

СЗУУ.Уа  
Г-687

ЛЯП

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



4627/4-73

P6 - 7400

Ю.С.Короткин

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОТРОННЫХ МИШЕНЕЙ  
ИЗ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ  
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ИЗОБУТАНОЛА

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P6 - 7400

Ю.С.Короткин

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОТРОННЫХ МИШЕНЕЙ  
ИЗ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ  
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ИЗОБУТАНОЛА

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

Короткин Ю.С.

Р6 - 7400

Получение циклотронных мишеней из трансплутониевых и редкоземельных элементов электроосаждением из изобутанола

В работе изучался процесс электроосаждения трансплутониевых и редкоземельных элементов из изобутилового спирта. Найдены условия для получения толстых (до  $2 \text{ мг/см}^2$ ) циклотронных мишеней из этих элементов, устойчивых при облучении ускоренными многозарядными ионами неона и кислорода. Показано, что небольшие добавки этилового спирта (1-5%) подавляют процесс газовыделения при электроосаждении трансплутониевых и редкоземельных элементов.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.  
Дубна, 1973

Korotkin Yu.S.

Р6 - 7400

Formation of Cyclotron Targets from Transplutonium and Rare-Earth Elements by Electrodeposition from Isobutyl Alcohol

The process is studied of electrodeposition of transplutonium and rare-earth elements from isobutyl alcohol. The conditions are found for formation of thick (up to  $2 \text{ mg/cm}^2$ ) cyclotron targets from these elements stable when bombarding by accelerated multiply charged Ne and O ions. It is shown that small impurities of ethyl alcohol (1-5%) suppress the process of gas generation in electrodeposition of transplutonium and rare-earth elements.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.  
Dubna, 1973

Для проведения ряда экспериментов на пучках ускоренных многозарядных ионов необходимы циклотронные мишени из трансплутониевых /ТПЭ/ и редкоземельных элементов /РЗЭ/ толщиной до  $1 \text{ мг/см}^2$ . Эти мишени должны обладать высокой механической и радиационной устойчивостью, а также равномерностью слоя по всей площади. Изготовление таких мишеней часто осложняется высокой удельной активностью применяемых изотопов и чрезвычайно малыми количествами некоторых из них. Эти условия не позволяют применять методы сублимации в вакууме, электрораспыления и электромагнитной сепарации, ввиду их неколичественности.

Широко распространен метод многослойного нанесения из вязких органических растворов с последующим выжиганием органической основы /1/. Метод прост в исполнении, но обладает рядом существенных недостатков: многослойность нанесения вещества /не более 20-50  $\text{мкг/см}^2$  за один слой/, что влечет за собой большие затраты времени, сложный процесс регенерации отходов и необратимые потери изотопов. Он неприменим при нанесении на подложки толщиной менее 5  $\text{мкм}$  из-за их малой механической прочности. Перспективен в этом отношении метод электроосаждения из органических растворителей. Имеется ряд работ по получению толстых слоев ТПЭ и РЗЭ из водных /2-4/ и водно-органических растворов /4,5/. Электроосаждение ТПЭ и РЗЭ из водных растворов приводит к осаждению на катоде трудно-растворимых гидроокисей, т.к. при этом происходит так называемый "электролитический гидролиз" в прикатодной области, где за счет разряда ионов водорода происходит накопление гидроксильных ионов и создаются условия для образования гидроокиси металла /2,4,6,7/.

Полученные таким образом слои *РЗЭ* отличает неравномерность слоя из-за сильного выделения водорода в процессе электроосаждения, а также очень низкая механическая прочность, даже после прокаливания при высокой температуре. Иногда электроосаждение проводят из концентрированных растворов электролитов при низких значениях  $pH$  <sup>/2,5/</sup>, что позволяет получать слои до  $1 \text{ мг/см}^2$  с довольно высокой прочностью, но плохой равномерностью слоя /см. рис. 9а настоящей работы/.

В практике ряда лабораторий применяется электроосаждение из водно-спиртовых растворов <sup>/3,5/</sup>. Наличие свободной воды в растворах вызывает частичное осаждение металла в виде гидроокиси или в виде гидролизированных комплексов *РЗЭ* и *ТПЭ* с молекулами спирта. Так как гидроокиси образуют аморфные осадки без четко выраженной кристаллической структуры, то при их прокаливании образуются окисные слои *РЗЭ* и *ТПЭ* с большим количеством структурных дефектов, не устраняемых дальнейшим прокаливанием при допустимых температурах, что не может не сказаться на механической и радиационной прочности образующихся слоев.

Электроосаждение из чистых спиртовых растворов должно свести к минимуму количество элемента, осажденного в виде гидроокиси, что, в свою очередь, должно привести к увеличению механической и радиационной устойчивости. *ТПЭ* и *РЗЭ* существуют в чистых спиртовых растворах в виде сольватов определенного состава <sup>/14/</sup> и образуют при осаждении на катоде кристаллическую структуру, которая при прокаливании легко переходит в кристаллическую структуру окиси *РЗЭ* и *ТПЭ*.

