

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПА ^{63}Ni И ПОКРЫТИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2024 В. А. Мазгунова^a, А. И. Костылев^a, В. А. Бабаин^{a, b, *}, М. Ю. Аляпышев^c

^aПроектно-конструкторское и производственно-внедренческое предприятие “Деймос ЛТД”,
пр. Просвещения, д. 15, литер А, 194358, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^bРадиовый институт им. В.Г. Хлопина, 2-й Муринский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^cАО “Полиметалл Инжиниринг”, пр. Народного Ополчения, д. 2, 198216, Санкт-Петербург, Российская Федерация

*e-mail: vbabain@khlopin.ru

Получена 04.07.2024, после доработки 11.09.2024, принята к публикации 12.09.2024

Рассмотрены существующие технологии наработки, выделения и очистки ^{63}Ni , а также методы получения никелевых покрытий при производстве атомных батарей. Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема получения обогащенного ^{63}Ni и покрытий из него с использованием на всех стадиях технологического процесса одного реагента — трифторида фосфора (PF_3). Показано, что использование тетраakis(трифторфосфин)никеля ($\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$) позволяет проводить изотопное обогащение ^{62}Ni и ^{63}Ni , очистку облученного Ni от радиоактивных примесей и нанесение обогащенного ^{63}Ni на полупроводниковую подложку. Предложенная схема позволяет снизить количество жидких радиоактивных отходов по сравнению с традиционными методами очистки и нанесения покрытий методами “мокрой” химии.

Ключевые слова: никель, тетраakis(трифторфосфин)никель, изотопное обогащение, очистка, осаждение покрытий.

DOI: 10.31857/S0033831124060014

ВВЕДЕНИЕ

Бета-вольтаические атомные батареи преобразуют энергию распада бета-излучающих радионуклидов в электрическую энергию с помощью полупроводниковых преобразователей — структур с разделением заряда, таких как как акцепторно-донорные (PN) переходы и барьерные переходы Шоттки. В сравнении с химическими источниками тока у них есть преимущества высокой плотности энергии, длительного срока службы, сильной помехоустойчивости, широкого рабочего диапазон температур и давлений. В сравнении с тепловыми преобразователями энергии радиоактивного распада, например с радионуклидными термоэлектрическими преобразователями, их преимуществом является миниатюрность, безопасность, возможность интеграции в микроэлектронные устройства. Обычный диапазон их электрической мощности — от десятков микроватт до единиц милливатт, что делает их идеальными источниками питания для интегральных схем, беспроводных датчиков, микроэлектромеханических систем и других миниатюрных электронных устройств [1–4]. Особенно ценно это для длительных космических миссий, систем удаленного доступа без возможности обслуживания и других сфер применения, где требуется сверхминиатюрный, надежный источник питания с длительным сроком службы.

В ряде обзоров [5–7] представлено современное развитие теории и практики бета-вольтаических батарей и определены проблемы в части

полупроводникового материала, структуры преобразователя и конструкции батареи. Показано, что из целого ряда радионуклидов для создания атомных батарей наиболее полно требованиям долговечности, эффективности и безопасности отвечает ^{63}Ni [8].

Перспективы практического использования ^{63}Ni для этих целей ставят вопросы технологии производства и применения этого изотопа. Во-первых, на сегодня ^{63}Ni — достаточно дефицитный и дорогой искусственный изотоп: стоимость около \$4000/Ки или около \$4 000 000/мВт при КПД около 10% [9] (а фактически достигнутый к настоящему времени КПД не превышает 1%). Это ограничивает его широкое практическое применение из-за стоимости. Столь высокая стоимость ^{63}Ni связана в значительной степени с технологией его наработки, основанной на облучении ^{62}Ni в уникальных высокопоточных реакторах с потоком нейтронов около $5 \times 10^{15} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Стоимость облучения (стоимость нейтронов) в таких реакторах чрезвычайно высокая.

Во-вторых, в ^{63}Ni возможно наличие радиоактивных примесей с жестким гамма-излучением, например ^{60}Co , что может создать проблемы радиационной безопасности. Поэтому технология производства ^{63}Ni для атомных батарей обязательно включает радиохимическую очистку от примесей. На сегодня радиохимическая очистка ^{63}Ni от примесей — это сложный комплекс радиохимических операций с высокоактивными растворами в тяжелых боксах с большим числом радиационно-опасных операций и большим объемом жидких радиоактивных отходов.

Это также вносит значительный вклад в стоимость производства ^{63}Ni .

В-третьих, КПД существующих атомных батарей на сегодня составляет не более 0.5–1% при теоретическом пределе на уровне 30%. Это в определенной степени связано с существующими в настоящее время электрохимическими технологиями нанесения ^{63}Ni на полу структуры. Эти технологии мало технологичны и неэффективны для подложек сложной геометрии, например 3D полупроводниковых структур. Логичным является применение неких планарных технологий нанесения ^{63}Ni , подобных используемым при производстве микросхем: химическое или физическое осаждение из газовой фазы.

