



سنتز نانوپودر دی‌اکسید اورانیم-توریم به روش هیدروترمال فوق بحرانی

علی حیدری چناری^۱، سید جواد احمدی^{۲*}، فاضل ضحاک‌فر^۲

۱. گروه مهندسی مواد و چرخه سوخت هسته‌ای، دانشکده مهندسی انرژی و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳، تهران-ایران
۲. پژوهشکده‌ی چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران-ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۱۱/۲۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۹/۱۱/۲۶

چکیده

با توجه به محدود بودن ذخایر اورانیم و مزایای سوخت‌های توریمی نسبت به سوخت‌های اورانیمی، توسعه چرخه سوخت توریم در کشورهای مختلف از جمله ایران مورد توجه قرار گرفته است. یکی از انواع سوخت‌های توریمی مورد استفاده در رآکتورهای هسته‌ای، سوخت مخلوط دی‌اکسید اورانیم-توریم است. نوع روش سنتز پودر، نکته‌ای کلیدی در کارایی بهتر و بهینه‌ی این سوخت در رآکتور است. هدف اصلی این مطالعه، ساخت مخلوط نانوذرات اکسیدی توریم و اورانیم با ترکیب درصد وزنی ۳۰٪ تا ۷۰٪ $(Th-U)O_2$ بود. با استفاده از طراحی آزمایش‌های تاگوچی اثر چهار پارامتر غلظت، زمان، درصد اولیه نیترات اورانیم-توریم در محلول و دما بررسی شد. نانوذرات سنتز شده با آنالیزهای XRD، BET، EDS و SEM مشخصه‌یابی شدند. در بهترین شرایط شرایط نمونه‌ی پودری با خصوصیت (۳۳٫۱۵٪ تا ۶۶٫۸۵٪ $(Th-U)O_2$) به دست آمد. نمونه بهینه دارای ذراتی با اندازه ۱۳٫۲۵ nm و خلوص ۱۰۰٪ بود که نشان‌دهنده کارایی بالای سیال فوق‌بحرانی برای تولید نانوذرات است. نتایج نشان داد که روش هیدروترمال فوق‌بحرانی عملکرد مطلوبی جهت تولید مخلوط نانوذرات اکسیدی توریم و اورانیم دارد.

کلیدواژه‌ها: سوخت توریمی، هیدروترمال فوق‌بحرانی، همگن، نانوپودر

Synthesis of Uranium-Thorium dioxide nano powder using supercritical hydrothermal method

A.H. Chenari¹, S.J. Ahmadi^{2*}, F. Zahakifar²

1. Energy Engineering and Physics Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran-Iran

Research Article

Received 13.4.2020, Accepted 14.2.2021

Abstract

Due to the limited uranium reserves and advantages of thorium fuels over uranium fuels, the development of the thorium fuel cycle in various countries including Iran, has been considered significantly. One type of thorium fuels used in nuclear reactors is a mixture of uranium dioxide and thorium. The type of powder synthesis method is a key point in improving the efficiency of this fuel in the reactor. The main objective of the present study was to achieve mixed nanoparticles of 30-70% $(Th-U)O_2$. The effect of four parameters including concentration, time, initial percentage of uranium-thorium nitrate in solution, and temperature was studied using Taguchi's experimental design. The synthesized nanoparticles were characterized by XRD, BET, EDS, and SEM analyses. The results showed that at the best conditions, the nanoparticles were synthesized with a weight percentage of 32.28 and 67.72%, a particle size of 13.25 nm, high purity, and high surface area. Also, the results showed that the supercritical hydrothermal method has performed well for mixed nanoparticles of 30-70% $(Th-U)O_2$ production.

Keywords: Thorium fuel, Supercritical hydrothermal, Homogeneous, Nano powder.