В настоящей работе сделана попытка получения слоев *РЗЭ* и *ТПЭ* с указанными свойствами методом электроосаждения из спиртовых растворов.

### Экспериментальная часть

Для работы в качестве растворителя был выбран изобутиловый спирт, который не смешивается с водой, обладает наиболее высокой радиационной устойчивостью

в ряду спиртов  $C_4 - C_8$  <sup>/8/</sup> и имеет достаточно высокую растворяющую способность по отношению к нитратам *РЗЭ* и *ТПЭ*. Ранее изобутиловый спирт с успехом применялся Б.А.Гвоздевым и Ю.Т.Чубурковым при электроосаждении урана, нептуния и плутония <sup>/9/</sup>. Спирт перегонялся в кварцевом аппарате, для работы отбиралась фракция с точкой кипения  $108,4^\circ\text{C}$ . Для приготовления растворов применяли нитраты *РЗЭ* /ХЧ/ и *ТПЭ*. В случае с *ТПЭ* нитраты получали упариванием их раствора в азотной кислоте. Пересушивание соли приводит к снижению ее растворимости в изобутаноле практически до нуля, поэтому без определенных навыков окончательное упаривание азотнокислого раствора лучше проводить в эксикаторе. Растворимость в спирте служит также критерием чистоты соли. Присутствие нерастворимых примесей часто снижает растворимость самой соли, что указывает на необходимость переочистки вещества. Этот факт достаточно важен, так как примеси в большинстве случаев уменьшают прочность осажденных слоев. Для электроосаждения применялся прибор, предложенный в работе <sup>/10/</sup> и показанный на рис. 1. Анод представлял собой платиновую полоску /рабочая площадь  $0,25 \text{ см}^2$ /.

В качестве подложек использовались алюминий, платина, золото, титан, тантал, ванадий. Толщина подложки от 5 до 20 мкм.

Как известно <sup>/11/</sup>, предварительная обработка подложки играет большую роль при получении прочных слоев. Чтобы избежать избирательного растворения некоторых участков поверхности, необходимо правильно подобрать состав электролита. Алюминиевые подложки представляли собой полированную фольгу. Перед работой она промывалась концентрированной азотной кислотой, водой, спиртом или ацетоном. Лучшие результаты были получены при следующей обработке алюминиевых подложек <sup>/12/</sup>. Алюминий обрабатывался 10 минут в растворе /вес.ч./  $5\text{NaCl} + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{NaClO}_3 + 1/20$  лаурилсульфата натрия +  $90 \text{ H}_2\text{O}$  при  $83^\circ\text{C}$ . После промывки образцы обрабатывали 25% раствором  $\text{HNO}_3$  в течение 1 секунды, вторично промывали спиртом и немедленно проводили осаждение. Для титановых, танталовых и ванадиевых

подложек также применялось два способа их предварительной обработки /13/.

Первый - промывание спиртом /этанол/,  $HNO_3$ , спиртом, прокаливание при  $600^\circ C$ , снова спирт.

Второй вариант. Обработка в щелочном растворе / $KOH \geq 350 \text{ г/л}$  при  $80^\circ C$ , либо постоянным током на аноде. Время обработки - 30-60 сек. Эта обработка создает на поверхности титана бархатистую пленку серого цвета, в которой обнаружены окислы титана, в частности, рутил /13/, повышающий твердость и электросопротивление поверхности. Далее подложка обрабатывается в растворах концентрированных кислот -  $HCl$  /уд. вес 1,19/, и др. - при нормальной температуре переменным током / $\geq 0,005 \text{ а/см}^2$ / в течение 1-3 мин. После промывания водой и высушивания подложки готовы к работе.

Осадки, полученные на подложках, прошедших такую сложную обработку, отличались более высокой прочностью, чем при простой обработке подложек. Для большей части практических задач достаточно простой обработки подложек по первому варианту.

Полученные после электроосаждения слои просушивались под инфракрасной лампой, затем прокаливались при  $600-700^\circ C$ , охлаждались и промывались этиловым спиртом.

### Результаты и обсуждение

Опыты по электроосаждению  $P3Э$  и  $ТПЭ$  на подложки из золота и платины не дали удовлетворительных результатов. Выход элемента, осажденного на эти подложки, колебался в пределах 10-30%, полученные слои имели вид порошка с крайне низкой адгезией. Положительные результаты были получены на подложках из алюминия, титана, тантала и циркония. На рис. 2 представлены кривые осаждения гадолиния на различные подложки при напряжениях от 20 до 600 в. Объем раствора во всех опытах равен 5 мл, концентрация гадолиния - от 170 до 300  $\text{мкг/мл}$ . В пределах этих концентраций

кривые осаждения практически одинаковы для алюминиевых подложек. Вольтамперные зависимости для процесса осаждения на алюминий показаны на рис. 3. Нужно отметить, что при концентрации гадолиния выше 50  $\text{мкг/мл}$  становится заметным газовыделение. При введении в раствор изотопа  $^{244}\text{См}$  / $> 10^8 \text{ а-распадов/мин.}$ / интенсивность газовыделения повышается в несколько раз. Величина тока в процессе электроосаждения зависит от концентрации растворенного вещества, напряжения и радиационной нагрузки /рис. 4, 5/.