Таким образом, перспективы широкого применения бета-вольтаических батарей на ^{63}Ni в значительной степени связаны с решением трех научно-технологических задач:

- 1) снижением затрат на наработку ^{63}Ni ;
- 2) разработкой малоотходных и радиационно более безопасных методов очистки сырьевого ^{63}Ni от радиоактивных примесей;
- 3) применением эффективных технологий нанесения ^{63}Ni на полупроводниковые преобразователи.

Целью данной статьи является анализ существующих схем производства ^{63}Ni для получения ядерных батарей и возможностей их совершенствования.

ПРОИЗВОДСТВО ^{63}Ni

Производство ^{63}Ni может потенциально проводиться четырьмя основными методами:

- облучением ^{62}Ni тепловыми нейтронами по реакции $^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$;
- облучением ^{63}Cu быстрыми нейтронами по реакции $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$;
- облучением ^{64}Ni быстрыми нейтронами по реакции $^{64}\text{Ni}(n,2n)^{63}\text{Ni}$;
- облучением ^{66}Zn быстрыми нейтронами по реакции $^{66}\text{Zn}(n,\alpha)^{63}\text{Ni}$.

Оценки выхода ^{63}Ni для практически доступных типов реакторов по альтернативным схемам наработки представлены в табл. 1. Эти оценки показывают, что практическое значение может иметь только облучение ^{62}Ni тепловыми нейтронами в высоко- или среднепоточном реакторе. Получение ^{63}Ni облучением в реакторе на быстрых нейтронах ^{63}Cu , ^{66}Zn и ^{64}Ni возможно, но вряд ли целесообразно из-за малого сечения реакции [10, 11].

В настоящее время производство ^{63}Ni ведут облучением никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni , в высокопоточном (поток нейтронов порядка $1 \times 10^{15} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$) ядерном реакторе. Этот способ получения ^{63}Ni реализован на реакторе HFIR в США [13, 14], на реакторе CM [15] в РФ и на HFETR [16] в Китае. На практике при наработке ^{63}Ni в высокопоточном реакторе (поток нейтронов около $10^{15} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$) облучение проводят в течение примерно 1 года (около 350 эффективных суток). Большое сечение выгорания ^{63}Ni — 24 барна при сечении накопления 14.5 барн — не позволяет получить в облученной мишени концентрацию ^{63}Ni более 27% от исходной концентрации ^{62}Ni , а практически эту величину редко поднимают выше 18%. Это связано с тем, что после достижения содержания ^{63}Ni 18% дальнейший прирост его концентрации требует все большего времени облучения. Небольшой облучательный объем в высокопоточных реакторах и высокая стоимость времени облучения вносят основной вклад в стоимость производства ^{63}Ni в этих типах реакторов.

В более доступных реакторах со средним потоком нейтронов порядка $10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ образование ^{63}Ni будет происходить с существенно более низкой скоростью [12]. При плотности потока нейтронов около $1 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ накопление ^{63}Ni за 2 года облучения составит около 2.5 Ки/г. Однако в подобных реакторах одновременно можно облучать значительные количества ^{62}Ni , и стоимость облучения в них значительно меньше.

С ориентацией на облучение ^{62}Ni в доступных реакторах со средним потоком нейтронов был предложен и опробован способ получения ^{63}Ni ,

Таблица 1. Оценка выхода ^{63}Ni в типичных реакторах, используемых для наработки изотопов [12]

Номер реакции	Реакция	Выход ^{63}Ni , г/г стартового изотопа за 1 год облучения		
		высокопоточный реактор типа HFIR, поток тепловых нейтронов $1 \times 10^{15} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$	среднепоточный реактор, поток тепловых нейтронов $2 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$	среднепоточный реактор, поток тепловых нейтронов $1 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$
1	$^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$	0.27	0.038	0.016
2	$^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$	0.00021	0.000012	0.000007
3	$^{64}\text{Ni}(n,2n)^{63}\text{Ni}$	0.00005	0.00003	0.00002
4	$^{66}\text{Zn}(n,\alpha)^{63}\text{Ni}$	0.00001	0.000007	0.000005

ориентированный на получение значительных количеств этого изотопа [17–19]. Метод основан на облучении ^{62}Ni тепловыми нейтронами в реакторе с невысоким потоком с последующим выделением и обогащением ^{63}Ni . Данный метод позволяет перейти от облучения малых количеств ^{62}Ni (с содержанием ^{62}Ni 90–97%) в реакторе с супервысоким нейтронным потоком ($1 \times 10^{15} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) к облучению гораздо большего количества ^{62}Ni (с содержанием ^{62}Ni 80–90%) в ядерных реакторах с “заурядным” потоком тепловых нейтронов в диапазоне $5 \times 10^{13} - 10^{14} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Таким образом, облучение мишени можно проводить в ядерных реакторах, где облучение является доступным и не таким “дорогим”, как в уникальных высокопоточных реакторах.

Однако при облучении в этих условиях в течение 1–2 лет содержание ^{63}Ni в облучаемой мишени из ^{62}Ni будет существенно меньше, чем при облучении в высокопоточном реакторе. Обычно это около 2 Ки/г, что соответствует обогащению 2–4%. Повышение обогащения в этом случае возможно с использованием технологий разделения изотопов (газовые центрифуги, лазерные методы, масс-сепарация и др.).