*Email: sjahmadi@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

در حال حاضر یکی از منابع تولید انرژی الکتریکی سوخت‌های هسته‌ای هستند. امروزه اورانیم به‌عنوان مهم‌ترین ماده به‌عنوان سوخت هسته‌ای استفاده می‌شود اما منابع با صرفه اقتصادی بالای اورانیم در سطح زمین محدود هستند. بنا بر گزارش آژانس بین‌المللی انرژی اتمی^۱ با فرض داشتن منابع ۵۹۰۲۵۰۰ تنی اورانیم و نرخ مصرف کنونی ۶۸۰۰۰ تن در سال، تا حدود ۸۷ سال دیگر سوخت اورانیم رآکتورهای دنیا تأمین می‌شود [۱]. امروزه با توجه به محدود بودن اورانیم، سوخت‌های توریمی مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در چرخه سوخت توریم، ^{232}Th که با غنای ۱۰٪ از معادن استخراج می‌شود، به‌عنوان ماده‌ای زایا در رآکتور قرار گرفته و پس از جذب نوترون، ^{233}U تولید می‌کند؛ بنابراین دو ایزوتوپ ^{232}Th و ^{233}U به‌ترتیب نقش عناصر شکافت‌پذیر و زایا را در این رآکتورها برعهده دارند [۱]. در سال‌های اخیر، سوخت‌های توریمی به دو صورت همگن^۲ و ناهمگن^۳ مورد توجه بوده‌اند. در طرح همگن، ترکیبی از ThO_2 و UO_2 با کسر حجمی و غنای کافی اورانیم برای دستیابی به برن‌آپ و طول چرخه‌ی کافی، درون یک میله قرار می‌گیرد؛ درحالی‌که در طرح‌های ناهمگن، پیکربندی قلب از دو بخش هسته و پوشش تشکیل شده است که به‌طور مجزا در مجتمع‌های سوخت، جداگانه قرار می‌گیرند و یا درون یک مجتمع سوخت قرار داده می‌شوند [۲]. در این پژوهش، سوخت توریمی همگن مدنظر است.

در دو دهه‌ی اخیر پژوهش‌های وسیعی بر روی کاربردهای گسترده‌ی مواد نانو کریستالی انجام شده است. یکی از ویژگی‌های مورد نیاز مواد مورد استفاده در رآکتورهای هسته‌ای، مقاومت در برابر صدمات ناشی از پرتو، آمورفی شدن و تورم است. همچنین با کاهش اندازه‌ی دانه در مقیاس‌های نانومتری، انتظار می‌رود اثراتی منفی در دو پارامتر ضریب هدایت حرارتی و نقطه‌ی ذوب پدیدار شوند. با کاهش اندازه دانه‌ها و قرار گرفتن در مقیاس نانو، هدایت حرارتی کاهش می‌یابد و نقطه‌ی ذوب افت پیدا می‌کند [۳].

چالش اساسی در علم نانومواد، کنترل دقیق اندازه و شکل است که به‌طور مستقیم به روش‌های تولید مواد مربوط می‌شود. یکی از ارزشمندترین روش‌های ساخت نانومواد، روش هیدروترمال است [۴]. خلوص و همگنی بالای محصول، تقارن کریستال‌ها، توزیع اندازه ذرات باریک، مورفولوژی خوب، مساحت سطح ویژه بالا، بازه وسیع ترکیب شیمیایی قابل استفاده، تک‌مرحله‌ای بودن فرایند، امکان تولید نانوذرات با

اندازه‌های متنوع و مصرف انرژی پایین از مزایای این روش هستند [۵].

یکی از انواع روش‌های هیدروترمال، فرایند هیدروترمال فوق‌بحرانی است که برای تولید اکسیدهای فلزی استفاده می‌شود [۶، ۷]. سنتز هیدروترمال فوق‌بحرانی در یک رآکتور از نوع اتوکلاو^۴ انجام می‌گیرد، که در آن محلول نمک فلزی در حلال آبی و یا آلی تهیه شده و به آرامی تا دمای معینی گرم شده و سپس به مدت چندین ساعت یا شبانه روز باقی می‌ماند. در چنین فرایندهایی، تعادل واکنش محلول‌ها با افزایش دما تا دمای بحرانی سیال تغییر یافته و این تغییر منجر به تولید هیدروکسیدها و یا اکسیدهای فلزی می‌شود [۸]. خوردندگی کم‌تر در سامانه مورد استفاده، واکنش‌پذیری بیش‌تر و شرایط بحرانی ملایم‌تر در مقایسه با آب فوق‌بحرانی، از اتانول حلالی کارآمد برای شرایط فوق‌بحرانی ساخته است [۹]. در چند سال اخیر، تولید نانوپودر توریم دی‌اکسید و اورانیم دی‌اکسید و همچنین مخلوط آن‌ها، به روش‌های مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته که در این مطالعه، سنتز مخلوطی از این دو ماده مد نظر است. برای این سنتز، روش‌های مانند سل ژل [۱۰]، فتوشیمیایی [۱۱]، آلتراسونیک [۱۲] و الکتروشیمیایی [۱۳] گزارش شده و تاکنون مطالعه‌ای در خصوص استفاده از روش فوق‌بحرانی گزارش نشده است.

در پژوهشی که پیش‌تر انجام شده است، خصوصیات سوخت مخلوط مناسب برای رآکتور آب سنگین اراک شامل ۷۰٪ وزنی توریم دی‌اکسید و ۳۰٪ وزنی اورانیم دی‌اکسید با غنای ۴٫۷٪ [۱۴] با استفاده از محاسبات کد MCNP تعیین شده است؛ بنابراین در راستای نیل به این هدف، سنتز سوخت مخلوط دی‌اکسید توریم-دی‌اکسید اورانیم با نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰ با روش هیدروترمال مورد بررسی و پژوهش قرار گرفت.

