

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Ребров Олександр Леонідович

УДК [544.351.33+544.362.2]-143:544.6.076.327+544.165.2:66.065.5+535.37

ДИСЕРТАЦІЯ


**«ТВЕРДІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ ТА СТРОНЦІЮ,
АКТИВОВАНІ ЄВРОПІЄМ: ОДЕРЖАННЯ, ОЧИСТКА ТА
СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ»**

Спеціальність – 102 «Хімія»

(Галузь знань 10 – Природничі науки)

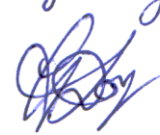
подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 О. Л. Ребров

Наукові керівники: Чергинець Віктор Леонідович, доктор хімічних наук, професор; Юрченко Олег Іванович, доктор хімічних наук, професор.

Харків — 2020

*Усі примірники дисертації і депозити її
змістять
Голова Спец.
вченої ради ДФ 64.057.006*  *Андрій
Юрченко*

АНОТАЦІЯ

Ребров О. Л. Тверді розчини на основі хлоридів калію та стронцію, активовані європієм: одержання, очистка та сцинтиляційні властивості. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (Галузь знань 10 – Природничі науки). – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2020.

Робота присвячена дослідженню кислотних властивостей мішаних розплавів на основі хлоридів Калію та Стронцію, особливостей перебігу процесів їх очистки від оксигенвмісних домішок, вирощуванню кристалів на основі матриць K_2SrCl_4 і KSr_2Cl_5 , активованих Європієм (II), і дослідженню їх функціональних властивостей.

Проведені політермічні дослідження розчинності магній оксиду у розплавах системи $KCl-SrCl_2$ з різним вмістом хлориду лужноземельного металу. Встановлено, що магній оксид є слабо розчинним у розплавах на основі хлоридів Калію і Стронцію. Розчини магній оксиду у мішаних розплавах системи $KCl-SrCl_2$ характеризуються позитивним відхиленням від ідеальності, при цьому залежність зміни розчинності MgO від температури узгоджується з рівнянням Шредера – Ле Шательє. Розчинність MgO зростає з підвищенням температури і вмісту катіонів Стронцію у розплаві: показники добутків розчинності MgO ($pK_{s,MgO}$) у розплавах складів $2KCl-SrCl_2$ і $KCl-2SrCl_2$ при 973 К дорівнюють $7,31 \pm 0,06$ і $6,60 \pm 0,02$, відповідно. Оскільки концентрація іонів O^{2-} у насиченому розчині MgO перевищує 10^{-5} моль·кг⁻¹, застосування катіонів Магнію та інших катіонних кислот Me^{2+} , що утворюють оксиди складу MeO з більшою розчинністю у розплавах, ніж у магній оксиду, для очистки $SrCl_2$ -вмісних розплавів від оксигенвмісних домішок є недоцільним.

Встановлено, що оксокислотні властивості за Луксом – Флудом розплаву KCl-2SrCl_2 сильніші за кислотні властивості розплаву 2KCl-SrCl_2 , що пояснюється підвищенням вмістом катіонів лужноземельного металу. Значення індексів оксоосновності pI_L (концентраційний аналог первинного ефекту середовища для іонів O^{2-}), визначені методом розчинності при 973 К, дорівнюють 2,21 для розплаву 2KCl-SrCl_2 і 3,08 для розплаву KCl-2SrCl_2 . Розрахунки, проведені на основі даних, отриманих в роботі, і даних джерел наукової інформації з розчинності магній оксиду у інших хлоридних розплавах на основі солей лужних та лужноземельних металів, дозволили встановити, що у розведених розчинах оксид-іонів утворюються комплекси «катіон лужноземельного металу – оксид-іон» складу: $4\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ у рівновазі з $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ для CaCl_2 -вмісних розплавів, $3\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$ у рівновазі з $\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$ для SrCl_2 -вмісних розплавів, і BaO для BaCl_2 -вмісних розплавів.

Дослідження перебігу процесу обробки розплавів 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 парою тетрахлорметану у струмені газу-носія аргону показали, що посилення оксокислотних властивостей хлоридних розплавів призводить до зниження ефективності видалення оксигенвмісних домішок. Залишкова концентрація оксид-іонів після проведення процесу карбохлорування досліджених розплавів знижується до $2,63 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot кг $^{-1}$ у розплаві складу 2KCl-SrCl_2 і до $1,65 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot кг $^{-1}$ у розплаві складу KCl-2SrCl_2 . Хімічна стадія процесу карбохлорування в обох розплавах підпорядковується кінетичному рівнянню другого порядку відносно оксид-іонів, значення констант швидкості при 973 К у розплавах 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 , оцінені за допомогою інтегрального методу, складають $(4,4 \pm 0,25) \cdot 10^5$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$ і $(1,83 \pm 0,5) \cdot 10^5$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$, відповідно.

За результатами політермічного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 розраховано значення енергії активації цього процесу (200 кДж \cdot моль $^{-1}$) і визначено термодинамічні характеристики утворення активованого комплексу, які добре узгоджуються з даними для

інших розплавів на основі хлоридів лужних та лужноземельних металів і підтверджують однаковість механізму перебігу процесу карбохлорування у хлоридних розплавах різного катіонного складу. Результати даних досліджень дозволяють оцінювати тривалість і прогнозувати межі очищення розплавів на основі хлоридів лужних металів і стронцію від оксигенвмісних домішок дією тетрахлорметану при інших температурах.

Досліджено процеси взаємодії європій (III) оксиду з розплавом 2KCl-SrCl_2 і особливості розчинення Eu_2O_3 у розплаві 2KCl-SrCl_2 під дією пари тетрахлорметану при 973 К. Встановлено, що взаємодія порошку Eu_2O_3 з хлоридним розплавом в інертній атмосфері веде до часткового перетворення оксиду у EuOCl , потенціометричні дослідження дозволили оцінити ступінь перетворення оксиду в оксохлорид як 0,54. Швидкість процесу карбохлорування суміші розплаву 2KCl-SrCl_2 , що утворює суспензію з європій (III) оксидом, парою тетрахлорметану в атмосфері газу-носія аргону лімітується швидкістю розчинення Eu_2O_3 або EuOCl у розплаві. Добутки розчинності Eu_2O_3 і EuOCl у розплаві 2KCl-SrCl_2 при температурі 973 К дорівнюють $1,2 \cdot 10^{-22}$ моль⁵·кг⁻⁵ і $1,47 \cdot 10^{-7}$ моль³·кг⁻³, відповідно.

Запропоновано підхід до прогнозування перебігу процесів розчинення оксосполук рідкісноземельних елементів у хлоридних розплавах при різних температурах, різному катіонному складі розплавів і при застосуванні різних хлоруючих агентів, який полягає у застосуванні коригувань відносно температури згідно з рівнянням Шредера – Ле Шательє і кислотних властивостей розплавів за Луксом – Флудом.

З'ясовано, що карбохлорування хлоридних розплавів, які містять твердий європій (III) оксид, парою тетрахлорметану веде до повного перетворення оксосполук Європію у суміш хлоридів. На основі одержаних результатів розроблено метод введення активуючої добавки у ростові хлоридні розплави шляхом карбохлорування суміші твердого оксиду рідкісноземельного елементу з розплавленою хлоридною матрицею. Дану розробку захищено

патентом України на корисну модель «Спосіб одержання шихти для вирощування хлоридних монокристалів, активованих рідкісноземельними елементами» (№ 142041, 12 травня 2020 р.).

Проведено дослідження можливості вирощування європей-активованих монокристалів на основі матриць K_2SrCl_4 і KSr_2Cl_5 методом Бріджмена – Стокбаргера. Монокристали на основі матриці K_2SrCl_4 одержати неможливо внаслідок фазового перетворення у твердому стані сполуки K_2SrCl_4 у суміш $KCl+KSr_2Cl_5$ при охолодженні ростової ампули до кімнатної температури. Було одержано монокристали інконгруентної сполуки KSr_2Cl_5 , активовані іонами Eu^{2+} (з концентрацією активуючої добавки від 0,5 до 2 мол. %).

Спектрально-люмінесцентні дослідження монокристалічних зразків, одержаних спрямованою кристалізацією розплавів на основі хлоридів калію та стронцію, в які активатор (Eu^{2+}) був введений шляхом карбохлорування суміші розплаву з твердим Eu_2O_3 , показали, що відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} при температурі 973 К і тиску 4 Па є неповним. Повного відновлення $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ вдалося досягти завдяки заміщенню у шихті для вирощування монокристалу $KSr_2Cl_5:Eu$ калій хлориду на калій йодид у кількості, еквівалентній кількості доданого активатора.

Спектри збудження фотолюмінесценції монокристалів $KSr_2Cl_5:Eu^{2+}$ містять широку смугу від 250 нм до 400 нм з вираженими максимумами при 260 нм і 340–400 нм, що є притаманними для збудження іону Eu^{2+} у ґратках низької симетрії (KSr_2Cl_5 характеризується моноклінною структурою). Емісійний спектр фотолюмінесценції містить вузьку смугу з максимумом при 425 нм, що відповідає переходу 5d-4f в іоні Eu^{2+} . Проведені дослідження рентгенолюмінесценції вирощених монокристалів підтвердили, що матеріал $KSr_2Cl_5:Eu^{2+}$ є сцинтилятором. Спектри рентгенолюмінесценції містять один пік з максимумом при 427 нм, що свідчить про те, що центрами висвічування є іони Eu^{2+} . Спектрально-кінетичними дослідженнями встановлено, що

константа загасання сцинтиляційного імпульсу в одержаному матеріалі $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ дорівнює 0,59 мкс.

Досліджено сцинтиляційні властивості одержаних монокристалів. Найкращий світловий вихід для матеріалу $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ (76 % відносно NaI:Tl) було одержано при вмісті активатора у шихті 1 мол. %, при цьому енергетичне розділення дорівнює 5,9 %. Одержаний матеріал є новим сцинтилятором, перспективним для використання у детекторах іонізуючого випромінювання.

Результати роботи були використані в Інституті сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України та Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна при виконанні фундаментальних та прикладних досліджень, тем відомчого замовлення НАН України та МОН України.

Ключові слова: кристал твердого розчину заміщення, калій хлорид, стронцій хлорид, іонний розплав, європій оксид, розчинність, кислотність іонних розчинників, комплексоутворення, тетрахлорметан, кінетика карбохлорування, спрямована кристалізація, люмінесценція, сцинтиляційний матеріал.

ABSTRACT

Rebrov O. L. Solid solutions based on potassium and strontium chlorides, activated with europium: obtaining, purification and scintillation properties. – Qualification scholarly paper: a manuscript.

Thesis submitted for obtaining the Doctor of Philosophy Degree in Natural Sciences, Specialty 102 – Chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The work is dedicated to the determination of acidic properties of melts based on mixed potassium and strontium chlorides, to the features of their purification from oxygen-containing admixtures, to the growth of the crystals based on K_2SrCl_4 and KSr_2Cl_5 matrices and to the determination of their functional properties.

The process of magnesium oxide solubilization in melts of KCl-SrCl₂ system with different amount of alkaline-earth metal chloride was studied at different temperatures. Magnesium oxide was found to be slightly soluble in SrCl₂-containing melts. Magnesium oxide solutions in SrCl₂-containing melts are characterized by a positive deviation from the ideality while the temperature dependence of MgO solubility is consistent with the Shreder – Le Chatelier equation. The solubility of magnesium oxide increases together with an increase of Sr²⁺ amount in the melt: the values of the solubility product indices of MgO in 2KCl-SrCl₂ and KCl-2SrCl₂ melts at 973 K are 7.31 ± 0.06 and 6.60 ± 0.02 , respectively. Since the oxide ion concentration in the saturated MgO solution exceeds $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ the use of Mg²⁺ or other cation acids Me²⁺ forming MeO oxides which are more soluble than MgO should not be advisable for the purification of the studied melts from oxygen-containing admixtures.

It was determined that the Lux – Flood oxoacidic properties of 2KCl-SrCl₂ melt are higher than those of KCl-2SrCl₂ due to the increase of alkaline earth metal amount in the melt. The values of oxobasicity indices pI_L (which is a concentration analogue of primary medium effect for O²⁻) at 973 K were determined by the solubility method to be 2.21 for 2KCl-SrCl₂ melt and 3.08 for KCl-2SrCl₂ melt.

According to the calculations based on the data obtained in the presented work and the literature data concerning MgO solubility in other chloride melts the complexes of following composition are formed in the diluted solutions of oxide-ions: $4\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ in balance with $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ for CaCl_2 -containing melts, $3\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$ in balance with $\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$ for SrCl_2 -containing melts and BaO for BaCl_2 -containing melts.

The running of the process of 2KCl-SrCl_2 and $\text{KCl-}2\text{SrCl}_2$ melts interaction with tetrachloromethane in a flow of argon was investigated and it was shown that the strengthening of acidic properties of the melt leads to the worsening of oxygen-containing admixtures removal. The residual concentration of oxide-ions after the finishing of carbochlorination process is equal to $2.632 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ in 2KCl-SrCl_2 melt and $1.65 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ in $\text{KCl-}2\text{SrCl}_2$ melt. The chemical stage of the carbochlorination process runs according to a kinetic equation of second order with respect to oxide-ions in both melts and the rate constants estimated by the integral method are equal to $(4.4 \pm 0.25) \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ for 2KCl-SrCl_2 melt and $(4.4 \pm 0.25) \cdot 10^5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ for $\text{KCl-}2\text{SrCl}_2$ melt at 973 K.

Based on the polythermal study of the carbochlorination process running in the KCl-SrCl_2 the activation energy ($200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) and the thermodynamic parameters of the formation of an activated complex were calculated. They are in a good agreement with the values obtained in other chloride melts and thus confirm the similarity of the carbochlorination mechanism chloride melts of different cation composition. The obtained results allow to evaluate the duration and the limits of SrCl_2 -containing melts purification from oxygen-containing admixtures at other temperatures.

The processes of europium (III) oxide interaction with 2KCl-SrCl_2 melt and Eu_2O_3 dissolution in 2KCl-SrCl_2 melt under the action of tetrachloromethane at 973 K were studied. It was determined that Eu_2O_3 powder interaction with 2KCl-SrCl_2 melt in inert atmosphere leads to the partial transformation of Eu_2O_3 into EuOCl and the transformation degree is 0,54. The rate of the carbochlorination

process of solid europium (III) oxide and 2KCl-SrCl₂ melt mixture by the action of tetrachloromethane in argon flow is limited by the process of Eu₂O₃ or EuOCl dissolution in the melt. The solubility products of Eu₂O₃ and EuOCl in 2KCl-SrCl₂ melt at 973 K are equal to $1.2 \cdot 10^{-22} \text{ mole}^5 \cdot \text{kg}^{-5}$ and $1.47 \cdot 10^{-7} \text{ mole}^3 \cdot \text{kg}^{-3}$, respectively.

An approach allowing to predict the process of rare-earth oxo-compounds dissolution in chloride melts at different temperatures, with different composition and under the action of different chlorinating agents was proposed involving temperature (Shreder – Le Chatelier equation) and Lux – Flood acidity corrections.

The carbochlorination of chloride melts mixed with solid europium (III) oxide under the action of CCl₄ was found to lead to the complete transformation of europium oxo-compounds into chloride mixture. This resulted in the development of the technique of activating admixture incorporation into chloride melts by carbochlorination of solid rare-earth oxide and molten chloride matrix mixture. This technique was secured by the patent. ‘Method of raw material obtaining for growing chloride single crystals activated with rare earth elements’ (No 142041, May 12, 2020).

The possibility of growing europium-activated K₂SrCl₄ and KSr₂Cl₅ single crystals according to the Bridgman – Stockbarger technique was studied. The K₂SrCl₄ crystal growth was proven to be impossible because of the decomposition of K₂SrCl₄ into KCl+KSr₂Cl₅ mixture while cooling the growth ampoule to the room temperature. The single crystals of KSr₂Cl₅ compound activated with Eu²⁺ ions were obtained (the concentration of activator varied from 0.5 to 2 mol. %).

The investigation of the luminescence properties of the samples obtained by the directional crystallization of the melts based on KCl and SrCl₂ activated with Eu²⁺ by a carbochlorination of melt and solid Eu₂O₃ mixture showed that at the temperature of 973 K and pressure of 4 Pa the Eu³⁺→Eu²⁺ reduction is incomplete. The complete reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ was achieved by a partial replacement of

potassium chloride for the potassium iodide in $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}$ raw and the amount of replaced substance was equal to the amount of the activator.

The photoluminescence excitation spectra of $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ single crystals contain broad band positioned between 250 and 400 nm with a clear pikes at 260 nm and 340–400 nm that are common in the case of excitation of Eu^{2+} ion incorporated in the lattices of low symmetry (monoclinic structure in the case of KSr_2Cl_5). The photoluminescence emission spectra contain a narrow band which maximum is located at 425 nm that corresponds to the 5d-4f transaction in Eu^{2+} ion. The investigation of X-ray luminescence of the obtained single crystals confirmed the fact that $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ is a scintillation material. The X-ray luminescence spectra contain a single band with a maximum of 427 nm which confirms that Eu^{2+} ions are the centers of emission. The scintillation decay constant of the obtained material is equal to 0.59 μs which was determined by a spectral-kinetic research.

The scintillation properties of the obtained materials were studied. The best relative light yield (76 % comparing to NaI:Tl) was achieved when the activator concentration in a raw was equal to 1 mol. %, and the energy resolution in this case was equal to 5.9 %. The obtained material is a new scintillator promising for an application in the ionizing radiation detectors.

The results of this work were applied at the Institute for Scintillation Materials of National Academy of Sciences of Ukraine and at the V.N. Karazin Kharkiv National University for the performing of fundamental and applied researches with a financial support from NAS of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine.

Key words: crystal of a substitutional solid solution, potassium chloride, strontium chloride, ionic melt, europium oxide, solubility, ionic solutions acidity, formation of complex, tetrachloromethane, carbochlorination kinetics, directional crystallization, luminescence, scintillation material.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, що входять до ОЕСР, і реферуються у міжнародних наукометричних базах:

1. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: Polythermal study of magnesium oxide solubility in molten K_2SrCl_4 . J. Chem. Thermodynamics. **102**, 248–251 (2016). doi:10.1016/j.jct.2016.07.019 (Scopus, WoS; Сполучене Королівство Великої Британії та Північної Ірландії).
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження розчинності магній оксиду у розплаві $2KCl-SrCl_2$ (K_2SrCl_4), розрахунок значень добутків розчинності, обговорення основних результатів).
2. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Rebrov, A.L., Yurchenko, O.I., Dolzhenko, Y.I.: Investigation of the course of K_2SrCl_4 melt deoxidization with CCl_4 vapor. Reac. Kinet. Mech. Cat. **120**(1), 31–38 (2017). doi:10.1007/s11144-016-1099-1(Scopus, WoS; Нідерланди).
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$ (K_2SrCl_4), розрахунок кінетичних та термодинамічних параметрів процесу, обговорення основних результатів).
3. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: On some regularities of magnesium oxide solubility in melts with different content of alkaline earth metal chlorides. J. Chem. Thermodynamics. **113**, 1–5 (2017). doi:10.1016/j.jct.2017.05.034 (Scopus, WoS; Сполучене Королівство Великої Британії та Північної Ірландії).

(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl_2 , розрахунок добутку розчинності, обговорення основних результатів).

4. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Rebrov, A.L., Yurchenko, O.I.: A study of some kinetic aspects of the CCl_4 interaction with oxide ions in KCl-SrCl_2 melts with different content of SrCl_2 . *Int. J. Chem. Kinet.* **51**(1), 37–41 (2019). doi:10.1002/kin.21227 (Scopus, WoS; США).

(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву KCl-2SrCl_2 , розрахунок кінетичних параметрів процесу, обговорення основних результатів).

5. Cherginets, V.L., Rebrov, A.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: A study of Eu_2O_3 solubilization in K_2SrCl_4 melt at 973 K under the action of CCl_4 vapor. *Thermochim. Acta.* **51**, 178355 (2019). doi:10.1016/j.tca.2019.178355 (Scopus, WoS; Нідерланди).

(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 , що містив наважку Eu_2O_3 , обговорення основних результатів).

6. Rebrov, A.L., Cherginets, V.L., Ponomarenko, T.V., Rebrova, N.V., Rebrova, T.P., Boyarintseva, Ya.A., Gorbacheva, T.E., Galkin, S.N., Pedash, V.Yu., Yurchenko, O.I.: $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$ scintillation material obtained using Eu_2O_3 dissolution in the growth chloride melt. *J. Cryst. Growth.* **543**, 125706 (2020). doi:10.1016/j.jcrysgro.2020.125706 (Scopus; Нідерланди).

(Особистий внесок здобувача: вирощування монокристалів $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$, аналіз функціональних властивостей монокристалів, підготовка матеріалу до публікації, листування з редактором та рецензентами).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

7. Ребров, А.Л., Реброва, Н.В., Чергинец, В.Л., Гриппа, А.Ю., Вягин, О.Г., Максимчук, П.О.: Особенности получения и люминесцентные свойства монокристаллов $K_2SrCl_4:Eu^{2+}$. В: Тезисы докладов школы-семинара «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», ИСМА НАН Украины, Харьков, 11–14 сентября 2016
(Особистий внесок здобувача: вирощування монокристалів, підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
8. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розтопі K_2SrCl_4 . У: Тези доповідей ІХ Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 18–20 квітня 2017
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження розчинності магній оксиду у розплаві $2KCl-SrCl_2 (K_2SrCl_4)$, розрахунок значень добутоків розчинності підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
9. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Потенціометричне дослідження перебігу процесу очистки розтопу KSr_2Cl_5 парою тетрахлорметану при 973 К. У: Тези доповідей І Міжнародної (ХІ Української) наукової конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», ДНУ імені Василя Стуса, Вінниця, 27–29 березня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $KCl-2SrCl_2 (KSr_2Cl_5)$, розрахунок кінетичних параметрів процесу, підготовка тез доповіді).

10. Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Чергинець, В.Л., Пономаренко Т.В.: Потенціометричне дослідження розчинення європій (III) оксиду у розплаві K_2SrCl_4 у процесі карбогалогенування. У: Тези доповідей X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 23–25 квітня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$, що містив наважку Eu_2O_3 , підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
11. Чергинець, В.Л., Реброва, Т.П., Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Потенціометричне дослідження перебігу процесу розкислення розтопів на основі хлоридів калію та стронцію у реактивному газовому середовищі. У: Збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії, Львів, 4–7 червня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплавів $2KCl-SrCl_2$ та $KCl-2SrCl_2$, розрахунок кінетичних та термодинамічних параметрів процесу, підготовка тез доповіді).
12. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Реброва, Т.П., Пономаренко, Т.В., Юрченко, О.І.: Процес карбогалогенування як спосіб введення активатора у матрицю скінтіляційного матеріалу. У: Тези доповідей міжнародної школи-семінару «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», присвяченій 100-річчю заснування Національної академії наук України, ІСМА НАН України, Харків, 5–8 вересня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$, що містив наважку Eu_2O_3 , підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).

13. Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Чергинець, В.Л., Пономаренко, Т.В.: Особливості процесу карбохлорування Eu_2O_3 у розплаві K_2SrCl_4 при 973 К. У: Тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України, УДХТУ, Дніпро, 17–20 вересня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 , що містив наважку Eu_2O_3 , підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
14. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Пономаренко, Т.В., Горбачова, Т.Є., Бояринцева, Я.А., Педаш, В.Ю.: Одержання і властивості сцинтиляційного матеріалу $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$. У: Тези доповідей міжнародної школи-семінару «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», ІСМА НАН України, Харків, 9–12 вересня 2019
(Особистий внесок здобувача: вирощування монокристалів $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$, аналіз функціональних властивостей, підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

15. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L.: 9.2. Acids and bases in molten salts, oxoacidity. In: Wypych, G. (ed.) Handbook of Solvents, vol. 1, pp. 518–618. Chemtec Publishing, Toronto (2019). doi:10.1016/B978-1-927885-38-3.50011-5
(Особистий внесок здобувача: узагальнення даних щодо закономірностей розчинення магній оксиду у розплавах мішаних хлоридів лужних та лужноземельних металів та визначення закономірностей обробки цих розплавів у реактивному газовому середовищі).

16. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Пономаренко, Т.В., Реброва, Т.П.: Спосіб одержання шихти для вирощування хлоридних монокристалів, активованих рідкісноземельними елементами. Патент України на корисну модель 142041, 12 травня 2020
(Особистий внесок здобувача: відпрацювання методу обробки суміші хлоридного розплаву і оксиду рідкісноземельного елемента, вирощування монокристалів).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	20
ВСТУП	22
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ: ВЛАСТИВОСТІ, ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ, ПРОБЛЕМИ СИНТЕЗУ ТА ОЧИСТКИ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)	28
1.1. Властивості сцинтиляційних матеріалів на основі Європій-активованих твердих розчинів мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів	30
1.2. Дослідження поведінки оксосполук у розплавах на основі мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів	32
1.2.1. Кількісна оцінка кислотних властивостей іонних розплавів	35
1.3. Основні методи очистки галогенідних розплавів від ОВД	43
1.3.1. Видалення ОВД за допомогою осаджувального розкислення	43
1.3.1.1. Застосування катіонних кислот	43
1.3.1.2. Застосування металів-геттерів	45
1.3.2. Дослідження процесів видалення ОВД із галогенідних розплавів за допомогою їх обробки у реактивному газовому середовищі	46
Висновки до розділу 1	49
РОЗДІЛ 2. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	51
2.1. Підготовка реактивів	51
2.2. Основне обладнання	53
2.3. Проведення потенціометричних досліджень	53
2.3.1. Градування потенціометричного кола	55

	18
2.3.2. Дослідження розчинності магній оксиду у хлоридних розплавах	56
2.3.3. Дослідження процесів карбохлорування розплавів дією пари CCl_4	57
2.4. Вирощування і обробка монокристалів	58
2.5. Дослідження функціональних властивостей монокристалів	59
2.5.1. Одержання спектрів фотолюмінесценції	59
2.5.2. Дослідження рентгенолюмінесценції кристалів	60
2.5.3. Вимірювання кінетики загасання сцинтиляційного імпульсу	61
2.5.4. Вимірювання світлового виходу та енергетичного розділення монокристалів	62
РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ ВІДНОСНИХ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ І СТРОНЦІЮ	65
3.1. Політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl_2	65
3.2. Дослідження розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl_2	73
3.3. Вплив концентрації складового катіону ЛЗМ на кислотні властивості розплавів на основі мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів	76
Висновки до розділу 3	81
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСУ ОБРОБКИ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ І СТРОНЦІЮ У РЕАКТИВНОМУ ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ	83
4.1. Політермічне дослідження перебігу процесу карбохлорування розплавів 2KCl-SrCl_2	83
4.2. Вплив вмісту катіонів Sr^{2+} на перебіг процесу карбохлорування у розплавах на основі мішаних галогенідів Калію та Стронцію	95

	19
4.3. Дослідження процесу розчинення європій сесквіоксиду (Eu_2O_3) у розплаві 2KCl-SrCl_2 під дією пари тетрахлорметану	101
4.4. Загальні закономірності розчинення оксосполук РЗЕ в хлоридних розплавах при обробці у реактивному газовому середовищі	107
Висновки до розділу 4	111
РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛИ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ І СТРОНЦІЮ: ОДЕРЖАННЯ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ	114
5.1. Відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} в процесі вирощування кристалів $\text{K}_2\text{SrCl}_4:\text{Eu}^{2+}$	115
5.2. Вирощування і властивості монокристалів $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$	120
Висновки до розділу 5	131
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	136
ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації	153

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГЛЗМ	– галогеніди лужноземельних металів;
ГЛМ	– галогеніди лужних металів;
ЕРС	– електрорушійна сила;
ІЧ	– інфрачервоний;
КЧ	– координаційне число;
ЛЗМ	– лужноземельні метали;
ОВД	– оксигенвмісні домішки;
РГС	– реактивне газове середовище;
РЗЕ	– рідкісноземельний елемент;
А, В	– кислота, основа за Луксом – Флудом;
A_e	– атом лужноземельного елемента (у формулах);
$A_{x,a}$	– робота сольватації;
E_a	– енергія активації;
G	– вільна енергія Гіббса;
H_0	– функція кислотності Гамета;
$\Delta H^\#$	– ентальпія утворення активованого комплексу;
ΔH_x^f	– ентальпія утворення речовини «х»;
$\Delta H_{пл}$	– ентальпія плавлення твердої речовини;
k	– константа швидкості реакції;
K_A	– кислотно-основний добуток розчинника;
$K_{s,MeO}$	– добуток розчинності оксиду MeO;
K_T	– термодинамічна константа рівноваги;
L	– світловий вихід (фотонів/MeB);
$-\lg \gamma_{O^{2-}}$	– первинний ефект середовища для оксид-іонів;
$m_{O^{2-}}$	– молярність оксид-іонів;
n	– кінетичний порядок реакції;
\bar{n}	– лігандне число;

- pI_L – індекс оксоосновності розплаву «L»;
- pO – від’ємний десятковий логарифм молярності оксид-іонів;
- R – універсальна газова стала (фізична хімія), енергетичне розділення (%; сцинтиляційні властивості);
- r_{xy} – коефіцієнт кореляції;
- ΔS^\ddagger – ентропія утворення активованого комплексу;
- w – швидкість реакції;
- YSZ – ZrO_2 , стабілізований Y_2O_3 (до 10 мол. %);
- λ_{em} – довжина хвилі випромінювання;
- λ_{ex} – довжина хвилі збудження;
- θ – ступінь відтитрованості, відношення початкової молярності титранту до початкової молярності речовини, що титрується;
- τ_i – константа загасання компоненту «i»;
- χ_i – електронегативність атома «i» за Полінгом;
- Ω – функція оксокислотності.

