

УДК 546.791:541.486

Уран-оксидные нанотубулены как возможные матрицы для иммобилизации радионуклидов

С. В. Кривовичев, И. Г. Тананаев

СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ КРИВОВИЧЕВ — доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Область научных интересов: кристаллография и минералогия урана.

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9, СПбГУ, тел. (812)328-96-47, E-mail skrivovi@mail.ru

ИВАН ГУНДАРОВИЧ ТАНАНАЕВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), старший научный сотрудник ИФХ РАН. Область научных интересов: радиохимия, химия актиноидов, обращение с радиоактивными отходами.

119991 Москва, ул. Косыгина, д. 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095)137-86-50, E-mail tananaev@geokhi.ru

Введение

Иммобилизация долгоживущих радионуклидов (включая актиноиды) из высокорadioактивных отходов — одна из основных задач современной аналитической химии и радиохимии. С этой целью основное внимание исследователей уделяется, как правило, кристаллическим соединениям с микропористой каркасной структурой. Малоизученным альтернативным вариантом является создание нанопористых трубчатых материалов на основе оксидов урана и трансурановых элементов. В настоящей статье описываются первые примеры уран-оксидных материалов с нанопористой структурой как возможных матриц для иммобилизации радионуклидов.

Одним из основных научных событий последнего десятилетия 20-го века в области материаловедения стало открытие углеродных нанотрубок, сделанное в 1991 году японским микроскопистом С. Иижима [1]. Практически мгновенно эти уникальные наноструктуры стали объектом пристального внимания ученых ввиду их интересных физических и физико-химических свойств. Одновременно были предприняты попытки синтеза неорганических (неуглеродных) нанотрубок различного состава и структуры. К 2005 году нанотрубки получены по крайней мере для шести семейств неорганических соединений: халькогенидов переходных металлов (например MoS_2 , CdS), оксидов переходных металлов, галогенидов переходных металлов, систем смешанного состава (например $\text{Mo}_{1-x}\text{WS}_2$), систем, основанных на боре и кремнии, а также для чистых металлов [2—8]. До последнего времени в литературе фактически отсутствовали данные, касающиеся наноматериалов на основе урана и трансурановых элементов. Вместе с тем создание таких материалов крайне важно, главным образом, вследствие уникальных электронных свойств актиноидов. Высокая удельная поверхностная энергия, характерная для наночастиц, может обеспечить возможность для

создания наноматериалов на основе актиноидов, используемых в нанотехнологиях.

Как известно, развитие nanoиндустрии приведет к колоссальной экономии энергии, воды и материальных ресурсов, поэтому нанотехнологии рассматриваются как ключевые технологии 21-го века и как возможный стержень будущей новой индустриальной революции. Несмотря на своеобразный бум, которым окружены нанотехнологии в средствах массовой информации и популярных изданиях [см., например, 9], их развитие находится в значительной мере в подготовительной стадии сбора информации и опробования отдельных образцов. Однако уже в 2003 году количество патентов в области нанотехнологий составило около 8600, из которых 5228 приходится на США. Среди компаний лидирует International Business Machines Corporation (IBM), на долю которой приходится 198 патентов [10]. Несмотря на то, что развитие нанотехнологий с реальной промышленной «отдачей» ожидается только после 2006 года (оценки Американского научного фонда [11]), уже в 2003 году в масштабах планеты только правительственные инвестиции в развитие нанотехнологий составили 3 миллиарда долларов США, тогда как для 2004 года ожидалось возрастание этой цифры до 3,7 миллиардов [12]. Явления, происходящие на наноуровне, представляют также повышенный фундаментальный интерес в связи с изучением процессов самоорганизации вещества в разнообразных физико-химических системах. Недавно нами были получены и исследованы нанотрубчатые образования в уранил-селенатных системах [13—15], которые представляют собой первый пример наноструктур в химии урана и трансурановых элементов.

Синтез и структура уранил-селенатных нанотубуленов

Соединения урана и трансурановых элементов с шестивалентными катионами (S, Cr, Se, Mo, W) образуют одну из самых разнообразных групп кислородных соединений актиноидов, интересных как с точки

зрения химии [16, 17] и минералогии [18], так и процесса их формирования при вторичных изменениях отработанного ядерного топлива [19]. Как известно, для актиноидов в высших степенях окисления характерно образование двумерных слоистых структур [20], которые, в свою очередь, являются идеальным прекурсором для формирования нанотрубок. Уранил-селенатные нанотрубулены получены нами в процессе изучения взаимодействия селената уранила с различными органическими и неорганическими катионами в водных растворах [21–25]. Большинство изученных соединений обладает цепочечными и слоистыми структурами, за исключением $K_5[(UO_2)_3(SeO_4)_5](NO_3)(H_2O)_{3,5}$ (**1**) и $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]$ (**2**), краткому описанию которых и посвящена эта работа.

