решетки  $\alpha$ -иттрия в плоскости [102]

Fig.2. TEM-image of  $\alpha$ -yttrium crystal. Inserted images shows: A – magnified area of the crystal lattice with characteristic interplanar distance of 0.31 nm; B – diffraction pattern, C – model of  $\alpha$ -yttrium crystal lattice in the plane [102]

простым и эффективным методом получения металлоуглеродных структур с металлами-комплексообразователями из ряда лантаноидов и актиноидов.

was placed into a sample cleaning installation for TEM measurements in argon-oxygen plasma, Plasma Cleaner-1020 (Fischione, USA).

AFM-measurements were made in a semi-contact scanning in air mode with Solver microscope (NT-MDT, Russia). Cantilevers NSG03 (NT-MDT) with rigidity constant 1.74 N/m, were used, the probe tip radius was 10 nm and the scanning speed 1 Hz.

The sapphire glass (Lighten Optics, China) was used as a substrate in ACM measurements after vacuum evaporation of diphthalocyanine onto its surface. After this

the sapphire glass was placed in a vacuum furnace and the pyrolysis of diphthalocyanine was carried out at 1,300 °C.

## RESULTS AND DISCUSSION

Transmission electron microscopy images for different parts of the sample (yttrium pyrolysis diphthalocyanine  $YC_x$ ) have been obtained. In all cases the crystal particles of 6 to 30 nm distributed in the carbon matrix were observed (see Fig.1).

The carbon matrix structure consists of parallel carbon crystal layers oriented chaotically towards each other at different angles, and

interplanar spacing is slightly enlarged to 0.345 nm as compared with the polycrystalline graphite (0.3354 nm). This structure corresponds to the turbostratic carbon [9], but carbon matrix does not almost transform to a graphite one, and turbostratic carbon layers cover the crystal particles; amorphous carbon has been presented in a volume of the matrix. Fig.2 shows a magnified image of a crystal particle. It was detected that the parameters of a crystal lattice correspond to  $\alpha$ -yttrium one (interplane distance is 0.31 nm) which refers to magnesium structural type peculiar of the majority

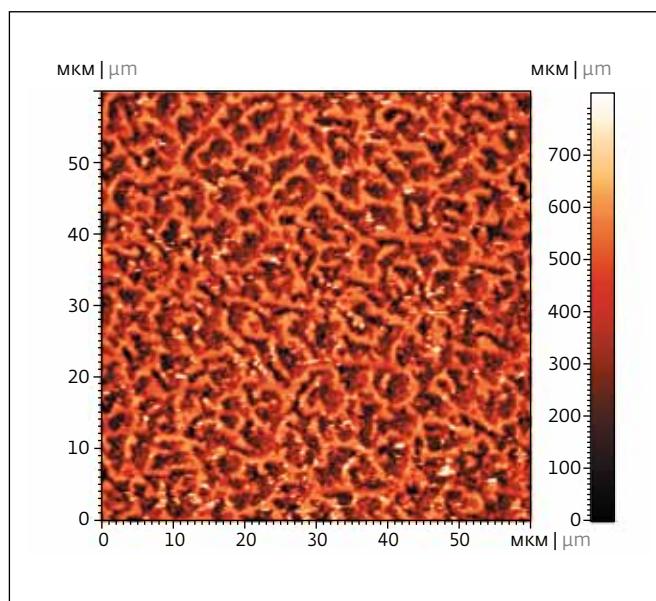


Рис.3. Морфология  $YC_x$  по данным АСМ, поле сканирования  $60 \times 60$  мкм

Fig.3. Morphology of  $YC_x$  according to AFM-measurements at scanning field of  $60 \times 60$   $\mu$ m

При переходе от нано- к микромасштабам исследование морфологии поверхности  $YC_x$  методом АСМ указывает на появление нанокластеров на всем поле сканирования (рис.3). Нанокластеры образуют достаточно разветвленную и протяженную структуру, при этом очевидно, что в объеме углеродной матрицы будет реализована высокопористая структура, что подтверждалось проведенными ранее

экспериментами по малоугловому рассеянию нейтронов на порошках пиролизатов Y, а также La, Sm и U [12]. Известно, что углерод обладает сорбционными свойствами за счет своей высокопористой структуры [13]. Для турбостратного углерода, энергии связи которого между плоскостями несколько меньшие, чем аналогичные для поликристаллического графита (4,2–8,4 против 4,2–18,2 кДж/моль соответственно) [14], будет наблюдаться меньшая температурная устойчивость. Однако реализованная высокопористая структура в пиролизате дифталоцианина будет служить дополнительным барьером для удержания радионуклидов при термической деструкции турбостратных слоев при температурах выше  $\sim 1600$   $^{\circ}$ C [8].

### ВЫВОДЫ

Методами ПЭМ и АСМ изучено строение металлоуглеродных нанокомпозитов на основе пиролизата дифталоцианина иттрия в нано- и микромасштабах. Данные ПЭМ указывают, что при пиролизе дифталоцианина иттрия образуются кристаллы металла в графитизированной углеродной матрице. Структура графитизированных слоев представлена турбостратным углеродом. Для металлических частиц выявлено соответствие параметров их кристаллической решетки  $\alpha$ -иттрию, то есть структурному типу магния, характерному для большинства лантаноидов и актиноидов – америция, кюрия. Данные АСМ указывают на агрегацию кристаллов в нанокластеры и образование высокопористой структуры. Полученные данные создают научные основы

of lanthanides (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) and actinides – Am, Cm. Hence, taking into account the general type of a metal crystal lattice, we can expect that the structuring processes for various diphthalocyanine metal complex formers, which are responsible for pyrolysate structure at the high-temperature pyrolyse, account for high fixing of radioactive nuclides of lanthanides and actinides observed in previous experiments [8].