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Іонні розплави на основі галогенідів лужних та лужноземельних металів широко використовуються для проведення різноманітних технологічних процесів, таких як одержання активних металів і неметалів, високотемпературний синтез тугоплавких сполук, вирощування акустичних оптичних монокристалів. Чистота розплавів-розчинників є важливим фактором для їх успішного використання в зазначених напрямках. Особливо небажаними у галогенідних розплавах є оксигенвмісні домішки (ОВД), які можуть міститися у складі вихідної сировини або потрапляти у розплав при взаємодії з киснем або вологою повітря при високих температурах. Наявність оксигенвмісних домішок в сировині для вирощування оптичних галогенідних монокристалів навіть у незначній кількості негативно впливає як на процес вирощування, так і на функціональні характеристики вирощених монокристалів. Наприклад, використання галогенідних матеріалів як вікон для ІЧ-оптики, забруднених оксигенвмісними домішками, призводить до появи на спектрах додаткових смуг поглинання. Оксигенвмісні домішки у галогенідних сцинтиляційних матеріалах спричиняють суттєве зниження їх радіаційної стійкості і світлового виходу.

Видалення домішок з ростових розплавів є досить складною проблемою, яка і сьогодні не втратила своєї актуальності. Дослідження процесів очистки розплавів від оксигенвмісних домішок носять в основному прикладний характер і проводяться у розплавах, що мають промислове застосування, наприклад, для одержання галогенідних сцинтиляційних монокристалів.

Одним з найбільш перспективних напрямів у галузі сцинтиляційного матеріалознавства є розробка матеріалів з поліпшеними сцинтиляційними параметрами і експлуатаційними характеристиками порівняно з комерційними матеріалами на основі йодидів Натрію і Цезію. До таких матеріалів

відноситься стронцій йодид, активований Європієм (II), що відзначається надзвичайно низьким значенням енергетичного розділення і високим світловим виходом. Це зумовлено тим, що через повну ізоморфність катіонів Sr^{2+} і Eu^{2+} (їх іонні радіуси практично однакові) Європій легко заміщує катіони стронцію у кристалічній ґратці твердого розчину і не створює в ній яких-небудь додаткових напружень.

Однак, висока гігроскопічність вихідної сировини (SrI_2 , EuI_2) і вирощених з неї монокристалів значно ускладнюють експлуатацію цього матеріалу. Тому значної уваги заслуговують роботи з пошуку матриць на основі інших галогенідів Стронцію зі зниженою гігроскопічністю.

Найбільш очевидним напрямом пошуку є розробка нових матеріалів на основі мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів, активованих Європієм (II). Гігроскопічність таких матеріалів повинна знижуватись внаслідок зменшення частки галогеніду лужноземельного металу (ЛЗМ) у матрицях.

Це обумовлює актуальність фізико-хімічних і матеріалознавчих досліджень саме систем «галогенід лужного металу – галогенід Стронцію».

Дана робота присвячена дослідженню можливості використання твердих розчинів на основі мішаних хлоридів Калію та Стронцію, активованих Європієм (II), як сцинтиляційних матеріалів та розробці заходів, що дозволяють поліпшити процес одержання таких матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами та темами. Проведення фізико-хімічних досліджень розплавлених солей передбачено планами Наукової ради НАН України з проблеми «Неорганічна хімія». Робота виконувалась у межах відомчого замовлення НАН України (проекти «Катіон-3» – «Отримання та дослідження неорганічних кристалів на основі твердих розчинів заміщення» (2016–2018 рр., № держреєстрації 0116U002613), «Содопування» – «Модифікація сцинтиляційних властивостей кристалів в залежності від складу сполук і типу содопування» (2016–2018 рр.,

№ держреєстрації 0116U002614), «Сфалерит» – «Створення високоефективних сцинтиляційних неорганічних матеріалів для новітніх систем низькофонової ядерної спектрометрії та медичної діагностики» (2019–2021 рр., № держреєстрації 0119U100764), конкурсного проєкту «Нові засоби, середовища та реагенти для пробопідготовки та розробки новітніх методик аналізу об'єктів довкілля та техногенних об'єктів» (2016–2018 рр., № держреєстрації 0116U000836).

Метою роботи є встановлення можливості використання твердих розчинів на основі мішаних хлоридів Калію та Стронцію, активованих Європієм, у якості сцинтиляційних матеріалів; вибір способу і визначення особливостей перебігу процесу очистки відповідних ростових розплавів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

- методом розчинності визначити індекси оксоосновності розплавів складу 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 ;
- потенціометричним методом дослідити процеси обробки у реактивному газовому середовищі розплавів 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 і визначити кінетичні параметри хімічної стадії процесу;
- з'ясувати можливість спрощення процесу введення активатора у ростові розплави на основі хлориду калію та хлориду стронцію шляхом обробки суміші хлоридного розплаву і Eu_2O_3 хлоруючим агентом;
- виростити монокристали твердих розчинів на основі сполук K_2SrCl_4 і KSr_2Cl_5 , активованих Європієм (II), і дослідити їх властивості.

Об'єктом дослідження є процеси, що лежать в основі одержання монокристалів твердих розчинів на основі мішаних хлоридів лужних та лужноземельних металів, активованих Європієм (II).

Предмет дослідження: залежність перебігу процесів карбохлорування розплавів 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 від їх кислотних властивостей, вирощування

і дослідження властивостей європій-активованих монокристалів на основі сполук K_2SrCl_4 і KSr_2Cl_5 .

Методи досліджень. Пряме осаджувальне титрування та зворотне окисно-відновне титрування з потенціометричним контролем концентрації оксид-іонів, спрямована кристалізація за Бріджменом – Стокбаргером, рентгенофазовий аналіз, стандартні методи дослідження фото-, радіо- та рентгенолюмінесценції, світлового виходу і енергетичного розділення, кінетики загасання сцинтиляційного імпульсу.

Наукова новизна отриманих результатів. В роботі вперше було з'ясовано особливості перебігу процесів карбогалогенування мішаних розплавів хлоридів Калію та Стронцію, одержано новий сцинтиляційний матеріал $KSr_2Cl_5:Eu^{2+}$ і досліджено його функціональні властивості. Вперше:

1. Проведено дослідження розчинності магній оксиду у розплавах $KCl-SrCl_2$ з різним вмістом хлориду лужноземельного металу і встановлено закономірності впливу температури і складу розплаву на розчинність MgO у розплавах системи $KCl-SrCl_2$.
2. При проведенні аналізу впливу концентрації хлориду лужноземельного металу у розплавах «хлорид лужного металу – хлорид лужноземельного металу» на їх кислотні властивості за Луксом – Флудом з'ясовано склад комплексів, які утворюють оксид-іони з катіонною основою розплавів на основі $CaCl_2$, $SrCl_2$ і $BaCl_2$.
3. Встановлено особливості перебігу процесу обробки розплавів на основі стронцій хлориду тетрахлорметаном при різних температурах і різному вмісті $SrCl_2$.
4. Досліджено процеси взаємодії європій (III) оксиду з розплавом $2KCl-SrCl_2$ і особливості розчинення Eu_2O_3 у розплаві під дією CCl_4 . Встановлено закономірності взаємодії сумішей «оксопохідні РЗЕ – хлоридний розплав» з різними розкислюючими агентами і запропоновано

спосіб завбачення перебігу таких процесів при різних температурах для розплавів з різними кислотними властивостями.

5. Запропоновано спосіб одержання шихти для ростових розплавів, що містять розчинені хлориди РЗЕ, шляхом карбохлорування суміші «оксопохідні РЗЕ + хлоридний розплав».
6. Вирощено монокристали твердих розчинів $K(Sr_{1-x}Eu_x)_2Cl_5$ з $x = 0,005 \div 0,02$ і досліджено залежність їх сцинтиляційних властивостей від концентрації активатора.

Особистий внесок автора. Особистий внесок автора полягає у розробці плану досліджень та методики проведення експериментів, синтезі та підготовці реагентів, проведенні потенціометричних досліджень та обробці експериментальних даних, синтезі, передростовій обробці шихти, вирощуванні монокристалів і підготовці зразків для вимірювань. Постановку задач і обговорення результатів проведено спільно з науковими керівниками д.х.н., проф. Чергинцем В. Л. і д.х.н., проф. Юрченком О. І.. Потенціометричні дослідження розчинності оксидів у розплавах проведені разом з с.н.с., к.х.н. Ребровою Т. П., а дослідження кінетики процесів карбохлорування – з с.н.с., к.х.н. Ребровою Т. П. та к.х.н. Пономаренко Т. В.. Вимірювання світлового виходу проведено к.ф.-м.н. Горбачовою Т. Є., спектри рентгенолюмінесценції одержано к.т.н. Галкіним С. М., спектри збудження та випромінювання фотолюмінесценції одержано к.ф.-м.н. Бояринцевою Я. А., а дані по кінетиці загасання сцинтиляційного імпульсу отримано Педашем В. Ю.. Дослідження рентгенофазового аналізу зразків виконано к.х.н Шапошнік А. М..

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені на Школе-семинаре «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения» (Харків, 2016), ІХ Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017» (Харків, 2017), І Міжнародній (ХІ Українській) науковій конференції студентів,

аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2018), X Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018» (Харків, 2018), VIII Українському з'їзді з електрохімії (Львів, 2018), міжнародній школі-семінарі «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань» присвяченій 100-річчю заснування Національної академії наук України (Харків, 2018), XX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України (Дніпро, 2018), міжнародній школі-семінарі «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань» (Харків, 2019).

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та 1 додатку. Обсяг загального тексту дисертації складає 158 сторінок, з них основного тексту 114 сторінок. Робота ілюстрована 17 таблицями та 44 рисунками. Список використаних джерел містить 152 найменування.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Запропоновано спосіб введення активуючої добавки Eu^{2+} шляхом карбогалогенування суміші твердого оксиду європію з розплавленою хлоридною матрицею, який дозволяє спростити процедуру одержання ростового розплаву для вирощування РЗЕ-активованих галогенідних монокристалів. Спосіб захищено патентом на корисну модель України.
2. Одержано новий хлоридний скінтіляційний матеріал $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ для детекторів реєстрації іонізуючого випромінювання.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ ЛУЖНИХ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ: ВЛАСТИВОСТІ, ГАЛУЗІ ЗАСТОСУВАННЯ, ПРОБЛЕМИ СИНТЕЗУ ТА ОЧИСТКИ (ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ)

На сьогодні функціонування багатьох галузей науки і техніки неможливе без використання сцинтиляційних детекторів [1–8]. Зокрема, системи контролю радіаційної безпеки потребують детекторів з високими світловим виходом і низьким енергетичним розділенням, що мають забезпечувати надійну ідентифікацію ізотопів, які використовуються при виготовленні ядерної зброї.

У 2008 році відомий матеріал $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ [9] показав високу сцинтиляційну ефективність енергетичне розділення R , – 3,5 % [10] і високий світловий вихід, L , – до 120000 фотонів·MeV⁻¹ [11] за рахунок використання сировини високої чистоти, що послужило поштовхом для розробки нових Eu^{2+} -активованих сцинтиляторів для детектування іонізуючого випромінювання. Однак висока гігроскопічність вихідної сировини і кінцевого матеріалу значно ускладнюють процеси одержання і використання таких детекторів.

Сучасним трендом у галузі сцинтиляційного матеріалознавства є розробка нових матеріалів на основі мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів (ГЛМ та ГЛЗМ, відповідно), активованих Європієм (II), що мають високу сцинтиляційну ефективність [12–16]. Головна ідея таких досліджень полягає в тому, що через повну або часткову ізоморфність катіонів ЛЗМ до катіону Eu^{2+} останній легко заміщує катіони ЛЗМ у кристалічній ґратці мішаних галогенідів. У той же час присутність галогеніду лужного металу повинна знижувати гігроскопічність кінцевого матеріалу.

За правилами Гольдшміда для ізоморфних іонів різниця радіусів не повинна перевищувати 15 %, а електронегативність відрізнятись не більше, ніж на 0,4. Оскільки для іонів Sr^{2+} і Eu^{2+} (радіуси – 0,132 і 0,131 нм для координаційного числа (КЧ) 6, відповідно [17], електронегативності – $\chi_{Sr} = 0,95$, $\chi_{Eu} = 1,17 \div 1,2$ [18]) ці вимоги виконуються, то Sr^{2+} -вмісні матриці є найбільш перспективними для розробки нових Європій-активованих матеріалів.

Важливою складовою розробок вищезгаданих матеріалів є синтез матриць, вільних від сторонніх домішок, в особливості оксигенвмісних. Оскільки синтез шихти для виробництва галогенідних сцинтиляційних матеріалів проводиться, як правило, з використанням розчинних методів, синтезована сировина містить вологу (кристалогідратну або гігроскопічну). При термообробці шихти може протікати високотемпературний гідроліз з утворенням відповідних ОВД. Основною формою існування таких домішок при високих температурах у ростових розплавах, що містять галогеніди ЛЗМ, є оксиди відповідних металів. У присутності активатора (Eu^{2+}), що представляє собою сильну катіонну кислоту [19], протікає обмінна реакція:



де Ae – лужноземельний метал (alkaline earth metal).

В результаті реакції утворюється малорозчинний EuO , який може виділятись у тверду фазу. Це веде до втрати активатора і спричиняє погіршення оптичних та сцинтиляційних властивостей сцинтилятора. Можливість утворення Європій (II) оксиду у галогенідних розплавах можна оцінити, виходячи з кислотних властивостей відповідного розплаву.

Зменшення концентрації ОВД у розплаві можна досягти кількома способами – додаванням у розплав катіонних кислот, металів-геттерів або обробкою розплаву галогенуючим агентом. Кожен з наведених способів має певні обмеження для застосування, і придатність даного способу для конкретного розплаву потребує ретельного розгляду.

Швидкість очистки розплавів від ОВД також пов'язана з їх кислотними властивостями: чим більша кислотність розплаву, тим сильніше він утримує оксид-іони, а швидкість процесу очистки та її ефективність знижуються. Кінетичні параметри процесів очистки для більшості розплавів невідомі, і їх визначення потребує проведення відповідних досліджень.

Таким чином, одержання якісних сцинтиляційних матеріалів на основі мішаних галогенідів, вільних від оксигенвмісних домішок, потребує фізико-хімічних досліджень поведінки оксосполук у відповідних ростових розплавах.

1.1 Властивості сцинтиляційних матеріалів на основі Європій-активованих твердих розчинів мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів

При введенні іону Eu^{2+} в якості активатора у галогенідну матрицю він заміщує один з катіонів матриці і зазнає впливу кристалічного поля, дія якого залежить від кристалічної ґратки речовини. В основному стані іон Eu^{2+} має електронну конфігурацію $4f^7$, якій відповідає терм ${}^8S_{7/2}$. При збудженні електромагнітним випроміненням в іоні Eu^{2+} можливі 2 типи електронних переходів: слабо інтенсивні заборонені $4f-4f$ і інтенсивні дозволені $4f-5d$.

Оскільки при $4f-4f$ переході електрон не залишає екранований f -рівень, вплив кристалічного поля передусім спрямовується на $4f-5d$ переходи. Так, під дією кристалічного поля п'ятикратно вироджений $5d$ -рівень розщеплюється на двократно вироджений e_g і трикратно вироджений t_{2g} рівні [20]. Відносне енергетичне розташування залежить від координаційного числа іону Eu^{2+} у кристалічній ґратці. Так, для КЧ 8 і 12 e_g -рівень розташований нижче за t_{2g} , а для КЧ 6 ситуація протилежна.

Електронні переходи з основного рівня ${}^8S_{7/2}$ на кожен з розщеплених рівнів e_g і t_{2g} виявляються на спектрах поглинання у вигляді інтенсивних широких смуг, положення яких залежить від типу кристалу, до якого включено

іони Eu^{2+} . Для кристалів низької симетрії ці широкі смуги можуть додатково розщеплюватись на складові, що відповідають кожній з 5d-орбіталей [21].

Люмінесценція Eu^{2+} може збуджуватись світлом, довжина хвилі якого відповідає будь-якій зі смуг на спектрі поглинання. Положення емісійного піку залежить від типу кристалу, у ґратці якого знаходяться іони Eu^{2+} , і домішкового складу матриці. Ця смуга відповідає електронному переходу $4f^65d-4f^7$ і може знаходитися в діапазоні довжин хвиль від області ультрафіолетового до області червоного випромінювання на спектрі люмінесценції [22].

Як зазначалося вище, початком розробки Європій-активованих галогенідних сцинтиляторів стало «перевідкриття» матеріалу $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ у 2008 р. Пізніше було досліджено сцинтиляційні властивості $\text{SrBr}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaI}_2:\text{Eu}^{2+}$ $\text{BaBr}_2:\text{Eu}^{2+}$ і $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$ [23], $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ [24] та ін.

Дослідження властивостей сцинтиляційних матеріалів на основі конгруентних сполук ГЛМ і Стронцію, активованих Європієм, проводилися в Університеті Теннессі [16, 25–29] та в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України [30–32]. Сцинтиляційні властивості матеріалів на основі галогенідів Стронцію та сполук з ГЛМ наведені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Сцинтиляційні властивості матеріалів на основі галогенідів лужних і лужноземельних металів, активованих Європієм

Матеріал	Концентрація активатора, мол. %	L , фотонів·МеВ ⁻¹	R , %	Джерело
1	2	3	4	5
$\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$	6	110000	2,8	[23]
$\text{CsSrI}_3:\text{Eu}^{2+}$	8	65000	5,9	[27]
$\text{RbSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$	2,5	90400	3	[25]
$\text{KSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}^{2+}$	4	94000	2,4	[26, 29]
$\text{RbSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$	2,5	32000	–	[28]

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4	5
$\text{CsSrCl}_3:\text{Eu}^{2+}$	5	33400	11,5	[30, 31]
$\text{SrBr}_2:\text{Eu}^{2+}$	6	25000	7	[23]
$\text{CsSrBr}_3:\text{Eu}^{2+}$	5	31300	8,8	[31, 32]
$\text{RbSr}_2\text{Br}_5:\text{Eu}^{2+}$	2,5	64700	4	[25]
$\text{KSr}_2\text{Br}_5:\text{Eu}^{2+}$	5	75000	3,5	[16]

З наведених даних можна виділити певні закономірності. Перш за все, сцинтиляційні властивості покращуються зі збільшенням розміру аніону матриці. Сцинтиляційні властивості мішаних йодидних сполук значно гірші, ніж у $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, у бромідних сполук – значно кращі, ніж у $\text{SrBr}_2:\text{Eu}^{2+}$. Через відсутність даних щодо сполук системи KCl-SrCl_2 не можна зробити однозначні висновки про хлоридні сполуки.

1.2 Дослідження поведінки оксосполук у розплавах на основі мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів

Актуальність дослідження поведінки оксосполук у галогенідних розплавах зумовлена двома діаметрально протилежними цілями. З одного боку це необхідність розчинення у розплавах оксидних сполук (флюси, сполуки для травлення поверхонь, обробки оксидних руд та ін.), а з іншого – необхідність видалення оксигенвмісних домішок із розплавів, що використовуються в якості середовищ для проведення технологічних процесів.

Саме остання ціль представляє вагоме значення для даної роботи, оскільки оксосполуки, присутні у ростовому розплаві, призводять до видалення активатора у нерозчинну фазу і утворення структурних дефектів у кристалічній ґратці матеріалу, що призводить до погіршення оптичних властивостей і навіть структурної цілісності монокристалу.

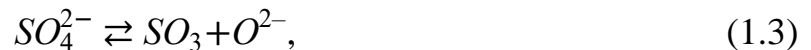
Процеси, що перебігають у іонних розплавах за участю оксосполук, які супроводжуються обміном оксид-іонами, називають кислотно-основними за

Луксом – Флудом [33–36] (охоacidity [37, 38]). Речовини, що беруть участь у цих донорно-акцепторних процесах, поділяють на кислоти і основи згідно з визначенням Лукаса – Флуда, відповідно до якого основа є донором оксид-іонів, а кислота – акцептором. Схематично кислотно-основна взаємодія в іонних розплавах може бути представлена наступним рівнянням:

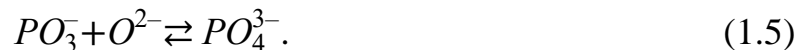


де A – кислота, B – основа.

У 1939 р. Лукс визначав кислотно-основний інтервал в евтектичному розплаві сульфатів Натрію і Калію. В цьому розплаві є власна кислотно-основна рівновага – дисоціація сульфат-іону:



де SO_3 – кислота, а сульфат-іон – основа. У роботі [33] в якості донорів та акцепторів оксид-іонів використовувались речовини Na_2O (основа) та $NaPO_3$ (кислота):



Легко помітити, що запропоноване Луксом визначення є окремим випадком кислотності за Льюїсом, оскільки оксид-іон є носієм неподіленої електронної пари. Кислотно-основні властивості даного розплаву можна також описати за аналогією до теорії сольвосистем, однак для цього потрібно вжити певні розширення [39, 40].

Перш за все, в якості власної кислотно-основної рівноваги слід обирати не лише іонізацію розплаву, а будь-яку гетеролітичну дисоціацію його складових частин. Також необхідно зняти обмеження на заряд кислоти і основи розплаву-розчинника і використовувати у якості таких будь-які кислоти Льюїса. Таким чином, згідно з даним розширенням натрій оксид є основою, оскільки підвищує концентрацію основи розплаву O^{2-} , а метафосфат-іон,

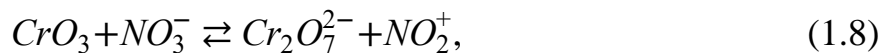
зв'язуючи оксид-іони, підвищує концентрацію кислоти SO_3 завдяки зсуву рівноваги (1.3) вправо і є кислотою.

У розплавах ГЛМ та ГЛЗМ власна кислотно-основна рівновага відсутня. Тим не менш, вони можуть слугувати в якості середовищ для кислотно-основних процесів завдяки взаємодії катіонної основи розплаву з оксид-іонами. Отже, узагальнення визначення кислотно-основних процесів для іонних розплавів потребує розділення розплавів на розчинники першого і другого роду відповідно до того, чи присутня в них власна кислотно-основна рівновага [41].

До розчинників I роду відносять розплави з власною кислотно-основною рівновагою [41]. До таких розплавів відносяться, наприклад, нітратні розплави, кислотно-основна рівновага яких описується рівнянням:

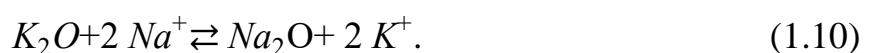


де K_A – кислотно-основний добуток. У таких розплавах спостерігається нівелювання сили кислот і основ через неможливість існування у розплаві кислоти, більш сильної, ніж іон NO_2^+ , і основи, більш сильної, ніж продукт приєднання оксид-іону до найбільш кислотного складового катіону розплаву:

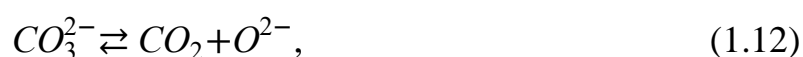
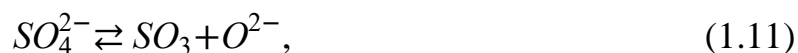


де Kt – найбільш кислотний складовий катіон розплаву.

Розплави ГЛМ та ГЛЗМ відносяться до розчинників II роду [41]. Через відсутність у них власної кислотно-основної рівноваги сила кислот є теоретично необмеженою. Одночасно сила основ нівелюється продуктом приєднання оксид-іону до найбільш кислотного складового катіону розплаву. Наприклад, автори [42] показали, що в евтектичному розплаві $KCl-NaCl$ властивості основ нівелюються до властивостей Na_2O :



За умови, якщо до складу катіонної основи розплаву II роду не входять багатозарядні катіони металів і Li^+ , що мають сильні кислотні властивості, такий розплав практично не приймає участі у кислотно-основній взаємодії, а лише слугує у якості фону. З іншого боку, неминучою є присутність у розплаві найбільш поширених оксигенвмісних домішок, що дисоціюють за рівняннями:



Концентрація цих домішок не є постійною і залежить від методів одержання та очистки сировинних матеріалів. Це призводить до неминучих похибок при визначенні термодинамічних параметрів кислотно-основних процесів, однак у ряді випадків значення pO (від'ємний десятковий логарифм концентрації оксид-іонів) умовно чистого розплаву було використано в якості точки відліку при побудові шкал кислотності [43–46].

1.2.1 Кількісна оцінка кислотних властивостей іонних розплавів

Історично дослідження кислотних властивостей іонних розплавів проводилося в двох напрямках: побудова шкал кислотності і визначення констант кислотно-основних рівноваг.

Перший напрям було започатковано Луксом [33] при дослідженні суміші сульфатів Калію і Натрію. Однак на точність результатів дослідження, проведеного при 800°C , вплинуло випаровування натрій оксиду при введенні до розплаву основи, і сульфур оксиду (VI) при введенні кислоти.

Що стосується розплавів II роду, авторами [43–46] було якісно продемонстровано силу досліджених кислот у вигляді шкал. Тим не менш, одержані ними значення «протяжності шкали кислотності» у розплавах II роду не мають сенсу, оскільки в них відсутня власна кислотно-основна рівновага, через що не відбувається нівелювання сили кислот. Внаслідок цього

обмеження шкали кислотності не залежить від властивостей досліджуваного розплаву.

Для правильної оцінки положення того чи іншого розплаву на загальній шкалі оксокислотності необхідно коректно визначати кислотні властивості конкретних розплавів. Для цього необхідно обрати точку відліку – еталонний розплав, умовний показник кислотності якого буде дорівнювати нулю.

За аналогією з низькотемпературними розчинниками, для оцінки оксокислотних властивостей розплавів можна застосувати первинний ефект середовища носія кислотних або основних властивостей. Цей параметр представляє собою міру роботи з перенесення 1 моль речовини (носія кислотних властивостей) з стандартного розчину (1 моль·кг⁻¹) у досліджуваному розчиннику до стандартного розчину в еталонному розчиннику:

$$\lg \gamma_{0,a,L} = (A_{X,a} - A_{X,a,L}) / (2,3 RT), \quad (1.14)$$

де $A_{X,a}$ і $A_{X,a,L}$ – робота сольватації «носія» кислотних або основних властивостей (а) в еталонному та досліджуваному розчинниках, відповідно.

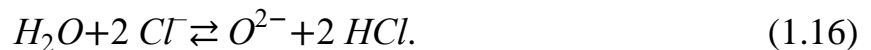
Первинний ефект середовища протону було використано Ізмайловим для побудови відносної шкали кислотності протолітичних розчинників. В даному випадку еталонним розчинником слугувала вода, а первинний ефект середовища протону набував від'ємного значення у більш основних, і позитивного — у більш кислотних у порівнянні з водою розчинниках. Що стосується високотемпературних іонних розчинників, то в такому випадку значення первинного ефекту середовища оксид-іонів буде набувати позитивного значення для менш кислотних і від'ємного – для більш кислотних по відношенню до обраного еталону розчинниках.

Для побудови загальної шкали кислотності Ізмайлов використовував показник pA :

$$pA = pH_L - \lg \gamma_{0,H^+,L}, \quad (1.15)$$

де pH_L – значення pH у досліджуваному розчиннику L . Таким чином, показник pA є практично еквівалентним функції кислотності Гамета H_0 [47] і в стандартному розчині $pA = -\lg \gamma_{0,H^+,L}$.

Подібний підхід було використано у роботах [37, 48] для оцінки оксокислотних властивостей хлоридних розплавів. Авторами було розроблено метод побудови єдиної шкали кислотності розчинників, заснований на реакції:



Такий вибір автори обумовили тим, що у хлоридних розплавах молярна доля хлорид-іонів дорівнює 1, а активності хлороводню і води визначаються їх парціальним тиском над розплавом. За умови забезпечення сталості парціального тиску активності цих речовин можна вважати однаковими в усіх досліджуваних системах.

У якості міри відносної основності розплавів авторами використовувалась єдина функція основності Ω :

$$\Omega = -\lg \gamma_{0,O^{2-},L} + pO_L \quad [41], \quad (1.17)$$

де $-\lg \gamma_{0,O^{2-},L}$ – первинний ефект середовища для оксид-іонів, а pO_L – інструментальне (вимірне) значення pO у розплаві L . Для процесу (1.16) функція набувала значення:

$$\Omega = 14 + \lg \left(p_{HCl}^2 / p_{H_2O} \right) + pO_L. \quad (1.18)$$

Дану функцію можна також виразити через константу рівноваги:

$$\Omega = [14 - pK_{HCl/H_2O}] + pO_L. \quad (1.19)$$

Наведений у квадратних дужках вираз відповідає первинному ефекту середовища, вираженому через значення констант рівноваги процесу (1.16) у розплаві $KCl-NaCl$ ($pK_{HCl/H_2O} \sim 14$ при $700^\circ C$) і досліджуваному розплаві. Таким чином, запропонована авторами функція є аналогом функцій кислотності pA і H_0 .

Авторами роботи [48] також було визначено верхню межу основності, яка має місце при введенні до розплавів хлоридів лужних металів багатозарядних катіонів металів, що виявляють підвищені оксокислотні властивості завдяки малому іонному радіусу і високому заряду іонів. Підвищення концентрації оксид-іонів у таких розплавах призводить до формування цими кислотними катіонами оксидів, що випадають в осад із насиченого розчину. Зазначеному процесу відповідає наступна функція основності:

$$\Omega = [14 - pK_{HCl/H_2O}] - \lg s_{O^{2-}}, \quad (1.20)$$

де $\lg s_{O^{2-}}$ – концентрація оксид-іонів у насиченому розчині.

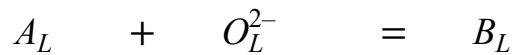
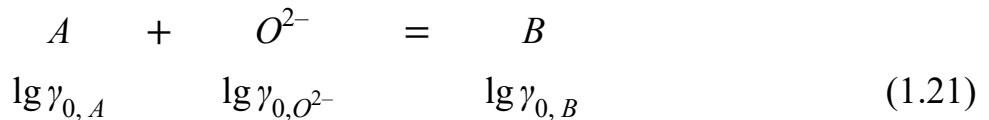
Тим не менш, необхідно відзначити, що коректність використання реакції (1.16) є сумнівною. Перш за все, головною вимогою є сталість парціального тиску води і хлороводню в атмосфері над насиченим розчином хлоридної кислоти, що використовувався для забезпечення постійного складу атмосфери над розплавом. Однак виконання даної вимоги неможливо забезпечити через похибку при визначенні реальної концентрації насичених розчинів хлороводню.