۲. روش کار

۱.۲ مواد آزمایشگاهی

برای ساخت محلول‌ها از توریم نیترات پنج آبه $(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ محصول کمپانی BDH، اورانیم نیترات شش آبه $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ محصول کشور چین و اتانول مطلق $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ شرکت مرک استفاده شد.

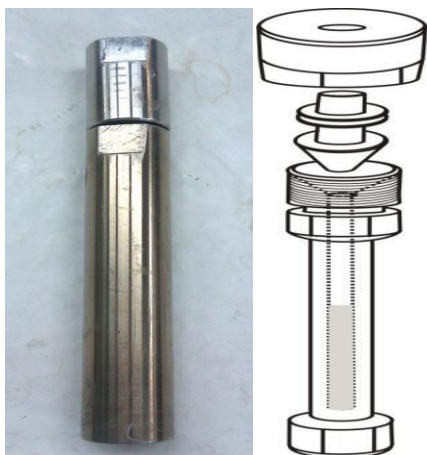
۲.۲ دستگاه‌ها

برای انجام آزمایش‌ها دستگاه‌های زیر مورد استفاده قرار گرفتند:

۱. اتوکلاو ناپیوسته از جنس فولاد زنگ‌نزن (۳۱۶L) به حجم نهایی ۱۰ mL؛

1. International Atomic Energy Agency (IAEA)
2. Homogenous
3. Heterogenous

4. Autoclave



شکل ۱. طرح‌واره‌ای از رآکتور استیل ناپیوسته‌ی آزمایشگاهی و تصویر اتوکلاو ساخته شده.

جدول ۱. آزمایش‌های طراحی شده با روش تاگوچی

شماره آزمایش	غلظت (mol/L)	دما (°C)	زمان (h)	درصد محلولی اولیه نیترات اورانیم به توریم (%)
۱	۰.۵	۴۰۰	۲	۳۰ به ۷۰
۲	۰.۵	۵۰۰	۱.۵	۲۵ به ۷۵
۳	۰.۱	۵۰۰	۲	۳۵ به ۶۵
۴	۰.۵	۴۵۰	۱	۳۵ به ۶۵
۵	۰.۳	۴۵۰	۲	۲۵ به ۷۵
۶	۰.۳	۵۰۰	۱	۳۰ به ۷۰
۷	۰.۱	۴۰۰	۱	۲۵ به ۷۵
۸	۰.۱	۴۵۰	۱.۵	۳۰ به ۷۰
۹	۰.۳	۴۰۰	۱.۵	۳۵ به ۶۵

۳. بحث و نتایج

سنتز پودر در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM نمونه‌های ۱ و ۲ در دماهای متفاوت در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش دمای سیال تا نقطه بحرانی ثابت دی‌الکتریک آن به صورت تدریجی کاهش می‌یابد و پس از عبور از نقطه بحرانی، یک افت ناگهانی در ثابت دی‌الکتریک سیال رخ می‌دهد. در این شرایط جدید که به شرایط فوق‌بحرانی معروف است، سرعت واکنش تشکیل اکسید فلزی افزایش می‌یابد. همچنین به این دلیل که با کاهش ثابت دی‌الکتریک سیال، خاصیت الکترولیتی سیال کم می‌شود، فوق‌شباعیت محلول زیاد می‌شود. یعنی پس از تشکیل کریستال، تمایل مجددی در رشد هسته در اکسید فلزی به وجود می‌آید. درحالی‌که در شرایط زیر بحرانی، هسته‌های تشکیل‌شده در

- دستگاه XRD ساخت کمپانی STOE مدل STADI MP کشور آلمان؛
- دستگاه سانتریفیوژ ساخت کشور آمریکا؛
- دستگاه آون ساخت کمپانی Ehert مدل ۱۳۰۰۷، VTS70 ساخت کشور آلمان؛
- دستگاه SEM ساخت کمپانی آکسفورد، انگلستان.