Синтез соединений **1** и **2** и технические детали, касающиеся особенностей эксперимента, детально описаны в работах [13–15].

Кристаллическая структура **1** показана на рис. 1. Ее основу составляют трубки состава $[(UO_2)_3(SeO_4)_5]^{4-}$, образованные объединением пентагональных бипирамид $[UO_7]^{8-}$ и тетраэдров $[SeO_4]^{2-}$ через общие вершины. Трубки вытянуты вдоль направления [100] и, как хорошо видно из рис. 1, уложены по принципу плотнейшей упаковки цилиндрических стержней. Внутри трубок расположены катионы K^+ и молекулы H_2O . В межтрубочном пространстве находятся катионы K^+ , молекулы H_2O и треугольные нитратные комплексы $[NO_3]^-$. Внешний диаметр трубки составляет $17 \text{ \AA} = 1,7 \text{ нм}$, тогда как внутренний диаметр, измеренный как расстояние между ближайшими атомами кислорода в поперечном сечении трубки, равен $7,4 \text{ \AA} = 0,74 \text{ нм}$. Последняя величина соответствует кристаллографическому свободному диаметру в $4,7 \text{ \AA}$, что сопоставимо с микропористыми цеолитами.

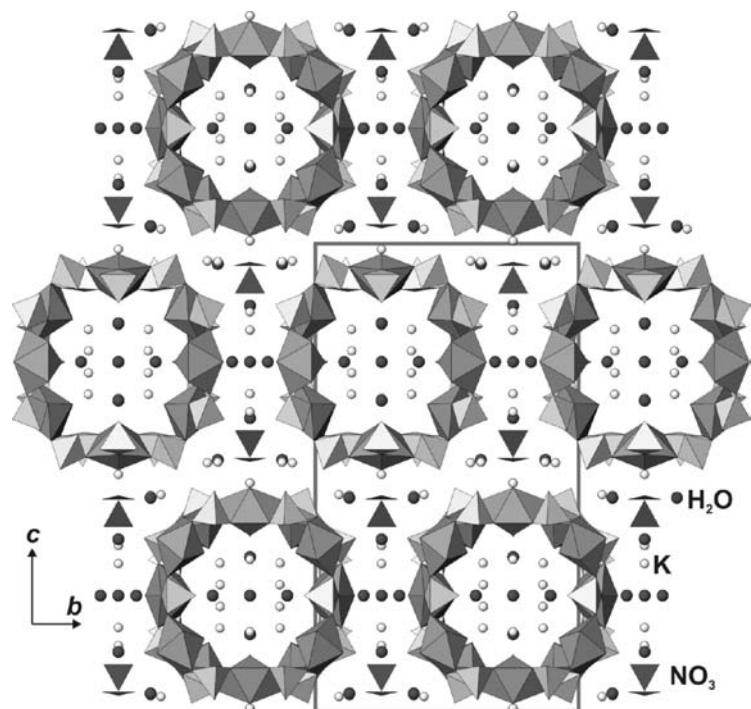


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры **1** на плоскость (100)

Структурное исследование соединения **2** представляло собой значительные трудности, так как, в отличие от структуры **1**, уранил-селенатные тубулены образуют менее упорядоченную сверхструктуру. По всей видимости, сама структура трубки не является вполне периодической, что обусловило разупорядочение катионных позиций, обнаруженное рентгеноструктурным анализом. Вместе с тем, нет сомнений, что удалось определить основные особенности топологии и геометрии структуры. Основу структуры **2** составляют селенатуранилатные трубки $[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{17}(H_2O)]^{14-}$, вытянутые вдоль [100]. В связи с разупорядоченностью позиций атомов в стенках трубки позиции внутритрубочных катионов определить не удалось.