Нужно отметить, что подобная радиационная нагрузка не может явиться причиной наблюдаемой интенсивности газовыделения. Для кривых "ток-время" ( $V = \text{const}$ ), полученных на растворах чистых солей  $P3Э$ , характерно увеличение тока во времени до постоянной величины. Выход тока на плато говорит об окончании осаждения растворенного вещества, что является методом контроля за процессом электроосаждения. Нужно отметить, что для осаждения урана (VI) и плутония (IV) характерна ниспадающая зависимость тока от времени /9/.

В наших опытах /рис. 6/ снижение величины тока наблюдается только при добавлении в раствор кислоты или посторонних ионов /напр.,  $Ag^+$ ,  $S^{2-}$  и т.п./ Вероятно, введение  $H_2O$  приводит к электролитическому гидролизу ионов  $P3Э$ , как это указывалось выше. При получении нитратов  $P3Э$  и  $ТПЭ$  упариванием их в  $HNO_3$ , свободная кислота частично захватывается кристаллами соли и это проявляется на кривых "ток-время" небольшим спадом в начале процесса электроосаждения /рис. 7/. Показанная зависимость получена при электроосаждении  $200 \text{ мкг } ^{246}\text{См} + 10 \text{ мкг } ^{242}\text{См} \approx 10^{11} \text{ а-частиц}$  в минуту /из изобутанола с 1% /по объему/ этанола. Добавление этанола вызвано тем, что в его присутствии / $\approx 1\%$ / не происходит выделения водорода даже при довольно высоких радиационных нагрузках /ставились опыты со  $100 \text{ мкг } ^{242}\text{См} \approx 10^{12} \text{ а-частиц}$  и  $3 \cdot 10^7$  осколков спонтанного деления в минуту/. Вполне возможно, что в данном случае этиловый спирт играет роль катодного деполаризатора, т.е.  $C_2H_5OH$  восстанавливается до растворимых соединений на катоде при более низком



катодном потенциале, чем, например, ионы водорода, благодаря чему выход водорода резко уменьшается.

Небольшие добавки ( $\approx 1\%$ ) этилового спирта удобны и тем, что нитраты РЗЭ и ТПЭ растворяются в нем гораздо легче, чем в изобутиловом спирте. Электроосаждение РЗЭ и ТПЭ из смеси изобутанола и этанола замедляется в два раза при содержании этанола 5%. Кинетика электроосаждения весовых количеств кюрия из изобутанола показана на рис. 8. Осаждение 95% кюрия достигается за 35 мин. Равномерность осажденного слоя кюрия определялась по осколкам спонтанного деления на детекторах из фосфатного стекла /рис. 9/. Для максимального использования в физических экспериментах редкого изотопа кюрия-246 он наносился на минимальную площадь сложной конфигурации. Это достигалось тем, что подложка накрывалась тефлоновой "маской" необходимой формы. Мишени из кюрия, изготовленные на различных подложках, показаны на рис. 10.

При прокаливании слоя, полученного после электроосаждения, его вес уменьшается примерно в два раза. Это не сказывается на прочности слоев с конечной толщиной до  $2 \text{ мг/см}^2$ . Состав соединений, в виде которых РЗЭ и ТПЭ осаждаются на подложку при электролизе, и состав соединений, которые получают при простом упаривании раствора соли в изобутаноле, несколько отличаются, как это видно из термогравиметрических данных /рис. 11/. Известно, что РЗЭ образуют комплексы с двумя или тремя молекулами спирта. Сопоставление результатов, представленных на рис. 11, и литературных данных /14/ позволяет считать, что электроосаждение РЗЭ и ТПЭ происходит в виде дисольватов.

Таким образом, оптимальными условиями для получения толстых /до  $2 \text{ мг/см}^2$ / прочных слоев трехвалентных РЗЭ и ТПЭ электроосаждением их из изобутанола являются следующие: напряжение 600 в; концентрация по металлу  $\approx 300 \text{ мкг/мл}$ ; температура 20-25°С; время - 40 мин; подложки - алюминий, титан, тантал, ванадий; температура прокаливании - 600-700°С; объем раствора - 5-7 мл; площадь катода -  $0,25 \text{ мм}^2$ ; расстояние анода от катода - 35 мм.

Нужно отметить, что возможно получение таким методом слоев РЗЭ и ТПЭ до  $10 \text{ мг/см}^2$ , но их прочность очень низка.