В мировой практике до настоящего времени методы разделения изотопов используются преимущественно для выделения стабильных изотопов. Процессы выделения высоко радиоактивных изотопов из их смеси с другими стабильными и радиоактивными изотопами, повышения их удельной активности стали развиваться только в последние десятилетия. Успешными примерами таких процессов является производство высокообогащенных ^{14}C , ^{55}Fe , ^{85}Kr , ^{99}Mo из низкообогащенного сырья, в котором целевой радиоактивный изотоп находится в смеси с другими изотопами данного элемента [20–22]. В качестве метода разделения изотопов использовались газовые центрифуги или лазерные методы.

В настоящее время наиболее популярным методом разделения стабильных изотопов Ni является разделение в газовых центрифугах с использованием комплекса $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в качестве рабочего газа [23, 24]. Аналогичный подход может быть успешно использован для получения высокообогащенного ^{63}Ni с помощью газовых центрифуг [25, 26]. В качестве рабочего газа для изотопного обогащения используется тетраакс(трифторфосфин)никель, который синтезируют при обработке облученной мишени трифторидом фосфора. В результате обогащения рабочего газа получают две фракции газа: целевую фракцию, обогащенную по ^{63}Ni , и отвальную фракцию газа, обедненную по изотопу ^{63}Ni и содержащую преимущественно ^{62}Ni .

Эта технология не только позволяет удешевить производство ^{63}Ni , но и делает возможным производить ^{63}Ni высокого обогащения: 60–80% (35–45 Ки/г) вместо стандартного ^{63}Ni с обогащением

20–25% (10–15 Ки/г), что делает батареи более эффективными.

Технология получения ^{63}Ni , основанная на облучении ^{62}Ni в реакторе со средним потоком нейтронов с последующим изотопным разделением ^{63}Ni на газовых центрифугах [18], а также методом ионизации атомов в атомарном пучке (АВЛИС метод) [27] или иными лазерными методами, позволяет потенциально производить сотни грамм ^{63}Ni с высоким обогащением (вплоть до 100%). Нарботка граммowych количеств ^{63}Ni путем облучения ^{62}Ni в энергетическом реакторе (плотность потока нейтронов $1 \times 10^{14} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) с последующим обогащением ^{63}Ni с 6 до 80% была продемонстрирована в работе [25].

ОЧИСТКА ^{63}Ni ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Производство ^{63}Ni связано с длительным облучением стартового ^{62}Ni в потоке нейтронов. Следовые количества примесей в никеле неизбежно также активируются и определяют практически всю гамма-активность полученного препарата. Для обеспечения радиационной безопасности атомных батарей гамма-активность примесей в ^{63}Ni не должна в среднем превышать 1 мКи/г. Очистка облученного Ni от продуктов активации примесей представляет собой основную радиохимическую задачу при производстве ^{63}Ni для атомных батарей.

Состав и количество примесных радионуклидов зависят от материала облучательного устройства и чистоты стартового материала. Как правило, дозопределяющими примесными радионуклидами являются ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{46}Sc , ^{124}Sb и $^{117\text{m}}\text{Sn}$. Стандартные методы очистки ^{63}Ni основаны на комплексе осадительных [28, 29], ионообменных [30] или комбинации осадительных и ионообменных методов [31].

Например, с использованием осадительных методов очистку ^{63}Ni от примесей после облучения ^{62}Ni в высокопоточном реакторе осуществляют при последовательном выполнении следующих осадительных операций [29, 30]:

- растворение облученной мишени;
- очистка Ni от ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{124}Sb , ^{46}Sc , $^{117\text{m}}\text{Sn}$ их соосаждением с гидроксидом кобальта(III);
- очистка Ni от ^{65}Zn осаждением фторида цинка с изотопным и неизотопным носителями;
- концентрирование очищенного Ni путем осаждения в виде малорастворимого соединения никеля.

В ходе этих операций достигается очистка от большинства примесей в $10^2 - 10^3$ раз, но очистка сопровождается значительными потерями ^{63}Ni . Эти методы “мокрой” химии требуют, как правило, значительного числа ручных операций (что создает большие проблемы в плане радиационной опасности) и

характеризуются значительными объемами жидких радиоактивных отходов.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ АТОМНЫХ БАТАРЕЙ

Рабочий элемент атомных батарей — это полупроводниковый материал с нанесенным на него слоем ^{63}Ni . Мощность атомных батарей при прочих равных условиях определяется рабочей площадью полупроводникового элемента и потоком бета-частиц через единицу площади. Поток бета-частиц через единицу площади ограничен эффектом самопоглощения. Это определяется тем, что спектр и максимальная энергия бета-частиц, испускаемых изотопом ^{63}Ni , на границе с полупроводниковым преобразователем зависят от состава (концентрации ^{63}Ni) и толщины эмитирующего образца, что описывается известными аналитическими зависимостями [32].

Теоретические оценки показывают [33], что для ^{63}Ni с 100%-ным обогащением удельная поверхностная плотность энергии достигает максимума при толщине слоя никеля около 3 мкм.