Також необхідно врахувати амфотерний характер води, оскільки головним допущенням при використанні реакції (1.16) є те, що хлороводень і вода є спряженими кислотою та основою. При барботуванні через розплав, вода взаємодіє не тільки з оксид-іонами, утворюючи гідроксид-іони, а й з іншими складовими частинами розплаву. Встановлено [49], що у розплавах на основі солей Літію розчинність хлороводню і води не підпорядковується закону Генрі, і кислотні властивості можна приписати не тільки катіонам Літію, а і комплексам складу $Li(H_2O)_n^+$. Концентрація подібних комплексів залежить від гігроскопічності складових катіонів розплаву, і можна зробити загальний висновок, що у розплавах з гігроскопічними складовими спостерігається аномальне посилення кислотних властивостей, якщо використовувати рівняння (1.16) в якості індикаторної кислотно-основної реакції для оцінки кислотних властивостей [50].

Головними проблемами при визначенні відносних кислотних властивостей іонних розплавів є вибір універсального індикаторного рівняння кислотно-основної взаємодії та оцінка коефіцієнтів активності її учасників для розрахунку первинного ефекту середовища для носія кислотних (основних) властивостей. Для галогенідних розплавів (розчинників II роду) найкращим вибором у якості індикаторного рівняння має слугувати взаємодія найбільш кислотного катіону розплаву з оксид-іонами (1.9). Посилення такої взаємодії призведе до більш повного зв'язування оксид-іонів у комплекси. Таким чином, відносні кислотні властивості розплавів можуть бути визначені через порівняння значень констант рівноваг процесів типу (1.9) у еталонному розплаві, кислотність якого умовно дорівнює 0, та у досліджуваному розплаві.

У роботі [41] розглянуто схему:

Еталонний розплав, $\Delta G = 2,3RT \cdot pK_T$



Досліджуваний розплав, $\Delta G_L = 2,3RT \cdot pK_{T,L}$

Кислотно-основна рівновага характеризується вільною енергією ΔG і термодинамічною константою рівноваги K_T в еталонному і ΔG_L , $K_{T,L}$ – у досліджуваному розплаві, відповідно. Зміни вільної енергії (константи рівноваги) при переході від еталонного розплаву до досліджуваного дорівнюють сумі первинних ефектів середовища для всіх учасників кислотно-основної взаємодії. Якщо ж покласти в основу нетермодинамічне припущення:

$$\lg \gamma_{0,A} + \lg \gamma_{0,B} = 0, \quad (1.22)$$

то усі зміни кислотних властивостей будуть пов'язані виключно з первинним ефектом середовища для оксид-іонів, що визначає різницю кислотних

властивостей розплавів і може бути вирахованим як різниця показників термодинамічних констант кислотно-основної рівноваги у вказаних розплавах:

$$\Delta pK_T = -\lg(K_{T,L}/K_T) = (\Delta G_L - \Delta G)/RT. \quad (1.23)$$

Як зазначалося вище, визначення коефіцієнтів активності речовин у високотемпературних іонних розплавах-розчинниках є надзвичайно складною проблемою і практично неможливо точно вирахувати значення термодинамічних констант рівноваги. Саме тому авторами роботи [51] було запропоновано концентраційний аналог первинного ефекту середовища, який отримав назву «індекс оксоосновності», pI_L :

$$pI_L = pK_L - pK_T \sim \lg \gamma_{0,O^{2-}}, \quad (1.24)$$

де K_L , K_T – концентраційні константи рівноваги кислотно-основної взаємодії в досліджуваному та еталонному розплавах, відповідно.

Для розрахунку індексів оксоосновності розплавів зазвичай використовують метод розчинності оксидів складу MeO :



$$K_{s,MeO} = [Me^{2+}] \cdot [O^{2-}], \quad (1.26)$$

де $K_{s,MeO}$ – добуток розчинності оксиду в галогенідному розплаві. Обґрунтування методу полягає в наступному. Оскільки оксид металу є твердою фазою, значення його вільної енергії залежить виключно від температури розплаву, а не його складу. Найбільш імовірною формою існування катіонів Me^{2+} у галогенідних розплавах є комплексні аніони складу MeX_4^{2-} (де X – атом галогену). Таким чином, у випадку однакового аніонного складу еталонного і досліджуваного розплавів можна припустити, що $\lg \gamma_{0,Me^{2+}} \sim 0$. Оскільки вільна енергія оксиду залишається незмінною, то $\lg \gamma_{0,MeO} \sim 0$, що забезпечує виконання умови (1.22). Тоді значення індексу оксоосновності можна вирахувати зі значень добутку розчинності оксиду у шкалі молярних часток:

$$pI_L = pK_s - pK_{s,L}, \quad (1.27)$$

в еталонному (pK_s) і досліджуваному ($pK_{s,L}$) розплавах, відповідно.

Визначення індексів оксоосновності розплавів при певній температурі надає можливість побудови шкали відносних кислотних властивостей за умови вибору еталонного розплаву, для якого $pI_L = 0$. Найчастіше у якості еталонного розплаву використовується евтектична суміш KCl-NaCl ($T_{пл} = 658$ °C), що є одним з найбільш досліджених розплавів. Такі ж кислотні властивості проявляє евтектичний розплав CsCl-KCl-NaCl ($T_{пл} = 480$ °C), що може бути використаним у якості еталонного і при значно нижчих температурах [52].

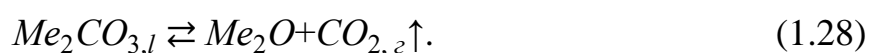
Дослідження при 600 °C є нечисленими. Методом розчинності MgO встановлено, що кислотні властивості хлоридних розплавів посилюються у послідовності CsCl-KCl-NaCl (0,455:0,245:0,3, $pI_L = 0$) [53] → KCl-LiCl (0,41:0,59, $pI_L = 3,2$) [52] → BaCl₂-CaCl₂-NaCl (0,235:0,245:0,52, $pI_L = 4,5$) [54] → CaCl₂-NaCl (0,5:0,5, $pI_L = 5,2$) [50].

Більш численні результати досліджень розчинності оксидів у різних галогенідних розплавах дозволили побудувати шкалу відносних кислотних властивостей хлоридних розплавів при 700 °C [55]. Усі досліджені розплави поділено на 3 групи. До групи I відносяться евтектичні розплави KCl-NaCl і CsCl-KCl-NaCl з $pI_L \sim 0$. До групи II відносяться розплави на основі деяких мішаних галогенідів ЛМ та ЛЗМ. На прикладі BaCl₂-вмісних розплавів показано, що підвищення концентрації кислотного лужноземельного катіону веде до посилення кислотних властивостей розплавів: значення pI_L для розплавів BaCl₂-KCl і BaCl₂-KCl-NaCl становить 1,83 і 2,01, відповідно. Нарешті, групу III складають розплави з відносно високими кислотними властивостями, наприклад евтектика KCl-LiCl ($pI_L = 3,36$).

Значний інтерес представляють дослідження кислотності розплавів при 800 °C, оскільки в даних умовах можна проводити дослідження усіх розплавів індивідуальних ГЛМ, за винятком NaCl ($T_{пл} = 801\sim 808$ °C [56, 57]). Це дає змогу оцінити вплив аніонного складу розплавів ГЛМ на їх кислотні властивості.

З цією метою авторами [58–60] було застосовано наступний підхід: спочатку за методом розчинності магній оксиду було визначено індекси оксоосновності хлоридних розплавів, а далі для розплавів з однаковим катіонним і різним аніонним складом одержані індекси було перераховано з використанням констант рівноваги індикаторного процесу (1.12). Автори обґрунтували такий вибір наступним чином.

У розплавах з однаковим катіонним складом при додаванні карбонатів має місце процес:



Якщо вважати активності карбонату та вуглекислого газу незалежними від аніонного складу розплавів, можна зробити нетермодинамічне припущення, що зміна константи рівноваги даного процесу буде обумовлюватись зміною кислотних властивостей розплавів. Тоді для розплавів з однаковим катіонним і різним аніонним складом (на прикладі NaCl і NaBr) індекси оксоосновності можуть бути розраховані за наступною формулою:

$$pI_{NaBr} = pI_{NaCl} + pK_{(1.28),NaCl} - pK_{(1.28),NaBr}. \quad (1.29)$$

Застосування даної методики дозволило оцінити відносні кислотні властивості розплавів на основі ГЛМ при 800 °С. Показано, що для розплавів NaX (X = Cl, Br, I) кислотні властивості послаблюються у послідовності «Cl→Br→I», а в розплавах на основі CsX та KX хлориди займають проміжне місце між слабо кислотними йодидами більш кислотними бромідами.

Необхідно відзначити, що практично всі дослідження кислотних властивостей проводились в евтектичних розплавах. Однак існує значна прогалина, пов'язана з дослідженням кислотних властивостей розплавів, склад яких відповідає конгруентним сполукам, з яких можна одержувати монокристалічні функціональні матеріали. Зокрема, до недосліджених розплавів відносяться і розплави бінарної системи KCl-SrCl₂.

1.3 Основні методи очистки галогенідних розплавів від ОВД

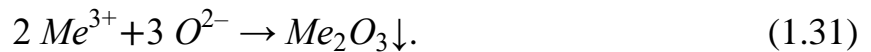
1.3.1 Видалення ОВД за допомогою осаджувального розкислення

1.3.1.1 Застосування катіонних кислот

Обробка ростових розплавів катіонними кислотами (катіонними добавками) перед вирощуванням монокристалів є досить простим і перспективним способом їх очистки від ОВД. Її сутність полягає у додаванні до розплаву певних катіонів (сильних кислот) у кількості, еквівалентній вмісту ОВД в розплаві, що очищується:



або



Ефективність очистки з застосуванням певного катіону можна оцінити за допомогою значення добутку розчинності відповідного оксиду – K_s . Очистка є ефективною, якщо вона забезпечує залишкову концентрацію оксид-іонів на рівні не більше ніж 10^{-5} моль·кг⁻¹ ($2 \cdot 10^{-5}$ мас. %), що відповідає сировині чистоти 5 N.

Добутки розчинності оксидів MeO розраховуються за рівнянням:

$$K_{s,MeO} = m_{Me^{2+}} \cdot m_{O^{2-}}. \quad (1.32)$$

При введенні до розплаву катіонної кислоти у кількості, еквівалентній концентрації оксигенвмісних домішок ($m_{Me^{2+}} = m_{O^{2-}}$), залишкова концентрація ОВД буде визначатися виключно добутком розчинності оксиду, що утворюється:

$$m_{O^{2-}} = \sqrt{K_{s,MeO}}. \quad (1.33)$$

За умови, що залишкова концентрація оксигенвмісних домішок в результаті очистки не повинна перевищувати 10^{-5} моль·кг⁻¹, добуток розчинності оксиду MeO не повинен перевищувати 10^{-10} моль²·кг⁻².

На сьогодні одержано значний обсяг даних щодо досліджень розчинності оксидів у хлоридних розплавах з різним катіонним складом, таких як KCl-NaCl

[61–64], CsCl-NaCl-KCl [53, 65], KCl-BaCl₂ [66], KCl-NaCl-BaCl₂ [67, 68], KCl-NaCl-SrCl₂ [69], KCl-CaCl₂ [70], KCl-NaCl-CaCl₂ [37], KCl-LiCl [71, 72] та інших. Їх аналіз показує, що при посиленні кислотних властивостей розплавів розчинність у них оксиду підвищується, що знижує ефективність очистки. Відомостей, що дозволили б встановити аналогічну залежність для бромідних та йодидних розплавів різного катіонного складу, бракує.

У результаті дослідження процесу очистки ростового розплаву цезій йодиду [73] встановлено, що найкращою очищаючою катіонною добавкою є катіони магнію ($pK_{sx, MgO} \approx 12$). Можливість очистки інших розплавів за допомогою катіонів магнію можна оцінити за формулою:

$$pK_{sx, MgO, L} = 12 - pI_L, \quad (1.34)$$

де pI_L – індекс оксоосновності розплаву, і якщо одержане значення є більшим від 10, то катіонна добавка буде ефективним розкислюючим агентом.

Однак розчинення оксиду супроводжується не тільки процесом, зворотним до (1.30), але і переходом оксиду металу у розчин без дисоціації:



індекс «*l*» відповідає рідкій фазі. Отже, у насиченому розчині оксиду присутні як катіони та оксид-іони, так і недисоційовані молекули, знизити концентрацію яких практично неможливо і при вирощуванні монокристалу недисоційований оксид буде входити до кристалічної ґратки, викликаючи її спотворення.

Концентрація недисоційованого оксиду у насиченому розчині передусім залежить від його дисперсності та температури плавлення. Так, підвищення дисперсності оксиду призводить до підвищення його розчинності [74–76].

У роботах [77–81] проведено дослідження залежності очищуючої спроможності катіонних кислот від температури плавлення утворюваних ними оксидів на прикладі розплаву CsI. Авторами показано, що найбільш ефективними є катіонні добавки, що утворюють найбільш тугоплавкі оксиди – Mg²⁺ та Y³⁺. Це підтверджує результати досліджень залежності ефективності розкислення розплавів від температури плавлення оксидів, що утворюються

катіонними добавками. Для ефективної очистки розплаву методом катіонних добавок необхідно виконання наступних умов: значення добутку розчинності оксиду, що утворюється катіонною кислотою, повинно бути нижчим за 10^{-10} , а температура плавлення відповідного оксиду повинна перевищувати 2700 К [82].

Суттєвим недоліком використання катіонних добавок є гігроскопічність відповідних галогенідів. Контакт з атмосферою при завантаженні шихти може призвести до гідратації і подальшого високотемпературного гідролізу катіонних кислот з утворенням відповідних оксосполук, що знижує ефективність очистки. Іншим недоліком є необхідність визначення початкової концентрації ОВД для наважки еквівалентної кількості катіонної добавки, оскільки її надлишок може суттєво погіршити функціональні характеристики кінцевого матеріалу [82].

Через брак інформації відносно розчинності оксидів у розплавах складів, що відповідають сполукам, які використовуються в якості матриць для одержання монокристалів, неможливо оцінити ефективність застосування даного методу для їх очистки, що робить відповідні дослідження актуальними.

1.3.1.2 Застосування металів-геттерів

Використання металів-геттерів є окисно-відновним варіантом осаджувального розкислення галогенідних розплавів. Порівняно з методом очистки катіонними кислотами він має суттєву перевагу, оскільки метал-геттер є нерозчинним у розплаві і не може забруднювати кінцевий продукт.

У роботах [83, 84] автори використовували металічний титан як геттер для очистки розплаву CsI. Обробка відходів виробництва призвела до зниження концентрації Талію, борат- та сульфат-іонів до $(2\div 4) \cdot 10^{-5}$ мас. %. Тим не менше, такий рівень чистоти не є однозначно прийнятним для сировини, яка використовується для виробництва комерційних сцинтиляційних матеріалів.

Авторами [85] було застосовано металічний цирконій для очистки розплаву CsI. Сутність процесу очистки полягає у наступній взаємодії:



Як відомо, рівновага подібних процесів зсувається у сторону утворення оксиду з нижчою ентальпією утворення на 1 атом Оксигену ($\Delta H_{\text{MeO}_n}^f/n$) [86].

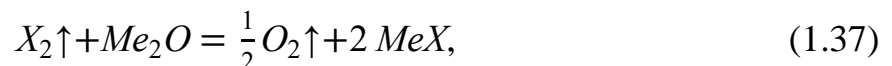
Для розплаву CsI це може бути підтверджене наступними даними з ентальпій утворення оксидів: $\Delta H_{\text{Cs}_2\text{O}}^f = -317$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{TiO}_2}^f/2 = -506$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{ZrO}_2}^f/2 = -550,2$ кДж·моль⁻¹ [87]. Наведені термодинамічні дані також пояснюють вищу ефективність Цирконію у порівнянні з Титаном.

Проте жоден з цих металів не може бути використаним у якості геттера для очистки розплавів на основі галогенідів Стронцію, оскільки для SrO $\Delta H_{\text{SrO}}^f = -590,4$ кДж·моль⁻¹ [87]; єдиним геттером, придатним для обробки може бути Торій ($\Delta H_{\text{ThO}_2}^f/2 = -613,2$ кДж·моль⁻¹) [82]. Однак, застосування Торію обмежується його високою вартістю і радіоактивністю.

Таким чином, можна зробити висновок про неприпустимість використання геттерів для очистки розплавів на основі галогенідів ЛЗМ.

1.3.2 Дослідження процесів видалення ОВД із галогенідних розплавів за допомогою їх обробки у реактивному газовому середовищі

Обробка галогенідних розплавів у реактивному газовому середовищі (РГС) полягає у барботуванні через розплав газоподібного галогенуючого агенту або сполуки, що здатна відщеплювати вільний галоген або галогеноводень у процесі термообробки [88–94]. Можна виділити окисно-відновний і кислотно-основний варіанти обробки розплавів у РГС:



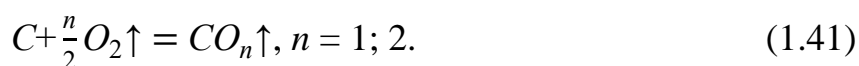
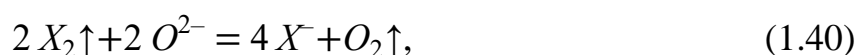
Необхідно відзначити, що обробка галогеноводнями (1.38) має ряд суттєвих недоліків. Перш за все, головною метою такої обробки є видалення оксид-іонів, утворених внаслідок пірогідролізу гігроскопічних компонентів

розплаву. Але під час взаємодії галогеноводню з оксид-іонами утворюється вода, молекули якої можуть взаємодіяти з розплавом і спричинити зворотній процес – гідроліз – після припинення обробки:



Не слід також оминати увагою той факт, що галогеноводні мають сильні корозійні властивості, що накладає обмеження на умови використання експериментального обладнання і вимагає дотримання суворих правил безпеки при роботі.

Сутність окисно-відновного варіанту (карбогалогенування) полягає в наступному. Галоген, що барботується через розплав, окиснює оксид-іони до кисню, який взаємодіє з вуглецем з утворенням оксидів (CO або CO₂):



Процес карбогалогенування реалізується двома способами: барботуванням галогену через розплав, що містить суспензію Карбону, або барботуванням через розплав пари речовини, що термічно розкладається з утворенням вільного галогену та Карбону або CO. Тобто, для очистки розплавів можна використовувати галогенпохідні алканів, що, на відміну від галогеноводнів, не спричиняють корозії конструкційних матеріалів.

Для забезпечення високої ефективності очистки розплавів від ОВД необхідною умовою є висока леткість галогенуючого агента. Що стосується галогенпохідних алканів, то підвищення вмісту атомів Гідрогену підвищує леткість сполуки, але і призводить до утворення галогеноводнів при термічному розкладанні сполуки, що спричиняє проблеми, властиві кислотно-основному варіанту. Галогенпохідні алканів, у яких число атомів Гідрогену є нижчим за число атомів галогену, очищують розплави за окиснювально-відновним механізмом, оскільки у такому випадку з продуктів піролізу утворюється окисно-відновна пара «Карбон-галоген» [95].

Для карбохлорування розплавів звичайно використовують відносно легкий тетрахлорметан, який є досить інертним і низько токсичним при кімнатній температурі. Хоча термодинамічні розрахунки показують, що при температурах 1000–1100 К тетрахлорметан повинен розкладатися на C_2Cl_4 , C, Cl_2 та ін., авторами [96] було встановлено, що ступінь такого перетворення не перевищує 0,4, а продукти розкладу також є галогенуючими агентами.

У розплавах тетрахлорметан реагує з оксид-іонами за схемою:



Експериментально оцінити ефективність очистки розплаву від ОВД обробкою у РГС можна, визначаючи концентрацію O^{2-} у розплаві. На рис. 1.1 наведено типову залежність pO від часу обробки розплаву CCl_4 [97].

Можна бачити, що після 40 хв обробки видалення оксид-іонів з розплаву припиняється, і їх залишкова концентрація тримається на рівні 10^{-5} моль \cdot кг $^{-1}$.

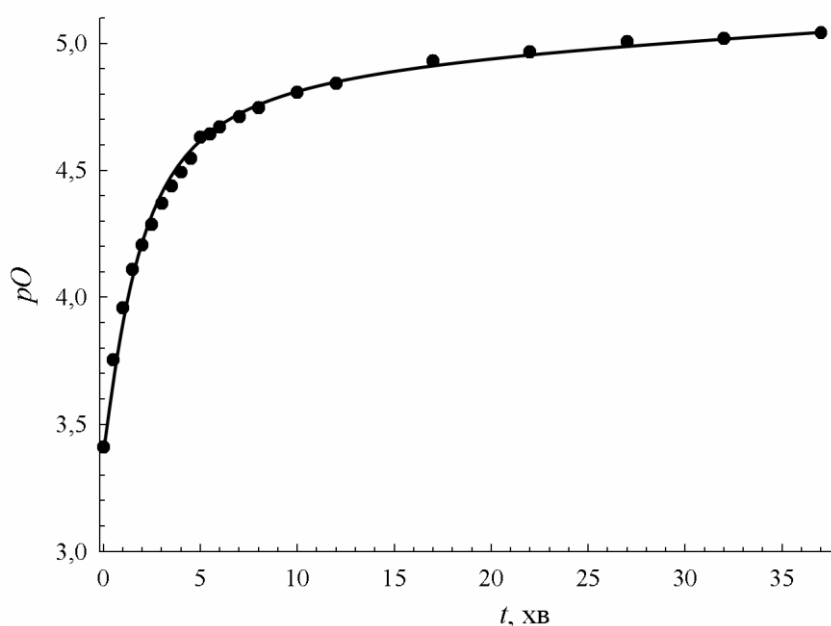


Рис. 1.1 Залежність pO від часу обробки евтектичного розплаву $KCl-LiCl$ тетрахлорметаном при 650 °С [97]

Роботи [97–101] містять два головні висновки щодо особливостей карбогалогенування хлоридних розплавів:

- підвищення температури веде до збільшення швидкості процесу і зменшення залишкової концентрації оксид-іонів;
- посилення кислотності розплаву веде до монотонного зниження ефективності очистки, а залежність pO від індексу оксоосновності розплаву pI_L є майже лінійною.

Це дозволяє прогнозувати перебіг процесів очистки хлоридних розплавів за умови, що відомі їх кислотні властивості.

Проведення карбохлорування також дозволяє розчиняти у розплавах оксиди та оксохлориди рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Так, автори [102] провели очистку розплаву $2CsCl-LiCl-YCl_3$ від ОВД парою CCl_4 . При нагріванні у вакуумі (~ 10 Па) YCl_3 частково гідролізувався, і при плавленні на дні ампули випадав осад $YOCl$. Карбохлорування дозволило зменшити кількість осаду після тривалої обробки розплаву. Встановлено, що для ефективною очистки розплаву потрібно не менше 16 год [103]. Потенціометричні дослідження показали, що процес видалення іонів O^{2-} з розплаву при 700 °С має перший псевдо-порядок відносно O^{2-} , а умовну константу швидкості реакції карбогалогенування можна оцінити як $(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$.

У роботі [104] проведене політермічне дослідження розчинення PuO_2 у розплаві $KCl-LiCl$ (0,41:0,59) у РГС, карбохлорування дозволило розчинити у розплаві не менше 97 % доданого оксиду (до 0,3 г PuO_2 на 50 г розплаву).

Таким чином, карбогалогенування є ефективним способом очистки галогенідних розплавів від ОВД і розчинення у них оксидів РЗЕ, що дозволяє готувати якісну сировину для вирощування РЗЕ-активованих матеріалів. З цієї точки зору важливим є практичне відпрацювання даного методу для одержання конкретних сцинтиляційних матеріалів.

Висновки до розділу 1

1. Монокристали на основі сполук галогенідів лужних та лужноземельних металів, активовані Eu^{2+} , є перспективними сцинтиляційними

матеріалами. В літературі немає відомостей про сцинтиляційні властивості матеріалів на основі твердих розчинів сполук хлоридів Калію та Стронцію, активованих Eu^{2+} , тому одержання і дослідження відповідних матеріалів є актуальним і має певну практичну перспективу.

2. Для одержання якісних галогенідних сцинтиляційних матеріалів необхідна глибока очистка ростових розплавів від ОВД. Якісно і кількісно оцінити процеси очистки можна за допомогою визначення оксокислотних властивостей розплаву. Оксокислотні властивості галогенідних розплавів системи KCl-SrCl_2 не досліджувались взагалі.
3. Перспективні методи очистки від ОВД перевірялись на розплавах, що мають практичне значення, як розчинники для проведення різноманітних технологічних процесів. У літературі відсутні відомості про перебіг подібних процесів у мішаних галогенідах на основі солей Стронцію, що відповідають хімічним сполукам, які можуть слугувати матрицями для вирощування монокристалів. Це робить їх дослідження актуальними.

РОЗДІЛ 2

ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

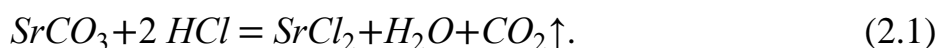
2.1 Підготовка реактивів

Для проведення досліджень використовувались наступні реактиви: безводні хлориди Калію, Стронцію, Магнію, амоній хлорид кваліфікації «особливо чистий» («Merck», Німеччина), хлоридна кислота кваліфікації «особливо чистий», безводний калій гідроксид, європей (III) оксид кваліфікації «особливо чистий» («Shenzen Nexconn Pharmatechs», Китай), тетрахлорметан кваліфікації «чистий для аналізу» («Реахім», Росія), аргон високої чистоти («ПАСС», Україна), *n*-гептан кваліфікації «особливо чистий» («Merck», Німеччина), фосфор (V) оксид кваліфікації «особливо чистий».

Калій хлорид кваліфікації «особливо чистий» («Реахім», Росія) перед проведенням експериментів висушували при температурі 150 °С у сушильній шафі СНОЛ-67/350.

Безводний стронцій хлорид одержували зневодненням кристалогідрату $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації «особливо чистий» («Реахім», Росія). Для цього випарну чашу з кристалогідратом поміщали у сушильну шафу СНОЛ-67/350 і витримували протягом 24 год при температурі 150 °С. Одержаний стронцій хлорид пересипали у кварцову ампулу і висушували в трубчастій печі опору при вакуумі 10 Па з поступовим підвищенням температури від 100 до 400 °С (швидкість нагрівання – 20 °С·год⁻¹).

Кристалогідрат $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ також одержували розчиненням стронцій карбонату у хлоридній кислоті [105]. Для цього до 100 г SrCO_3 кваліфікації «особливо чистий» («Реахім», Росія) додавали 500 мл дистильованої води та порціями (по 10 мл) 90 мл HCl ($\rho = 1,19 \text{ гсм}^{-3}$). Кожна нова порція кислоти додавалась після припинення інтенсивного виділення CO_2 :



Надлишок хлоридної кислоти після завершення розчинення нейтралізували додаванням 15 г SrCO_3 , після чого розчин відфільтровували від надлишку стронцій карбонату і випарювали до появи кристалічної плівки на поверхні. При охолодженні одержаного розчину утворювався кристалогідрат $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який зневоднювали за вищеописаною процедурою. У результаті отримували близько 100 г зневодненого SrCl_2 .

Безводний магній хлорид одержували з кристалогідрату $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації «особливо чистий» («Реахім», Росія). Для цього кристалогідрат змішували з амоній хлоридом у молярному співвідношенні 1:1 і висушували у вакуумі 10 Па з поступовим підвищенням температури до $400\text{ }^\circ\text{C}$ ($20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{год}^{-1}$). При цій температурі закінчується сублимація амоній хлориду, що додавався до сировини для запобігання гідролізу. Одержаний сухий залишок магній хлориду плавили і піддавали карбохлоруванню при $800\text{ }^\circ\text{C}$ для додаткової очистки:



Одержаний безводний магній хлорид, вільний від оксигенвмісних домішок, зберігали в ексікаторі з оксидом фосфору (V) у якості осушувача.

Безводний калій гідроксид зневоднювали плавленням калій гідроксиду кваліфікації «особливо чистий» («Реахім», Росія) в алундовому тиглі (алунд – спечений оксид алюмінію) і витримували при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону впродовж 1 год. Контроль вмісту Алюмінію в одержаному *КОН* проводили методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою. Молярна частка Алюмінію в одержаному *КОН* не перевищувала 0,003 % (0,034 мас. %), отже його вміст у калій гідроксиді не впливав на результати проведених досліджень [99, 106]. Одержаний безводний калій гідроксид зберігали у щільно закритих контейнерах в ексікаторі над осушувачем P_2O_5 .

Європій сесквіоксид Eu_2O_3 (Stanford Materials, 4N, масова частка $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 0,9999$) використовували без обробки.

2.2 Основне обладнання

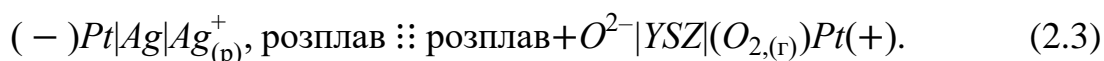
Зважування речовин проводили на вагах аналітичних Radwag XAS 220/c (найбільша межа зважування – 220 г, дискретність 0,1 мг), а при роботі в сухому боксі на вагах лабораторних FC-50 (найбільша межа зважування – 50 г, дискретність 1 мг).

Для проведення потенціометричних досліджень використовували трубчасті печі опору потужністю 2 кВт. Нагрівальний елемент печей являв собою алунову трубу, на яку намотана нагрівальна спіраль з ніхромового дроту діаметром $d = 1$ мм. На кінцях труби спіраль закріплювали за допомогою металевих хомутів. Нагрівальну спіраль ізолювали за допомогою спеціальної шамотної замазки та каолінової вати, зовнішній шар ізоляції виготовляли з базальтового картону. Контроль температури здійснювали за допомогою термопар типу хромель-алюмель, розміщеної у боковій частині печі у кварцовому чохлі, що дотикався до нагрівального елемента. Термопара використовувалась в якості датчика для приладів ВРТ-2 або РИФ-101, які контролювали нагрів, охолодження і підтримання температури на постійному рівні. Живлення нагрівального елемента здійснювалось за допомогою блоку тиристорів, робота яких керувалась приладами ВРТ-2 або РИФ-101.

Для створення вакууму використовували вакуумний насос НВР-5Д. Вимірювання вакууму здійснювали за допомогою іонізаційно-термопарного вакуумметра ВИТ-2 та манометричного перетворювача ПМТ-2.