Мишени из кюрия-246, изготовленные электроосаждением из изобутанола, выдерживают облучение пучком тяжелых ускоренных многозарядных ионов кислорода и неона с суммарной интенсивностью  $5 \cdot 10^{17}$  ионов.

### Выводы

1. Изучался процесс электроосаждения трансплутониевых и редкоземельных элементов из изобутилового спирта на различные подложки.

2. Показано, что небольшие добавки этилового спирта подавляют процесс газовой выделения при электроосаждении трансплутониевых и редкоземельных элементов из изобутилового спирта, что позволяет получать равномерные слои.

3. Определены оптимальные условия для получения толстых /до  $2 \text{ мг/см}^2$ / циклотронных мишеней из этих элементов, устойчивых при облучении ускоренными многозарядными ионами.

Автор признателен академику Г.Н.Флерову за постановку задачи и члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за постоянное внимание и поддержку работы.

### Литература

1. Г.И.Хлебников, Е.П.Дергунов. АЭ, 9, 5, 406 /1960/.
2. Б.К.Петрин, Н.С.Бубырева. Электрохимия, 2, 12, 1471 /1966/.
3. Moelner Therald a all; Selektia Chim., 20, 3 (1961).
4. P.G.Hansen. J.Inorg. Nucl.Chem., 17, 34, 232 (1961).
5. J.E.Evans, R.W.Longheed, M.S.Coops, R.W.Hoff, E.K.Hulet. Preprint UCRL, 73121, July (1971).
6. Ko Roy. Nucleoniks, 15, 1, 72, 74 (1957).
7. Ko Roy. Nucleoniks, 14, 7, 74 (1956).
8. С.Я.Пшежецкий. Механизм радиационно-химических реакций. Госхимиздат, Москва /1962/.
9. Б.А.Гвоздев, Ю.Т.Чубурков. Радиохимия, 5, 6, 712 /1963/.

10. R.F.Mitchel. *Anal. Chem.*, 32, 326 (1960).
11. *Suy Bellows. Tool and Manufact. Engr.*, 61, 3, 66 (1968).
12. Frank Theodore, Murray Goldwasser.  
Патент США, 148-6.21, 3287179.
13. R.Piontelli, Франц. патент, С 23б, 15226337.
14. К.Б.Яцимирский, Н.А.Костромина, Э.А.Шека,  
Н.К.Давиденко, Е.Е.Крисс, В.И.Ермоленко. *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов.*  
148, Наукова думка, Киев /1966/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
8 августа 1973 года.

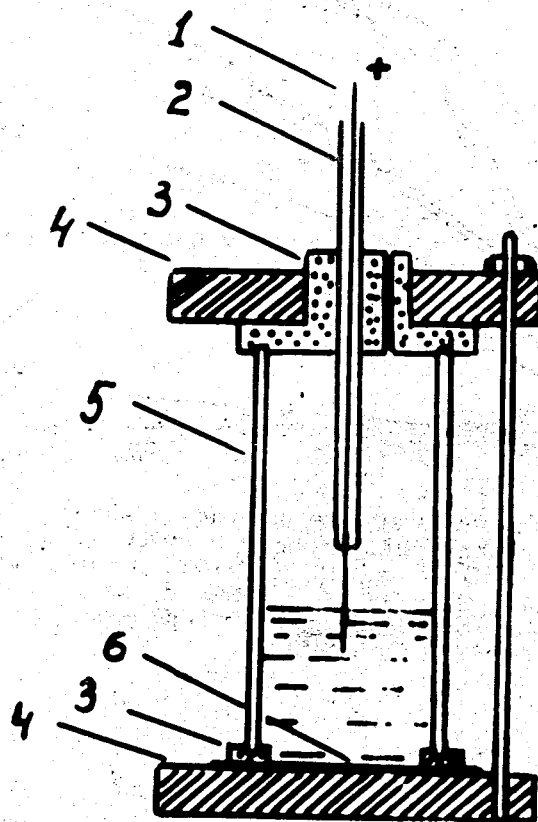


Рис. 1. Электролитическая ячейка. 1 - анод, 2 - стеклянная оболочка анода, 3 - тефлоновый диск и тефлоновое кольцо, 4 - прижимные кольца из нержавеющей стали, 5 - стеклянный или кварцевый корпус, 6 - катод.