Эффект самопоглощения бета-частиц в слое ^{63}Ni определяет прямую зависимость удельной объемной мощности батареи от степени обогащения ^{63}Ni . Поток бета-частиц на поверхности полупроводникового преобразователя и, соответственно, мощность батареи невозможно увеличить за счет толщины слоя изотопа ^{63}Ni , поскольку эффект самопоглощения бета-излучения ограничивает эффективную толщину слоя ^{63}Ni значением около 3 мкм [34, 35].

По этой причине для увеличения удельной мощности батареи и одновременно повышения КПД ^{63}Ni следует, во-первых, применять ^{63}Ni высокого обогащения (желательно 70–80% и выше) при минимальной толщине слоя ^{63}Ni на поверхности подложки (0,5–1 мкм) для минимизации потерь энергии излучения за счет эффекта самопоглощения. Во-вторых, для минимизации габаритов батареи можно использовать полупроводниковые преобразователи с большой удельной поверхностью, что делает возможным увеличить рабочую поверхность ^{63}Ni –полупроводник в единице объема преобразователя. Например, это может достигаться при использовании трехмерной текстурированной структуры полупроводникового устройства с увеличенной площадью поверхности. В этом направлении для увеличения выходной мощности используются различные трехмерные структуры с высокой площадью поверхности [36].

Стандартными методами нанесения ^{63}Ni на подобные структуры являются химическое или электрохимическое осаждение никеля из соответствующего водного электролита [32, 37]. Однако достигнутые реальные результаты существенно ниже

теоретических. Эффективность преобразователей достаточно низкая: менее 1%.

По-видимому, это связано с тем, что при нанесении пленок ^{63}Ni такие узкие поры не удается заполнить электролитом полностью, поэтому сбор электронов высоких энергий полупроводниковым преобразователем резко ухудшается. Недостаточная эффективность процесса заполнения микроканалов никелем доказана с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронного сканирующего микроскопа для сбора электронов [32]. Подтверждением этого является также тот факт, что аналогичные источники на основе газообразного трития показывают высокие характеристики, поскольку тритий легко проникает в поры. Кроме того, сама процедура электрохимического осаждения кроме вопросов радиационной безопасности и жидких радиоактивных отходов достаточно сложно применима при создании микробатарей в составе электронных микромодулей.

Для нанесения тонких слоев ^{63}Ni на сложные поверхности в качестве альтернативы электрохимическому методу может быть использован метод нанесения ^{63}Ni по CVD-технологии. CVD (Chemical Vapor Deposition) — осаждение металлических пленок и покрытий из газовой фазы летучих металло-содержащих соединений. CVD-технология осаждения пленок и покрытий из никеля с использованием различных соединений [38–40] достаточно подробно изучена [41].

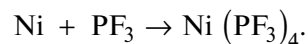
КОМПЛЕКСНАЯ ЗАМКНУТАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема, включающая в себя:

- наработку изотопа ^{63}Ni облучением в реакторе природного Ni, обогащенного по изотопу ^{62}Ni ;
- очистку облученного Ni от радиоактивных примесей;
- обогащение очищенного облученного Ni по изотопу ^{63}Ni ;
- нанесение покрытий металлического ^{63}Ni на полупроводниковую подложку.

Технологическая схема нового процесса представлена на рис. 1.

Ключевым соединением в этой технологической схеме является тетраакис(трифторфосфин)никель. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ — это комплексное соединение 0-валентного никеля, образующееся с высоким выходом из металлического никеля-63 и трифторида фосфора в относительно мягких условиях [42] по реакции:



$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ при нормальных условиях представляет собой прозрачную жидкость с температурой