2.3 Проведення потенціометричних досліджень

Основним методом дослідження процесів за участю оксид-іонів у мішаних розплавах на основі хлоридів Калію і Стронцію був метод електрорушійної сили (ЕРС) кіл з переносом. Схема потенціометричного кола може бути представлена наступним чином:



де YSZ – мембрана з твердого електроліту $0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3$. Конструкцію комірки для вимірювання ЕРС наведено на рис. 2.1.

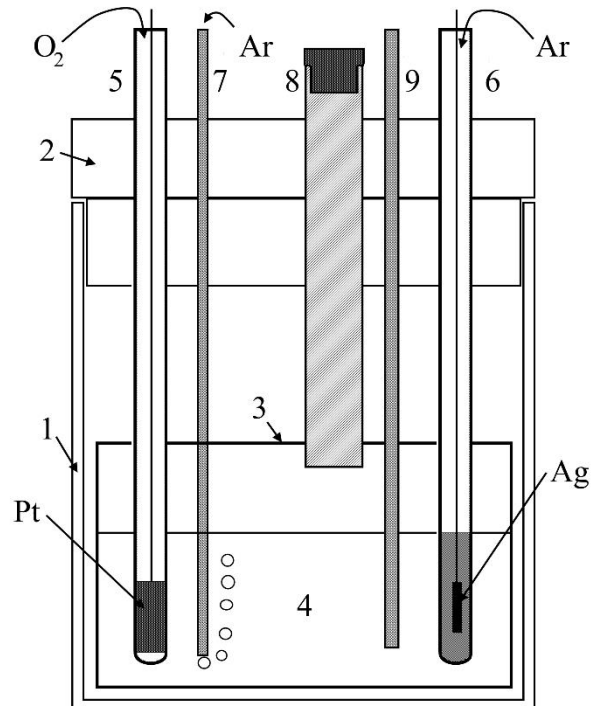


Рис. 2.1 Комірка для вимірювання ЕРС: 1 – стакан, 2 – кришка, 3 – стакан-контейнер, 4 – досліджуваний розплав, 5 – оксигеновий електрод, 6 – електрод порівняння, 7 – трубка для подачі інертного газу або суміші для карбогалогенування галогенідних розплавів, 8 – трубка для внесення добавок, 9 – контрольна термопара

Вона представляє собою стакан із алунду, щільно закритий зверху кришкою з шамоту, проклеєного суспензією MgO у рідкому склі. Всередину комірки вміщений стакан з алунду меншого діаметру об'ємом 150–200 мл, який служить контейнером для досліджуваного розплаву. У кришці зроблені отвори для контрольної термопари, що поміщена у чохол з алунду, індикаторного оксигенового електроду, електроду порівняння, трубки для вводу добавок (алунд) і трубки для подачі у комірку газів (аргону або суміші «аргон + галогенуючий агент»).

Індикаторний оксигеновий електрод представляє собою пробірку діаметром 8 мм, з товщиною стінок 0,8 мм і висотою 160 мм. Матеріал пробірки – стабілізований оксид цирконію (YSZ) – представляє собою спечений цирконій (IV) оксид, стабілізований добавкою 10 мол. % ітрій (III)

оксиду. У пробірку вміщено платинову фольгу, згорнуту в трубочку, що щільно прилягає до пробірки з внутрішнього боку. До фольги приєднано платиновий струмовідвід. Тиск кисню 0,21 атм створюється за рахунок природної конвекції повітря у пробірці з твердого електроліту.

У якості електроду порівняння використовували срібний електрод, що представляє собою срібний дріт, занурений у розчин AgCl у досліджуваному розплаві з концентрацією Ag^+ $0,1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Корпусом електроду є пробірка з алунду, пористі стінки якої протягом дослідження просочуються розплавом і слугують в якості сольового мосту. Така конструкція електроду є типовою для потенціометричних досліджень у розплавах [107] і забезпечує задовільну відтворюваність результатів.

Система подачі аргону складається з балону з редуктором, колонки з осушувачем (P_2O_5) і ротаметра РС-3А, який контролює швидкість подачі газу у комірку для потенціометричних досліджень.

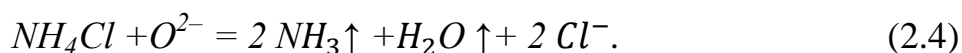
Для вимірювання ЕРС використовували потенціометр Р-309 з гальванометром (нуль-інструмент) і насиченим нормальним елементом Вестона; джерелом живлення слугувала батарея залізо-нікелевих акумуляторів.

2.3.1 Градування потенціометричного кола

Для обробки результатів потенціометричних досліджень необхідно знати залежність ЕРС електрохімічного кола з переносом від рівноважної молярності оксид-іону у розплаві. Залежність ЕРС від молярності оксид-іонів одержували градуванням електрохімічної комірки добавками сильної основи у розплав-розчинник.

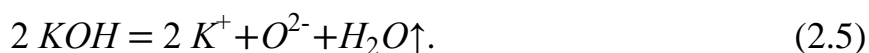
У стакан-контейнер вносили 50 г суміші безводних хлоридів Калію та Стронцію, взятих у масовому співвідношенні 48,4:51,6 для розплаву $2\text{KCl}-\text{SrCl}_2$, або 19:81 для розплаву $\text{KCl}-2\text{SrCl}_2$. Після внесення суміші хлоридів потенціометричну комірку (рис. 2.1) збирали і розміщували у трубчастій печі. Далі вмикали потік аргону ($100\text{--}200 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$) і нагрівали

комірку до температури експерименту. Робочу температуру в комірці контролювали за допомогою контрольної термопари. По досягненні робочої температури у розплав вводили добавку амоній хлориду для видалення слідів оксигенвмісних домішок і очікували на встановлення рівноважного значення *EPC*:



Вимірювання *EPC* проводили через кожні 5 хв. *EPC* вважали рівноважною, якщо протягом 15 хв її коливання знаходились в межах $\pm 0,001$ В і при цьому не спостерігалось спрямованого зміщення значення (дрейфу) *EPC*.

Після встановлення рівноважного значення *EPC* розпочинали градування добавками безводного КОН, який при температурах, близьких до 1000 К дисоціює в галогенідних розплавах за рівнянням:



При температурах нижче 1000 К ця дисоціація є неповною [108] і чистий КОН переганяється при 1593 К без розкладання [87], однак, у розведених розчинах у розплавах-розчинниках в сухій інертній атмосфері над розплавом (у всіх експериментах застосовували висушений над P_2O_5 аргон) процес дисоціації за рівнянням (2.5) протікає до кінця.

В результаті експерименту одержували набір даних, на основі якого будували градувальну залежність «*E* – *pO*». Обробку даних проводили лінійним методом найменших квадратів [109, 110].

2.3.2 Дослідження розчинності магній оксиду у хлоридних розплавах

Дослідження розчинності магній оксиду дозволяє визначити відносні оксокислотні властивості розплаву. Після встановлення рівноважного значення *EPC* у комірці, підготовленій згідно з описаною у п. 2.2.1 послідовністю, у розплав вносили наважку магній хлориду, що відповідає молярності $0,04$ моль·кг⁻¹.

Після встановлення рівноважного значення *EPC* розпочинали титрування катіонів Магнію добавками калій гідроксиду. Після кожної добавки очікували

на встановлення нового рівноважного значення EPC і фіксували одержане значення. Добавки калій гідроксиду вносили доти, доки сумарна концентрація (молярність) оксид-іонів у розплаві не перевищувала концентрацію катіонів Магнію в 1,5–2 рази. З одержаних значень EPC розраховували значення pO для кожної точки титрування, використовуючи попередньо одержані градувальні залежності.

Також для кожної точки на кривій потенціометричного титрування було розраховано експериментальне значення добутку розчинності магній оксиду $K'_{s,MgO}$ (моль²·кг⁻²):

$$K'_{s,MgO} = (m_{Mg^{2+}}^0 - m_{O^{2-}}^0 + 10^{-pO}) \cdot 10^{-pO}, \quad (2.6)$$

де $m_{O^{2-}}^0$ – сумарна добавка оксид-іонів у розплаві, а $pO = -\lg m_{O^{2-}}$ – відповідне їй значення pO для кожної точки титрування. Статистичну обробку результатів проводили згідно з [109].

2.3.3 Дослідження процесів карбохлорування розплавів дією пари CCl_4

Взяття наважок реагентів для одержання розплавів і підготовку комірки проводили згідно з п. 2.2.1. Після встановлення рівноважного значення EPC трубку для подачі газу в розплав під'єднували до сатуратора з тетрахлорметаном, термостатованим при 293 К, і пропускали аргон крізь сатуратор. За цих умов парціальний тиск тетрахлорметану у газовій суміші з аргоном складав 11,94 кПа [111]. Швидкість подачі газової суміші (Ar+ CCl_4) складала 150–200 мл·хв⁻¹. Вимірювання EPC проводили через 15 с на початку процесу, потім інтервал між вимірами збільшували до 30 с, 1 хв, 5 хв і 10 хв у залежності від величини зміщення значення EPC по відношенню до попереднього вимірювання ($\leq 0,01$ В). Після проведення досліджень сатуратор від'єднували від системи подачі аргону і закупорювали гумовим або силіконовим шлангом.

2.4 Вирощування і обробка монокристалів

Особливості одержання шихти для вирощування монокристалів будуть детально розглянуті у розділі 5.

15 г шихти для вирощування поміщали у кварцову ампулу діаметром $d_{\text{вн}} = 12$ мм з внутрішнім вуглецевим напиленням. Напилення ампули здійснювали термічним розкладанням *n*-гептану у вакуумі.

Ампулу з шихтою під'єднували до вакуумного насосу і нагрівали до 700 °С. Після припинення або у разі відсутності виділення газів і взаємодії ростового розплаву з вуглецевим напиленням ампулу запаювали і переміщували в установку для спрямованої кристалізації за методом Бріджмена (рис. 2.2).

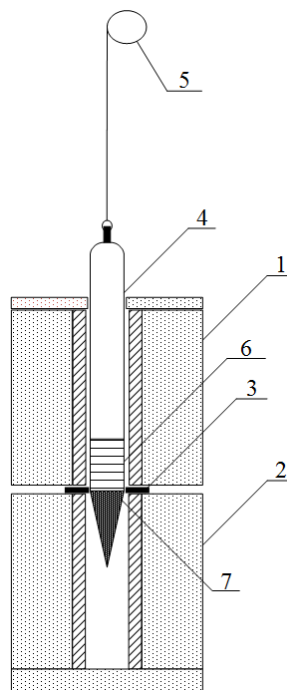


Рис. 2.2 Схема установки для спрямованої кристалізації за методом Бріджмена: 1 – «гаряча» піч ($t > t_{кр}$), 2 – «холодна» піч ($t < t_{кр}$), 3 – металева діафрагма, 4 – ростова ампула, 5 – механізм для опускання ампули, 6 – ростовий розплав, 7 – зливоч, кристал

Установка для вирощування монокристалів представляє собою дві трубчасті печі опору (1) і (2), розділені металевою діафрагмою (3).

Температура в печах підтримувалась за допомогою регулятора температури РИФ-101. Значення температури на діафрагмі встановлювалось дещо нижчим за температуру кристалізації ($t_{кр}$) сполуки. Різниця температур між «гарячою» і «холодною» печами складала 80 °С.

Механізм для опускання ампули (5) забезпечував вертикальний рух ампули (4) вниз зі швидкістю 3,2 мм·год⁻¹. Загальна тривалість процесу спрямованої кристалізації, що забезпечувала повну кристалізацію розплаву, складала 47 год. Після цього вимикали механізм для вирощування і розпочинали охолодження установки зі швидкістю 10 °С·год⁻¹, яку задавали за допомогою регулятора температури РИФ-101.

В результаті одержували зливки, з прозорих частин яких виготовляли детектори для дослідження функціональних властивостей. Для цього зразкам надавали циліндричну форму з діаметром 12 мм і товщиною 2 мм, а поверхню шліфували та полірували порошком електрокорунду, що містив частинки різного розміру. Оброблені зразки запаковували в алюмінієві контейнери з кварцовим вікном. Для більш ефективної світлопередачі поверхню кристалу, що прилягала до кварцу, змащували оптичним контактом, а вхідну частину кристалу вкривали трьома шарами стрічки TETRATEX.

2.5 Дослідження функціональних властивостей монокристалів

2.5.1 Одержання спектрів фотолюмінесценції

Абсорбційні характеристики зразків в діапазоні від 190 нм до 1100 нм визначалися за допомогою спектрофотометра SPECORD 40 AnalytikJena. Спектри пропускання в інфрачервоній (ІЧ) області (від 400 до 4000 см⁻¹) реєструвалися ІЧ-Фур'є спектрофотометром IRAffinity-1 (Shimadzu).

Дослідження спектрально-кінетичних характеристик здійснювалися за допомогою комбінованого спектрофлюориметру FLS 920 Edinburgh Instruments. Для вивчення люмінесцентних властивостей у стаціонарному режимі в якості джерела збудження фотонами в діапазоні від 200 нм до 850 нм використовувалася ксенонова лампа з дуговим розрядом Хе 900 450W.

Приймачем випромінювання у діапазоні від 200 нм до 850 нм слугував електронний фотопримножувач Hamamatsu R1527. Отримані спектри люмінесценції коригувалися на спектральну чутливість системи реєстрації. Для спектрів збудження проводилося коригування на спектральну залежність інтенсивності джерела збудження.

Визначення кінетичних параметрів люмінесценції здійснювалося за методом підрахунку окремих фотонів з використанням в якості джерела збудження імпульсної наносекундної водневої лампи nF900 (тривалість імпульсів від 1,0 нс до 1,6 нс, частота імпульсів 40 кГц).

2.5.2 Дослідження рентгенолюмінесценції кристалів

Спектри рентгенолюмінесценції реєстрували на установці, виготовленій на базі спектрофотометричного обчислювального комплексу КСВУ-23 (рис. 2.3). До складу установки входять: рентгенівський апарат типу РЕІС-І (1) з рентгенівською трубкою БС-1 із срібним анодом; монохроматор МДР-23 (3); фотоприймач ФЕП-100 (4); підсилювач (5), аналогово-цифровий перетворювач сигналу (6) і комп'ютер (7).

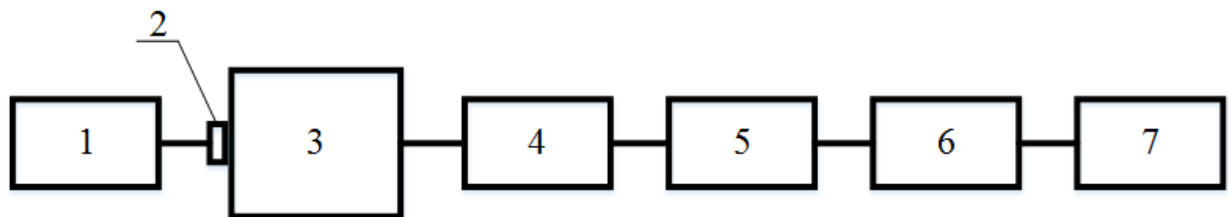


Рис. 2.3 Блок-схема установки на базі спектрофотометричного обчислювального комплексу КСВУ-23: 1 – рентгенівський апарат РЕІС-І, 2 – зразок для дослідження, 3 – монохроматор МДР-23, 4 – ФЕП-100, 5 – підсилювач; 6 – цифровий перетворювач сигналу, 7 – комп'ютер

Напряга на трубці рентгенівського апарату, що використовувався в якості випромінювача, складала 40 кВ. Зразок (2) встановлювали безпосередньо перед анодом трубки. Випромінення, одержане збудженням зразка рентгенівськими променями, розкладали монохроматором за довжинами

хвиль. Електричний сигнал від фотоприймача монохроматичного випромінення підсилювався, трансформувався у цифровий код і зберігався на комп'ютері для подальшої обробки з використанням програмного забезпечення.

2.5.3 Вимірювання кінетики загасання сцинтиляційного імпульсу

Схему установки для вимірювання кінетики загасання сцинтиляційного імпульсу зразків наведено на рис. 2.4. Досліджуваний зразок (1) розміщували на фотокатоді ФЕП ЕМІ 9822QB (2), джерелом живлення якого слугував блок високої напруги ІВН-2,5 (3) (напруга складала 1500 В). Сигнал з фотоаноду ФЕП подавали на осцилограф LeCroy WaveSurfer 422 (4) через коаксіальний кабель з хвильовим спротивом 50 Ом. При цьому форма імпульсу напруги, що надходила до осцилографа через кабель, відповідала формі інтенсивності світлового потоку, що надходив на фотокатод ФЕП.

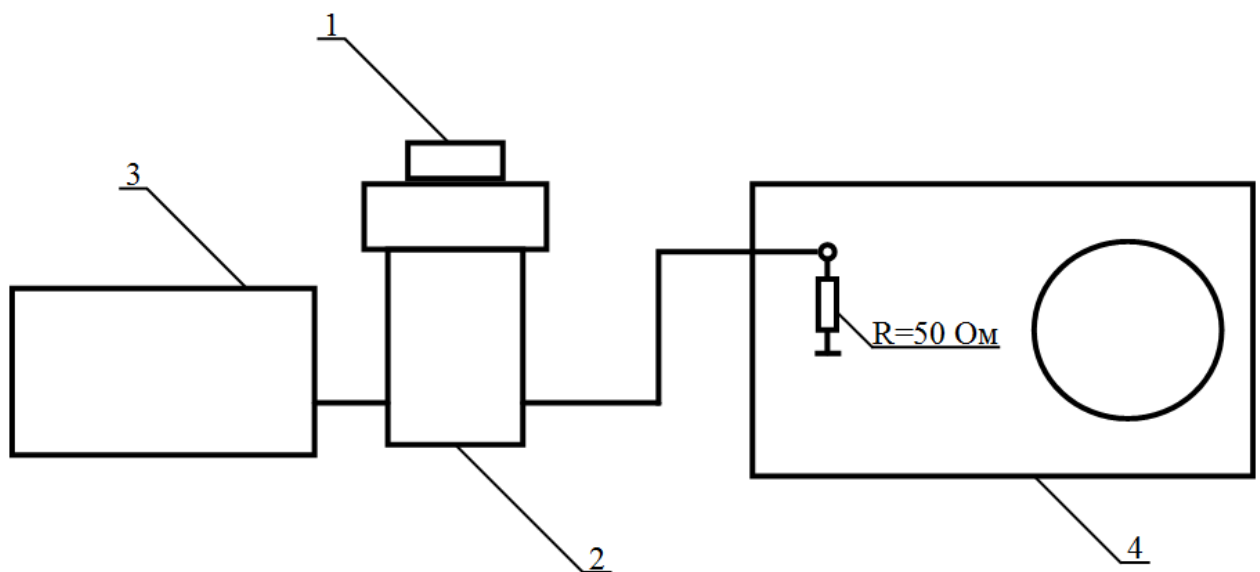


Рис. 2.4 Схема установки для вимірювання кінетики загасання сцинтиляційного імпульсу: 1 – зразок, 2 – ФЕП ЕМІ 9822QB, 3 – блок високої напруги ІВН-2,5, 4 – осцилограф LeCroy WaveSurfer 422

Джерелом збудження для вимірювання були космічні мюони. Додаткові джерела гама-квантів не використовувались. За одну хвилину осцилограф

реєстрував кілька імпульсів з достатньою інтенсивністю для запису. Запис імпульсів проводився протягом кількох годин, результати записувались у пам'ять осцилографа для подальшої обробки.

Результати вимірювань у вигляді кривої сцинтиляційного імпульсу обробляли згідно з рівнянням:

$$I = I_0 \cdot \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i), \quad (2.7)$$

де I – інтенсивність в момент часу t , I_0 – початкова інтенсивність імпульсу, A_i – частка компоненту « i », τ_i – константа загасання компоненту « i ». В результаті одержували значення константи загасання сцинтиляційного імпульсу.

2.5.4 Вимірювання світлового виходу та енергетичного розділення монокристалів

Значення світлового виходу і енергетичного розділення сцинтиляторів розраховували, виходячи з амплітудних спектрів сцинтиляцій згідно з міжнародним стандартом [112]. Для визначення відносного світлового виходу порівнювали амплітудні спектри досліджуваного кристалу та стандартного зразка NaI:Tl (еталон). Зразки збуджували іонізуючим випромінюванням одного виду та енергії. Розміри еталону та досліджуваного детектору були приблизно однаковими. Еталон був атестований у встановленому порядку (світловий вихід 43000 фотонів·MeV⁻¹, енергетичне розділення 5,9 %). Інструментальна похибка при проведенні досліджень не перевищувала 5 %. Амплітудні спектри записували при кімнатній температурі згідно зі стандартною методикою [113]. Схему установки наведено на рис. 2.5.

До початку вимірювань світлового виходу сцинтиляторів визначали інтегральну нелінійність, нестабільність і початкова точка характеристики перетворення (відсічення) спектрометричної установки відповідно до розділів 1 і 3 ДЕРЖСТАНДАРТУ 17038.1–79 «Детектори іонізуючих випромінювань сцинтиляційні. Методи вимірів сцинтиляційних параметрів» і розділів 5.2.1 – 5.2.2 Міжнародного стандарту CEI/IEC 62372:2006 «Measurement methods of light output and intrinsic resolution».

Зразок для дослідження (1) розміщували на фотоелектричному помножувачі R1307 виробництва фірми «Hamamatsu» (Японія) (2), джерелом живлення якого слугував блок високої напруги БНВ3-30-01 (3). Оптичний контакт між детектором і ФЕП забезпечували за допомогою вазелінового масла.

Спектрометричний тракт установки складався з попереднього підсилювача типу БУС 2-94 (або БУС 2-95) (4), лінійного підсилювача типу БУІ-3 (6) та багатоканального амплітудного аналізатора типу АМА-03-Ф (7).

В якості джерела іонізуючого випромінювання використовували ^{137}Cs (662 кеВ). Перед початком запису спектрів ФЕП витримували під високою напругою протягом 30 хв без доступу світла.

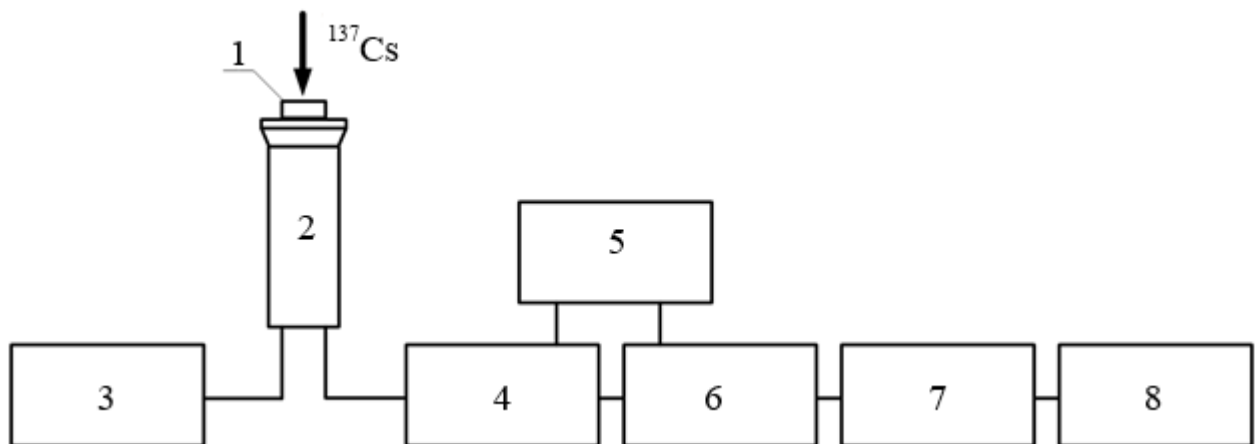


Рис. 2.5 Схема установки для записування амплітудних спектрів сцинтиляцій: 1 – зразок для досліджень, 2 – ФЕП «Hamamatsu» R1307, 3 – блок високої напруги БНВ3-30-01, 4 – попередній підсилювач, 5 – блок живлення низької напруги БНН-08Ф, 6 – лінійний підсилювач БУІ-3, 7 – багатоканальний амплітудний аналізатор АМА-03-Ф, 8 – комп'ютер

Під дією світла, що утворюється внаслідок збудження зразка іонізуючим випромінюванням, з фотокатода ФЕП вибиваються фотоелектрони. Збір і наступне підсилення сигналу у діодній системі ФЕП призводить до утворення на аноді ФЕП заряду, що в $2,7 \cdot 10^5$ (коефіцієнт внутрішнього посилення ФЕП «Hamamatsu» R1307) рази перевищує сумарний заряд зібраних

фотоелектронів. За величиною заряду обчислюють величину світлового виходу сцинтилятора. Амплітудні спектри сцинтиляції записували протягом часу, за який у каналі, що відповідає максимуму піку повного поглинання, набирається не менше, ніж 3000 імпульсів.

Робочу напругу живлення фотоелектронного помножувача підбирали таким чином, щоб максимум піку повного поглинання амплітудного розподілу від сцинтилятора на основі NaI(Tl) перебував у правій частині шкали амплітудного аналізатора.

Відносний світловий вихід розраховували за формулою:

$$L = (L_0/L_{\text{ет}}) \cdot 100, \% \quad (2.8)$$

де L_0 – значення амплітуди максимуму на спектрі досліджуваного зразка, $L_{\text{ет}}$ – значення амплітуди максимуму на спектрі еталонного сцинтилятора.

Значення енергетичного розділення вираховували за формулою:

$$R = (\Delta V/V_{\text{max}}) \cdot 100, \% \quad (2.9)$$

де ΔV – повна ширина кривої на рівні половини висоти максимуму амплітудного спектру, V_{max} – номер каналу, що відповідає максимуму амплітудного спектру.

РОЗДІЛ 3

ВИЗНАЧЕННЯ ВІДНОСНИХ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ І СТРОНЦІЮ

Дослідження розчинності магній оксиду у розплавах на основі мішаних хлоридів Калію та Стронцію дозволяють одночасно вирішити дві проблеми. Перша, фундаментальна проблема, полягає у визначенні відносних кислотних властивостей розплавів. Проведення таких досліджень дозволяє визначити місце розплавів на шкалі відносних кислотних властивостей та надає загальне уявлення про ефективність їх очистки від ОВД тим чи іншим способом.

Друга, більш практична проблема, полягає у встановленні можливості використання катіонів Магнію для очистки (розкислення) розплавів на основі хлоридів Калію та Стронцію при вирощуванні монокристалів сцинтиляційних матеріалів. Для забезпечення ефективною очистки розплавів значення добутку розчинності магній оксиду у ньому повинно бути нижчим 10^{-10} моль²·кг⁻², тобто, $pK_{s,MgO} > 10$ [82].

У даному розділі наведено дослідження розчинності магній оксиду у розплавах складу 2KCl-SrCl₂ [107] і KCl-2SrCl₂ [114].

3.1 Політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl₂

Розплав 2KCl-SrCl₂ привернув нашу увагу, оскільки він відповідає одній з двох сполук на фазовій діаграмі системи KCl-SrCl₂ [115]. Це означає, що з нього може кристалізуватись сполука K₂SrCl₄, що може бути потенційною матрицею для одержання Європій-активованих сцинтиляційних матеріалів.

Дослідження розчинності магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl₂ проводили методом потенціометричного титрування катіонів Магнію наважками калій гідроксиду при температурах 923, 973 і 1023 К згідно з методикою, описаною у п. 2.3. Результати досліджень представлені на рис. 3.1.

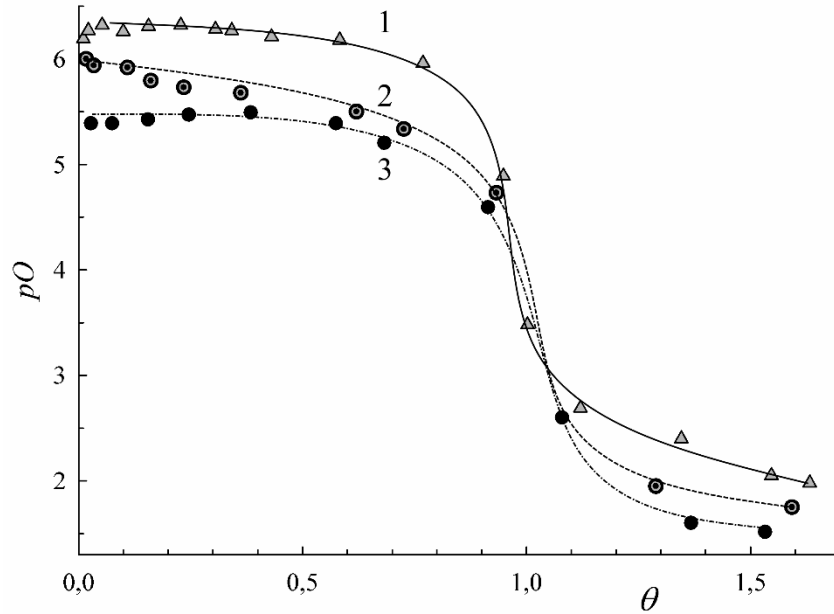


Рис. 3.1 Залежність pO від $\theta = m_{O^{2-}}^0 / m_{Mg^{2+}}^0$ при потенціометричному титруванні катіонів Mg^{2+} у розплаві $2KCl-SrCl_2$ при температурах: 1 – 923 К ($m_{Mg^{2+}}^0 = 0,036$ моль·кг⁻¹), 2 – 973 К ($m_{Mg^{2+}}^0 = 0,040$ моль·кг⁻¹), 3 – 1023 К ($m_{Mg^{2+}}^0 = 0,040$ моль·кг⁻¹)

Форма кривих потенціометричного титрування (рис. 3.1), а саме – відсутність на початковій ділянці кривої титрування області різкого зниження pO при перших невеликих добавках титранту [63] вказує на те, що магній оксид є практично нерозчинним у розплаві $2KCl-SrCl_2$ [116] і осад MgO утворюється вже при першому додаванні титранту. Інтервал значень pO , що досягаються при $m_{O^{2-}}^0 / m_{Mg^{2+}}^0 < 1$ послідовно зміщується в бік менших значень при підвищенні температури, отже розчинність магній оксиду у розплаві $2KCl-SrCl_2$ підвищується, тобто, знижується ефективність видалення ОВД з цього розплаву катіонною кислотою Mg^{2+} .