Селенатуранилатные нанотрубки в структуре **2** имеют эллиптическое сечение, размеры которого можно охарактеризовать как $25 \times 23 \text{ \AA} = 2,5 \times 2,3 \text{ нм}$. Внутренний диаметр составляет $15,3 \text{ \AA}$, а свободный кристаллографический диаметр — $12,6 \text{ \AA}$. Последняя величина роднит соединение **2** с высокопористыми цеолитными структурами и приближается к размеру пор в мезопористых материалах [26].

Топологическое строение нанотрубок в структурах соединений **1** и **2** можно охарактеризовать при помощи теории графов (рис. 2). Описание структурных комплексов, состоящих из двух типов координационных полиэдров, было детально разработано в работе [27] и использовано для изучения топологической структуры соединений уранила в работах [28, 29]. В применении к исследуемым нами соединениям, полиэдры $[UO_7]^{8-}$ обозначаются черными вершинами, а тетраэдры $[SeO_4]^{2-}$ — белыми. Две вершины связываются ребром (отрезком) в том случае, если соответствующие полиэдры имеют общий атом кислорода. Таким образом, каждому структурному комплексу, состоящему из двух типов координационных полиэдров, связанных вершинами, можно сопоставить черно-белый граф соответствующей размерности. На рис. 2а изображен черно-белый граф, отвечающий топологии нанотрубки $[(UO_2)_3(SeO_4)_5]^{4-}$ из структуры соединения **1**.

Подобно своему химическому прототипу, этот граф имеет форму трубки и, как таковой, не может быть спроецирован на плоскость. Однако он может быть разрезан вдоль удлинения и развернут. Такая развертка приведена на рис. 2б. Граф, изображенный на рис. 2б, локально изоморфен графу трубки. Чтобы построить из него трубку, необходимо разрезать его по штриховым линиям и склеить полученную ленту в горизонтально противоположащих точках. Результатом будет идеализированная цилиндрическая трубка, показанная на рис. 2в. На рис. 2г изображен трубчатый черно-белый граф, соответствующий топологии селенатуранилатной нанотрубки в структуре соединения **2**. Развертка этого графа (рис. 2д) отличается более сложной топологией, чем таковая для соединения **1**. Вместе с тем, принцип построения трубчатого графа остается таким же — двумерный черно-белый граф нужно разрезать на ленты и склеить в трубку.