Crystal metal particles covered by a carbon shell made of turbostratic carbon are formed at high-temperature pyrolyse of

diphthalocyanines and reliably protect the metal against environmental influence. According to [10], the content of metal in the samples varies from 16 to 30% by weight. On the contrary, adding of metal to well-known metal-carbon structures, such as carbon nanotubes, graphite compounds, metallocarbons and nano-onions lead to formation of the carbides, but current arc synthesis of endofullerens produces a low-level yield of the product (0.4 %) [11]. Thus, the pyrolyse of diphthalocyanines is the simple and effective method to obtain the metal-carbon structures with metal

complex-formers consisting of lanthanides and actinides.

When a scale of the research changes from nano- to micro objects, the AFM-measurements of  $YC_x$  surface morphology detect the nanoclusters across all scanned field (see Fig.3). In this case the nanoclusters form the long-scale branched structure with obviously high-porous structure inside the carbon matrix, which was confirmed in previous experiments at small angle scattering of neutrons on pyrolysate powders of Y, La, Sm and U [12]. It is well known that carbon has sorption properties because of high-porous



использования металлоуглеродных нанокомпозитов в различных областях ядерной энергетики, в частности, в качестве матриц иммобилизации ВАО ОЯТ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-32-00500.*

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCE

1. Desvaux J. French Industrial Experience in HLW Vitrification // ICEM'97 Int. Conf. On Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. Singapore: ASME. 1997. P. 813-814.
2. Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Дрожко Е.Г. Стратегия обращения с радиоактивными отходами на ПО "Маяк" // Вопросы радиационной безопасности. 1996. № 2. С. 3-10.
3. Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E. Crystalline Materials for Actinide Immobilisation, Imperial College Press. – London, 2010. 198 p.
4. Bennett D.G., Higgo J.J.W., Wickham S.M. Review of Waste Immobilization Matrices // Galsion Science, 2001.
5. Андрюшин И.А., Юдин Ю.А. Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом. – Саров: ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", 2010. 119 с.
6. Стефановский С.В., Куляко Ю.М., Юдинцев С.В. Керамика для иммобилизации актиноидных отходов // Вопросы радиационной безопасности. 2002. № 1. С. 15-27.
7. Кирин И.С., Москалев П.Н. Образование необычных фталоцианинов редкоземельных элементов // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. № 8. С. 1951-1953.
8. Тихонов В.И., Капустин В.К., Лебедев В.Т., Советников А.Е., Байрамуков В.Ю., Мишин К.Я. Углеродный композит на основе пиролизованных дифталоцианинов для иммобилизации высокоактивных отходов атомной промышленности // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 5. С. 469-477.
9. Harris P.J.F., Burian A., Duber S. High resolution electron microscopy of a microporous carbon // Phil. Mag. Let. 2000. V. 80. Is. 6. P. 381-386.
10. Советников А.Е., Капустин В.К., Тихонов В.И., Фомин Э.В., Черненков Ю.П. Эволюция атомарного порядка и валентного состояния редкоземельных атомов и урана в новом металлоуглеродном композите – пиролизате дифталоцианина  $C_{64}H_{32}N_{16}Me$  ( $Me = Y, La, Ce, Eu$  и  $U$ ) // ФТ. Т. 2014. Т. 56. № 3. С. 1621-1631.
11. Колокольцев С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. – Д.: Интеллект, 2012. 295 с.
12. 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.
13. Harris P.J.F. Chemistry and Physics of Carbon. V. 28. / L. R. Radovic, ed. – New York: Dekker, 2003. P. 1.
14. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. 518 с.

structure [13]. However, in case of turbostratic carbon, where a binding energy of planes is slightly low than for polycrystal graphite (4.2-8.4 and 4.2-18.2 kJ/mol correspondingly) [14], a smaller temperature stability can be observed.

At that, the high-porous structure of pyrolysate of diphthalocyanine will be an additional barrier to fix the radioactive nuclides at the thermal destruction of turbostratic layers at temperatures higher ~1,600 °C [8].

### CONCLUSIONS

Structures of metal-carbon nanocomposites based on yttrium

pyrolysate of diphthalocyanine in nano- and micro-scales were studied using TEM and AFM methods. TEM-measurements data confirm that metal crystals inside the graphitized matrix are being formed at pyrolysis of diphthalocyanine. The structure of graphitized layers consists of the turbostratic carbon. It was determined that parameters of metal particles correspond to  $\alpha$ -yttrium crystal lattice, i.e., to magnesium structure type which is characteristic of the majority of lanthanides and actinides, such as americium and curium. AFM-data indicates the aggregation of

crystals to nanoclusters and formation of highly porous structure. The data obtained in this work lay the scientific basis of metal-carbon nanocomposite usage in the different fields of nuclear power industry, in particular, as the immobilizing matrices for the highly radioactive waste (HRW) and the spent nuclear fuel (SNF) on an industry scale

*The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the research project No. 18-32-00500.*