Для кожної точки на кривій титрування за формулою (2.6) розраховували показники добутку розчинності, а також визначали лігандне число \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{(m_{O^{2-}}^0 - 10^{-pO})}{m_{Mg^{2+}}^0}, \quad (3.1)$$

яке показує відношення молярності оксид-іонів, що зв'язані у нерозчинний оксид, до початкової молярності катіонів Mg^{2+} . Усі експериментальні та розраховані дані представлено у табл. 3.1–3.3.

Таблиця 3.1

Результати потенціометричного титрування катіонів магнію у розплаві $2KCl-SrCl_2$ при 923 К ($m_{Mg^{2+}}^0 = 0,036$ моль·кг⁻¹)

$m_{O^{2-}}^0$	θ	$E, В$	\bar{n}	pO	$pK'_{s,MgO}$
$3,750 \cdot 10^{-4}$	0,01	725	0,01	6,19	7,64
$7,857 \cdot 10^{-4}$	0,02	733	0,02	6,27	7,72
$1,893 \cdot 10^{-3}$	0,05	738	0,05	6,32	7,79
$3,589 \cdot 10^{-3}$	0,10	732	0,10	6,26	7,75
$5,625 \cdot 10^{-3}$	0,16	737	0,16	6,31	7,83
$8,214 \cdot 10^{-3}$	0,23	738	0,23	6,32	7,88*
$1,100 \cdot 10^{-2}$	0,31	734	0,31	6,28	7,88*
$1,230 \cdot 10^{-2}$	0,34	733	0,34	6,27	7,90*
$1,552 \cdot 10^{-2}$	0,43	727	0,43	6,21	7,90*
$2,098 \cdot 10^{-2}$	0,58	724	0,58	6,18	8,00*
$2,768 \cdot 10^{-2}$	0,77	702	0,77	5,96	8,04*
$3,414 \cdot 10^{-2}$	0,95	595	0,95	4,89	7,62
$3,609 \cdot 10^{-2}$	1,00	454	0,99	3,48	7,10
$4,034 \cdot 10^{-2}$	1,12	375	1,06	2,69	
Середнє значення					7,82±0,13

* – дані, обрані для розрахунку середнього значення.

Значення розрахованих показників добутку розчинності магній оксиду для кожної добавки титранту є практично постійними з незначними відхиленнями від середніх значень, що свідчить про утворення розчину, насиченого відносно магній оксиду.

Таблиця 3.2

Результати потенціометричного титрування катіонів магнію у розплаві 2KCl-SrCl₂ при 973 К ($m_{Mg^{2+}}^0 = 0,040$ моль·кг⁻¹)

$m_{O^{2-}}^0$	θ	$E, В$	\bar{n}	pO	$pK'_{s,MgO}$
$6,790 \cdot 10^{-4}$	0,02	748	0,02	6,00	7,41
$1,357 \cdot 10^{-3}$	0,03	742	0,03	5,94	7,35
$4,375 \cdot 10^{-3}$	0,11	740	0,11	5,92	7,36
$6,464 \cdot 10^{-3}$	0,16	718	0,16	5,79	7,27
$9,410 \cdot 10^{-3}$	0,24	712	0,24	5,73	7,24
$1,450 \cdot 10^{-2}$	0,36	707	0,36	5,68	7,27
$2,482 \cdot 10^{-2}$	0,62	690	0,62	5,50	7,32
$2,905 \cdot 10^{-2}$	0,73	674	0,73	5,33	7,29
$3,732 \cdot 10^{-2}$	0,93	616	0,93	4,73	
$5,157 \cdot 10^{-2}$	1,29	269	1,01	1,95	
$6,373 \cdot 10^{-2}$	1,59	235	1,07	1,75	
$7,444 \cdot 10^{-2}$	1,86	210		1,60	
$8,628 \cdot 10^{-2}$	2,16	199		1,54	
Середнє значення					7,31±0,06

Розраховані середні значення показників добутку розчинності магній оксиду у розплаві KCl-SrCl_2 (2:1) становлять $pK_{s,\text{MgO}} = 7,82 \pm 0,13$ при 923 К, $pK_{s,\text{MgO}} = 7,31 \pm 0,06$ при 973 К і $pK_{s,\text{MgO}} = 6,98 \pm 0,14$ при 1023 К.

Слід відзначити, що значення показників добутку розчинності є значно нижчими за 10, що свідчить про неефективність використання катіонів Магнію для очистки розплаву 2KCl-SrCl_2 від ОВД.

Після точки еквівалентності зростання значення \bar{n} не спостерігається, що підтверджує досить очевидний факт відсутності кислотних властивостей у Магній оксиду при досліджених температурах.

Таблиця 3.3

Результати потенціометричного титрування магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl_2 при 1023 К ($m_{\text{Mg}^{2+}}^0 = 0,040$ моль·кг⁻¹)

$m_{\text{O}^{2-}}^0$	θ	$E, \text{В}$	\bar{n}	pO	$pK'_{s,\text{MgO}}$
$1,107 \cdot 10^{-3}$	0,03	790	0,03	5,39	6,80
$3,000 \cdot 10^{-3}$	0,08	790	0,07	5,39	6,82
$6,214 \cdot 10^{-3}$	0,16	794	0,16	5,43	6,90
$9,839 \cdot 10^{-3}$	0,25	799	0,25	5,47	6,99
$1,538 \cdot 10^{-2}$	0,38	801	0,38	5,49	7,10
$2,298 \cdot 10^{-2}$	0,57	790	0,57	5,39	7,16
$2,730 \cdot 10^{-2}$	0,68	770	0,68	5,20	7,10
$3,659 \cdot 10^{-2}$	0,91	704	0,91	4,59	7,06
$4,318 \cdot 10^{-2}$	1,08	490	1,02	2,60	
$5,470 \cdot 10^{-2}$	1,37	350	0,98	1,60	
$6,130 \cdot 10^{-2}$	1,53	338		1,51	
Середнє значення					$6,98 \pm 0,14$

Дослідження розчинності магній оксиду дозволило оцінити відносні оксокислотні властивості розплаву 2KCl-SrCl_2 . Для цього значення показників добутоків розчинності магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl_2 при різних температурах перерахували у шкалу молярних часток і порівняли з аналогічними значеннями в евтектичному розплаві CsCl-KCl-NaCl . Оскільки політермічні дослідження у розплавах 2KCl-SrCl_2 і CsCl-KCl-NaCl проводились при різних температурах, дані по добутках розчинності MgO у останньому розплаві при 923 і 1023 К були одержані інтерполяцією.

Значення показників добутоків розчинності Магній оксиду (pK_s у шкалі моляльностей і pK_{sx} у шкалі молярних часток) та індексів оксоосновності розплавів 2KCl-SrCl_2 і CsCl-KCl-NaCl , розрахованих методом розчинності, наведені в табл. 3.4. Для порівняння також представлені дані для одного з найбільш кислотних розплавів на основі хлоридів лужних металів – евтектичної суміші KCl-LiCl [117].

Таблиця 3.4

**Показники добутоків розчинності MgO у розплавах 2KCl-SrCl_2 ,
 CsCl-KCl-NaCl (0,455:0,245:0,300) і KCl-LiCl (0,41:0,59) при різних
температурах та індекси оксоосновності pI_L цих розплавів**

T, K	2KCl-SrCl_2			CsCl-KCl-NaCl	KCl-LiCl	
	pK_s	pK_{sx}	pI_L	pK_{sx}	pK_{sx}	pI_L
873				12,68±0,11	9,45±0,08	3,2
923	7,82±0,13	9,92	2,26	12,18±0,12*		
973	7,31±0,06	9,41	2,27	11,68±0,04	8,33±0,05	3,4
1023	6,98±0,14	9,08	2,48	11,56±0,12*		
1073				11,44±0,1	7,87±0,04	3,6

* – дані одержано інтерполяцією.

З даних таблиці випливає, що за кислотними властивостями розплав 2KCl-SrCl_2 є проміжним між розплавами CsCl-KCl-NaCl і KCl-LiCl . З підвищенням температури його кислотні властивості незначною мірою посилюються. Порівняння індексів оксоосновності розплаву 2KCl-SrCl_2 і розплавів на основі BaCl_2 ($pI_L = 1,83$ для $\text{BaCl}_2\text{-KCl}$ і $pI_L = 2,01$ для $\text{BaCl}_2\text{-KCl-NaCl}$) [66] свідчить, що кислотні властивості розплаву 2KCl-SrCl_2 сильніші, оскільки до його складу входить сильніша катіонна кислота (Sr^{2+}) [118].

Проведення політермічного дослідження розчинності MgO дозволяє розраховувати його розчинність при довільній температурі.

Як відомо, для ідеальних розчинів залежність розчинності твердої речовини « i » від температури визначається рівнянням Шредера – Ле Шательє:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{\text{пл},i} \cdot (T - T_{\text{пл},i})}{R \cdot T \cdot T_{\text{пл},i}}, \lg x_i = 0,4343 \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл},i} \cdot (T - T_{\text{пл},i})}{R \cdot T \cdot T_{\text{пл},i}}, \quad (3.2)$$

де x_i – молярна частка твердої речовини « i » у насиченому розчині, $\Delta H_{\text{пл},i}$ – стандартна ентальпія плавлення твердої речовини, R – універсальна газова стала. Для випадку Магній оксиду дане рівняння можна представити наступним чином:

$$\ln x_{\text{MgO}} = \frac{\Delta H_{\text{пл},\text{MgO}}}{R \cdot T_{\text{пл},\text{MgO}}} - \frac{\Delta H_{\text{пл},\text{MgO}}}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3.3)$$

Кутовий коефіцієнт залежності $\ln x_{\text{MgO}}$ від зворотної температури – $\Delta H_{\text{пл},\text{MgO}}/R$ – дозволяє визначити розчинність Магній оксиду у розплаві при довільній температурі за умови, якщо вона відома хоча б для якої-небудь температури і залежність $\ln x_{\text{MeO}} = f(T^{-1})$ є лінійною. З джерел наукової інформації відомо, що стандартна ентальпія плавлення MgO дорівнює $77 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [111], отже, можна визначити теоретичне значення кутового коефіцієнту залежності $\ln x_{\text{MgO}} = f(T^{-1})$ як -9261 .

На рис. 3.2 наведено теоретичну залежність $\ln x_{\text{MgO}} = f(T^{-1})$ (1) і експериментально одержані залежності для розплавів 2KCl-SrCl_2 , CsCl-KCl-NaCl , KCl-LiCl . Значення кутових коефіцієнтів експериментальних

залежностей складають -9158 ± 1000 для розплаву 2KCl-SrCl_2 , -6804 ± 2000 для евтектичної суміші CsCl-KCl-NaCl і -8612 ± 1500 для евтектики KCl-LiCl [106]. Розраховані на основі цих кутових коефіцієнтів значення стандартної ентальпії плавлення магній оксиду відповідно складають 76 ± 9 кДж·моль $^{-1}$ для розплаву 2KCl-SrCl_2 , 57 ± 16 кДж моль $^{-1}$ для евтектичної суміші CsCl-KCl-NaCl і 72 ± 12 кДж моль $^{-1}$ для евтектики KCl-LiCl .

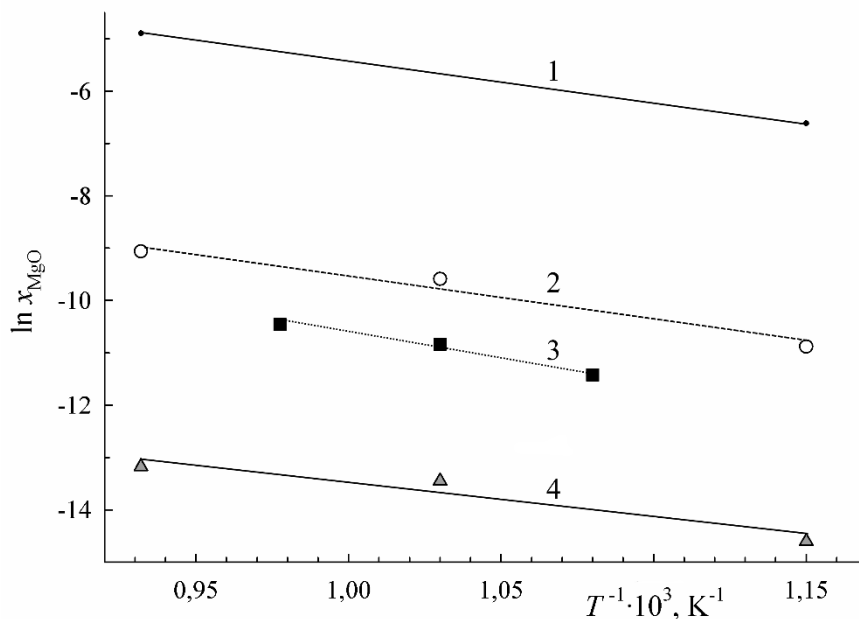


Рис. 3.2 Теоретична залежність $\ln x_{\text{MgO}} = f(T^{-1})$, розрахована за рівнянням Шредера – Ле Шательє (1), і експериментальні залежності для розплавів KCl-LiCl (2), 2KCl-SrCl_2 (3) і CsCl-KCl-NaCl (4)

Усі перераховані вище системи «магній оксид – хлоридний розплав» характеризуються позитивним відхиленням від ідеальності у дослідженому інтервалі температур, міра відхилення від ідеальності зростає з послабленням кислотних властивостей розплаву. Відомо, що фактором, який спричиняє позитивні відхилення від ідеальності, є руйнування структури речовини, що розчиняється, негативні відхилення від ідеальності обумовлені процесами комплексоутворення у розчині. Очевидно, що посилення кислотних властивостей розплавів веде до збільшення міцності комплексів «катионна основа розплаву – оксид-іони», а відтак, зменшує позитивні відхилення від

ідеальності, тобто, процес руйнування структури MgO все одно залишається домінуючим.

Експериментально встановлене значення стандартної ентальпії плавлення магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl₂ є близьким до довідкового [111], що може бути пояснене певною подібністю властивостей катіонів Sr²⁺ і Mg²⁺ як утворених s²-елементами. Аналогічна близькість значень у випадку з розплавом KCl-LiCl може бути пояснена «діагональною періодичністю» Магнію і Літію.

3.2 Дослідження розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl₂

Розплав KCl-2SrCl₂ відповідає іншій сполуці на діаграмі плавкості системи KCl-SrCl₂. Дані різних дослідників щодо стабільності цієї сполуки розходяться, останні результати свідчать, що вона є інконгруентною [119]. На відміну від розплаву 2KCl-SrCl₂, дослідження розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl₂ проводили лише при стандартній температурі 973 К [114]. Головним чином, це зумовлено відносно високою температурою плавлення сполуки KSr₂Cl₅, що не дозволяє проводити дослідження при 923 К, а також тим, що основну інформацію про поведінку подібних систем було одержано при дослідженні розплаву 2KCl-SrCl₂ (див. п. 3.1.).

Для кожної точки титрування за формулою (2.6) розраховували показники добутку розчинності, а також визначали лігандне число \bar{n} . Усі одержані дані представлено у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Експериментальні дані дослідження розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl₂ при 973 К

$m_{O^{2-}}^0$	θ	$E, \text{ В}$	\bar{n}	pO	$pK'_{s, MgO}$
1	2	3	4	5	6
$5,893 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,789	0,02	5,15	6,59*

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5	6
$1,250 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,789	0,03	5,15	6,60*
$2,571 \cdot 10^{-3}$	0,07	0,789	0,07	5,15	6,62*
$7,679 \cdot 10^{-3}$	0,21	0,781	0,21	5,05	6,59*
$1,039 \cdot 10^{-2}$	0,28	0,777	0,28	5,00	6,58*
$1,357 \cdot 10^{-2}$	0,37	0,774	0,37	4,96	6,60*
$2,168 \cdot 10^{-2}$	0,59	0,740	0,59	4,54	6,37
$2,991 \cdot 10^{-2}$	0,82	0,696	0,82	3,99	
$3,414 \cdot 10^{-2}$	0,94	0,622	0,91	3,06	
$4,134 \cdot 10^{-2}$	1,13	0,503	0,94	2,16	
$5,507 \cdot 10^{-2}$	1,51	0,433	0,99	1,72	
$6,348 \cdot 10^{-2}$	1,74	0,406	0,97	1,55	
$7,130 \cdot 10^{-2}$	1,95	0,390	0,99	1,45	
Середнє значення					6,60±0,02

* – дані, обрані для розрахунку середнього значення.

На рис. 3.3 наведено криву потенціометричного титрування і залежність лігандного числа від співвідношення $\theta = m_{O^{2-}}^0 / m_{Mg^{2+}}^0$ у розплаві KCl-2SrCl₂.

На кривій потенціометричного титрування відсутнє різке зниження ЕРС при початкових добавках титранту, отже всі точки на кривій відповідають насиченому розчину магній оксиду, що утворюється. У процесі взаємодії катіони Mg²⁺ кількісно зв'язують оксид-іони до точки еквівалентності ($m_{O^{2-}}^0 = 3,41 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹), оскільки значення лігандного числа збігається з відношенням $m_{O^{2-}}^0 / m_{Mg^{2+}}^0$. При подальшому титруванні зростання значення лігандного числа зупиняється при $\bar{n} = 1$. Це свідчить про те, що магній оксид не реагує з надлишком оксид-іонів у розплаві, тобто, не утворює комплексів.

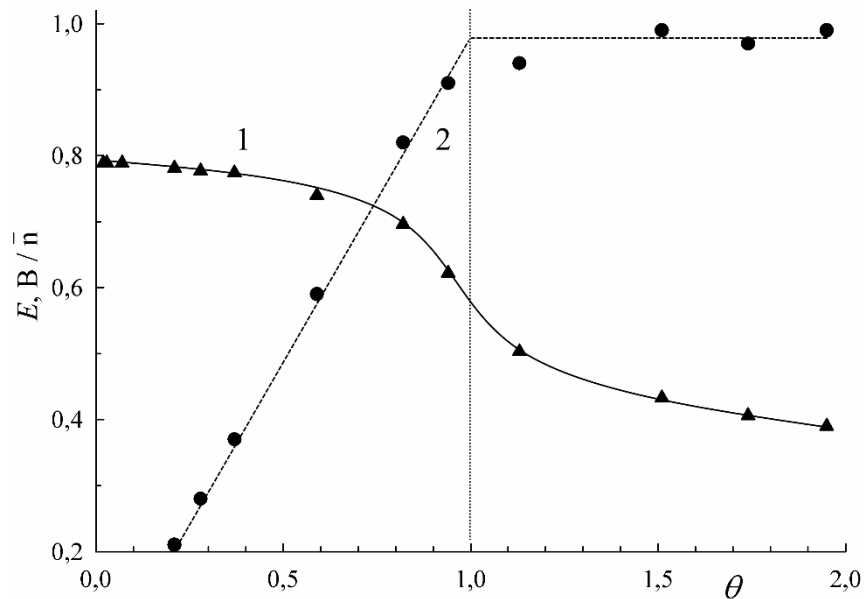


Рис. 3.3 Залежність ЕРС (1) і лігандного числа \bar{n} (2) від $\theta = m_{O^{2-}}^0 / m_{Mg^{2+}}^0$ при потенціометричному титруванні катіонів Магнію ($m_{Mg^{2+}}^0 = 0,037$ моль·кг⁻¹) у розплаві KCl-2SrCl₂ при T = 973 К

Значення показника добутку розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl₂ становить $6,60 \pm 0,02$ моль²·кг⁻², що є нижчим від аналогічного значення у розплаві 2KCl-SrCl₂. Досить низьке значення показника добутку розчинності MgO свідчить про те, що використання катіонної кислоти Mg²⁺ для очистки розплаву KCl-2SrCl₂ від ОВД буде неефективним.

Перерахунок добутку розчинності у шкалу мольних часток ($pK_{sx} = 8,54$) дозволив визначити індекс оксоосновності розплаву KCl-2SrCl₂ по відношенню до еталонного розплаву KCl-NaCl ($pK_{sxMgO} = 11,62$):

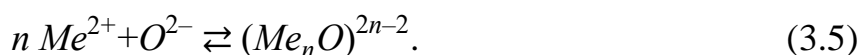
$$pI_L = 11,62 - 8,54 = 3,08. \quad (3.4)$$

Таким чином, кислотні властивості розплаву KCl-2SrCl₂ сильніші, ніж властивості розплаву 2KCl-SrCl₂ ($pI_L = 2,21$), що пояснюється більшим вмістом катіонної кислоти Sr²⁺.

Проведені дослідження дали змогу з'ясувати закономірності зміни кислотних властивостей розплавів на основі хлориду стронцію залежно від його вмісту.

3.3 Вплив концентрації складового катіону ЛЗМ на кислотні властивості розплавів на основі мішаних галогенідів лужних та лужноземельних металів

Розглянемо реакцію оксид-іонів з катіонною основою розплавів на основі мішаних хлоридів лужних та лужноземельних металів:



Припустимо, що початкова концентрація оксид-іонів у всіх розплавах є постійною (звичайний рівень $0,0001 \div 0,0003$ моль·кг⁻¹), а концентрація найбільш кислотного катіону ЛЗМ змінюється залежно від вмісту у розплаві відповідного хлориду. Закон діючих мас для реакції комплексоутворення (3.5) буде мати наступний вигляд:

$$K_{(3.5)} = \frac{x_{(Me_nO)^{2n-2}}}{x_{Me^{2+}}^n \cdot x_{O^{2-}}}, \quad (3.6)$$

де $x_{(Me_nO)^{2n-2}}$, $x_{Me^{2+}}$ і $x_{O^{2-}}$ – рівноважні концентрації (в молярних частках) оксидного комплексу – продукту реакції (3.5), катіонів ЛЗМ та оксид-іонів. Оскільки практично усі оксид-іони зв'язуються у комплекси, а це є справедливим внаслідок того, що індекси оксоосновності мішаних розплавів є не меншими, ніж 2, концентрація комплексів у розплаві буде практично дорівнювати початковій концентрації O^{2-} . В цих умовах будуть справедливими наступні співвідношення:

$$n \cdot \lg x_{Me^{2+}} + \lg x_{O^{2-}} = const, \quad (3.7)$$

$$-\lg x_{O^{2-}} = n \cdot \lg x_{Me^{2+}} - const. \quad (3.8)$$

Оскільки початкова концентрація оксид-іонів є постійною, усі зміни значення $-\lg x_{O^{2-}}$ при варіюванні катіонного складу хлоридного розплаву будуть відповідати зміні індексу оксоосновності розплаву:

$$-\left(\frac{\partial \lg x_{O^{2-}}}{\partial \lg x_{Me^{2+}}} \right)_{p,T,x_{(Me_nO)^{2n-2}},x_{O^{2-}}^0} = \left(\frac{\partial pL}{\partial \lg x_{Me^{2+}}} \right)_{p,T,x_{(Me_nO)^{2n-2}},x_{O^{2-}}^0} = n. \quad (3.9)$$

Таким чином, кутовий коефіцієнт залежності $pI_L = f(\lg x_{Me^{2+}})$ буде дорівнювати числу катіонів ЛЗМ в оксидному комплексі; в тому випадку, якщо утворюється декілька комплексів у порівняних кількостях, кутовий коефіцієнт прийматиме проміжні значення.

На рис. 3.4 наведено залежність значень індексів оксоосновності від вмісту катіонів Стронцію у розплавах на основі стронцій хлориду: $SrCl_2$ - KCl - $NaCl$ (0,22:0,42:0,36, $pI_L = 1,95$ [55]), $2KCl$ - $SrCl_2$ ($pI_L = 2,21$) і KCl - $2SrCl_2$ ($pI_L = 3,08$). Обробка методом найменших квадратів дає значення кутового коефіцієнту цієї залежності $2,4 \pm 0,38$ при $P = 0,95$.

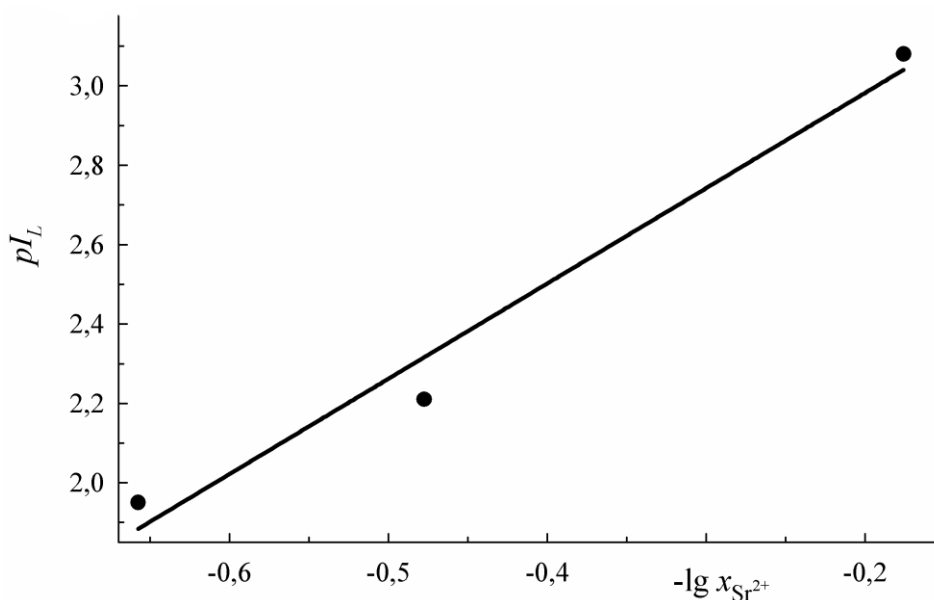


Рис. 3.4 Залежність значення індексу оксоосновності від вмісту катіонів Sr^{2+} у розплавах на основі $SrCl_2$

З джерел наукової інформації відомо про існування у твердому стані оксогалогенідних сполук Стронцію складу Sr_2OI_2 [120] і Sr_4OCl_6 [121], тобто, цілком імовірним є існування комплексів Sr_2O^{2+} або $SrCl_2 \cdot SrO$ і Sr_4O^{6+} або $3SrCl_2 \cdot SrO$ у розплавлених галогенідах. Оскільки значення кутового коефіцієнту залежності $pI_L = f(\lg x_{Me^{2+}})$ значимо перевищує 2 але є меншим від 4, можна зробити висновок, що оксид-іони у розплавах на основі стронцій хлориду існують у вигляді комплексів складу Sr_2O^{2+} , які знаходяться у

рівновазі з менш стабільними комплексами складу Sr_4O^{6+} , це можна бачити з того факту, що практично одержане значення кутового коефіцієнту залежності $pI_L = f(\lg x_{\text{Me}^{2+}})$ є значно ближчим до 2, ніж до 4.

Даний підхід також можна застосувати і для оцінки складу комплексів, що утворюються в інших розплавах на основі хлоридів лужних та ЛЗМ. Зокрема, для розплавів на основі барій хлориду розрахунки можна провести на основі даних дослідження оксокислотних властивостей розплавів $\text{BaCl}_2\text{-KCl}$ (0,26:0,74, $pI_L = 1,83$) і $\text{BaCl}_2\text{-KCl-NaCl}$ (0,43:0,29:0,28, $pI_L = 2,01$) при 973 К, проведених у роботі [55].

Розрахунок кутового коефіцієнту дає значення $n = 0,84$, що практично дорівнює одиниці. Тобто, зміна кислотних властивостей хлоридних розплавів з різним вмістом BaCl_2 обумовлена утворенням комплексів $\text{Ba}^{2+}\text{-O}^{2-}$ (BaO).

У випадку розплавів на основі CaCl_2 для зіставлення існують певні ускладнення, пов'язані з тим, що дослідження розчинності MgO у розплавах з різним вмістом кальцій хлориду проводилися при різних температурах і не тільки в бінарних системах. Для обробки результатів нами було використано дані щодо розчинності магній оксиду у наступних розплавах: $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ (0,235:0,765, 973 К, $pK_{\text{sx,MgO}} = 7,50$) [55], $\text{BaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$ (0,235:0,245:0,52, 873 К, $pK_{\text{sx,MgO}} = 8,15$) [50], $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ (0,5:0,5, 858 К, $pK_{\text{sx,MgO}} = 7,44$) [54], CaCl_2 (метод ізотермічного насичення, 1223 К, $pK_{\text{sx,MgO}} = 4,78$) [122].

Усі накопичені дані потребують приведення до єдиної температури, що можна зробити за допомогою рівняння Шредера – Ле Шательє (3.3). Вибір температури для порівняння – 973 К – обумовлений тим, що при цій температурі проведено переважну більшість досліджень оксокислотності у розплавлених солях.

Необхідні для зіставлення результати політермічного дослідження розчинності магній оксиду у розплавах CaCl_2 і $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ містяться у роботі [122]. На перший погляд результати свідчать про те, що розчинність магній оксиду не узгоджується з рівнянням Шредера – Ле Шательє, проте аналіз

рис. 3.5, на якому зображено залежність концентрацій іонів Mg^{2+} і O^{2-} від оберненої температури, одержану в роботі [122], приводить до іншого висновку.

Перш за все, автори у якості параметру розчинності використовували добуток концентрацій іонів Mg^{2+} і O^{2-} . При розчиненні MgO у чистому розплаві $CaCl_2$ концентрація цих іонів має бути однаковою, проте з даних роботи [122] видно, що концентрація оксид-іону вища за концентрацію Mg^{2+} , що пояснюється забрудненням вихідного розплаву оксигенвмісними домішками і контактом розплаву з атмосферою під час проведення експерименту. Міра цього забруднення важко піддається контролю. Таким чином, вплив температури на розчинність магній оксиду може бути визначений виключно на основі концентрацій катіонів Mg^{2+} у насиченому розчині. Також очевидно є некоректність результатів, одержаних при температурах 1473 і 1523 К, оскільки розчинність оксиду у розплаві не може раптово почати знижуватись зі зростанням температури.