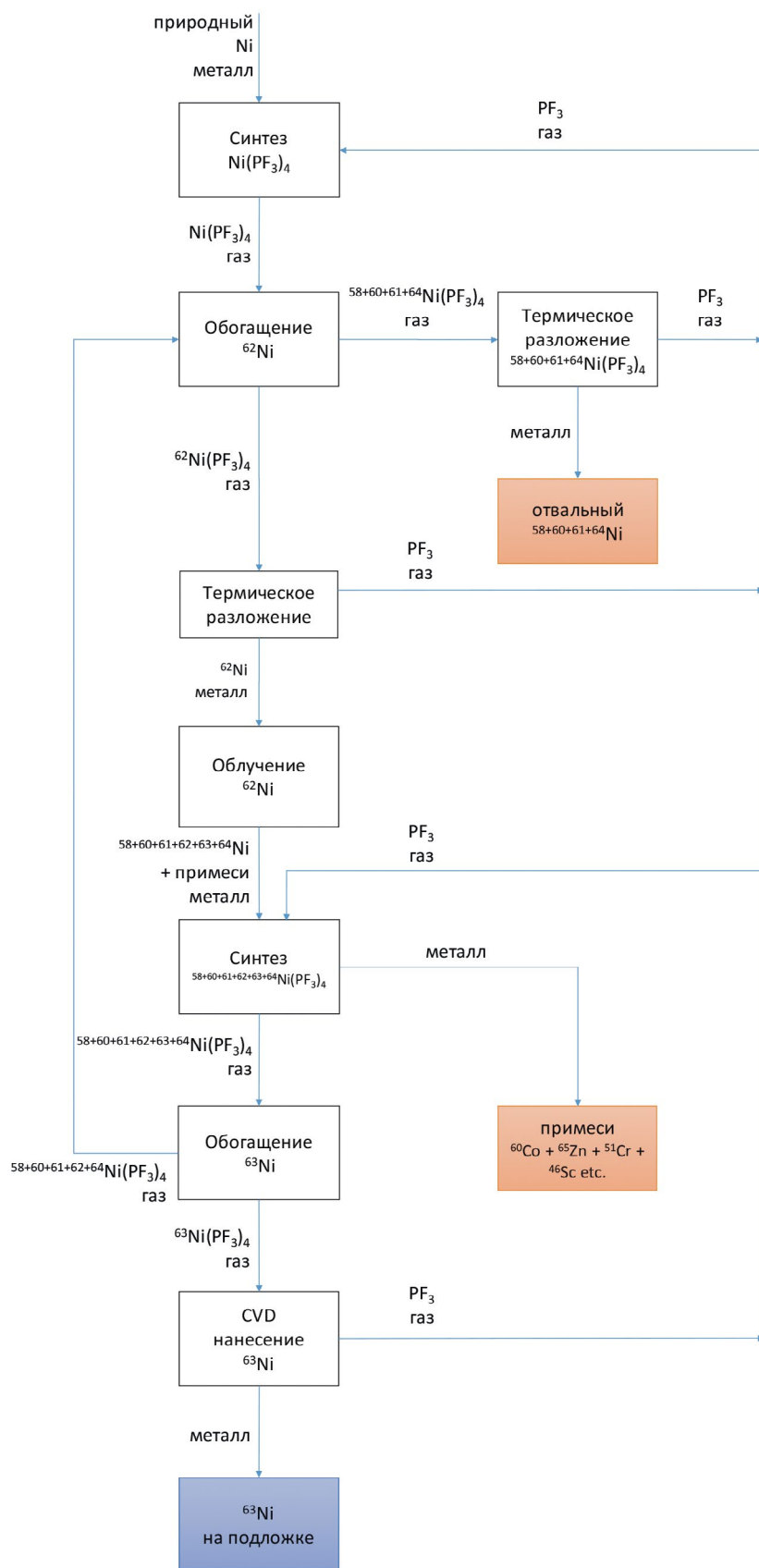


Рис. 1. Технологическая схема процесса.

замерзания -55°C и температурой кипения 70.5°C . В составе молекулы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ и фтор, и фосфор моноизотопны, а само соединение имеет высокое давление паров (около 300 мм рт. ст.). $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ относительно стабилен на воздухе, не воспламеняется и взрывобезопасен. Благодаря этим свойствам $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ является идеальным соединением для обогащения изотопов Ni с помощью газовых центрифуг, лазерных методов и сверхзвукового сопла.

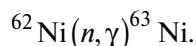
Большинство других металлов в условиях автоклавного синтеза $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ не образуют с трифторидом фосфора летучих соединений [43]. Это позволяет отделить никель в виде его летучего комплекса от примесей простой перегонкой (переконденсацией), что благоприятно для технологии.

Новая технология основана на следующих решениях:

1. Для снижения стоимости и увеличения потенциала производства ^{63}Ni его получение осуществляют облучением ^{62}Ni в достаточно доступных реакторах со средним потоком нейтронов: $\sim 5 \times 10^{13} - \sim 5 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$.
2. Для радиохимической очистки облученного Ni от примесей применяют безводный метод — перевод металлического никеля в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ по реакции с трифторидом.
3. Полученный из облученного никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ дополнительно обогащают по изотопу ^{63}Ni (до уровня 80% и более) методами изотопного разделения.
4. Для осаждения ^{63}Ni на полупроводниковую подложку применяют метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием ^{63}Ni в виде $^{63}\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Наработку ^{63}Ni ведут облучением природного никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni , нейтронами по реакции:



Получение никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni проводят традиционным способом. Никель природного изотопного состава (с содержанием ^{62}Ni 3.635%) переводят в тетраakis(трифторфосфин)никель $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ и направляют на обогащение в газовых центрифугах. После обогащения никель ^{62}Ni переводят обратно в металл, изготавливают из металла мишень и направляют на облучение в ядерный реактор для наработки изотопа ^{63}Ni . Освободившийся трифторид фосфора возвращают в процесс.

Мишень из ^{62}Ni облучают в доступных ядерных реакторах со средним потоком нейтронов: $\sim 5 \times 10^{13} - \sim 5 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ [17–19]. После 2 лет облучения мишень содержит 6% ^{63}Ni [23].

Облученный металлический никель (мишень) переводят в тетраakis(трифторфосфин)никель. Процесс ведут в условия автоклавного синтеза [44].

