

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

© 2024 В. А. Мазгунова<sup>a</sup>, А. И. Костылев<sup>a</sup>, В. А. Бабаин<sup>a, b, \*</sup>, М. Ю. Аляпышев<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Проектно-конструкторское и производственно-внедренческое предприятие “Деймос ЛТД”,

пр. Просвещения, д. 15, литер А, 194358, Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>b</sup>Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 2-й Муринский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

<sup>c</sup>АО “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  $^{63}\text{Ni}$ , а также методы получения никелевых покрытий при производстве атомных батарей. Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема получения обогащенного  $^{63}\text{Ni}$  и покрытий из него с использованием на всех стадиях технологического процесса одного реагента – трифторида фосфора ( $\text{PF}_3$ ). Показано, что использование тетракис(трифторфосфин)никеля ( $\text{Ni}[\text{PF}_3]_4$ ) позволяет проводить изотопное обогащение  $^{62}\text{Ni}$  и  $^{63}\text{Ni}$ , очистку облученного Ni от радиоактивных примесей и нанесение обогащенного  $^{63}\text{Ni}$  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, тетракис(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 акцепторно-донарные (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 диапазона 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  $^{63}\text{Ni}$  [8].

Перспективы практического использования  $^{63}\text{Ni}$  для этих целей ставят вопросы технологии производства и применения этого изотопа. Во-первых, на сегодня  $^{63}\text{Ni}$  – 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  $^{63}\text{Ni}$  связана в значительной степени с технологией его наработки, основанной на облучении  $^{62}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  возможно наличие радиоактивных примесей с жестким гамма-излучением, например  $^{60}\text{Co}$ , что может создать проблемы радиационной безопасности. Поэтому технология производства  $^{63}\text{Ni}$  для атомных батарей обязательно включает радиохимическую очистку от примесей. На сегодня радиохимическая очистка  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$ .

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  $^{63}\text{Ni}$  на полу структуры. Эти технологии мало технологичны и неэффективны для подложек сложной геометрии, например 3D полупроводниковых структур. Логичным является применение неких планарных технологий нанесения  $^{63}\text{Ni}$ , подобных используемым при производстве микросхем: химическое или физическое осаждение из газовой фазы.

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

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

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

### ПРОИЗВОДСТВО $^{63}\text{Ni}$

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

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

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

В настоящее время производство  $^{63}\text{Ni}$  ведут облучением никеля, обогащенного по изотопу  $^{62}\text{Ni}$ , в высокопоточном (поток нейтронов порядка  $1 \times 10^{15} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ ) ядерном реакторе. Этот способ получения  $^{63}\text{Ni}$  реализован на реакторе HFIR в США [13, 14], на реакторе СМ [15] в РФ и на HFETR [16] в Китае. На практике при наработке  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  — 24 барна при сечении накопления 14,5 барн — не позволяет получить в облученной мишени концентрацию  $^{63}\text{Ni}$  более 27% от исходной концентрации  $^{62}\text{Ni}$ , а практически эту величину редко поднимают выше 18%. Это связано с тем, что после достижения содержания  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  за 2 года облучения составит около 2,5 Ки/г. Однако в подобных реакторах одновременно можно облучать значительные количества  $^{62}\text{Ni}$ , и стоимость облучения в них значительно меньше.

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

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

| Номер реакции | Реакция                                  | Выход $^{63}\text{Ni}$ , 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  $^{62}\text{Ni}$  тепловыми нейтронами в реакторе с невысоким потоком с последующим выделением и обогащением  $^{63}\text{Ni}$ . Данный метод позволяет перейти от облучения малых количеств  $^{62}\text{Ni}$  (с содержанием  $^{62}\text{Ni}$  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  $^{62}\text{Ni}$  (с содержанием  $^{62}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  в облучаемой мишени из  $^{62}\text{Ni}$  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  $^{14}\text{C}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  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  $^{63}\text{Ni}$  с помощью газовых центрифуг [25, 26]. В качестве рабочего газа для изотопного обогащения используется тетракис(трифтормосфин)никель, который синтезируют при обработке облученной мишени трифтормосфином фосфора. В результате обогащения рабочего газа получают две фракции газа: целевую фракцию, обогащенную по  $^{63}\text{Ni}$ , и отвальную фракцию газа, обедненную по изотопу  $^{63}\text{Ni}$  и содержащую преимущественно  $^{62}\text{Ni}$ .

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

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

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

## ОЧИСТКА $^{63}\text{NI}$ ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

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

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

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

- растворение облученной мишени;
- очистка Ni от  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{117m}\text{Sn}$  их соосаждением с гидроксидом кобальта(III);
- очистка Ni от  $^{65}\text{Zn}$  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  $^{63}\text{Ni}$ . 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  $^{63}\text{Ni}$ . 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  $^{63}\text{Ni}$ , на границе с полупроводниковым преобразователем зависят от состава (концентрации  $^{63}\text{Ni}$ ) и толщины эмиттирующего образца, что описывается известными аналитическими зависимостями [32].