۳.۲ روش انجام آزمایش‌ها

جهت انجام آزمایش‌ها، با حل کردن مقدار توزین‌شده اورانیم نیترات و توریم نیترات در حلال اتانول، محلول‌های اورانیم و توریم تهیه شدند و حجم ۴ mL از محلول مخلوط در اتوکلاو ریخته شد. دلیل انتخاب این حجم از محلول، رعایت ایمنی جهت تحمل دما و فشار اتوکلاو به دلیل خطر انفجار بود. سپس اتوکلاو در دمای معین در کوره گذاشته شد تا حرارت لازم تأمین شود. پس از طی شدن زمان معین، اتوکلاو از کوره بیرون آورده شده و به مدت چند دقیقه در استخر آب سرد گذاشته شد تا خنک شود. در اتوکلاو باز شده و محلول به همراه رسوب (نانوپودر) تولیدی تخلیه شد. طرح‌واره‌ای از رآکتور استیل ناپیوسته‌ی آزمایشگاهی و تصویر اتوکلاو ساخته شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این طرح از یک سیستم ژاپنی که دارای زاویه ۶۰ درجه‌ای در دهانه و یک درپوش مخروطی با دو واشر پولکی است الهام گرفته است [۱۵]. درپوش این رآکتور از نوع درپوش رآکتور تیوتل-روی و به صورت مخروطی ساخته شده تا از نشت حداقلی از دهانه رآکتور در حین انجام آزمایش، جلوگیری کند. رآکتور ساخته شده تحمل دمای ۵۰۰ و فشار ۶۰۰ atm را دارد.

سپس محلول تا حجم ۲۰۰ mL با آب مقطر رقیق شده و ۲ بار با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm و هر بار به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. سپس پودر ته‌نشین‌شده در سانتریفیوژ تخلیه و به مدت یک شبانه‌روز در آون تحت دمای ۷۰°C خشک شد.

با استفاده از طراحی آزمایش^۱ با روش تاگوچی^۲، ۹ آزمایش تعیین شده و آزمایش‌ها انجام پذیرفتند [۹]. در جدول ۱، شرایط آزمایش‌های مورد بررسی برای چهار پارامتر غلظت، زمان، درصد محلولی اولیه نیترات اورانیم-توریم و دما نشان داده شده است. هدف نهایی پروژه رسیدن به ذرات کوچک نانومتری و مخلوط دی‌اکسید توریم-دی‌اکسید اورانیم با نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰ بوده است.

1. Experiment design
2. Taghuchi

دماهای پایین تمایل دارند که در دماهای بالاتر حل شده و سپس کریستال‌های پایدارتری از لحاظ ساختار تشکیل دهند. بنابر نظریه‌ی هسته‌زایی پس از حل شدن، مجدداً ذرات با اندازه بزرگ‌تر و ناهمگن‌تر تشکیل می‌شوند. این پدیده استولد رایپنینگ^۱ نامیده می‌شود [۱۶]؛ اما در شرایط فوق‌بحرانی می‌توان با دور ماندن از این پدیده به ذرات با اندازه‌های کوچک‌تر دست یافت. نتیجه این‌که افزایش دما سبب کاهش اندازه‌ی ذرات سنتز شده می‌شود. اتانول در حالت فوق‌بحرانی، سازوکاری را پدید می‌آورد که با تغییر دما و فشار، سبب تغییر در تعادل و سرعت واکنش می‌شود.

معمولاً زمان ماند کوتاه به کاهش اندازه‌ی ذرات کمک می‌کند. بنابر نظریه انرژی جنبشی، در یک سیستم بسته که انرژی ذرات با دما متناسب است، احتمال برخورد آن‌ها با افزایش زمان زیاد می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که افزایش زمان ماند به رشد کریستال‌ها منجر گردد. هم‌چنین با افزایش زمان ماند، ممکن است دوباره سازوکار حل شدن و تشکیل کریستال بزرگ‌تر (هسته‌زایی ثانویه) رخ دهد که باعث تراکم و کلوخه‌شدگی ذرات شود که اثر مطلوبی نیست. هم‌چنین افزایش زمان، باعث تغییر در درصد وزنی عنصری اورانیوم شده و افزایش بازده واکنش را به همراه دارد که منجر به افزایش غلظت ذرات در واحد زمان شده و بزرگ‌تر شدن اندازه‌ی کریستال را در پی دارد. با گذشت زمان به نظر می‌رسد که رشد کریستال‌ها به سمت ساختار هندسی مشخص، متقارن و پایدار اما بزرگ‌تر پیش می‌رود.

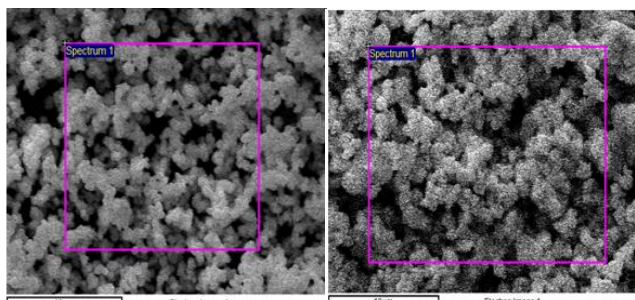
تصاویر SEM در غلظت‌های متفاوت در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذرات در گرو کاهش غلظت است. در یک سیستم بسته همانند اتوکلاو، افزایش غلظت باعث ایجاد تراکم زیاد، واکنش شیمیایی بیش‌تر، چسبندگی بیش‌تر ذرات و افزایش اندازه ذرات می‌شود. در حالی‌که رشد ذرات به‌صورت درهم‌ریخته، نامتقارن و دارای ساختار هندسی نامنظم و کلوخه‌مانند است.