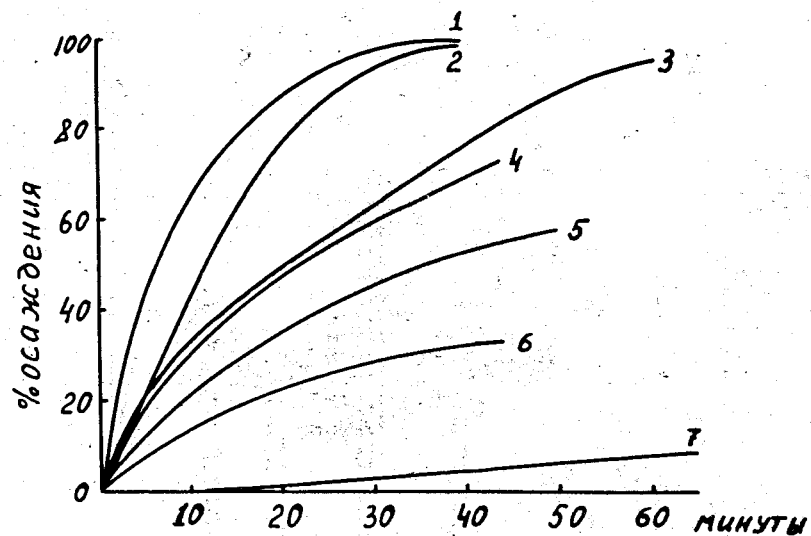


Рис. 2. Зависимость выхода гадолиния /стаб./ от напряжения и материала подложки. 1 - 600 в, катод - алюминий, 2 - 600 в, катод - титан, 3 - 600 в, катод - алюминий, 4% этанола, 4 - 600 в, катод - ванадий, 5 - 300 в, катод - алюминий, 6 - 100 в, катод - алюминий, 7 - 20 в, катод - алюминий.

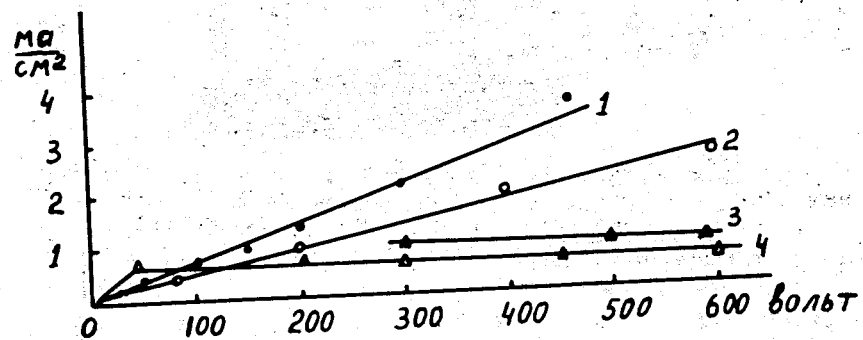


Рис. 3. Зависимость плотности тока от напряжения и концентрации гадолиния /стаб./. Объем электролита 5 мл, катод - алюминий. 1. [Gd] - 0,330 мг/мл, газовыделение. 2. [Gd] - 0,250 мг/мл, газовыделение. 3. [Gd] - 0,133 мг/мл,  $^{244}\text{Ст}$  -  $2 \cdot 10^7$  а/мин, газовыделения нет. 4. [Gd] - 0,040 мг/мл, газовыделения нет.

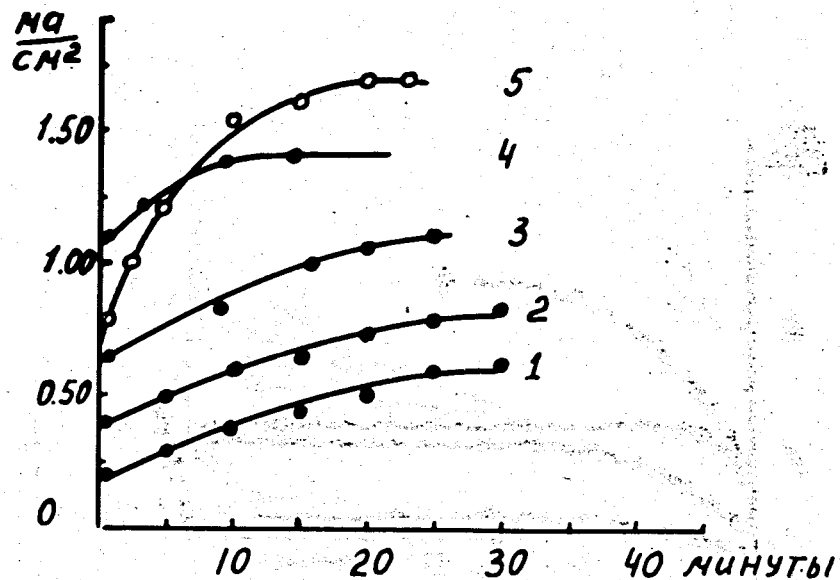


Рис. 4. Влияние радиационной нагрузки на плотность тока. Объем электролита - 10 мл, катод - алюминий, концентрация гадолиния - 0,250 мг/мл. 1. Активности нет, 300 в. 2.  $^{241}\text{Ат}$  -  $10^8$  а/мин, 300 в. 3.  $^{244}\text{Ст}$  -  $10^8$  а/мин,  $10^2$  осколков спонтанного деления/мин, 300 в. 4.  $^{244}\text{Ст}$  -  $2 \cdot 10^8$  а/мин,  $2,5 \cdot 10^2$  оск. спонт. дел./мин., 300 в. 5. Активности нет, 600 в.