Примеси, образовавшиеся в процессе облучения (^{60}Co , ^{65}Zn , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{46}Sc , ^{124}Sb и $^{117\text{m}}\text{Sn}$), не образуют в этих условиях летучих соединений с трифторфосфином. Таким образом, перевод никеля в тетраakis(трифторфосфин)никель автоматически обеспечивает очистку никеля от других радионуклидов, в том числе короткоживущих. Остаточное содержание ^{60}Co и других гамма-излучающих нуклидов в очищенном материале не превышает 1 мкКи/г никеля (коэффициент очистки более 1000), что позволяет без ограничений использовать полученный таким образом ^{63}Ni для изготовления атомных батарей. По сравнению с традиционным методом не требуется растворять мишень и проводить длительные разделения в растворах, а затем конвертировать соли никеля обратно в металл. Резко сокращается количество жидких отходов и ускоряется процесс очистки. В отличие от технологии очистки никеля “мокрым” методом, данный процесс может быть автоматизирован.

Облученный очищенный от примесей никель в виде тетраakis(трифторфосфин)никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ направляют на обогащение по изотопу ^{63}Ni в газовых центрифугах. Обогащение ведут до уровня 80% и более. Обогащенную по ^{63}Ni фракцию тетраakis(трифторфосфин)никеля, содержащую в основном ^{62}Ni , возвращают на стадию получения никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni . Обогащенную по ^{63}Ni фракцию $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ направляют на получение покрытий.

Обогащенную по ^{63}Ni фракцию тетраakis(трифторфосфин)никеля направляют на получение никелевых покрытий CVD-методом на поверхности кремниевых полупроводниковых структур [45, 46]. При этом методе нанесения никеля $^{63}\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ подается в виде паров к нагретой поверхности полупроводникового элемента, пары $^{63}\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ свободно проникают в узкие каналы и при температурах выше 155°C разлагаются на полупроводниковую подложку на металлический ^{63}Ni и трифторид фосфора. Металлический ^{63}Ni в виде тонкой пленки осаждается на подложку, а трифторид фосфора удаляется из зоны реакции с помощью вакуумной системы. Таким образом, при нанесении никелевых покрытий из $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ методом CVD на поверхности кремниевых полупроводниковых структур достигается формирование кристаллического слоя никеля с высокой электропроводностью толщиной ~ 1 мкм. При проведении процесса в указанных условиях и при скорости роста покрытия 0.1–0.2 мкм/мин формируется плотный равномерный кристаллический слой никеля с высокой электропроводностью [46]. Освободившийся PF_3 возвращают на стадии синтеза $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

Полученные данные говорят о хороших перспективах использования процесса CVD с тетраakis(трифторфосфин)никелем-63 в качестве прекурсора для изготовления атомных β -вольтаических батарей на основе ^{63}Ni . Применение CVD-технологии

с использованием тетракис(трифторфосфин)никеля для нанесения ^{63}Ni позволяет сделать важный шаг в микро-наноинтеграции и модульной сборке батарей, поскольку в едином технологическом процессе методом CVD может выращиваться и полупроводниковая структура с $p-n$ -переходом. В частности, могут изготавливаться многослойные батареи с оптимальной толщиной $p-n$ -перехода и минимальной толщиной ^{63}Ni . Этим путем может быть достигнута интеграция ядерных батарей с наноматериалами, что необходимо для разработки наноустройств или интеллектуальных миниатюрных медицинских устройств [47].

Достоинствами данной схемы по сравнению с другими являются:

- радиационно безопасный способ за счет исключения из процесса “мокрой” химии (исключение стадий выпаривания, фильтрования и сорбции радиоактивных растворов);
- сокращение количества жидких и твердых радиоактивных отходов, в том числе отработанных радиоактивных ионнообменных смол;
- ускорение процесса очистки за счет одностадийности и исключения стадии выдержки мишени для распада короткоживущих радионуклидов (при условии автоматизации процесса);
- на всех стадиях используется только один реагент (PF_3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены существующие технологии наращивания, выделения и очистки ^{63}Ni , а также методы получения никелевых покрытий при производстве атомных батарей. Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема получения обогащенного ^{63}Ni и покрытий из него с использованием на всех стадиях технологического процесса одного реагента — трифторида фосфора (PF_3). Тетракис(трифторфосфин)никель — комплексное соединение, позволяющее относительно легко переводить никель из металла в комплекс и осуществлять обратную реакцию — перевод никеля из комплекса в металл. Схема обогащения природного никеля с получением образцов, обогащенных никелем-62, является отработанным процессом. Преимуществом этого комплекса является то, что как фосфор, так и фтор — моноизотопные элементы, следовательно, обеспечивается высокая эффективность разделения изотопов никеля. Использование тетракис(трифторфосфин)никеля обеспечивает получение после облучения никеля-63 с высоким содержанием, очистку его от радиоактивных примесей и в дальнейшем нанесение на подложку с прецизионным контролем толщины слоя никеля. Предложенная комплексная технологическая схема, включающая использование тетракис(трифторфосфин)никеля на каждой стадии, позволяет отказаться от трудоемкой стадии отделения радиоактивных примесей методами растворной

химии, что приводит к ускорению процесса и сокращению жидких радиоактивных отходов. Нанесение никелевого покрытия методом CVD позволяет отказаться от растворных методов нанесения никелевого покрытия, что также приводит к сокращению потерь никеля-63, исключению жидких радиоактивных отходов и снижению трудоемкости. На каждой стадии перевода комплекса в металл в качестве побочного продукта получается трифторфосфин, который используется повторно.