آنالیزهای XRD و EDS انجام شد. نمودار الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه پودر ۸ در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، پودر نمونه‌ی ۸ دارای بهترین شرایط و ویژگی‌ها است. قابل ذکر است که اندازه ذره‌ی نمونه پودر، با استفاده از معادله‌ی شرر محاسبه شد:

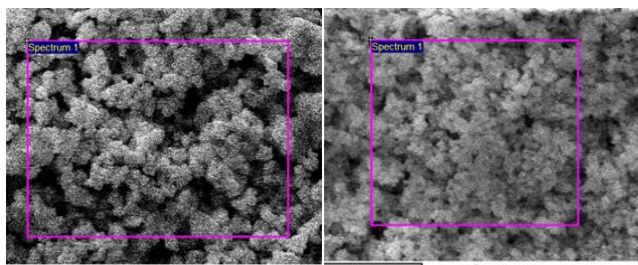
$$d = \frac{k\lambda}{(FWHM \cdot \cos \theta_{max})} \quad (1)$$

در این رابطه، d اندازه دانه کریستال برحسب آنگستروم، $\lambda=0.154$ طول موج پرتو ایکس برحسب آنگستروم، $FWHM$ پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع است که مقدار آن

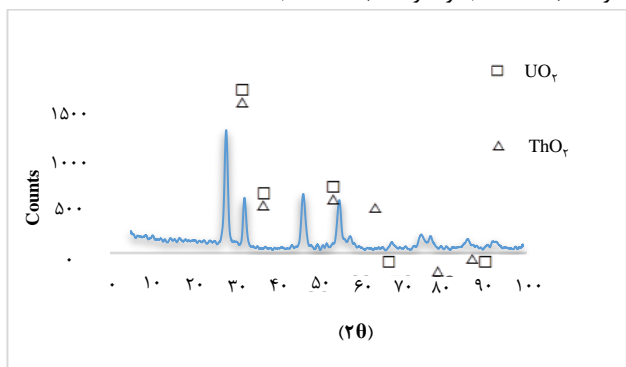
1. Ostwald Ripening
2. Full width half maximum



شکل ۲. تصاویر SEM نمونه‌های ۱ و ۲ (با دماهای متفاوت).



شکل ۳. تصاویر SEM دو نمونه در غلظت‌های متفاوت (راست به چپ: نمونه ۷ با غلظت ۰/۱ و نمونه ۱ با غلظت ۰/۵).



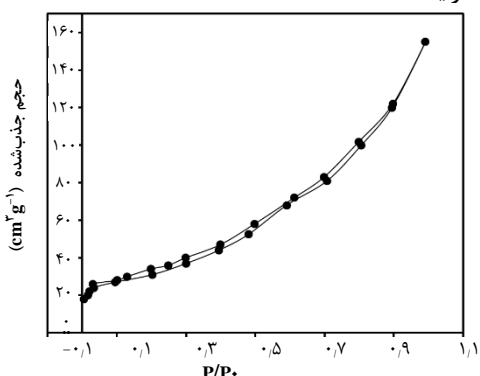
شکل ۴. نمودار الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه پودر ۸ و مطابقت آن با طیف‌های مرجع UO_2 و ThO_2 به شماره‌ی 01-075-0420 [۱۹] و 01-078-0684 [۲۰].

جدول ۳. محاسبه‌ی اندازه ذره نمونه ۸ با روش‌های مختلف.

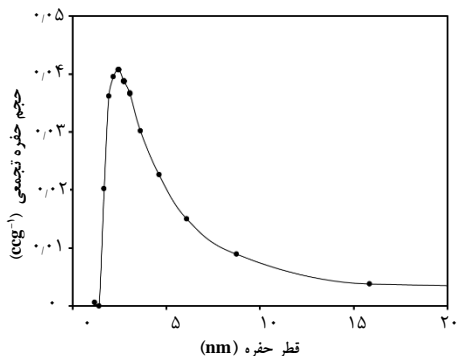
اندازه ذره بیشینه	اندازه ذره کمینه	SEM	معادله شرر
۱۱۰٫۸۵ nm	۷٫۱۲ nm	۱۹٫۷۲ nm	۱۳٫۲۵ nm

در نهایت به منظور مطالعه ساختار نانوکریستال بهینه، آنالیز جذب و واجذب نیتروژن انجام گرفت که ایزوترم آن در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که این ایزوترم از نوع II و به همراه یک چرخه هیستریسیس H3 است. این موضوع بیانگر وجود ذراتی بدون حفره و یا با میکروحفره^۲ است که به صورت آجری شکل کنار یکدیگر قرار داشته و درزهایی به‌عنوان حفره بین آن‌ها وجود دارد.