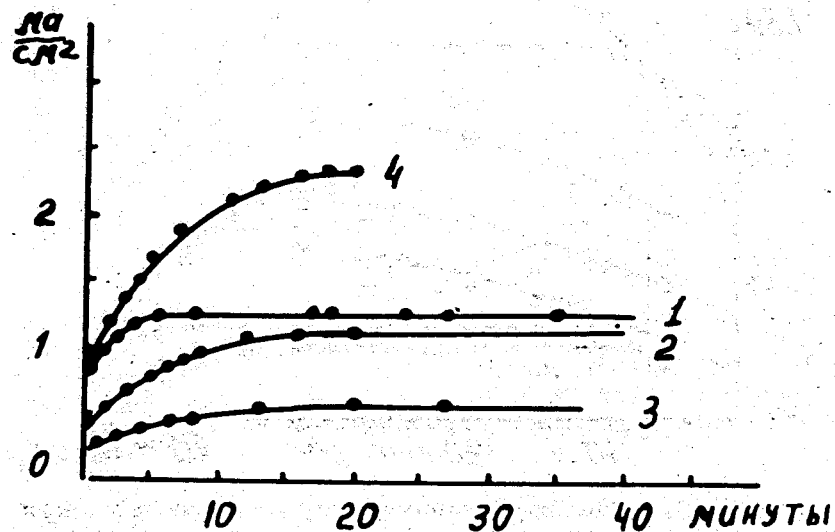


Рис. 5. Зависимость плотности тока при электроосаждении иттербия и самария от материала катода и площади анода. 1. Иттербий - 0,200 мг/мл, катод - алюминий, анод - 0,25 см<sup>2</sup>, 600 в. 2. Самарий - 0,130 мг/мл, катод - титан, анод - 0,25 см<sup>2</sup>, 600 в. 3. Самарий - 0,130 мг/мл, катод - алюминий, анод - 0,25 см<sup>2</sup>, 600 в. 4. Самарий - 0,130 мг/мл, катод - алюминий, анод - 0,50 см<sup>2</sup>, 600 в., слой неудовлетворительный.

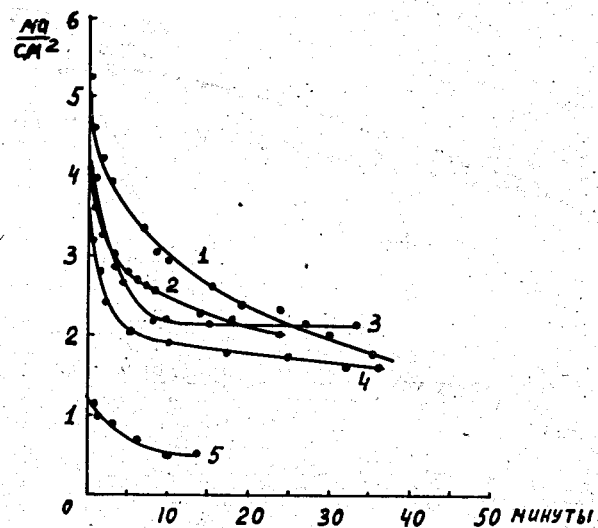


Рис. 6. Влияние кислотности и примесей на плотность тока. Объем электролита - 5 мл, катод - алюминий, 600 в. 1. Кюрий-246 - 0,600 мг/мл, гадолиний/стаб./ - 1,6 мг/мл, катод - титан, рН = 1,5. 2. Гадолиний - 0,400 мг/мл, электролит насыщен сероводородом. 3. Самарий - 0,800 мг/мл, рН = 1,5. 4. Иттербий - 0,800 мг/мл, рН = 1,5. 5. Серебро - 0,010 мг/мл, электролит насыщен сероводородом, рН = 1,5.

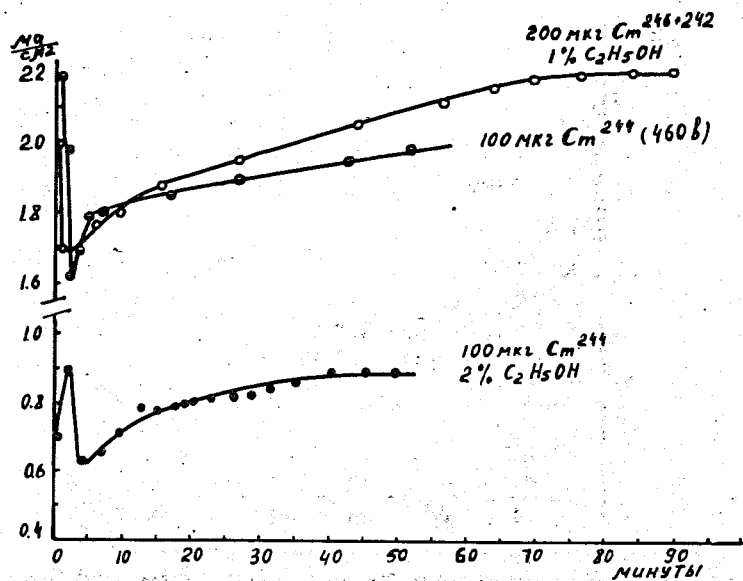


Рис. 7. Зависимость плотности тока от концентрации кюрия, радиационной нагрузки и добавок этилового спирта. Объем электролита - 5 мл, катод - титан, площадь анода - 0,25 см<sup>2</sup>, ○ - 600 в, ● - 460 в, ● - 600 в.