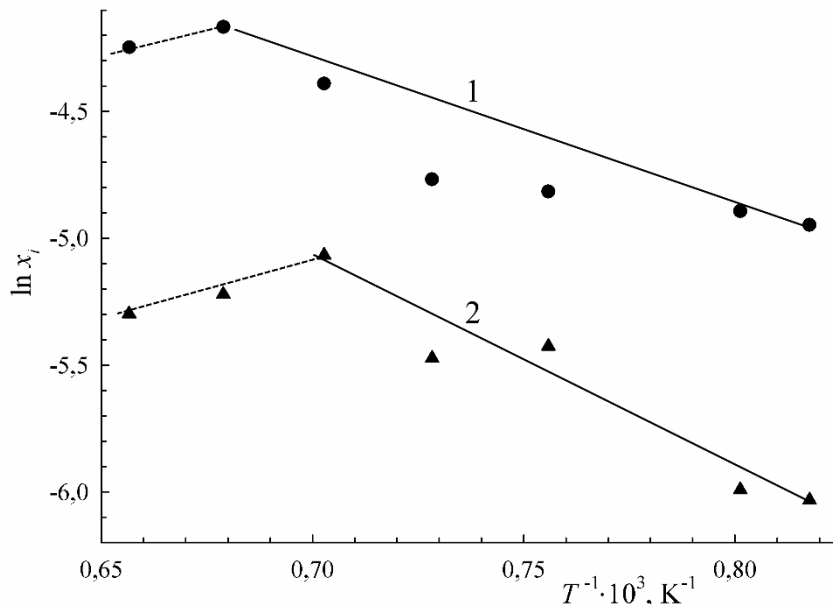


Рис. 3.5 Залежність концентрацій іонів O^{2-} (1) і Mg^{2+} (2) від оберненої температури в насиченому розчині MgO у розплаві $CaCl_2$ [122]

Виходячи з даних, що лежать у температурному інтервалі 1223–1423 К, нами було розраховане значення кутового коефіцієнту залежності $\ln x_{MgO}$ від оберненої температури (-8933), яке добре узгоджується з теоретичним (-9261). Для перерахунку значень добутків розчинності на температуру 973 К рівняння (3.2) було трансформовано наступним чином:

$$pK_{sx,MgO,973} = pK_{sx,MgO,T} - 8053 \cdot (T^{-1} - 973^{-1}), \quad (3.10)$$

Коефіцієнт 8053 був одержаний з теоретичного для рівняння Шредера – Ле Шательє з урахуванням того, що добуток розчинності є квадратом концентрації одного з іонів (оскільки у насиченому розчині $x_{Mg^{2+}} = x_{O^{2-}}$, $K_{s,MgO} = x_{Mg^{2+}}^2$, йде помноження на 2) і того, що натуральний логарифм більший від десяткового у $\ln 10$ разів (йде ділення на 2,3), тобто, $-8053 = -9261 \cdot 2/2,3$.

За даним рівнянням нами було розраховано $pK_{sx,MgO,973} = 6,41$ для розплаву $CaCl_2$, $pK_{sx,MgO,973} = 6,22$ для розплаву $CaCl_2-NaCl$ (0,5:0,5) і $pK_{sx,MgO,973} = 7,2$ для розплаву $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ (0,235:0,245:0,52). Залежність індексів оксоосновності від вмісту катіонів Ca^{2+} у цих розплавах наведено на рис. 3.6.

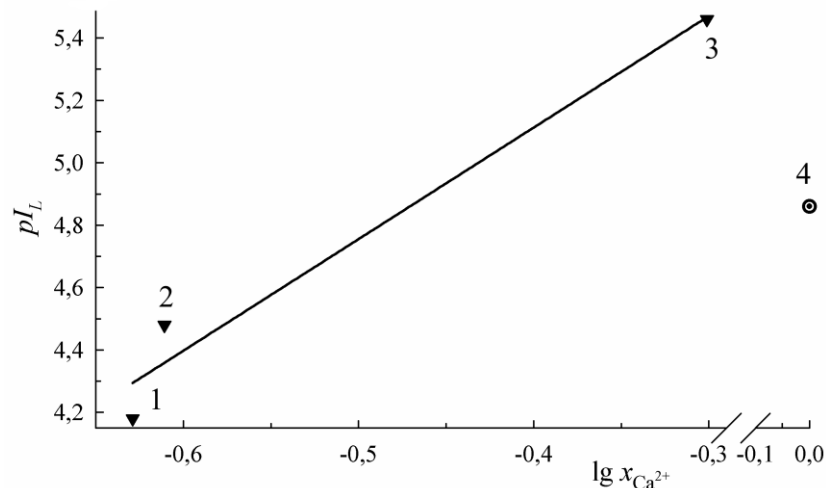


Рис. 3.6 Залежність значення індексу оксоосновності pI_L від вмісту катіонів Кальцію у розплавах на основі кальцій хлориду: 1 – $CaCl_2-KCl$ (0,235:0,765) [55], 2 – $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ (0,235:0,245:0,52) [50], 3 – $CaCl_2-NaCl$ (0,5:0,5) [54], 4 – $CaCl_2$ (метод ізотермічного насичення) [122]

Як і у випадку розплавів на основі інших хлоридів ЛЗМ підвищення концентрації найбільш кислотного катіону веде до монотонного посилення кислотних властивостей розплаву (виключенням є розплав CaCl_2 , що досліджувався методом ізотермічного насичення, тому завищена розчинність і занижене значення pI_L є наслідком додавання концентрації недисоційованого оксиду у насиченому розчині до рівноважної концентрації Mg^{2+} , що є властивим для обробки результатів, одержаним цим методом). Значення кутового коефіцієнту залежності $pI_L = f(\lg x_{\text{Ca}^{2+}})$ є близьким до 4. Проте у системі $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ згідно з даними роботи [123] утворюється одна конгруентна сполука складу $4\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$, якій відповідає значення кутового коефіцієнту залежності $pI_L = f(\lg x_{\text{Ca}^{2+}}) \left(\frac{\partial pI_L}{\partial \lg x_{\text{Ca}^{2+}}} \right)_{p,T,x_{(\text{Me}_n\text{O})}^{2n-2}, x_{\text{O}^{2-}}^0} = 5$, а згідно з [124] в цій системі утворюється інконгруентна сполука складу $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ (ця сполука згідно з даними досліджень, узагальнених в [123], плавиться з розкладанням при ~ 1100 К і при 973 К вона є стабільною), якій відповідає значення кутового коефіцієнту $\left(\frac{\partial pI_L}{\partial \lg x_{\text{Ca}^{2+}}} \right)_{p,T,x_{(\text{Me}_n\text{O})}^{2n-2}, x_{\text{O}^{2-}}^0} = 3$. Оскільки розраховане нами значення кутового коефіцієнту $\left(\frac{\partial pI_L}{\partial \lg x_{\text{Ca}^{2+}}} \right)_{p,T,x_{(\text{Me}_n\text{O})}^{2n-2}, x_{\text{O}^{2-}}^0}$ є проміжним між 3 і 5, можна зробити висновок про те, що у хлоридних розплавах на основі CaCl_2 сольватація оксид-іонів веде до утворення комплексів обох типів у порівняних кількостях.

Висновки до розділу 3

1. Проведено політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl_2 . Значення показників добутків розчинності у молярних частках ($pK_{sx, \text{MgO}}$) становлять $9,92 \pm 0,13$ при 923 К, $9,34 \pm 0,11$ при 973 К і $9,08 \pm 0,13$ при 1023 К, що свідчить про зростання розчинності MgO з підвищенням температури. З рівняння Шредера – Ле Шательє розраховано значення ентальпії плавлення MgO (76 ± 9 кДж·моль⁻¹), яке

добре узгоджується з даними джерел наукової інформації (77 кДж моль^{-1}) і дозволяє прогнозувати розчинність магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl_2 при температурах, відмінних від температур проведених експериментів.

2. Визначено добуток розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl_2 при температурі 973 К : $pK_{s,\text{MgO}} = 6,60$ (моляльність); $pK_{sx,\text{MgO}} = 8,33$ (молярні частки). З огляду на відносно високу розчинність MgO при 973 К катіон Mg^{2+} є непридатним для очистки розплавів 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 від ОВД.
3. За даними з розчинності MgO визначено відносні кислотні властивості розплавів 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 при 973 К . Значення індексів оксоосновності складають $pI_L = 2,21$ для розплаву 2KCl-SrCl_2 і $pI_L = 3,08$ для розплаву KCl-2SrCl_2 . Встановлено, що оксокислотні властивості розплаву 2KCl-SrCl_2 посилюються з підвищенням температури.
4. З'ясовано вплив вмісту хлоридів ЛЗМ на кислотні властивості розплавів «хлорид лужного металу – хлорид ЛЗМ». Підвищення вмісту хлориду ЛЗМ у розплавах веде до монотонного посилення їх оксокислотних властивостей. Різні нахили залежностей $pI_L = f(\lg x_{\text{Me}^{2+}})$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) для хлоридних розплавів, що містять катіони ЛЗМ, пояснюються утворенням у розведених розчинах оксо-комплексів різного складу: $4\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ у рівновазі з $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ у CaCl_2 -вмісних розплавах, Sr_4O^{6+} ($3\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$) у рівновазі з Sr_2O^{2+} ($\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$) у SrCl_2 -вмісних розплавах, і $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{O}^{2-}$ (BaO) у BaCl_2 -вмісних розплавах.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях автора [106, 114, 125, 126].

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСУ ОБРОБКИ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ І СТРОНЦІЮ У РЕАКТИВНОМУ ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Аналіз джерел наукової інформації і результати досліджень відносних кислотних властивостей розплавів на основі мішаних хлоридів Калію і Стронцію показали, що єдиним ефективним способом їх очистки від оксигенвмісних домішок є їх обробка у реактивному газовому середовищі. В огляді наукової літератури (стор. 49) також зазначалося, що обробка хлоридних розплавів у РГС веде до розчинення деяких оксохлоридів РЗЕ, що за звичайних умов утворюють з розплавом суспензію. Значний інтерес представляє і з'ясування можливості повного розчинення європій (III) оксиду у розплавах на основі мішаних хлоридів Калію і Стронцію в процесі їх карбохлорування з метою одержання ростових розплавів для одержання матеріалів на основі твердих розчинів сполук K_2SrCl_4 або KSr_2Cl_5 , активованих Eu^{2+} .

У даному розділі проведено розгляд перебігу процесів видалення ОВД з розплавів $2KCl-SrCl_2$ [127] і $KCl-2SrCl_2$ [128] за допомогою карбохлорування з використанням тетрахлорметану CCl_4 та вивчено процес розчинення європій (III) оксиду у розплаві $2KCl-SrCl_2$ [129] під дією РГС.

4.1 Політермічне дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$

Відносно низька температура плавлення сполуки K_2SrCl_4 (875 К [115]) дозволяє провести політермічне дослідження перебігу процесу карбохлорування (1.42) розплаву складу $2KCl-SrCl_2$ і визначити енергію активації даного процесу. Для визначення енергії активації дослідження проводили при трьох температурах – 923, 973 і 1023 К, оскільки типова залежність $\ln k = f(T^{-1})$ (де k – константа швидкості процесу (1.42) є лінійною

для аналогічних хлоридних розплавів [99, 101]. Результати дослідження представлені в табл. 4.1–4.3.

Таблиця 4.1

Експериментальні і розрахункові дані, одержані при дослідженні перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 при 923 К

t , хв	E , мВ	pO	$m_{O^{2-}}^0$, моль·кг ⁻¹	t , хв	E , мВ	pO	$m_{O^{2-}}^0$, моль·кг ⁻¹
0	506	4	$1 \cdot 10^{-4}$	8	665	5,59	$2,572 \cdot 10^{-6}$
0,5	546	4,4	$3,983 \cdot 10^{-5}$	8,5	668	5,62	$2,4 \cdot 10^{-6}$
1	550	4,44	$3,632 \cdot 10^{-5}$	9	673	5,67	$2,139 \cdot 10^{-6}$
1,5	552	4,46	$3,469 \cdot 10^{-5}$	9,5	676	5,7	$1,996 \cdot 10^{-6}$
2	563	4,57	$2,693 \cdot 10^{-5}$	10	680	5,74	$1,821 \cdot 10^{-6}$
2,5	579	4,73	$1,863 \cdot 10^{-5}$	11	692	5,86	$1,381 \cdot 10^{-6}$
3	598	4,92	$1,203 \cdot 10^{-5}$	12	708	6,02	$9,555 \cdot 10^{-7}$
3,5	617	5,11	$7,766 \cdot 10^{-6}$	13	714	6,08	$8,322 \cdot 10^{-7}$
4	633	5,27	$5,373 \cdot 10^{-6}$	14	720	6,14	$7,248 \cdot 10^{-7}$
4,5	635	5,29	$5,131 \cdot 10^{-6}$	15	728	6,22	$6,029 \cdot 10^{-7}$
5	642	5,36	$4,367 \cdot 10^{-6}$	16	732	6,26	$5,498 \cdot 10^{-7}$
5,5	644	5,38	$4,171 \cdot 10^{-6}$	18	735	6,29	$5,131 \cdot 10^{-7}$
6	651	5,45	$3,55 \cdot 10^{-6}$	21	736	6,3	$5,015 \cdot 10^{-7}$
6,5	661	5,55	$2,82 \cdot 10^{-6}$	24	737	6,31	$4,9 \cdot 10^{-7}$
7	661	5,55	$2,82 \cdot 10^{-6}$	30	737	6,31	$4,9 \cdot 10^{-7}$
7,5	661	5,55	$2,82 \cdot 10^{-6}$				

На рис. 4.1 наведено результати політермічного дослідження процесу карбохлорування у розплаві 2KCl-SrCl_2 в координатах pO – час. Із рисунку і

відповідних табличних даних видно, що підвищення температури карбохлорування приводить до зростання ефективності видалення ОВД.

Таблиця 4.2

Експериментальні і розрахункові дані, одержані при дослідженні перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 при 973 К

t , хв	E , мВ	pO	$m_{O^{2-}}^0$, моль·кг ⁻¹	t , хв	E , мВ	pO	$m_{O^{2-}}^0$, моль·кг ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
0	540	3,48	$3,31 \cdot 10^{-3}$	8	872	6,8	$1,586 \cdot 10^{-7}$
0,5	607	4,15	$7,082 \cdot 10^{-5}$	9	880	6,88	$1,319 \cdot 10^{-7}$
1	652	4,6	$2,513 \cdot 10^{-5}$	10	884	6,92	$1,203 \cdot 10^{-7}$
1,5	680	4,88	$1,319 \cdot 10^{-5}$	11	887	6,95	$1,123 \cdot 10^{-7}$
2	692	5,00	$1 \cdot 10^{-5}$	12	895	7,03	$9,338 \cdot 10^{-8}$
2,5	711	5,19	$6,459 \cdot 10^{-6}$	13	908	7,16	$6,923 \cdot 10^{-8}$
3	740	5,48	$3,313 \cdot 10^{-6}$	14	912	7,2	$6,313 \cdot 10^{-8}$
3,5	778	5,86	$1,381 \cdot 10^{-6}$	15	917	7,25	$5,627 \cdot 10^{-8}$
4	807	6,15	$7,083 \cdot 10^{-7}$	16	920	7,28	$5,251 \cdot 10^{-8}$
4,5	820	6,28	$5,251 \cdot 10^{-7}$	17	923	7,31	$4,901 \cdot 10^{-8}$
5	830	6,38	$4,171 \cdot 10^{-7}$	18	925	7,33	$4,68 \cdot 10^{-8}$
5,5	844	6,52	$3,022 \cdot 10^{-7}$	23	931	7,39	$4,076 \cdot 10^{-8}$
6	853	6,61	$2,456 \cdot 10^{-7}$	28	942	7,5	$3,164 \cdot 10^{-8}$
6,5	856	6,64	$2,292 \cdot 10^{-7}$	33	949	7,57	$2,693 \cdot 10^{-8}$
7	862	6,7	$2,000 \cdot 10^{-7}$	38	950	7,58	$2,632 \cdot 10^{-8}$
7,5	867	6,75	$1,779 \cdot 10^{-7}$	43	950	7,58	$2,632 \cdot 10^{-8}$

З підвищенням температури значення pO після обробки розплаву зростає від 6,31 при 923 К до 7,91 при 1023 К (див. табл. 4.1–4.3), що відповідає зниженню залишкової концентрації оксид-іонів у розплаві від $4,90 \cdot 10^{-7}$ до $1,23 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot кг $^{-1}$, і, отже, підвищенню ефективності методу карбогалогенування в міру підвищення температури обробки.

Ступінь очистки розплаву $2KCl-SrCl_2$ є значно нижчим у порівнянні з розплавом $KCl-NaCl$ ($pO = 8,5 \div 9,5$) [99] внаслідок значно сильніших кислотних властивостей досліджуваного розплаву $2KCl-SrCl_2$.

Форма залежностей $pO = f(t)$ свідчить про складний характер процесу карбохлорування: він є гетерогенним і складається зі стадій розчинення газоподібного тетрахлорметану, його взаємодії з оксид-іонами у рідкій фазі і видалення газоподібних продуктів реакції (CO_2) з розплаву [99–101]. На процес карбохлорування накладається процес забруднення розплаву ОВД з конструкційних матеріалів (Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3) та атмосфери ($Ar+O_2+H_2O$).

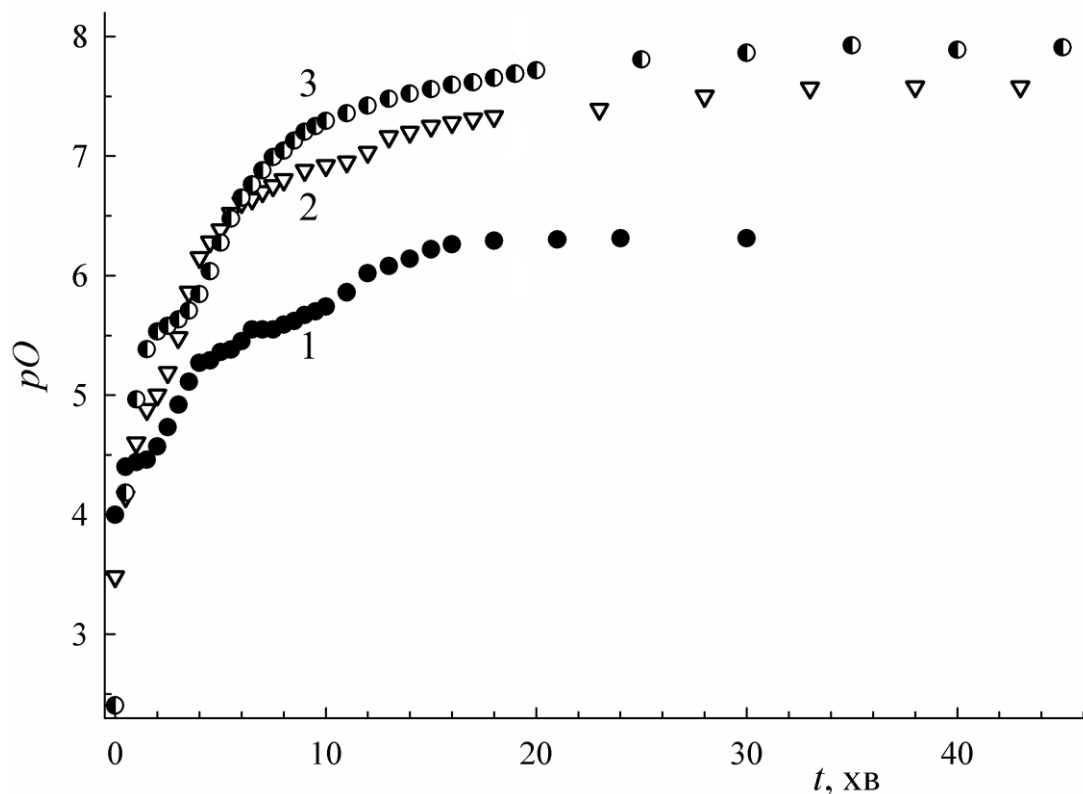


Рис. 4.1 Залежність pO від тривалості процесу обробки (t) розплаву $2KCl-SrCl_2$ тетрахлорметаном при 923 (1), 973 (2) і 1023 К (3)

**Експериментальні і розрахункові дані, одержані при дослідженні
перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl₂ при 1023 К**

<i>t</i> , хв	<i>E</i> , мВ	<i>pO</i>	$m_{O^{2-}}^0$, моль·кг ⁻¹	<i>t</i> , хв	<i>E</i> , мВ	<i>pO</i>	$m_{O^{2-}}^0$, моль·кг ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
0	370	2,4	$3,948 \cdot 10^{-3}$	9	893	7,2	$6,287 \cdot 10^{-8}$
0,5	564	4,18	$6,556 \cdot 10^{-5}$	9,5	898	7,25	$5,657 \cdot 10^{-8}$
1	649	4,96	$1,089 \cdot 10^{-5}$	10	903	7,29	$5,09 \cdot 10^{-8}$
1,5	695	5,39	$4,12 \cdot 10^{-6}$	11	910	7,36	$4,39 \cdot 10^{-8}$
2	711	5,53	$2,938 \cdot 10^{-6}$	12	917	7,42	$3,787 \cdot 10^{-8}$
2,5	716	5,58	$2,644 \cdot 10^{-6}$	13	923	7,48	$3,336 \cdot 10^{-8}$
3	722	5,63	$2,329 \cdot 10^{-6}$	14	928	7,52	$3,002 \cdot 10^{-8}$
3,5	730	5,71	$1,967 \cdot 10^{-6}$	15	932	7,56	$2,758 \cdot 10^{-8}$
4	745	5,84	$1,433 \cdot 10^{-6}$	16	936	7,6	$2,535 \cdot 10^{-8}$
4,5	766	6,04	$9,194 \cdot 10^{-7}$	17	938	7,61	$2,43 \cdot 10^{-8}$
5	792	6,28	$5,309 \cdot 10^{-7}$	18	942	7,65	$2,233 \cdot 10^{-8}$
5,5	814	6,48	$3,336 \cdot 10^{-7}$	19	946	7,69	$2,052 \cdot 10^{-8}$
6	833	6,65	$2,233 \cdot 10^{-7}$	20	949	7,72	$1,926 \cdot 10^{-8}$
6,5	845	6,76	$1,733 \cdot 10^{-7}$	25	959	7,81	$1,559 \cdot 10^{-8}$
7	858	6,88	$1,317 \cdot 10^{-7}$	30	965	7,86	$1,374 \cdot 10^{-8}$
7,5	870	6,99	$1,022 \cdot 10^{-7}$	35	967	7,88	$1,317 \cdot 10^{-8}$
8	876	7,05	$9,003 \cdot 10^{-8}$	40	969	7,9	$1,262 \cdot 10^{-8}$
8,5	885	7,13	$7,444 \cdot 10^{-8}$	45	970	7,91	$1,236 \cdot 10^{-8}$

У роботах [99–101] було показано, що хімічна стадія процесу карбохлорування підпорядковується кінетичному рівнянню другого порядку відносно оксид-іонів (II псевдопорядок). В такому випадку визначити константу швидкості процесу можна інтегральним графічним методом за допомогою побудови залежності $m_{O^{2-}}^{-1} = f(t)$ [130]. Залежність для процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$ при 1023 К наведена на рис. 4.2.

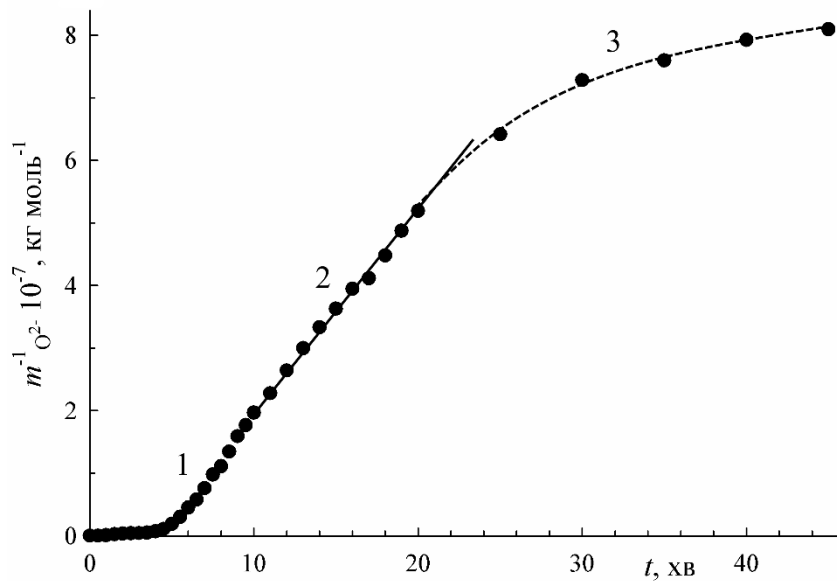


Рис. 4.2 Залежність $m_{O^{2-}}^{-1}$ від тривалості процесу обробки (t) обробки розплаву $2KCl-SrCl_2$ тетрахлорметаном при 1023 К

Залежність $m_{O^{2-}}^{-1}$ від часу містить три характерні ділянки, що відповідають стадіям карбохлорування з різними лімітуючими процесами. На ділянці 1 перебіг процесу визначається швидкістю розчинення тетрахлорметану, який швидко витрачається на взаємодію з оксид-іонами, концентрація яких у перші хвилини проведення процесу є відносно високою ($pO = 2 \div 4$). На цій стадії перебіг процесу карбохлорування лімітується швидкістю подачі пари тетрахлорметану у розплав. З даних цієї ділянки одержати інформацію про перебіг власне процесу карбогалогенування практично неможливо.

Прямолінійна ділянка 2 на рис. 4.2 відповідає тій стадії процесу, коли концентрація оксид-іонів у розплаві стає відносно низькою. При цьому

витрати тетрахлорметану на взаємодію з оксид-іонами стають незначними, а його концентрація у розплаві стає практично незмінною внаслідок того, що тиск CCl_4 над розплавом є постійним (закон Генрі). Отже, хімічна реакція (1.42) характеризується другим кінетичним порядком відносно оксид-іонів і кінетичне рівняння має вигляд:

$$w = k' \cdot m_{\text{O}^{2-}}^2, \quad (4.1)$$

де w – швидкість процесу, k' включає постійний тиск CCl_4 у газовій суміші, що, власне, і обумовлює лінійність залежності в координатах $m_{\text{O}^{2-}}^{-1} = f(t)$, а кутовий коефіцієнт залежності $m_{\text{O}^{2-}}^{-1} = f(t)$ на ділянці 2 (рис. 4.2) дорівнює значенню константи швидкості реакції (1.42).

На ділянці 3 (рис. 4.2) залежність $m_{\text{O}^{2-}}^{-1} = f(t)$ виходить на плато, що відповідає тій стадії процесу карбохлорування, де швидкості очистки (карбогалогенування) і забруднення розплаву ОВД з атмосфери і конструкційних матеріалів електрохімічної комірки вирівнюються.

Складні процеси інколи характеризуються нецілими кінетичними порядками внаслідок накладання декількох простих реакцій або процесів. Тому для визначення кінетичного порядку процесів, що відбуваються при дії на розплав пари тетрахлорметану, нами додатково було застосовано диференціальний метод Вант-Гоффа [130]. Його сутність полягає у побудові за експериментальними даними залежності $\lg w = f(\lg m)$ і визначенні кутових коефіцієнтів прямолінійних ділянок (або дотичних до нелінійних ділянок залежностей у певний момент часу), які відповідають порядку реакції, оскільки з логарифмічної форми рівняння ($w = k \cdot m^n$):

$$\lg w = \lg k + n \cdot \lg m \quad (4.2)$$

випливає:

$$\frac{\partial \lg w}{\partial \lg m} = n, \quad (4.3)$$

де k – константа швидкості; m – концентрація (молярність) реагенту, за якою визначається порядок, і n – кінетичний порядок реакції.

Для вибору і обчислення вихідних даних залежності $\lg w = f(\lg m)$ нами було застосовано теорему Лагранжа про скінченні прирости: якщо функція $m_{O^{2-}} = f(t)$ є неперервною на проміжку $[t_{i-1}, t_{i+1}]$ і диференційована в цьому інтервалі, то знайдеться принаймні одна точка $t_i \in [t_{i-1}, t_{i+1}]$, для якої швидкість реакції можна розрахувати з наступного рівняння:

$$w_i = -m'_{O^{2-},i} = -\frac{(m_{O^{2-},i+1} - m_{O^{2-},i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}}. \quad (4.4)$$

Оскільки експериментально одержана залежність $m_{O^{2-}} = f(t)$ є неперервно-диференційованою функцією, можна зробити припущення, що якщо час обробки t_i є середнім значенням часів обробки t_{i-1} і t_{i+1} , то і концентрація при часі обробки t_i , $m_{O^{2-},i}$ буде середнім значенням концентрацій $m_{O^{2-},i-1}$ і $m_{O^{2-},i+1}$, тобто:

$$m_{O^{2-},i} = \frac{(m_{O^{2-},i+1} + m_{O^{2-},i-1})}{2}. \quad (4.5)$$

Такий спосіб був вперше описаний в роботі [97]. Для підтвердження другого кінетичного порядку хімічної стадії процесу карбохлорування за методом Вант-Гоффа дані табл. 4.3 були використані для розрахунку $m_{O^{2-},i}$ і w_i . За результатами розрахунків, що представлені у табл. 4.4, було побудовано залежність швидкості реакції карбохлорування від поточної концентрації оксид-іонів (діаграму Вант-Гоффа) в процесі карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$ при 1023 К (рис. 4.3).

На ділянці 1 (рис. 4.3) залежність $\lg w = f(\lg m)$ характеризується кутовим коефіцієнтом $1,22 \pm 0,11$. У роботі [99] для розплаву $KCl-NaCl$ при температурі 973 К було одержано значення кутового коефіцієнту $1,28 \pm 0,06$.