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

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

По этой причине для увеличения удельной мощности батареи и одновременно повышения КПД  $^{63}\text{Ni}$  следует, во-первых, применять  $^{63}\text{Ni}$  высокого обогащения (желательно 70–80% и выше) при минимальной толщине слоя  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  – 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  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  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  $^{63}\text{Ni}$  на сложные поверхности в качестве альтернативы электрохимическому методу может быть использован метод нанесения  $^{63}\text{Ni}$  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].

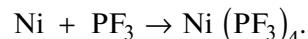
## КОМПЛЕКСНАЯ ЗАМКНУТАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема, включающая в себя:

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

Технологическая схема нового процесса представлена на рис. 1.

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



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

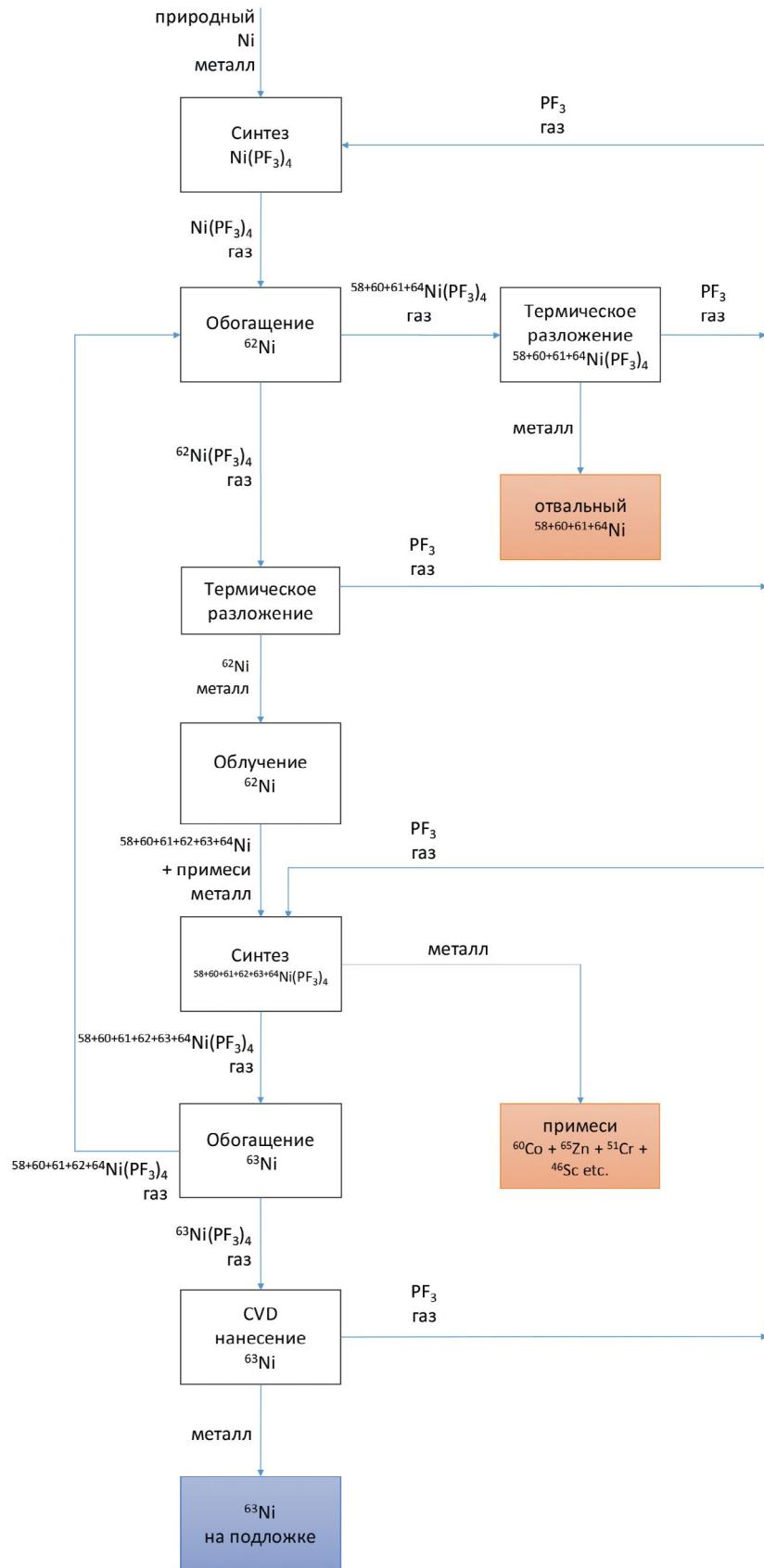


Рис. 1. Технологическая схема процесса.

замерзания  $-55^{\circ}\text{C}$  и температурой кипения  $70.5^{\circ}\text{C}$ . 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 трифтормонофосфором 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  $^{63}\text{Ni}$  его получение осуществляют облучением  $^{62}\text{Ni}$  в достаточно доступных реакторах со средним потоком нейтронов:  $\sim 5 \times 10^{13} \text{--} \sim 5 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ .

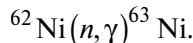
2. Для радиохимической очистки облученного Ni от примесей применяют безводный метод — перевод металлического никеля в  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  по реакции с трифтормонофосфором.