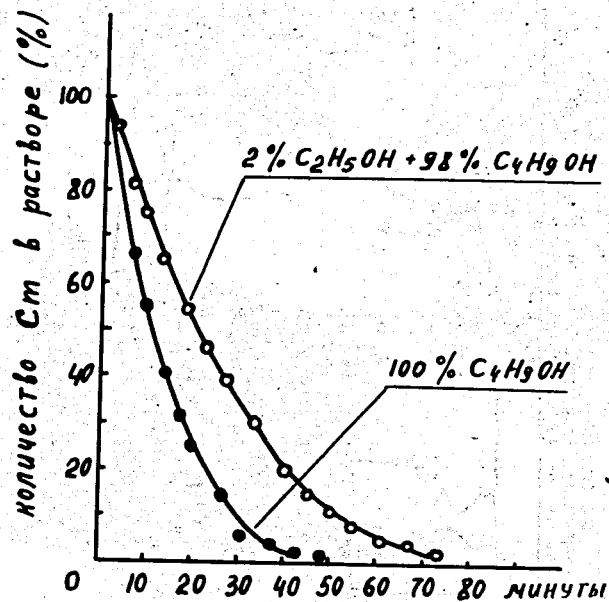


Рис. 8. Кинетика электроосаждения кюрия. Объем электролита - 5 мл, площадь анода - 0,25 см<sup>2</sup>, катод - титан, напряжение - 600 в, ● - 100% изобутанол, кюрий-244 - 20 мкг/мл, ○ - 2% этанола + 98% изобутанола, кюрий-246 - 40 мкг/мл.

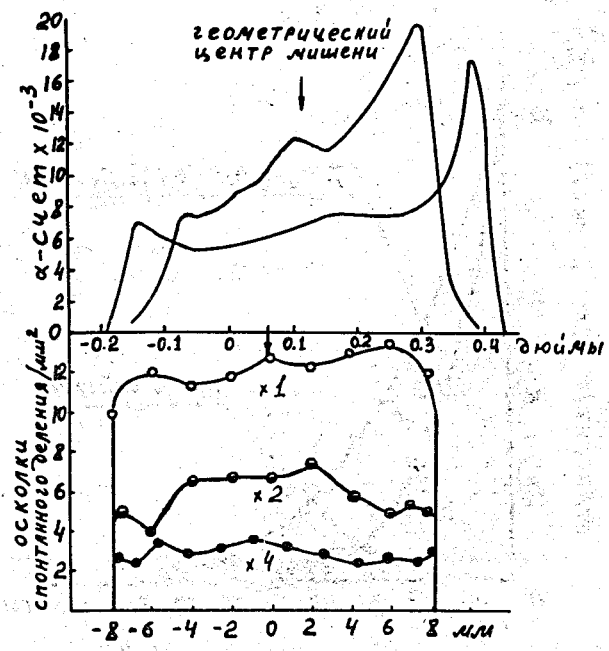


Рис. 9. Равномерность слоев кюрия-246, 244, 242 /0,500 мг/см<sup>2</sup>/. Верхний рисунок - результаты работы /5/, нижний рисунок - данные нашей работы, кривые каждого рисунка показывают равномерность по разным диаметрам.