هم‌چنین نمودار توزیع اندازه حفره‌ها (شکل ۸) نشان می‌دهد که ذرات نمونه پودر دارای حفره‌هایی با اندازه‌های میکرو و مزو بوده و اندازه متوسط آن ۲٫۱۹۹ nm است. طبق تعریف آیوپاک، حفره‌های با اندازه کمتر از ۲ nm با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ nm با نام مزو حفره و حفره‌هایی بزرگ‌تر از ۵۰ nm با نام ماکروحفره^۳ طبقه‌بندی می‌شوند [۱۹]. مساحت سطح ویژه اندازه‌گیری شده به روش BET در حدود $151.379 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و حجم حفره آن 0.272 mLg^{-1} است. در جدول ۴ شرایط و مشخصات نمونه پودر بهینه ارائه شده است.



شکل ۷. ایزوترم جذب و واجذب نمونه پودر بهینه.



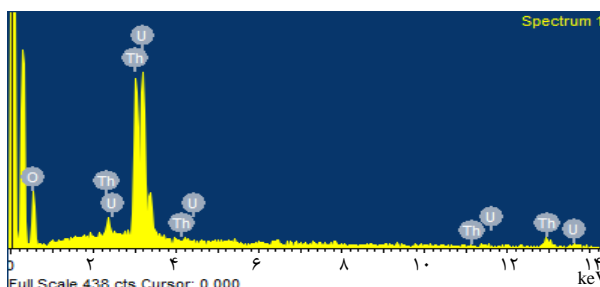
شکل ۸. نمودار توزیع اندازه حفرات نمونه پودر بهینه.

با توجه به شکل ۵ و جدول ۲، درصد وزنی اورانیم به توریم نمونه پودر ۸ (۳۳٫۲۲٪ تا ۶۶٫۷۸٪) با درصد وزنی ۳۰٪ تا ۷۰٪ دی‌اکسید اورانیم-دی‌اکسید توریم که از اهداف اصلی و هسته‌ای پروژه است، تطابق بسیار مطلوبی دارد.

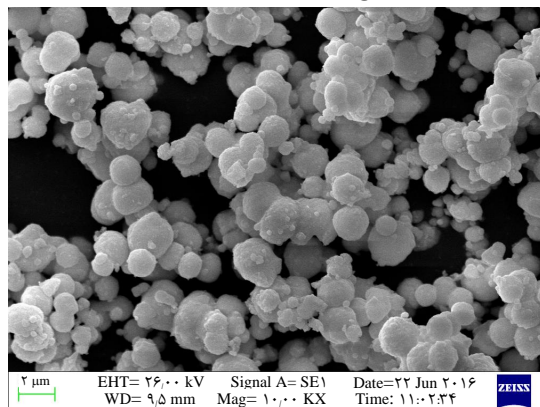
در شکل ۶، نمونه پودر مخلوط تهیه شده در آزمایش شماره ۸ مشاهده می‌شود که با توجه به سنتز در شرایط بهینه و حالت فوق‌بحرانی، دارای ساختارهندسی مشخص (کروی)، متقارن بوده و هم‌چنین پودری حاصل یکدست و دارای اندازه ذره کوچک در ابعاد نانومتر است. نانوذرات کروی در مقایسه با دیگر ساختارهای نانوذرات، دارای بالاترین مساحت سطح ویژه هستند که کاربرد وسیعی در صنعت و دیگر زمینه‌های علمی تحقیقاتی دارند [۱۸]. با استفاده از نرم‌افزار دیجی‌مایزر^۱، اندازه ذره محاسبه و با اندازه ذره‌ی حاصل از معادله شرر مقایسه شد که در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲. درصد وزنی اورانیم در نمونه پودر آزمایش‌ها.

شماره آزمایش	درصد وزنی اورانیم (%)
۱	۳۵٫۷۲۵۷
۲	۲۷٫۸۸۴
۳	۴۰٫۷۹۰۰
۴	۳۶٫۸۵۱
۵	۳۱٫۶۴۱۳
۶	۲۲٫۵۲۵۱
۷	۳۰٫۴۴۵۱
۸	۳۳٫۲۲۷۳
۹	۳۷٫۸۶۷۸



شکل ۵. نتایج آنالیز EDS نمونه پودر شماره ۸.



شکل ۶. تصویر SEM نمونه پودر آزمایش ۸.