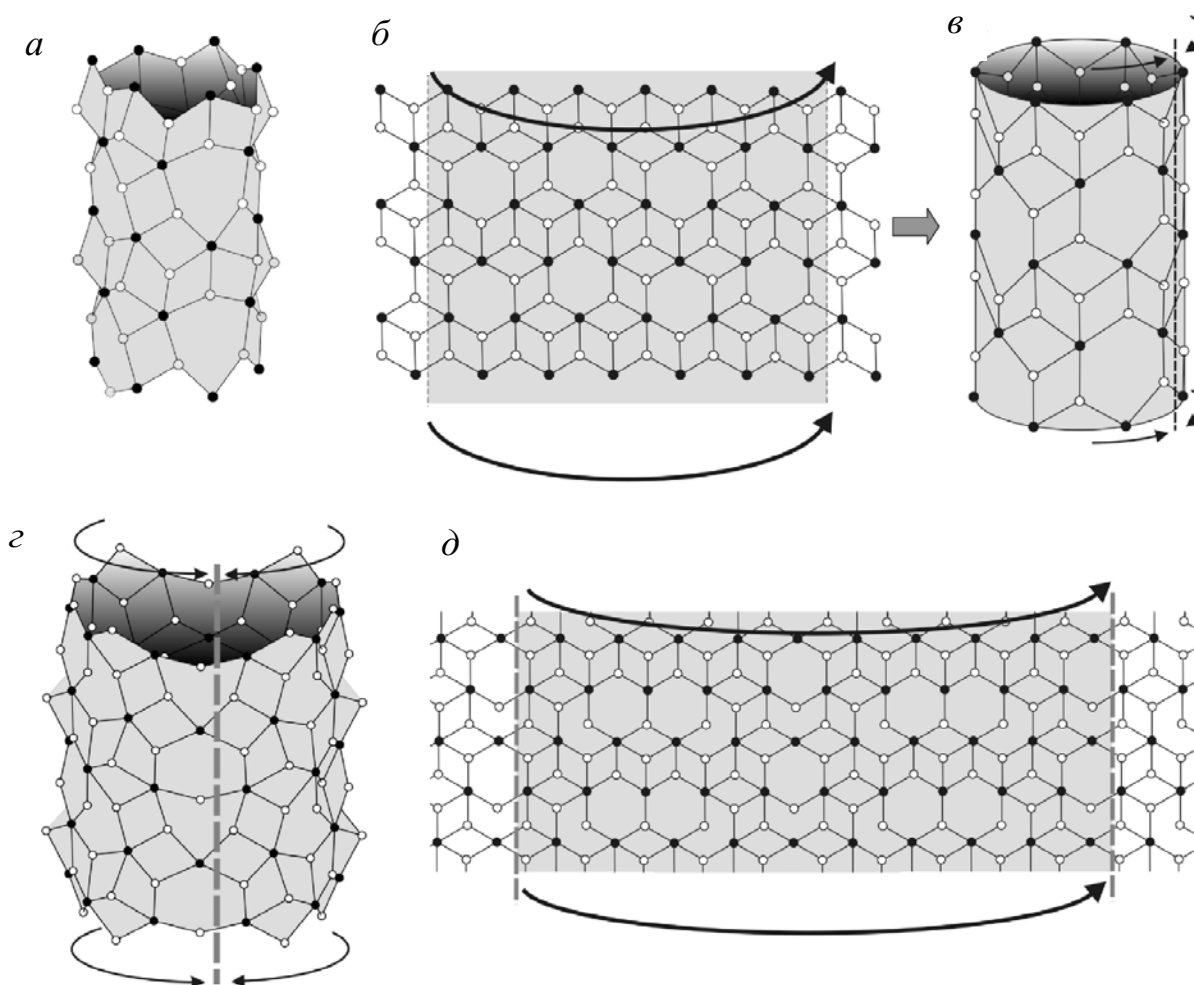


Рис. 2. Топология уранил-селенатных нанотрубок: черно-белый граф, описывающий топологию объединения координационных полиэдров в нанотрубке из структуры 1 (а), его развертка (б) и идеализированная версия (в); черно-белый граф, описывающий топологию объединения координационных полиэдров в нанотрубке из структуры 2 (е) и его развертка (д)

О механизме образования нанотрубок селената уранила

Основной особенностью углеродных и неуглеродных (неорганических) нанотрубок является существование двумерного прототипа — соединения со слоистой структурой, химический состав и локальное строение которой в точности соответствует таковому у нанотрубки. Так, углеродные нанотрубки соответствуют слоям атомов углерода в политипах графита [3], нанотрубки состава MoS_2 — слоям из тригональных призм MoS_6 в структуре молибденита (MoS_2) [4, 6], нанотрубки на основе оксида ванадия рассматриваются как образованные путем сворачивания слоев VO_x , состоящих из пирамид VO_5 и тетраэдров VO_4 , характерных для структуры $(\text{en})\text{V}_7\text{O}_{16}$ [5], и т.п. Такое сопоставление имеет не только умозрительный характер, но и послужило основанием для разработки методики синтеза новых нанотрубчатых материалов путем эксфолиации и деламинации слоистых материалов [30]. Имеются ли подобные слоистые прототипы для селенатуранилатных нанотрубок, открытых в структурах 1

и 2? Двумерный граф, изображенный на рис. 2б, представляет собой топологию слоев $[(\text{UO}_2)_3(\text{TO}_4)_5]^{4-}$ ($\text{T} = \text{Cr}, \text{Se}, \text{S}$) в структурах ряда хроматов, селенатов и молибдатов актиноидов [17, 21, 22, 29]. Однако для графа трубки, обнаруженной в структуре 2, пока неизвестно соответствующего слоистого прототипа, несмотря на то, что некоторые особенности этой топологии наблюдаются в структуре недавно изученного нами [24] селенат-селенита уранила



Это обстоятельство позволяет сделать предположение о возможном механизме образования нанотрубок в селенатах уранила. Самоорганизация цепочечных молекул аминов в цилиндрические мицеллы, осуществляющаяся посредством гидрофильных/гидрофобных взаимодействий, хорошо известна и служит важным компонентом модели образования мезопористых силикатных материалов, таких как MCM-41 [26]. В рамках этой модели цилиндрические мицеллы служат стержнем для кристаллизации неорганического остова.