**Вихідні дані для побудови залежності швидкості реакції від
концентрації оксид-іонів в процесі карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl₂
при 1023 К**

$m_{O^{2-},i}$	$-\lg m_{O^{2-},i}$	w_i	$-\lg w_i$	$m_{O^{2-},i}$	$-\lg m_{O^{2-},i}$	w_i	$-\lg w_i$
1	2	3	4	5	6	7	8
$2,01 \cdot 10^{-3}$	2,70	$7,77 \cdot 10^{-3}$	2,11	$5,97 \cdot 10^{-8}$	7,22	$1,26 \cdot 10^{-8}$	7,90
$3,82 \cdot 10^{-5}$	4,42	$1,09 \cdot 10^{-4}$	3,96	$5,37 \cdot 10^{-8}$	7,27	$1,13 \cdot 10^{-8}$	7,95
$7,50 \cdot 10^{-6}$	5,12	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87	$4,74 \cdot 10^{-8}$	7,32	$7,00 \cdot 10^{-9}$	8,16
$3,53 \cdot 10^{-6}$	5,45	$2,36 \cdot 10^{-6}$	5,63	$4,09 \cdot 10^{-8}$	7,39	$6,03 \cdot 10^{-9}$	8,22
$2,79 \cdot 10^{-6}$	5,55	$5,89 \cdot 10^{-7}$	6,23	$3,56 \cdot 10^{-8}$	7,45	$4,51 \cdot 10^{-9}$	8,35
$2,49 \cdot 10^{-6}$	5,60	$6,29 \cdot 10^{-7}$	6,20	$3,17 \cdot 10^{-8}$	7,50	$3,34 \cdot 10^{-9}$	8,48
$2,15 \cdot 10^{-6}$	5,67	$7,24 \cdot 10^{-7}$	6,14	$2,88 \cdot 10^{-8}$	7,54	$2,43 \cdot 10^{-9}$	8,61
$1,70 \cdot 10^{-6}$	5,77	$1,07 \cdot 10^{-6}$	5,97	$2,65 \cdot 10^{-8}$	7,58	$2,23 \cdot 10^{-9}$	8,65
$1,18 \cdot 10^{-6}$	5,93	$1,03 \cdot 10^{-6}$	5,99	$2,48 \cdot 10^{-8}$	7,61	$1,05 \cdot 10^{-9}$	8,98
$7,25 \cdot 10^{-7}$	6,14	$7,77 \cdot 10^{-7}$	6,11	$2,33 \cdot 10^{-8}$	7,63	$1,97 \cdot 10^{-9}$	8,71
$4,32 \cdot 10^{-7}$	6,36	$3,95 \cdot 10^{-7}$	6,40	$2,14 \cdot 10^{-8}$	7,67	$1,81 \cdot 10^{-9}$	8,74
$2,78 \cdot 10^{-7}$	6,56	$2,21 \cdot 10^{-7}$	6,66	$1,99 \cdot 10^{-8}$	7,70	$1,26 \cdot 10^{-9}$	8,90
$1,98 \cdot 10^{-7}$	6,70	$1,00 \cdot 10^{-7}$	7,00	$1,74 \cdot 10^{-8}$	7,76	$7,34 \cdot 10^{-10}$	9,13
$1,52 \cdot 10^{-7}$	6,82	$8,32 \cdot 10^{-8}$	7,08	$1,47 \cdot 10^{-8}$	7,83	$3,71 \cdot 10^{-10}$	9,43
$1,17 \cdot 10^{-7}$	6,93	$5,90 \cdot 10^{-8}$	7,23	$1,28 \cdot 10^{-8}$	7,89	$3,78 \cdot 10^{-10}$	9,42
$9,61 \cdot 10^{-8}$	7,02	$2,43 \cdot 10^{-8}$	7,61	$1,24 \cdot 10^{-8}$	7,91	$2,09 \cdot 10^{-10}$	0,00
$8,22 \cdot 10^{-8}$	7,08	$3,12 \cdot 10^{-8}$	7,51	$1,26 \cdot 10^{-8}$	7,90	$1,07 \cdot 10^{-10}$	9,97
$6,87 \cdot 10^{-8}$	7,16	$2,31 \cdot 10^{-8}$	7,64				

Відхилення від цілочислового значення кутового коефіцієнту для початкової ділянки пояснюється одночасним перебігом кількох процесів з різними кінетичними порядками: розчинення CCl_4 у розплаві (нульовий порядок) і реакція (1.42) (другий порядок). Це підтверджує, що перебіг процесу на даній стадії не залежить від природи розплаву і визначається виключно швидкістю подачі пари тетрахлорметану, а не швидкістю його взаємодії з оксид-іонами у розплаві.

Значення кутового коефіцієнту залежності $\lg w = f(\lg m)$ на ділянці 2 (рис. 4.3) дорівнює $1,96 \pm 0,06$, що підтверджує другий порядок хімічної стадії процесу карбохлорування відносно оксид-іонів, а відповідний лінійний відрізок залежності $m_{\text{O}^{2-}}^{-1} = f(t)$ на рис. 4.2 може бути використаний для визначення констант швидкості процесу.

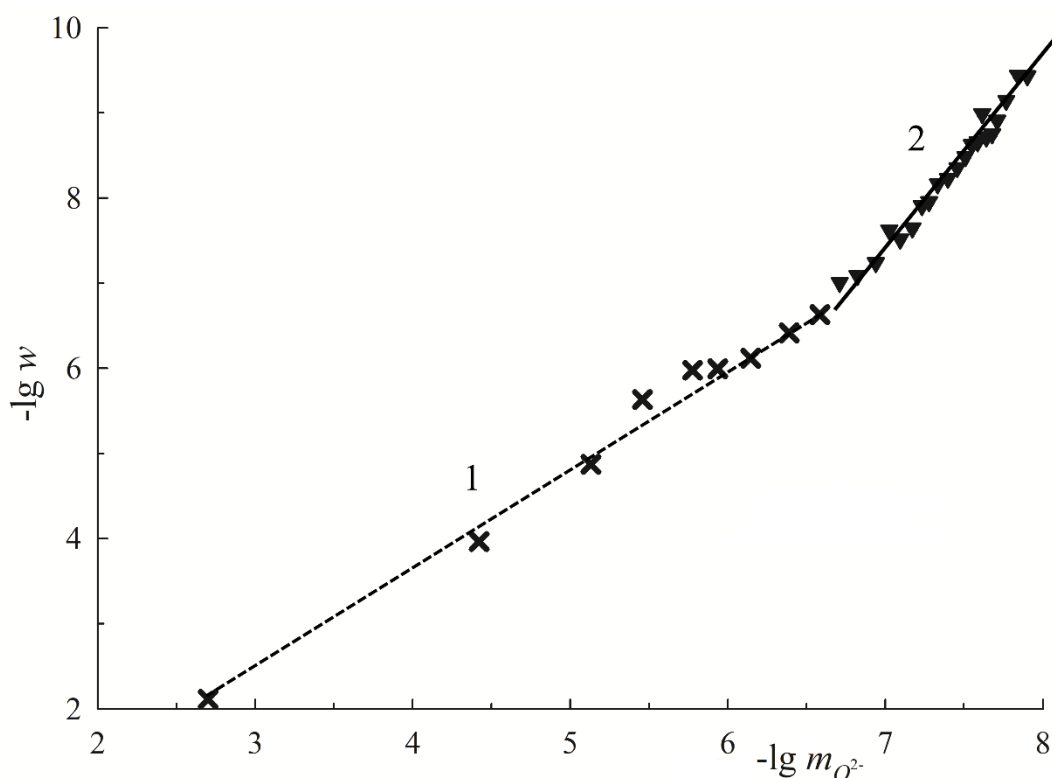


Рис. 4.3 Залежність швидкості процесу карбохлорування ($-\lg w$) від концентрації оксид-іонів ($-\lg m_{\text{O}^{2-}}$) у розплаві 2KCl-SrCl_2 при 1023 К (за методом Вант-Гоффа)

На рис. 4.4 наведені залежності $m_{O_2}^{-1} = f(t)$ для процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$ при температурах 923 (1), 973 (2) і 1023 К. Кутіві коефіцієнти лінійних відрізків представлених залежностей є константами швидкості реакції (1.42).

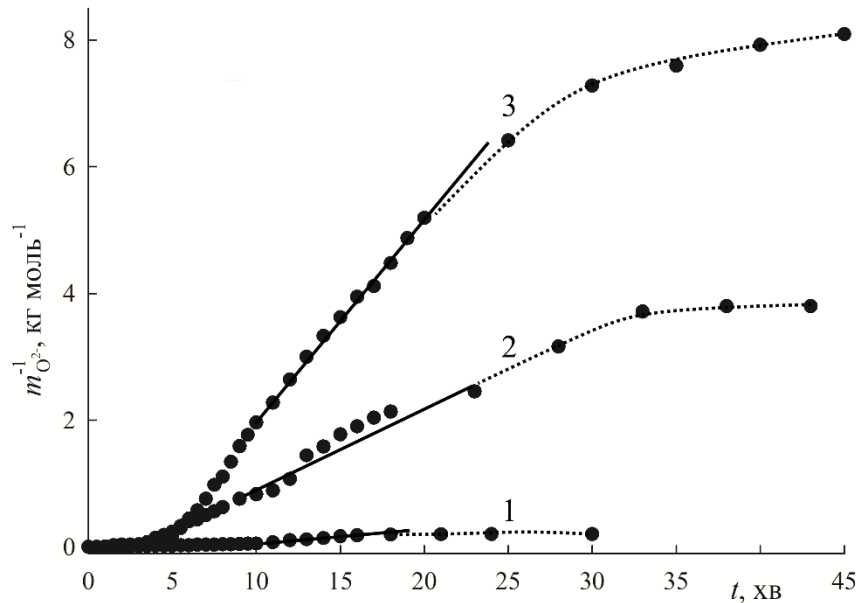


Рис. 4.4 Залежності $m_{O_2}^{-1} = f(t)$ для процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$ при 923 (1), 973 (2) і 1023 (3) К

Значення констант швидкості k ($\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$), розраховані за даними лінійних ділянок з використанням методу найменших квадратів, монотонно зростають з підвищенням температури і становлять $(1,90\pm 0,1)\cdot 10^5$ при 923 К ($r_{xy} = 0,990$), $(4,40\pm 0,25)\cdot 10^5$ при 973 К ($r_{xy} = 0,992$) і $(2,74\pm 0,1)\cdot 10^6$ при 1023 К ($r_{xy} = 0,992$).

На основі одержаних значень констант швидкості з використанням логарифмічної форми рівняння Арреніуса можна визначити енергію активації (E_a) процесу карбохлорування:

$$\ln k = \ln A - (E_a/R)\cdot T^{-1}. \quad (4.6)$$

Значення енергії активації визначали з величини кутового коефіцієнту (E_a/R) залежності $\ln k = f(T^{-1})$, яка наведена на рис. 4.5. Вона описується рівнянням:

$$\ln k = 40(\pm 6) - 25000(\pm 6000) \cdot T^{-1}, \quad (4.7)$$

з якого значення енергії активації оцінили як 208 ± 50 кДж·моль⁻¹.

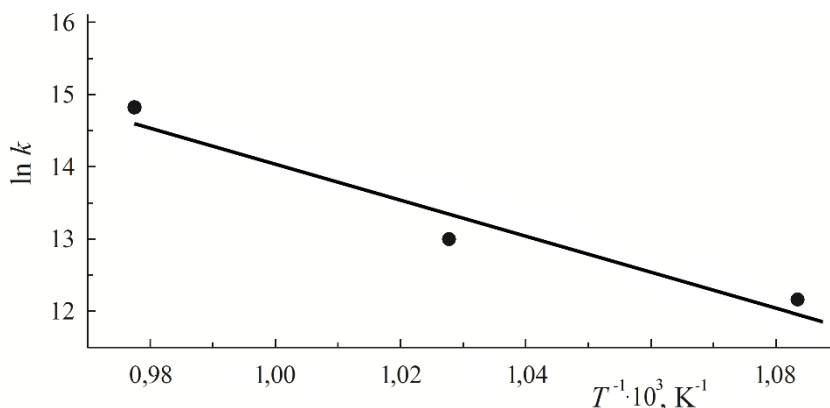


Рис. 4.5 Залежність $\ln k$ від оберненої температури для процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2

Значення E_a було використане для розрахунку термодинамічних параметрів утворення активованого комплексу: зміни ентальпії:

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad (4.8)$$

і зміни ентропії утворення активованого комплексу:

$$\Delta S^\# = R \cdot \left(\ln \frac{k N_A h}{RT} + \frac{E_a - RT}{RT} \right), \quad (4.9)$$

де N_A – число Авогадро, h – стала Планка.

Значення зміни ентальпії утворення активованого комплексу для реакції карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 в дослідженому температурному інтервалі знаходиться в межах $199 \div 200$ кДж·моль⁻¹, а ентропія утворення активованого комплексу змінюється від 59,6 до 64 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Знайдені в даному дослідженні значення термодинамічних параметрів утворення активованого комплексу добре узгоджуються з даними для інших хлоридних

розплавів [131], отже механізм перебігу процесу карбохлорування у розплавах на основі хлоридів лужних металів та ЛЗМ є однаковим.

4.2 Вплив вмісту катіонів Sr^{2+} на перебіг процесу карбохлорування у розплавах на основі мішаних галогенідів Калію та Стронцію

Для визначення впливу вмісту катіонів Sr^{2+} на перебіг процесу карбохлорування у розплавах на основі мішаних галогенідів Калію та Стронцію було проведено обробку розплаву $KCl-2SrCl_2$ тетрахлорметаном при температурі 973 К. Одержані результати, представлені у табл. 4.5, було порівняно з аналогічними даними для розплаву $2KCl-SrCl_2$ (табл. 4.2), а відповідні залежності $pO = f(t)$ представлено на рис. 4.6.

Таблиця 4.5

Експериментальні і розрахункові дані, одержані при дослідженні перебігу процесу карбохлорування розплаву $KCl-2SrCl_2$ при 973 К

t, хв	E, мВ	pO	$m_{O^{2-}}$, моль·кг ⁻¹	t, хв	E, мВ	pO	$m_{O^{2-}}$, моль·кг ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
0	730	3,081	$8,30 \cdot 10^{-4}$	9	937	5,878	$1,32 \cdot 10^{-6}$
0,5	760	3,486	$3,26 \cdot 10^{-4}$	10	943	5,959	$1,10 \cdot 10^{-6}$
1	776	3,703	$1,98 \cdot 10^{-4}$	11	949	6,041	$9,11 \cdot 10^{-7}$
1,5	802	4,054	$8,83 \cdot 10^{-5}$	12	954	6,108	$7,80 \cdot 10^{-7}$
2	812	4,189	$6,47 \cdot 10^{-5}$	13	959	6,176	$6,68 \cdot 10^{-7}$
2,5	823	4,338	$4,59 \cdot 10^{-5}$	14	963	6,230	$5,90 \cdot 10^{-7}$
3	834	4,486	$3,26 \cdot 10^{-5}$	15	967	6,284	$5,21 \cdot 10^{-7}$
3,5	852	4,730	$1,86 \cdot 10^{-5}$	16	971	6,338	$4,60 \cdot 10^{-7}$
4	866	4,919	$1,21 \cdot 10^{-5}$	17	974	6,378	$4,19 \cdot 10^{-7}$
4,5	880	5,108	$7,80 \cdot 10^{-6}$	20	981	6,473	$3,37 \cdot 10^{-7}$
5	892	5,270	$5,37 \cdot 10^{-6}$	25	988	6,568	$2,71 \cdot 10^{-7}$

1	2	3	4	5	6	7	8
6	910	5,514	$3,07 \cdot 10^{-6}$	30	992	6,622	$2,39 \cdot 10^{-7}$
6,5	917	5,608	$2,47 \cdot 10^{-6}$	35	997	6,689	$2,05 \cdot 10^{-7}$
7	922	5,676	$2,11 \cdot 10^{-6}$	40	1002	6,757	$1,75 \cdot 10^{-7}$
7,5	927	5,743	$1,81 \cdot 10^{-6}$	45	1004	6,784	$1,65 \cdot 10^{-7}$
8	929	5,770	$1,70 \cdot 10^{-6}$				

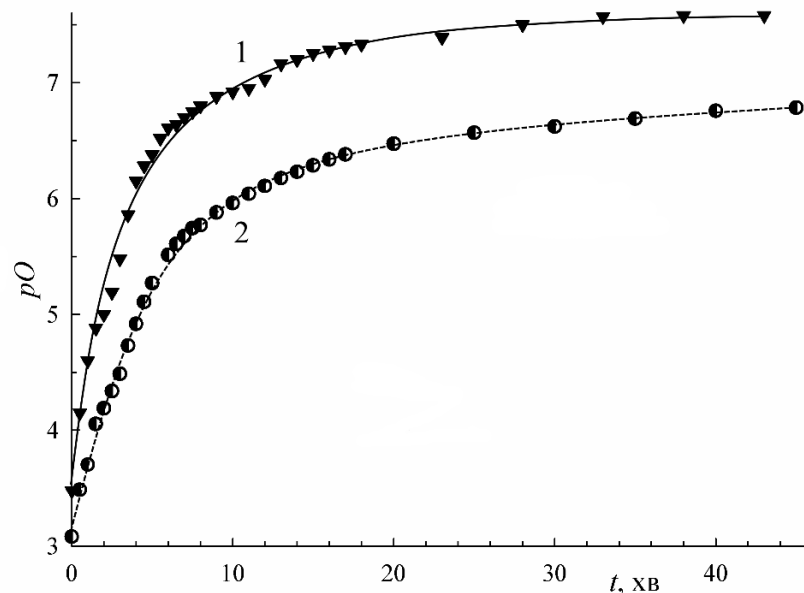


Рис. 4.6 Залежність pO від тривалості процесу обробки розплавів $2KCl-SrCl_2$ (1) і $KCl-2SrCl_2$ (2) парою тетрахлорметану при 973 К

Форма одержаних кривих $pO - t$ є однаковою. Залишкова концентрація оксид-іонів у розплаві $KCl-2SrCl_2$ після обробки парою тетрахлорметану – $1,65 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot кг $^{-1}$ – є набагато вищою, ніж відповідна концентрація O^{2-} у розплаві $2KCl-SrCl_2$ – $2,63 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot кг $^{-1}$). Різниця значень pO у розплавах $KCl-2SrCl_2$ і $2KCl-SrCl_2$ після обробки парою тетрахлорметану складає

$$\Delta pO = 7,58 - 6,78 = 0,8, \quad (4.10)$$

що практично дорівнює різниці значень індексів оксоосновності pL_L цих розплавів

$$\Delta pI_L = 3,08 - 2,21 = 0,87. \quad (4.11)$$

Таким чином, посилення оксокислотних властивостей хлоридного розплаву веде до зниження ефективності його очистки від оксигенвмісних домішок методом карбохлорування, що узгоджується з даними роботи [131].

На рис. 4.7 наведено діаграми Вант-Гоффа для процесів карбохлорування розплавів KCl-2SrCl_2 (рис. 4.7а) і 2KCl-SrCl_2 (рис. 4.7б) при 973 К. Розрахункові дані для побудови діаграм наведено у табл. 4.6.

Таблиця 4.6

**Вихідні дані для побудови залежності швидкості реакції від
концентрації оксид-іонів в процесі карбохлорування розплавів 2KCl-
 SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 при 973 К**

2KCl-SrCl_2				KCl-2SrCl_2			
$m_{\text{O}^{2-},i}$	$-\lg m_{\text{O}^{2-},i}$	w_i	$-\lg w_i$	$m_{\text{O}^{2-},i}$	$-\lg m_{\text{O}^{2-},i}$	w_i	$-\lg w_i$
1	2	3	4	5	6	7	8
$2,01 \cdot 10^{-4}$	3,70	$5,21 \cdot 10^{-4}$	3,28	$5,78 \cdot 10^{-4}$	3,24	$1,01 \cdot 10^{-3}$	3,00
$4,80 \cdot 10^{-5}$	4,32	$9,14 \cdot 10^{-5}$	4,04	$2,62 \cdot 10^{-4}$	3,58	$2,56 \cdot 10^{-4}$	3,59
$1,92 \cdot 10^{-5}$	4,72	$2,39 \cdot 10^{-5}$	4,62	$1,43 \cdot 10^{-4}$	3,84	$2,20 \cdot 10^{-4}$	3,66
$1,16 \cdot 10^{-5}$	4,94	$6,37 \cdot 10^{-6}$	5,20	$7,65 \cdot 10^{-5}$	4,12	$4,72 \cdot 10^{-5}$	4,33
$8,23 \cdot 10^{-6}$	5,08	$7,09 \cdot 10^{-6}$	5,15	$5,53 \cdot 10^{-5}$	4,26	$3,75 \cdot 10^{-5}$	4,43
$4,89 \cdot 10^{-6}$	5,31	$6,29 \cdot 10^{-6}$	5,20	$3,93 \cdot 10^{-5}$	4,41	$2,66 \cdot 10^{-5}$	4,57
$2,35 \cdot 10^{-6}$	5,63	$3,86 \cdot 10^{-6}$	5,41	$2,56 \cdot 10^{-5}$	4,59	$2,80 \cdot 10^{-5}$	4,55
$1,04 \cdot 10^{-6}$	5,98	$1,35 \cdot 10^{-6}$	5,87	$1,53 \cdot 10^{-5}$	4,81	$1,32 \cdot 10^{-5}$	4,88
$6,17 \cdot 10^{-7}$	6,21	$3,66 \cdot 10^{-7}$	6,44	$9,93 \cdot 10^{-6}$	5,00	$8,52 \cdot 10^{-6}$	5,07
$4,71 \cdot 10^{-7}$	6,33	$2,16 \cdot 10^{-7}$	6,67	$6,58 \cdot 10^{-6}$	5,18	$4,86 \cdot 10^{-6}$	5,31

Продовження таблиці 4.6

1	2	3	4	5	6	7	8
$3,60 \cdot 10^{-7}$	6,44	$2,30 \cdot 10^{-7}$	6,64	$4,22 \cdot 10^{-6}$	5,37	$2,30 \cdot 10^{-6}$	5,64
$2,74 \cdot 10^{-7}$	6,56	$1,13 \cdot 10^{-7}$	6,95	$2,77 \cdot 10^{-6}$	5,56	$1,20 \cdot 10^{-6}$	5,92
$2,37 \cdot 10^{-7}$	6,62	$3,28 \cdot 10^{-8}$	7,48	$2,29 \cdot 10^{-6}$	5,64	$7,11 \cdot 10^{-7}$	6,15
$2,14 \cdot 10^{-7}$	6,67	$5,92 \cdot 10^{-8}$	7,23	$1,96 \cdot 10^{-6}$	5,71	$6,08 \cdot 10^{-7}$	6,22
$1,89 \cdot 10^{-7}$	6,72	$4,34 \cdot 10^{-8}$	7,36	$1,75 \cdot 10^{-6}$	5,76	$2,18 \cdot 10^{-7}$	6,66
$1,68 \cdot 10^{-7}$	6,77	$3,87 \cdot 10^{-8}$	7,41	$1,51 \cdot 10^{-6}$	5,82	$3,74 \cdot 10^{-7}$	6,43
$1,45 \cdot 10^{-7}$	6,84	$2,67 \cdot 10^{-8}$	7,57	$1,21 \cdot 10^{-6}$	5,92	$2,25 \cdot 10^{-7}$	6,65
$1,26 \cdot 10^{-7}$	6,90	$1,16 \cdot 10^{-8}$	7,94	$1,00 \cdot 10^{-6}$	6,00	$1,87 \cdot 10^{-7}$	6,73
$1,16 \cdot 10^{-7}$	6,93	$8,03 \cdot 10^{-9}$	8,10	$8,46 \cdot 10^{-7}$	6,07	$1,31 \cdot 10^{-7}$	6,88
$1,03 \cdot 10^{-7}$	6,99	$1,89 \cdot 10^{-8}$	7,72	$7,24 \cdot 10^{-7}$	6,14	$1,12 \cdot 10^{-7}$	6,95
$8,13 \cdot 10^{-8}$	7,09	$2,42 \cdot 10^{-8}$	7,62	$6,29 \cdot 10^{-7}$	6,20	$7,81 \cdot 10^{-8}$	7,11
$6,62 \cdot 10^{-8}$	7,18	$6,09 \cdot 10^{-9}$	8,22	$5,55 \cdot 10^{-7}$	6,26	$6,90 \cdot 10^{-8}$	7,16
$5,97 \cdot 10^{-8}$	7,22	$6,87 \cdot 10^{-9}$	8,16	$4,90 \cdot 10^{-7}$	6,31	$6,09 \cdot 10^{-8}$	7,22
$5,44 \cdot 10^{-8}$	7,26	$3,76 \cdot 10^{-9}$	8,43	$4,39 \cdot 10^{-7}$	6,36	$4,10 \cdot 10^{-8}$	7,39
$5,08 \cdot 10^{-8}$	7,29	$3,50 \cdot 10^{-9}$	8,46	$3,78 \cdot 10^{-7}$	6,42	$2,73 \cdot 10^{-8}$	7,56
$4,79 \cdot 10^{-8}$	7,32	$2,21 \cdot 10^{-9}$	8,66	$3,04 \cdot 10^{-7}$	6,52	$1,32 \cdot 10^{-8}$	7,88
$4,38 \cdot 10^{-8}$	7,36	$1,21 \cdot 10^{-9}$	8,92	$2,55 \cdot 10^{-7}$	6,59	$6,34 \cdot 10^{-9}$	8,20
$3,62 \cdot 10^{-8}$	7,44	$1,82 \cdot 10^{-9}$	8,74	$2,22 \cdot 10^{-7}$	6,65	$6,89 \cdot 10^{-9}$	8,16
$2,93 \cdot 10^{-8}$	7,53	$9,42 \cdot 10^{-10}$	9,03	$1,90 \cdot 10^{-7}$	6,72	$5,90 \cdot 10^{-9}$	8,23
$2,66 \cdot 10^{-8}$	7,57	$1,23 \cdot 10^{-10}$	9,91	$1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77	$2,11 \cdot 10^{-9}$	8,67

Як видно з рис. 4.7, точки, що відповідають початковій стадії процесу карбохлорування в обох розплавах, фактично утворюють єдину залежність (ділянка 1 на рис. 4.7). Значення кутових коефіцієнтів на цій стадії практично однакові і складають $1,14 \pm 0,07$ для розплаву $KCl-2SrCl_2$ і $1,22 \pm 0,1$ для розплаву $2KCl-SrCl_2$. Це ще раз підтверджує той факт, що на початковій стадії процес карбохлорування хлоридних розплавів лімітується, головним чином,

швидкістю подачі тетрахлорметану у розплав, і практично не залежить від кислотних властивостей галогенідних розплавів.

Ділянки 2а і 2б (рис. 4.7) характеризуються значеннями кутових коефіцієнтів $1,9 \pm 0,1$ і $1,96 \pm 0,06$, тобто, лімітуючий процес на цих стадіях описується кінетичним рівнянням другого порядку (1.42) відносно оксид-іонів. Розташування цих ділянок на рис. 4.7 є доказом того, що саме оксид-іони, а не комплекси з катіонною основою розплавів, є головною ОВД, що бере участь у реакції карбохлорування.

У випадку, якщо б головними учасниками процесу карбохлорування були комплекси катіонів стронцію з оксид-іонами $nSr^{2+} \cdot O^{2-} \equiv Sr_nO^{2n-2}$, то швидкості реакції в розплавах $KCl-2SrCl_2$ і $2KCl-SrCl_2$ були б однаковими або порівняними. Дисоціація цих оксидних комплексів підпорядковується кінетиці першого порядку (розпад однієї частинки) і не може бути лімітуючою стадією.

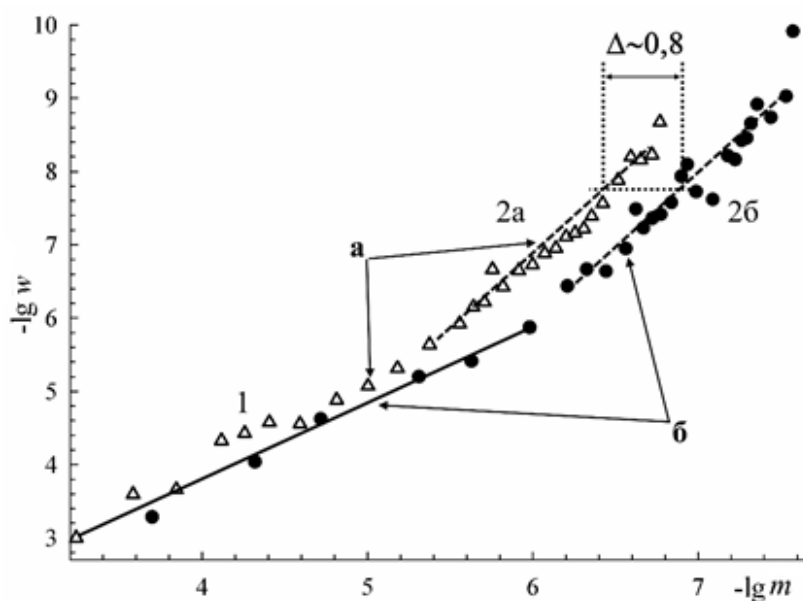


Рис. 4.7 Залежність швидкості процесу карбохлорування ($-\lg w$) від концентрації оксид-іонів ($-\lg m_{O^{2-}}$) у розплавах $KCl-2SrCl_2$ (а) і $2KCl-SrCl_2$ (б) при 973 К (метод Вант-Гоффа)

Відстань між лініями 2а і 2б на рис. 4.7 по горизонталі складає 0,8 одиниць, що відповідає різниці індексів оксоосновності розплавів (див.

рівняння 4.11). Оскільки розплав KCl-2SrCl_2 має сильніші оксокислотні властивості порівняно з 2KCl-SrCl_2 , а, отже, в більшій мірі зв'язує оксид-іони у комплекси з катіонами Sr^{2+} , стадія, де хімічна реакція у розплаві стає лімітуючою, починається при вищих концентраціях O^{2-} .

Для визначення константи швидкості реакції (1.42) у розплаві KCl-2SrCl_2 при 973 К було побудовано залежність $m_{\text{O}^{2-}}^{-1} = f(t)$ (рис. 4.8).

Кутовий коефіцієнт прямолінійної ділянки є константою швидкості реакції, $k_{973} = (1,83 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. Дане значення є меншим, ніж відповідний параметр для розплаву 2KCl-SrCl_2 , який становить $k_{973} = (4,40 \pm 0,25) \cdot 10^5 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, оскільки оксокислотні властивості розплаву KCl-2SrCl_2 значно сильніші.