2. Micropore
3. Macropore

1. Digimizer

جدول ۴. شرایط و مشخصات کلی آزمایش و نمونه پودر بهینه.

دما (°C)	زمان ماند (h)	غلظت اولیه (mol)	درصد محلولی اولیه (%)	اندازه ذرات (nm)	درصد وزنی عنصری (%)	BET (m ² /g)
۴۵۰	۱،۵	۰،۱	٪۳۰	۱۳،۲۵	۶۶،۳۳-۸،۲۲	۱۵۱،۳۷

۵ مشخص است که روش هیدروترمال فوق‌بحرانی، روشی مناسب برای تولید پودر بهینه از لحاظ اهداف ذکر شده و تولید سوخت هسته‌ای مورد نظر است؛ به‌گونه‌ای که درصد وزنی UO_2 و ThO_2 به شرایط محاسبه شده توسط MCNP در مرجع ۳ بسیار نزدیک‌تر است.

۴. نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش، ساخت مخلوط نانوذرات اکسیدی توریم و اورانیوم با ترکیب درصد وزنی ٪۳۰ تا ٪۷۰ $(\text{Th-U})\text{O}_2$ بود. ۹ آزمایش با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی تعیین شده و اثر چهار پارامتر غلظت، زمان، درصد محلولی اولیه نیترات اورانیوم-توریم و دما بررسی شد. نانوذرات سنتز شده با آنالیزهای XRD، BET، EDS و SEM مشخصه‌یابی شد. در بهترین شرایط نمونه‌ی پودری با خصوصیت ٪۳۳/۱۵ تا ٪۶۶/۸۵ $(\text{Th-U})\text{O}_2$ به‌دست آمد. نمونه بهینه دارای ذراتی با اندازه ۱۳/۲۵ nm و خلوص ٪۱۰۰ بود که نشان‌دهنده کارایی بالای سیال فوق‌بحرانی برای تولید نانوذرات است. در نهایت پودری دارای خلوص بالا، اندازه کوچک و درصد نزدیک به ٪۳۰ تا ٪۷۰ وزنی $(\text{Th-U})\text{O}_2$ به‌دست آمد که می‌توان با عملیات پرس کردن و سینترینگ آن را تبدیل به قرص سوخت هسته‌ای کرد. در پایان، نمونه پودر سنتز شده با این روش با نمونه پودر سنتز شده با روش سل ژل مقایسه شد. نتایج نشان داد که روش هیدروترمال فوق‌بحرانی، روشی مناسب بوده و می‌توان از آن برای تبدیل به قرص سوخت هسته‌ای استفاده نمود. با این حال برای مقایسه بهتر بین روش هیدروترمال فوق‌بحرانی و سایر روش‌ها، لازم است در پژوهش‌های بعدی از پودر حاصل شده قرص تهیه شود و با توجه به زمان و دمای سینترینگ، روش بهینه نهایی انتخاب گردد.

نتایج به‌دست آمده به سه دلیل از اهمیت به‌سزایی برخوردارند:

۱. اندازه ذرات کوچک‌تر (در محدوده‌ی نانو) نمونه پودر سنتز شده، مقاومت بهتر در برابر صدمات ناشی از پرتو، آمورفی شدن و تورم قرص سوخت را در پی دارد [۲۰]. هم‌چنین کاهش اندازه ذره رابطه‌ی مستقیمی با افزایش سرعت سینترینگ به‌علت افزایش سطح مخصوص پودر نمونه دارد. به‌طور کلی می‌توان گفت اندازه‌ی ذرات، نقش تعیین‌کننده‌ای در سینترپذیری پودر دارد، زیرا نیروی رانش برای سینترینگ، ناشی از انرژی سطحی است [۲۱].
 ۲. نزدیکی بیش‌تر به نسبت درصد وزنی دی‌اکسید اورانیوم به دی‌اکسید توریم ۳۰ به ۷۰ که هدف این پژوهش است.
 ۳. مساحت سطح ویژه زیاد و اندازه حفره‌های کوچک یکی از فاکتورهای کلیدی در تولید قرص سوخت است که با توجه به نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن، پودر سنتز شده دارای این دو فاکتور مهم است. با توجه به نتایج به‌دست آمده و بنا بر معیارهای مورد نظر پژوهش که همان کم‌ترین ناخالصی، درصد وزنی دی‌اکسید اورانیوم به دی‌اکسید توریم ۳۰ به ۷۰ و کوچک‌ترین اندازه است، نمونه پودر شماره‌ی ۸ به‌عنوان نمونه بهینه برگزیده شد. این نمونه گودر احیا شد تا به دو ترکیب UO_2 و ThO_2 تبدیل شود. آنالیز XRD نیز صحت نتایج را تأیید می‌کند. درصد وزنی عنصری نمونه بهینه، ٪۳۳/۲۲ تا ٪۶۶/۷۸ است که بعد از انجام عملیات احیا، درصد وزنی UO_2 به ThO_2 نیز ٪۳۳/۱۵ تا ٪۶۶/۸۵ است.
- در پایان، نمونه پودر سنتز شده با این روش با نمونه پودر سنتز شده با روش سل ژل که در دو مرجع [۲] و [۱۲] به آن‌ها اشاره شده است مقایسه شد (جدول ۵). با توجه به جدول

جدول ۵. نتایج مربوط به نمونه پودر ۸ و مقایسه‌ی آن با نتایج روش سل ژل.