Заключение

Как уже отмечалось, описанные нанотрубулены стали первым примером наноструктур на основе урана и трансурановых элементов. Некоторые авторы [5] настаивают на том, чтобы термин «нанотрубка» использовался только для объектов с соответствующей морфологией, т.е. для изолированных (не связанных в пучки или кристаллы) нанотрубок. Вместе с тем для всех известных примеров кристаллов с нанотрубками найдены также и изолированные нанотрубки — в том числе и для классического примера углеродных нанотрубок [31]. По нашему мнению, изолированные нанотрубки могут быть получены и для других материалов на основе урана и трансурановых элементов, среди которых преобладают слоистые структуры. Связи между слоями в этих структурах часто осуществляются лишь посредством водородных связей или благодаря присутствию в межслоевом пространстве катионов щелочных металлов. Это создает возможность расслоения структуры путем интеркаляции органических катионов и последующего сворачивания отдельных слоев в трубку или рулон. Принимая во внимание большое химическое разнообразие соединений актиноидов в высших степенях окисления, потенциал этих систем в области нанохимии очень высок и большое количество новых материалов может быть получено путем умелой манипуляции условиями синтеза и вторичной обработки. Создание функциональных наноматериалов на основе урана и трансурановых элементов может стать новым направлением в создании матриц для иммобилизации радионуклидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iijima S. Nature, 1991, v. 354, p. 56–58.
2. Tenne R., Homyonfer M., Feldman Y. Chem. Mater., 1998, v. 10, p. 3225–3238.
3. Tremel W. Angew. Chem. Int. Ed., 1999, v. 38, p. 2175–2179.
4. Tenne R. Chem. Eur. J., 2002, v. 8, p. 5297–5304.
5. Patzke G.R., Krumeich F., Nesper R. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, v. 41, p. 2446–2461.
6. Tenne R. Ibid., 2003, v. 42, p. 5124–5132.
7. Раков Э.Г. Ж. неорган. химии, 1997, т. 44, № 11, с. 1827–1840.
8. Ивановский А.Л. Успехи химии, 2002, т. 71, № 3, с. 203–224.
9. Drexler K.E. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. New York: Anchor Press/Doubleday, 1986, 381 p.
10. Huang Z., Chen H., Chen Z.-K., Roco M.C. J. Nanoparticle Res., 2004, v. 6, p. 325–354.
11. Roco M.C. Ibid., 2003, v. 5, p. 181–189.
12. Roco M.C. Ibid., 2001, v. 3, p. 353–360.
13. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R. e. a. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, v. 44, p. 1134–1136.
14. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G. e. a. J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 1072–1073.
15. Кривовичев С.В., Тананаев И. Г., Каленберг В., Кайндль Р., Мясоедов Б.Ф. Радиохимия, 2005, в печати.
16. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Burns P.C. Inorg. Chem., 2003, v. 42, p. 2459–2464.
17. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. Коорд. химия, 2003, т. 29, № 12, с. 942–944.
18. Krivovichev S.V., Burns P.C. Can. Mineral., 2000, v. 38, p. 717–726.
19. Buck C.F., Wronkiewicz D.J., Finn P.A., Bates J.K. J. Nucl. Mater., 1997, v. 249, p. 70–76.
20. Burns P.C., Miller M.L., Ewing R.C. Can. Mineral., 1996, v. 34, p. 845–880.
21. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. J. Alloys Compds., 2005, v. 389, p. 55–60.
22. Krivovichev S.V., Kahlenberg V. Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, v. 630, p. 2736–2742.
23. Кривовичев С.В., Тананаев И. Г., Каленберг В., Мясоедов Б.Ф. Докл. РАН, 2005, в печати.
24. Кривовичев С.В., Тананаев И. Г., Каленберг В., Мясоедов Б.Ф. Радиохимия, 2005, в печати.
25. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Mersdorf E., Myasoedov B.F. J. Alloys Compds., 2005, в печати.
26. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1992, v. 114, p. 10834–10843.
27. Krivovichev S.V., Burns P.C. J. Solid State Chem., 2003, v. 170, p. 106–117.
28. Krivovichev S.V. Crystallogr. Rev., 2004, v. 10, p. 185–232.
29. Krivovichev S.V., Burns P.C. Z. Kristallogr., 2003, v. 218, p. 683–690.
30. Ma R., Bando Y., Sasaki T. J. Phys. Chem. B., 2004, v. 108, p. 2115–2119.
31. Schlitter R.R., Seo J.W., Gimzewski J.K. e. a. Science, 2001, v. 292, p. 1136–1139.