Таким образом, предложенная “зеленая” комплексная технологическая схема позволяет сократить трудоемкость и количество жидких радиоактивных отходов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prelas M.A., Weaver C.L., Watermann M.L.* // Prog. Nucl. Energy 2014. Vol. 75. P. 117–148. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.04.007>
2. *Kumar S.* arXiv: 1511.07427. 2015. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1511.07427>
3. *Naseem M.B., Kim H.S., Lee J., Kim C.H., In S.I.* // J. Phys. Chem. C. 2023. Vol. 127. N 16. P. 7565–7579. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00684>
4. *Цветков Л.А., Цветков С.Л., Пустовалов А.А., Вербецкий В.Н., Баранов Н.Н., Мандругин А.А.* // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 3. С. 281–288. <https://doi.org/10.31857/S003383112203011X>
5. *Zhou C., Zhang J., Wang X., Yang Y., Xu P., Li P., Wu W.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. Vol. 10. N 2. ID 027005. <https://doi.org/10.1007/s41365-023-01189-0>
6. *Spencer M.G., Alam T.* // Appl. Phys. Rev. 2019. Vol. 6. N 3. ID 031305. <https://doi.org/10.1063/1.5123163>
7. *Alam T.R., Tchouaso M.T., Prelas M.A.* Photovoltaics for Space. Elsevier, 2023. P. 293–345. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823300-9.00012-1>
8. *Alam T.R., Pierson M.A.* // J. Energy Power Sources. 2016. Vol. 3. N 1. P. 11–41.
9. *Adams T.* Betavoltaics: PhD Thesis. Aug. 25, 2015. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2015/power/17927adams.pdf>
10. *Зотов Э.А., Тарасов В.А., Вахетов Ф.З., Ревякин Ю.Л., Андреев О.И., Корнилов А.С., Филимонов В.Т., Топров Ю.Г.* Патент RU 2282259. Оpubл. 20.08.2006. // Б.И. 2006. № 23.
11. *Мокров Ю.Г., Логунов М.В.* Патент RU 2629014. Оpubл. 24.08.2017 // Б.И. 2017. № 24.