نمونه	درصد وزنی U به Th (%)	درصد وزنی UO_2 به ThO_2 (%)	اندازه ذرات (nm)
نمونه پودر ۸	۶۶،۳۳-۷۸،۲۲	۶۶،۳۳-۸۵،۱۵	۱۳،۹۱
سل ژل [۲] و [۱۲]	۵۹،۴۰-۷۲،۲۸	۵۹،۴۰-۷۹،۲۱	۱۶،۲

مراجع

1. Thorium Fuel Cycle., *Potential benefits and challenges* (IAEI, Vienna, 2005).
2. Thorium Fuel Utilization: *Options and Trends*. (IAEI, Vienna, 2002).
3. *Fabrication of thorium fuel pellets using nanoparticles and microparticles of thorium dioxide and comparison of their physical properties*, Ph.D thesis, Nuclear Science and Technology Institute and Amirkabir University (2016) (in persian).
4. S. Komarneni, *Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods*, *Cur. Sci. Ban.* **85**, 1730 (2003).
5. D. W. Matson et al., *A flow-through hydrothermal method for the synthesis of active nanocrystalline catalysts*, *Adv. Tech. Cat. Pre.* **259** (1996).
6. H. Hayashi, Y. Hakuta, *Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water*, *Materials* **3**, 3794 (2010).
7. M. Outokesh et al., *Hydrothermal synthesis of CuO nanoparticles: study on effects of operational conditions on yield, purity, and size of the nanoparticles*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 3540 (2011).
8. S. Giri et al., *Magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method*, *J. Mag. Mat.* **285** 296 (2005).
9. Y. Arai, S. Takeshi, Y. Takebayashi, *Reactions in supercritical fluids* (Springer, Germany, 2013).
10. Y. Shigeru, Y. Takahashi, *Preparation of high density (Th,U)O₂ pellets by sol-gel microsphere pelletization and 1300°C air sintering*, *J. Nucl. Mat.* **217**, 127 (1994).
11. T. Pavelková et al., *Preparation of UO₂, ThO₂ and (Th, U)O₂ pellets from photochemically-prepared nano-powders*, *J. Nucl. Mat.* **469**, 57 (2016).
12. N.Hingant et al., *sintering and leaching of optimized uranium thorium dioxides*, *J. Nucl. Mat.* **385** 400 (2009).
13. G. Rousseau et al., *Synthesis and characterization of nanometric powders of UO_{2+x}(Th, U)O_{2+x} and (La,U)O_{2+x}*, *J. Sol. Stat. Chem.* **182** 2591 (2009).
14. N. Mohseni et al., *Characterization of ThO₂ and (Th,U)O₂ pellets consolidated from NSD-sol gel derived nanoparticles*, *Cer. Inte.* **43**, 3025 (2017).
15. S. J. Ahmadi et al., *Optimization study on formation and decomposition of zinc hydroxynitrates to pure zinc oxide nanoparticles in supercritical water*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 1448 (2013).
16. Y. Liu et al., *Ostwald ripening of β -carotene nanoparticles*, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007).
17. Holzwarth et al., *The Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation*, *Nat. Nano.* **6**, 534 (2011).
18. Mody et al., *Introduction to metallic nanoparticles*, *J. Phar. Bio. Sci.* **2**, 282 (2010).
19. Sing, SW Kenneth, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, *Pur. App. Chem.* **57**, 603 (1985).
20. TD. Shen et al., *Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa₂O₄*, *App. Phy. Let.* **90**, 263115 (2007).
21. M. Roshanzamir, R. Khazaneh, *Nuclear fuel based on its use in pressurized water reactors* (AEOI, Iran, 1996) (in persian).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers. *



استناد به این مقاله

علی حیدری چناری، سید جواد احمدی، فاضل ضحاک‌فر (۱۴۰۰)، سنتز نانوپودر دی‌اکسید اورانیم-توریم به روش هیدروترمال فوق بحرانی، ۹۶، ۸۸-۹۴

DOI: 10.24200/nst.2021.1204

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1204.html