3. Полученный из облученного никеля  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  дополнительно обогащают по изотопу  $^{63}\text{Ni}$  (до уровня 80% и более) методами изотопного разделения.

4. Для осаждения  $^{63}\text{Ni}$  на полупроводниковую подложку применяют метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием  $^{63}\text{Ni}$  в виде  $^{63}\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ .

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

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



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

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

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

Примеси, образовавшиеся в процессе облучения ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  и  $^{117m}\text{Sn}$ ), не образуют в этих условиях летучих соединений с трифтормонофосфором. Таким образом, перевод никеля в тетракис(трифтормонофосфин)никель автоматически обеспечивает очистку никеля от других радионуклидов, в том числе короткоживущих. Остаточное содержание  $^{60}\text{Co}$  и других гамма-излучающих нуклидов в очищенном материале не превышает 1 мКи/г никеля (коэффициент очистки более 1000), что позволяет без ограничений использовать полученный таким образом  $^{63}\text{Ni}$  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 тетракис(трифтормонофосфин)никеля  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  направляют на обогащение по изотопу  $^{63}\text{Ni}$  в газовых центрифугах. Обогащение ведут до уровня 80% и более. Обедненную по  $^{63}\text{Ni}$  фракцию тетракис(трифтормонофосфин)никеля, содержащую в основном  $^{62}\text{Ni}$ , возвращают на стадию получения никеля, обогащенного по изотопу  $^{62}\text{Ni}$ . Обогащенную по  $^{63}\text{Ni}$  фракцию  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  направляют на получение покрытий.

Обогащенную по  $^{63}\text{Ni}$  фракцию тетракис(трифтормонофосфин)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  $155^{\circ}\text{C}$  разлагаются на полупроводниковой подложке на металлический  $^{63}\text{Ni}$  и трифтормонофосфор. Металлический  $^{63}\text{Ni}$  в виде тонкой пленки осаждается на подложку, а трифтормонофосфор 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  $\sim 1 \text{ мкм}$ . При проведении процесса в указанных условиях и при скорости роста покрытия  $0.1\text{--}0.2 \text{ мкм}/\text{мин}$  формируется плотный равномерный кристаллический слой никеля с высокой электропроводностью [46]. Освободившийся  $\text{PF}_3$  возвращают на стадии синтеза  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ .

Полученные данные говорят о хороших перспективах использования процесса CVD с тетракис(трифтормонофосфин)никелем-63 в качестве прекурсора для изготовления атомных  $\beta$ -вольтаических батарей на основе  $^{63}\text{Ni}$ . Применение CVD-технологии

с использованием тетракис(трифтормосфин)никеля для нанесения  $^{63}\text{Ni}$  позволяет сделать важный шаг в микро-nanoинтеграции 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  $^{63}\text{Ni}$ . 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 ( $\text{PF}_3$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены существующие технологии наработки, выделения и очистки  $^{63}\text{Ni}$ , а также методы получения никелевых покрытий при производстве атомных батарей. Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема получения обогащенного  $^{63}\text{Ni}$  и покрытий из него с использованием на всех стадиях технологического процесса одного реагента — трифтормосфора ( $\text{PF}_3$ ). Тетракис(трифтормосфин)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(трифтормосфин)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(трифтормосфин)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 трифтормосфин, 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. Опубл. 20.08.2006. // Б.И. 2006. № 23.
11. *Мокров Ю.Г., Логунов М.В.* Патент RU 2629014. Опубл. 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. Опубл. 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. Опубл. 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. Опубл. 23.10.2019 // Б.И. 2019. № 30.
22. *Костылев А.И., Годисов О.Н., Мазгунова В.А.* Патент RU 2765864. Опубл. 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](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/081/45081012.pdf)
26. *Асадулин Р.С., Галкин Д.Е., Маслов А.Ю., Палиенко А.А., Соловьев В.П., Тухватуллин В.К., Ушаков А.А.* Патент RU 2748573. Опубл. 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., Димиткин 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., Димиткин В.А.* Патент RU 2720703. Опубл. 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. Опубл. 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., Rogozhev 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., Борчаров К.Г.* Патент RU 2650955. Опубл. 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., Балакшин 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 $^{63}\text{Ni}$ Isotope and Coatings on Its Base

V. A. Mazgunova<sup>a</sup>, A. I. Kostylev<sup>a</sup>, V. A. Babain<sup>a, b, \*</sup>, and M.Yu. Alyapyshev<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Deimos Designing, Production, and Implementation Enterprise, pr. Prosveshcheniya 15, 194358 Petersburg, Russian Federation

<sup>b</sup>Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>c</sup>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  $^{63}\text{Ni}$ , 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  $^{63}\text{Ni}$  and coatings on its base using a single reagent, phosphorus trifluoride ( $\text{PF}_3$ ), 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  $^{62}\text{Ni}$  and  $^{63}\text{Ni}$ , purification of irradiated Ni to remove radioactive impurities, and deposition of highly enriched  $^{63}\text{Ni}$  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