12. *Mazgunova V.A., Babain V.A., Kostylev A.I., Trifonov Y.I., Dushin V.N., Firsin N.G., Jakovlev V.A.* // Proc. LXX Int. Conf. "NUCLEUS-2020." 2020. P. 160.
13. <https://www.ornl.gov/news/making-radioactive-63ni-target-explosives>
14. <https://www.ornl.gov/content/doe-ip-production-site>
15. *Karelin Y.A.* <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/29/057/29057199.pdf>
16. *Chunlin Z., Haitao L., Jiangyun Z., Liang C., Ketian L., Lisi L.* // Nucl. Power Eng. (in Chinese). 2020. Vol. 41. N 2. P. 168–172.
17. *Пустовалов А.А., Тихомиров А.В., Цветков Л.А.* Патент RU 2313149. Оpubл. 20.12.2007 // Б.И. 2007. № 35.
18. *Bryskin B., Pustovalov A., Tsvetkov L., Fedorov V., Kostylev A.* // Energy Technol. 2014. Vol. 2. N 2. P. 210–214. <https://doi.org/10.1002/ente.201300147>
19. *Гаврилов П.М., Меркулов И.А., Дудукин В.А., Друзь Д.В., Обедин А.В., Бараков Б.Н., Козловский А.П.* Патент RU 2654535. Оpubл. 21.05.2018 // Б.И. 2018. № 15.
20. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. Т. 1.
21. *Душин В.Н., Трифонов Ю.И., Яковлев В.А., Мирославов А.Е.* Патент RU 2703994. Оpubл. 23.10.2019 // Б.И. 2019. № 30.
22. *Костылев А.И., Годисов О.Н., Мазгунова В.А.* Патент RU 2765864. Оpubл. 03.02.2022 // Б.И. 2022. № 4.
23. *Cheltsov A.N., Sosnin L.Yu., Khamylov V.K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 299. P. 981–987. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2755-9>
24. *Orlov A.A., Ushakov A.A., Sovach V.P.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 2. P. 193–198. <https://doi.org/10.1134/S0040579519020131>
25. *Kostylev A., Ryzhov I., Filimonov S., Gavrilov P., Mazgunova V., Merkulov I., et al.* // Proc. 17th Radiochem. Conf. RadChem 2014. Mariánské Lázně, May 11–16, 2014. P. 246; https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/081/45081012.pdf
26. *Асадулин Р.С., Галкин Д.Е., Маслов А.Ю., Палиенко А.А., Совач В.П., Тухватуллин В.К., Ушаков А.А.* Патент RU 2748573. Оpubл. 27.05.2021 // Б.И. 2021. № 15.
27. *Цветков Г.О., Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Фирсов В.А., Панченко В.Я.* // Квант. электроника. 2017. Т. 47. № 1. С. 48–53. <https://doi.org/10.1070/QEL16241>
28. *Корнилов А.С., Черноокая Е.В., Дитяткин В.А., Казакова Е.В., Буткалюк П.С., Копанева К.О.* // Сб. тр. АО ГНЦ НИИАР. 2020. Вып. 1. С. 13–21.
29. *Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Корнилов А.С., Черноокая Е.В., Дитяткин В.А.* Патент RU 2720703. Оpubл. 12.05.2020 // Б.И. 2020. № 14.
30. *Williams D.F., O'Kelley G.D., Knauer J.B.* // Radiochim. Acta. 1994. Vol. 64. N 1. P. 49–55. <https://doi.org/10.1524/ract.1994.64.1.49>
31. *Андреев О.И., Корнилов А.С., Филимонов В.Т.* Патент RU 2219133. Оpubл. 20.12.2003 // Б.И. 2003. № 35.
32. *Kanaya K., Okayama S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1972. Vol. 5. P. 43–58. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/1/308>
33. *Liu Y.M., Lu J.B., Li X.Y., Xu X., He R., Zheng R.Z., Wei G.D.* // Chin. Phys. Lett. 2018. Vol. 35. N 7. ID 072301. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/35/7/072301>
34. *Ershova N.A., Krasnov A.A., Legotin S.A., Rogozev B.I., Murashev V.N.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 950. N 1. ID 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/950/1/012007>
35. *Wu K., Dai C., Guo H.* // Proc. 6th IEEE Int. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. 2011. P. 724–727. <https://doi.org/10.1109/NEMS.2011.6017456>
36. *Alam T.R.* Doctoral Dissertation. Virginia Tech, 2017. <https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/a58228d6-a78a-45f1-afe9-40bc48753c6c/content>
37. *Xu C., Zhang X., Tu K.N., Xie Y.* // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154. N 3. P. D170. <https://doi.org/10.1149/1.2793718>
38. *Maruyama T., Tago T.* // J. Mater. Sci. 1993. Vol. 28. P. 5345–5348. <https://doi.org/10.1007/BF00570088>
39. *Van Hemert R.L., Spendlove L.B., Sievers R.E.* // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112. N 11. P. 1123. <https://doi.org/10.1557/PROC-337-697>
40. *Kang J.K., Rhee S.W.* // J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. N 8. P. 1828–1833. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0264>
41. *Hampden-Smith M.J., Kodas T.T.* // Chem. Vapor Depos. 1995. Vol. 1. N 1. P. 8–23. <https://doi.org/10.1002/CVDE.19950010103>
42. *Kruck T., Baur K.* // Chem. Ber. 1965. Bd 98. Hf. 9. S. 3070–3080.
43. *Kruck T.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. Vol. 6. N 1. P. 53–67.
44. *Гаврилов П.М., Меркулов И.А., Дудукин В.А., Друзь Д.В., Сеелев И.Н., Бараков Б.Н., Рыжов И.В., Костылев А.И., Мазгунова В.А., Филимонов С.В., Бочаров К.Г.* Патент RU 2650955. Оpubл. 18.04.2018 // Б.И. 2018. № 11.
45. *Kostylev A., Mazgunova V., Alyapyshev M.* // Proc. Ninth Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry: NRC9. Helsinki, Finland, Aug. 29–Sept. 2, 2016. P. 481.
46. *Харитонов И.Д., Мазгунова В.А., Бабаин В.А., Костылев А.И., Меркушкин А.О., Шемухин А.А., Балакишин Ю.В., Кожемяко А.В., Калмыков С.Н., Магомедбеков Э.П.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 2. С. 143–147.
47. *Katiyar N.K., Goel S.* // Nucl. Sci. Tech. 2023. Vol. 34. N 3. P. 33. <https://doi.org/10.1007/s41365-023-01189-0>

An Integrated Closed-Loop Flowsheet for Production of Highly Enriched ^{63}Ni Isotope and Coatings on Its Base

V. A. Mazgunova^a, A. I. Kostylev^a, V. A. Babain^{a, b, *}, and M.Yu. Alyapyshev^c

^a*Deimos Designing, Production, and Implementation Enterprise, pr. Prosveshcheniya 15, 194358 Petersburg, Russian Federation*

^b*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia*

^c*Polymetal Engineering, pr. Narodnogo Opolcheniya 2, 198216 St. Petersburg, Russia*

*e-mail: vbabain@khlopin.ru

Received July 4, 2024; revised September 11, 2024; accepted September 11, 2024

The existing technologies for the production, separation, and purification of ^{63}Ni , as well as methods for preparation of nickel coatings for the fabrication of betavoltaic nuclear battery have been considered. A new integrated closed-loop flowsheet for the production of highly enriched ^{63}Ni and coatings on its base using a single reagent, phosphorus trifluoride (PF_3), at all stages of the technological process is proposed. It has been shown that the use of the tetrakis(trifluorophosphine)nickel ($\text{Ni}[\text{PF}_3]_4$) allows isotopic enrichment of ^{62}Ni and ^{63}Ni , purification of irradiated Ni to remove radioactive impurities, and deposition of highly enriched ^{63}Ni onto a semiconductor substrate. The proposed flowsheet allows reduction of the amount of liquid radioactive waste generated during isotope purification and coating deposition, compared to traditional “wet” chemistry methods.

Keywords: nickel, tetrakis(trifluorophosphine)nickel, isotope enrichment, purification, coating deposition