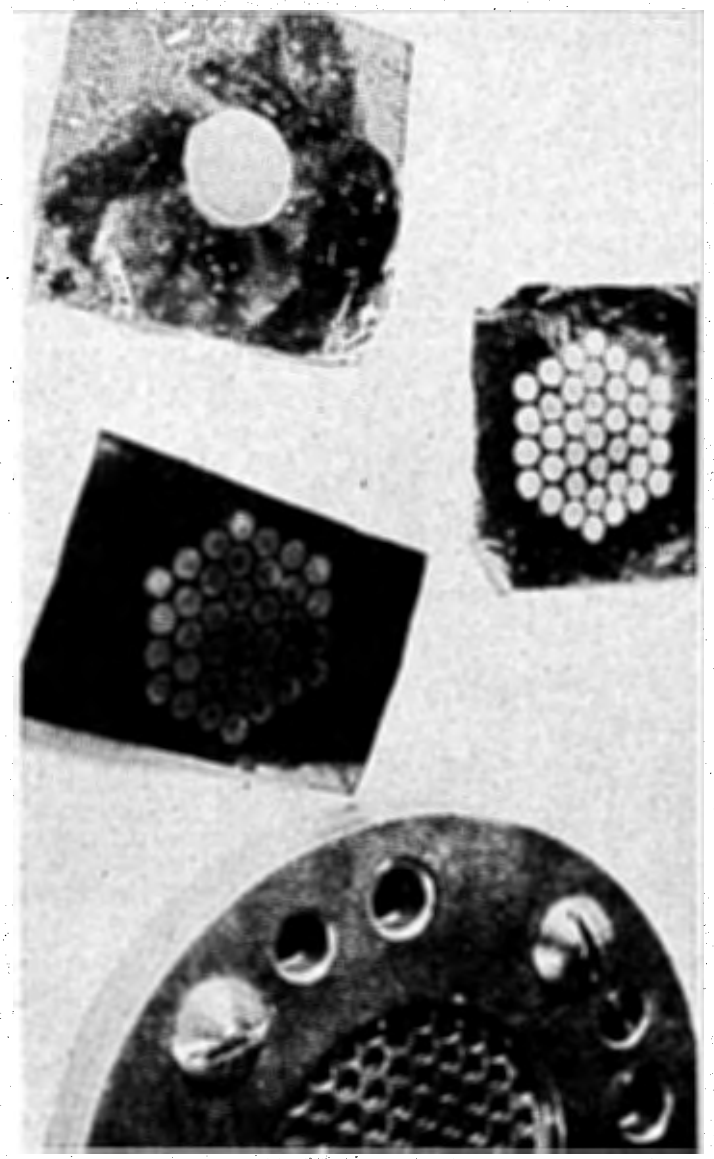


Рис. 10. Мишени из изотопов кюрия на различных подложках /5 мк/. Сплошная мишень - 2 мг/см<sup>2</sup> (Cm + Gd). Справа - кассета для зарядки мишеней.

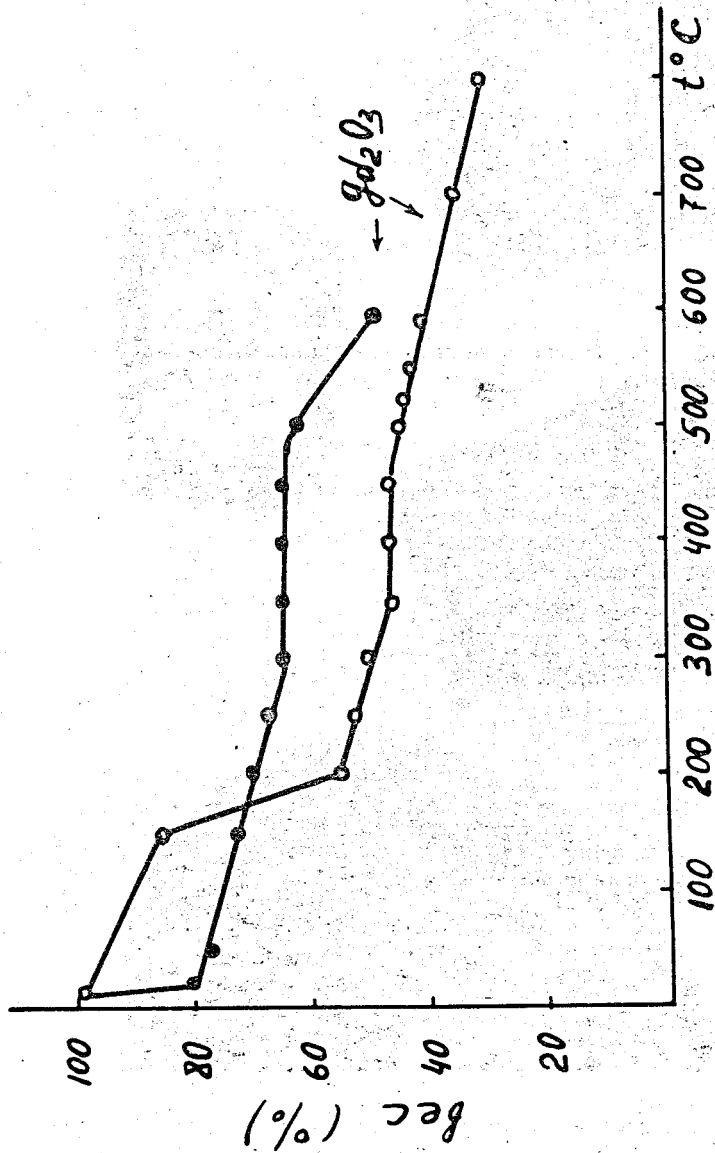


Рис. 11. Термографикс солватс гадолиния с изобутанол. ● слей гадолиния, полученный электроосаждением из изобутанол. ○ соединение, полученное кристаллизацией гадолиния из изобутанол.