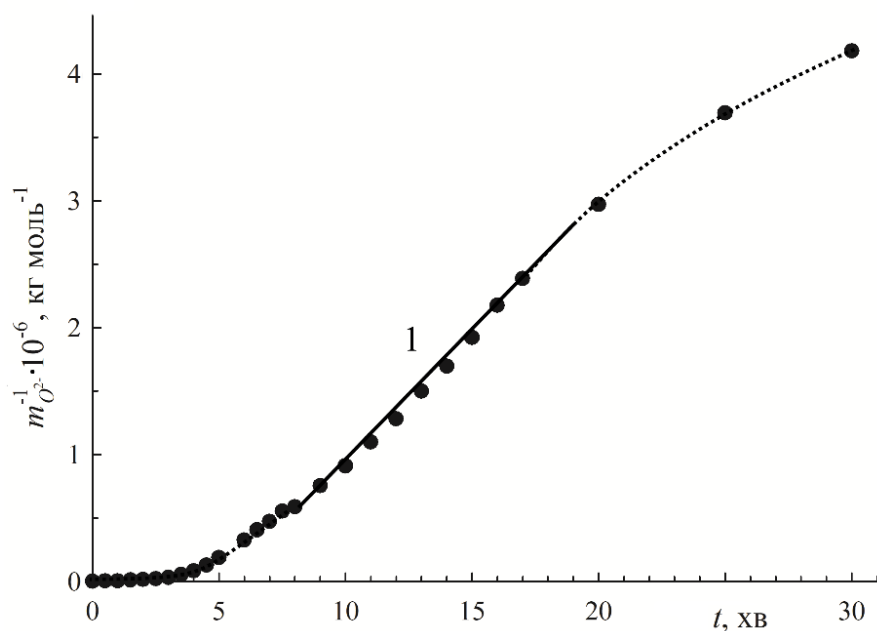


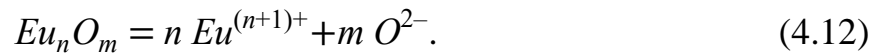
Рис. 4.8 Залежність $m_{\text{O}^{2-}}^{-1}$ від тривалості обробки (t) для процесу карбохлорування розплаву KCl-2SrCl_2 при 973 К.

Таким чином, перебіг процесу карбохлорування в розплавах 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 не має принципових відмінностей від перебігу процесу карбохлорування в інших розплавах на основі хлоридів лужних і лужноземельних металів, а різниця кінетичних параметрів процесу

карбохлорування задовільно пояснюється різницею кислотних властивостей досліджених розплавів.

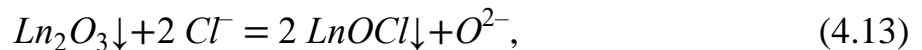
4.3 Дослідження процесу розчинення європій сесквіоксиду (Eu_2O_3) у розплаві 2KCl-SrCl_2 під дією пари тетрахлорметану

Процес карбогалогенування можна застосовувати не тільки для очистки галогенідних розплавів від ОВД, а і для введення активатора у матрицю галогенідного матеріалу з використанням у якості вихідної речовини слабо розчинного оксиду відповідного РЗЕ. У насичених розчинах оксидів Європію встановлюється рівновага:



Оскільки проведення карбохлорування веде до зниження рівноважної концентрації оксид-іонів у розплаві, це стимулює процес розчинення твердої фази згідно з принципом Ле Шательє, і повнота його перебігу у розплавах обмежується виключно залишковою концентрацією оксид-іонів, що досягається в результаті карбохлорування.

Не можна оминати увагою дослідження взаємодії оксидів РЗЕ (La_2O_3 , Nd_2O_3 і Gd_2O_3) з евтектичним розплавом KCl-LiCl [132]. Авторами було показано, що при контакті з хлоридним розплавом вказані оксиди РЗЕ повністю або частково перетворюються в оксохлориди згідно з наступною реакцією:



де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$. Ступінь перетворення оксиду РЗЕ в оксохлорид практично дорівнює 1 у випадку La , знаходиться в інтервалі 0,1–0,9 (точно не визначено) у випадку Nd і є меншим за 0,03 у випадку Gd . Можна зробити висновок, що зменшення ступеню перетворення відбувається у послідовності зменшення іонного радіусу РЗЕ: 0,1032 нм для Ln^{3+} , 0,0983 нм для Nd^{3+} і 0,0938 нм для Gd^{3+} (для координаційного числа 6). Оскільки значення іонного радіусу Eu^{3+} дорівнює 0,0947 нм, можна очікувати, що в процесі взаємодії з хлоридними розплавами системи KCl-SrCl_2 , які мають сильніші кислотні властивості у

порівнянні з еталонним KCl-NaCl , Eu_2O_3 також буде переходити в EuOCl тільки частково.

У роботі [133] було досліджено перебіг процесу розчинення церій оксихлориду у розплавах KCl-LiCl і $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ під час обробки газоподібним хлороводнем. Було встановлено, що під дією галогенуючого агенту церій оксихлорид повністю розчиняється у хлоридних розплавах і перетворюється у хлорид.

Таким чином, цілком природним є припущення, що за аналогією з іншими сполуками РЗЕ при додаванні до кислотного хлоридного розплаву Eu_2O_3 буде частково переходити в EuOCl , а після проведення карбохлорування повністю перейде у розплав у формі EuCl_3 (або, частково, EuCl_2). Ступінь відновлення європій трихлориду до дихлориду може бути визначена тільки експериментально для даної температури і часу витримки розплаву перед вирощуванням кристалів.

Для проведення модельного дослідження було обрано розплав 2KCl-SrCl_2 і європій сесквіоксид Eu_2O_3 , дослідження проводили при температурі 973 К. Після додавання 0,103 г ($2,94 \cdot 10^{-4}$ моль) Eu_2O_3 до 50 г розплаву впродовж 30 хв спостерігалось поступове зниження pO від 3,64 до 2,47, останнє значення відповідає встановленню рівноваги. Таким чином, Eu_2O_3 постачив у розплав $1,59 \cdot 10^{-4}$ моль O^{2-} , а отже ступінь перетворення Eu_2O_3 в EuOCl при взаємодії з розплавом 2KCl-SrCl_2 згідно з реакцією (4.13) дорівнює 0,54.

Результати дослідження процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 , що містив добавку Eu_2O_3 , при температурі 973 К представлені у табл. 4.7. На рис. 4.9 зображено залежності pO від тривалості процесу карбохлорування для вихідного розплаву 2KCl-SrCl_2 і розплаву, що містив наважку Eu_2O_3 . Карбохлорування останнього починали після додавання наважки Eu_2O_3 до розплаву і встановлення рівноваги $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{EuOCl}$. Для залежності 2 в інтервалі 4–20 хв спостерігається сповільнення процесу карбохлорування, що

спричинено накладанням на хімічну реакцію (1.42) у розплаві процесу розчинення Eu_2O_3 або EuOCl .

Таблиця 4.7

Експериментальні і розрахункові дані, одержані при дослідженні перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 при 973 К

t , хв	E , мВ	pO	$m_{O^{2-}}$, моль·кг ⁻¹	t , хв	E , мВ	pO	$m_{O^{2-}}$, моль·кг ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
0,0	581	2,49	$3,252 \cdot 10^{-3}$	8,0	982	5,92	$1,203 \cdot 10^{-6}$
0,5	781	3,91	$1,231 \cdot 10^{-4}$	8,5	990	6,00	$1,001 \cdot 10^{-6}$
1,0	817	4,27	$5,372 \cdot 10^{-5}$	9,0	998	6,08	$8,322 \cdot 10^{-7}$
1,5	848	4,58	$2,631 \cdot 10^{-5}$	9,5	1006	6,16	$6,922 \cdot 10^{-7}$
2,0	872	4,82	$1,514 \cdot 10^{-5}$	10,0	1018	6,28	$5,251 \cdot 10^{-7}$
2,5	892	5,02	$9,554 \cdot 10^{-6}$	11,0	1037	6,47	$3,390 \cdot 10^{-7}$
3,0	902	5,12	$7,589 \cdot 10^{-6}$	12,0	1037	6,47	$3,390 \cdot 10^{-7}$
3,5	908	5,18	$6,610 \cdot 10^{-6}$	13,0	1050	6,60	$2,513 \cdot 10^{-7}$
4,0	913	5,23	$5,891 \cdot 10^{-6}$	14,0	1059	6,69	$2,043 \cdot 10^{-7}$
4,5	918	5,28	$5,250 \cdot 10^{-6}$	15,0	1070	6,80	$1,586 \cdot 10^{-7}$
5,0	926	5,36	$4,367 \cdot 10^{-6}$	16,0	1077	6,87	$1,350 \cdot 10^{-7}$
5,5	930	5,40	$3,983 \cdot 10^{-6}$	17,0	1092	7,02	$9,556 \cdot 10^{-8}$
6,0	944	5,54	$2,885 \cdot 10^{-6}$	18,0	1103	7,13	$7,418 \cdot 10^{-8}$
6,5	952	5,62	$2,400 \cdot 10^{-6}$	19,0	1107	7,17	$6,765 \cdot 10^{-8}$
7,0	961	5,71	$1,951 \cdot 10^{-6}$	20,0	1114	7,24	$5,758 \cdot 10^{-8}$
7,5	973	5,83	$1,480 \cdot 10^{-6}$	21,0	1118	7,28	$5,251 \cdot 10^{-8}$

Продовження таблиці 4.7

1	2	3	4	5	6	7	8
22,0	1123	7,33	$4,680 \cdot 10^{-8}$	35,0	1160	7,70	$1,997 \cdot 10^{-8}$
23,0	1126	7,36	$4,368 \cdot 10^{-8}$	40,0	1169	7,79	$1,623 \cdot 10^{-8}$
24,0	1130	7,40	$3,984 \cdot 10^{-8}$	45,0	1173	7,83	$1,480 \cdot 10^{-8}$
25,0	1133	7,43	$3,718 \cdot 10^{-8}$	50,0	1177	7,87	$1,350 \cdot 10^{-8}$
26,0	1133	7,43	$3,718 \cdot 10^{-8}$	55,0	1177	7,87	$1,350 \cdot 10^{-8}$
27,0	1138	7,48	$3,313 \cdot 10^{-8}$	60,0	1178	7,88	$1,319 \cdot 10^{-8}$
28,0	1142	7,52	$3,022 \cdot 10^{-8}$	65,0	1188	7,98	$1,048 \cdot 10^{-8}$
29,0	1147	7,57	$2,693 \cdot 10^{-8}$	70,0	1193	8,03	$9,339 \cdot 10^{-9}$
30,0	1149	7,59	$2,572 \cdot 10^{-8}$	75,0	1194	8,04	$9,126 \cdot 10^{-9}$

На рис. 4.10 наведено діаграми Вант-Гоффа для процесів карбохлорування вихідного розплаву 2KCl-SrCl_2 (а) і розплаву, що містив $0,103 \text{ г Eu}_2\text{O}_3$ (б). Дані для побудови діаграми Вант-Гоффа наведено у табл. 4.8.

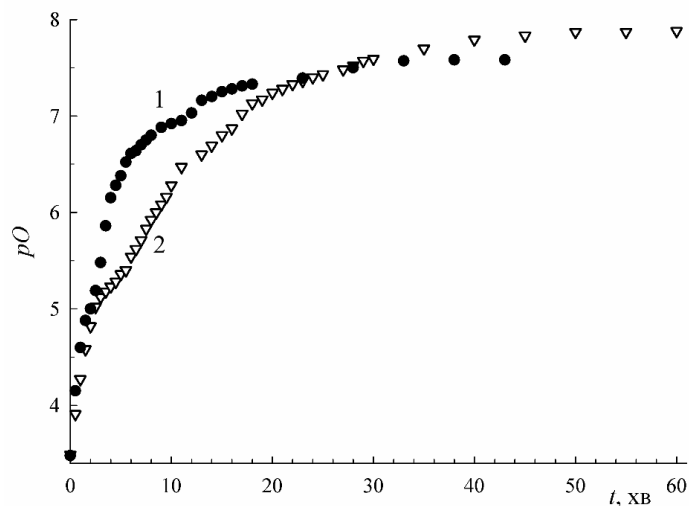


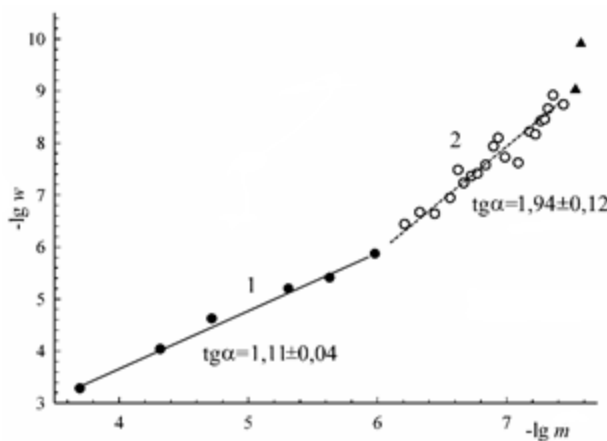
Рис. 4.9 Залежність pO від тривалості процесу карбохлорування вихідного розплаву 2KCl-SrCl_2 (1) і розплаву, що містив $0,103 \text{ г Eu}_2\text{O}_3$ (2)

Таблиця 4.8

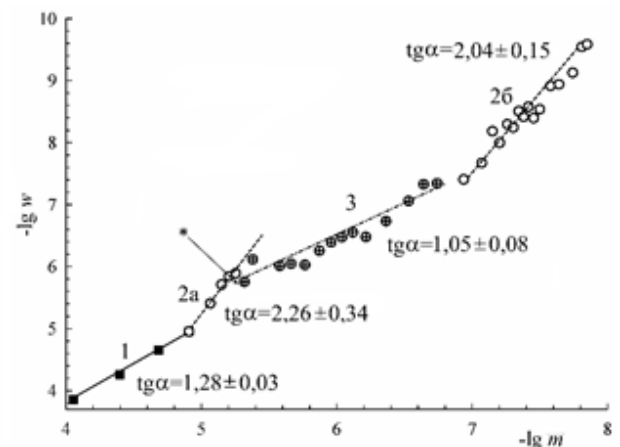
Вихідні дані для побудови залежності швидкості реакції від концентрації оксид-іонів в процесі карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 , що містив Eu_2O_3 , при 973 К

$m_{\text{O}^{2-},i}$	$-\lg m_{\text{O}^{2-},i}$	w_i	$-\lg w_i$	$m_{\text{O}^{2-},i}$	$-\lg m_{\text{O}^{2-}}$	w_i	$-\lg w_i$
1	2	3	4	5	6	7	8
$1,69 \cdot 10^{-3}$	2,77	$6,26 \cdot 10^{-3}$	2,20	$7,62 \cdot 10^{-7}$	6,12	$2,80 \cdot 10^{-7}$	6,55
$8,84 \cdot 10^{-5}$	4,05	$1,39 \cdot 10^{-4}$	3,86	$6,09 \cdot 10^{-7}$	6,22	$3,34 \cdot 10^{-7}$	6,48
$4,00 \cdot 10^{-5}$	4,40	$5,48 \cdot 10^{-5}$	4,26	$4,32 \cdot 10^{-7}$	6,36	$1,86 \cdot 10^{-7}$	6,73
$2,07 \cdot 10^{-5}$	4,68	$2,23 \cdot 10^{-5}$	4,65	$2,95 \cdot 10^{-7}$	6,53	$8,77 \cdot 10^{-8}$	7,06
$1,23 \cdot 10^{-5}$	4,91	$1,12 \cdot 10^{-5}$	4,95	$2,28 \cdot 10^{-7}$	6,64	$4,70 \cdot 10^{-8}$	7,33
$8,57 \cdot 10^{-6}$	5,07	$3,93 \cdot 10^{-6}$	5,41	$1,81 \cdot 10^{-7}$	6,74	$4,57 \cdot 10^{-8}$	7,34
$7,10 \cdot 10^{-6}$	5,15	$1,96 \cdot 10^{-6}$	5,71	$1,47 \cdot 10^{-7}$	6,83	$2,36 \cdot 10^{-8}$	7,63
$6,25 \cdot 10^{-6}$	5,20	$1,44 \cdot 10^{-6}$	5,84	$1,15 \cdot 10^{-7}$	6,94	$3,94 \cdot 10^{-8}$	7,40
$5,57 \cdot 10^{-6}$	5,25	$1,28 \cdot 10^{-6}$	5,89	$8,49 \cdot 10^{-8}$	7,07	$2,14 \cdot 10^{-8}$	7,67
$4,81 \cdot 10^{-6}$	5,32	$1,77 \cdot 10^{-6}$	5,75	$7,09 \cdot 10^{-8}$	7,15	$6,53 \cdot 10^{-9}$	8,19
$4,18 \cdot 10^{-6}$	5,38	$7,68 \cdot 10^{-7}$	6,11	$6,26 \cdot 10^{-8}$	7,20	$1,01 \cdot 10^{-8}$	8,00
$3,43 \cdot 10^{-6}$	5,46	$2,20 \cdot 10^{-6}$	5,66	$5,50 \cdot 10^{-8}$	7,26	$5,07 \cdot 10^{-9}$	8,30
$2,64 \cdot 10^{-6}$	5,58	$9,71 \cdot 10^{-7}$	6,01	$4,97 \cdot 10^{-8}$	7,30	$5,71 \cdot 10^{-9}$	8,24
$2,18 \cdot 10^{-6}$	5,66	$8,98 \cdot 10^{-7}$	6,05	$4,52 \cdot 10^{-8}$	7,34	$3,12 \cdot 10^{-9}$	8,51
$1,72 \cdot 10^{-6}$	5,77	$9,42 \cdot 10^{-7}$	6,03	$4,18 \cdot 10^{-8}$	7,38	$3,84 \cdot 10^{-9}$	8,42
$1,34 \cdot 10^{-6}$	5,87	$5,54 \cdot 10^{-7}$	6,26	$3,85 \cdot 10^{-8}$	7,41	$2,66 \cdot 10^{-9}$	8,58
$1,10 \cdot 10^{-6}$	5,96	$4,05 \cdot 10^{-7}$	6,39	$3,52 \cdot 10^{-8}$	7,45	$4,04 \cdot 10^{-9}$	8,39
$9,16 \cdot 10^{-7}$	6,04	$3,37 \cdot 10^{-7}$	6,47	$3,17 \cdot 10^{-8}$	7,50	$2,92 \cdot 10^{-9}$	8,54

1	2	3	4	5	6	7	8
$2,86 \cdot 10^{-8}$	7,54	$3,29 \cdot 10^{-9}$	8,48	$1,33 \cdot 10^{-8}$	7,87	$6,15 \cdot 10^{-11}$	10,21
$2,63 \cdot 10^{-8}$	7,58	$1,21 \cdot 10^{-9}$	8,92	$1,18 \cdot 10^{-8}$	7,93	$5,43 \cdot 10^{-10}$	9,27
$2,28 \cdot 10^{-8}$	7,64	$1,15 \cdot 10^{-9}$	8,94	$9,91 \cdot 10^{-9}$	8,00	$2,28 \cdot 10^{-10}$	9,64
$1,81 \cdot 10^{-8}$	7,74	$7,47 \cdot 10^{-10}$	9,13	$9,23 \cdot 10^{-9}$	8,03	$4,25 \cdot 10^{-11}$	10,37
$1,55 \cdot 10^{-8}$	7,81	$2,86 \cdot 10^{-10}$	9,54	$9,23 \cdot 10^{-9}$	8,03	$4,25 \cdot 10^{-11}$	10,37
$1,41 \cdot 10^{-8}$	7,85	$2,60 \cdot 10^{-10}$	9,58				



а



б

Рис. 4.10 Залежність швидкості процесу карбохлорування ($\lg w$) від концентрації оксид-іонів ($\lg m_{O^{2-}}$) для процесів карбохлорування вихідного розплаву $2KCl-SrCl_2$ (а) і розплаву з добавкою Eu_2O_3 (б) при 973 К

З рис. 4.10 можна побачити, що на додачу до «стандартних» ділянок 1 (розчинення тетрахлорметану у розплаві) і 2 (хімічна реакція у розплаві), для розплаву, що містив Eu_2O_3 , додатково з'являється ділянка 3, яка розбиває ділянку 2 на дві частини і характеризується кутовим коефіцієнтом $1,05 \pm 0,08$, що відповідає першому кінетичному порядку. Безсумнівно, на даній ділянці

процес карбохлорування розплаву лімітується процесом розчинення Eu_2O_3 , що є головним постачальником оксид-іонів для хімічної реакції (1.42).

Точка перетину ділянок 3 і 2а (*) відповідає повному розчиненню Eu_2O_3 у розплаві. Для цієї точки концентрація Eu^{3+} визначається із загальної наважки доданого Eu_2O_3 і становить $m_{\text{Eu}^{2+}} = 0,0118$ моль·кг⁻¹. Концентрація оксид-іонів визначається потенціометричним методом і становить $9,5 \cdot 10^{-8}$ моль·кг⁻¹. Це дозволяє розрахувати добуток розчинності Eu_2O_3 , значення якого складає $1,2 \cdot 10^{-22}$ моль⁵·кг⁻⁵ ($3,2 \cdot 10^{-26}$ молярних часток). Якщо прийняти до уваги, що концентрація хлорид-іонів у розплаві складає $13,1$ моль·кг⁻¹ (в 1 кг розплаву 2KCl-SrCl_2 міститься $13,1$ моль·кг⁻¹ Cl^-), то також можна розрахувати значення добутку розчинності для сполуки EuOCl , яке складає $1,47 \cdot 10^{-7}$ моль³·кг⁻³ ($1,05 \cdot 10^{-9}$ молярних часток).

4.4 Загальні закономірності розчинення оксосполук РЗЕ в хлоридних розплавах при обробці у реактивному газовому середовищі

Одержані результати були зіставлені з результатами роботи [133], в якій автори досліджували процес обробки CeOCl хлороводнем у розплаві $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ при 823 К. Для цього дані роботи [133] були перераховані з метою побудови діаграми Вант-Гоффа, яка представлена на рис. 4.11.

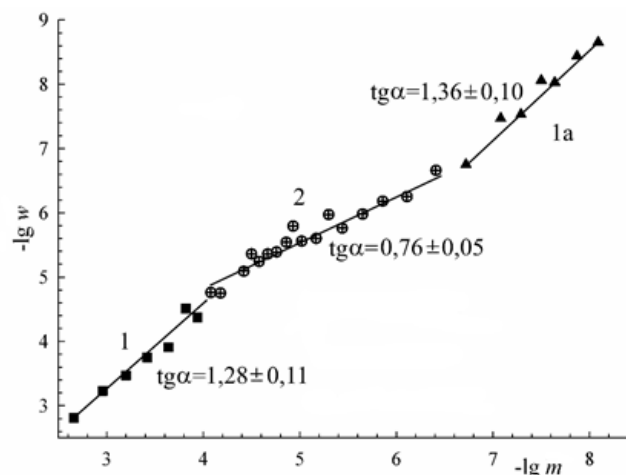


Рис. 4.11 Залежність швидкості процесу карбохлорування ($\lg w$) від концентрації оксид-іонів ($\lg m$) для процесу обробки хлороводнем розплаву $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ з наважкою CeOCl при 823 К

На залежності $\lg w = f(\lg m)$ (рис. 4.11) можна виділити три ділянки: ділянка 1 відповідає зниженню концентрації оксид-іонів до початку розчинення CeOCl , на ділянці 2 процес розчинення CeOCl стає лімітуючою стадією процесу обробки розплаву у РГС, на ділянці 1а спостерігається подальше зниження концентрації оксид-іонів після повного розчинення CeOCl . Оскільки хімічна реакція у розплаві відбувається згідно з рівнянням (1.38), значення кутових коефіцієнтів залежностей 1 і 1а (рис. 4.11), що відповідають кінетичному порядку реакції, є близькими до одиниці і складають $1,26 \pm 0,11$ і $1,38 \pm 0,10$ відповідно.

Щодо останнього значення слід зауважити наступне. Згідно з викладеним вище, при низьких концентраціях оксид-іонів у розплаві процес відбувається у відповідності з кінетичним рівнянням порядку, що відповідає стехіометричному коефіцієнту при іоні O^{2-} , який бере участь у реакції.

Так, при дії CCl_4 процес розкислення проходить за рівнянням (1.42), у якому стехіометричний коефіцієнт при оксид-іоні дорівнює 2, і нахил відповідної залежності на діаграмі Вант-Гоффа також дорівнює 2 (рис. 4.10). При обробці розплаву $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ хлороводнем стехіометричний коефіцієнт при O^{2-} дорівнює 1, отже, кутовий коефіцієнт залежності 1а (рис. 4.11) повинен бути рівним 1 (практично $1,38 \pm 0,10$). Значимо більші від одиниці величини кінетичних порядків (кутових коефіцієнтів) на діаграмах Вант-Гоффа, наведених у даній роботі, є не випадком, а закономірністю, пояснити яку можна тільки тим, що довільний гетерогенний процес є складним.

Те, що відповідні величини все ж таки ближчі до 1 аніж до 2, свідчить про те, що хімічна реакція відіграє основну роль у перебігу відповідного складного процесу.

Для узагальнення даних, одержаних у різних розплавах, при різних температурах, різних оксопохідних РЗЕ і різних галогенуючих агентах, було зроблено припущення, що положення інтервалу розчинення оксиду РЗЕ під час обробки розплаву галогенуючим агентом на шкалі загальної кислотності Ω

залежить від розчинності (добутку розчинності) даного оксиду у розплаві, кислотних властивостей і температури розплаву-розчинника. В такому випадку необхідно врахувати дві поправки. Перша поправка враховує залежність розчинності оксиду РЗЕ від температури, одержану з рівняння Шредера – Ле Шательє (3.2), записаного у формі десяткових логарифмів.

З різниці рівнянь для стандартної ($T = 973$ К) температури і температури дослідження одержуємо необхідну температурну поправку $\lg x_{i, \text{YT}}$:

$$\lg x_{i, 973} - \lg x_{i, T} = 0,4343 \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл}, i}}{RT_{\text{пл}, i}} \cdot \left(\frac{973 - T_{\text{пл}, i}}{973} - \frac{T - T_{\text{пл}, i}}{T} \right), \quad (4.14)$$

$$\lg x_{i, 973} - \lg x_{i, T} = 0,4343 \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл}, i}}{RT_{\text{пл}, i}} \cdot \frac{T_{\text{пл}, i} \cdot (973 - T)}{973 T}, \quad (4.15)$$

$$\lg x_{i, \text{YT}} = \lg x_{i, 973} - \lg x_{i, T} = 0,4343 \cdot \frac{\Delta H_{\text{пл}, i} (973 - T)}{973 RT}. \quad (4.16)$$

Друга поправка стосується кислотних властивостей досліджуваних розплавів, які можна виразити як за допомогою індексу оксоосновності pI_L , так і за допомогою функції Ω_L , яка дорівнює значенню pO в еталонному розплаві (KCl-NaCl), при якому оксокислотні властивості еталонного і досліджуваного розплаву є однаковими (див. рівняння 1.17).

Для розрахунку температурної поправки необхідними є значення стандартної ентальпії плавлення оксосполук $\Delta H_{\text{пл}, i}$. З джерел наукової інформації відомі значення $\Delta H_{\text{пл}, i}$ для La_2O_3 (78 ± 10 кДж·моль⁻¹ [134]) і Ce_2O_3 (84 кДж·моль⁻¹ [135]). З огляду на таку неповноту даних при розрахунках у даній роботі нами було використано близьке до середнього (округлене) значення $\Delta H_{\text{пл}, i} = 80$ кДж·моль⁻¹. Значення індексів оксоосновності розплавів були взяті з робіт [128, 136]. Усі значення, одержані з джерел наукової інформації і розрахунків, зведено у табл. 4.9.

Значення Ω_c для усіх розплавів добре узгоджуються між собою, середнє значення складає $8,6 \pm 0,2$, що свідчить про правильність запропонованої методики перерахунку. Значення Ω_k також добре узгоджуються, середнє значення складає $9,5 \pm 0,3$. Різниця значень Ω_k і Ω_p для процесу розчинення

оксосполук у хлоридних розплавах не перевищує 2 одиниць, і межі Ω процесу розчинення Ln_2O_3 (LnOCl) у хлоридних розплавах можна визначити як $\Omega_{\text{c}} \pm 2$ одиниці.

Таблиця 4.9

Розрахункові дані і відомості з джерел наукової інформації стосовно розчинності оксосполук РЗЕ у деяких хлоридних розплавах*

Розплав	pI_L	T, K	Оксосполука	При температурі T				$\lg x_{i,\text{YT}}$	Перерахунок на 973 К		
				$pO_{\text{п}}$	$pO_{\text{к}}$	$\Omega_{\text{п}}$	$\Omega_{\text{к}}$		$\Omega_{\text{п}}$	$\Omega_{\text{к}}$	$\Omega_{\text{с}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
KCl-LiCl (0,4:0,6)	3,4	773	LaOCl, NdOCl, GdOCl		7,5		10,9	-1,1		9,8	
KCl-LiCl (0,4:0,6)	3,4	723	CeOCl	5,5	7,8	8,9	11,2	-1,5	7,4	9,7	8,6
CaCl ₂ - NaCl (0,5:0,5)	5,0	823	CeOCl	3,8	5,3	8,8	10,3	-0,8	8,0	9,5	8,8
KCl-SrCl ₂ (0,67:0,33)	2,3	973	Eu ₂ O ₃	5,4	6,9	7,7	9,2	0	7,7	9,2	8,5

* – значення підрядкових індексів: «п» – початок процесу, «к» – кінець процесу, «с» – середнє значення

На рис. 4.12 зображено залежності функцій $\Omega_{\text{п}}$, $\Omega_{\text{к}}$ і $\Omega_{\text{с}}$ від оберненої температури і теоретичну залежність для розчинності оксосполук з $\Delta H_{\text{пл},i} = 80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, одержану з рівняння Шредера – Ле Шательє. Значення кутових коефіцієнтів теоретичної залежності (4180) і залежності $\Omega_{\text{с}} = f(T^{-1})$

(4242 ± 680) є близькими, що свідчить про зв'язок перебігу процесу розчинення оксосполук у хлоридних розплавах під дією галогенуючих агентів з добутком розчинності відповідного оксиду РЗЕ при температурі експерименту.

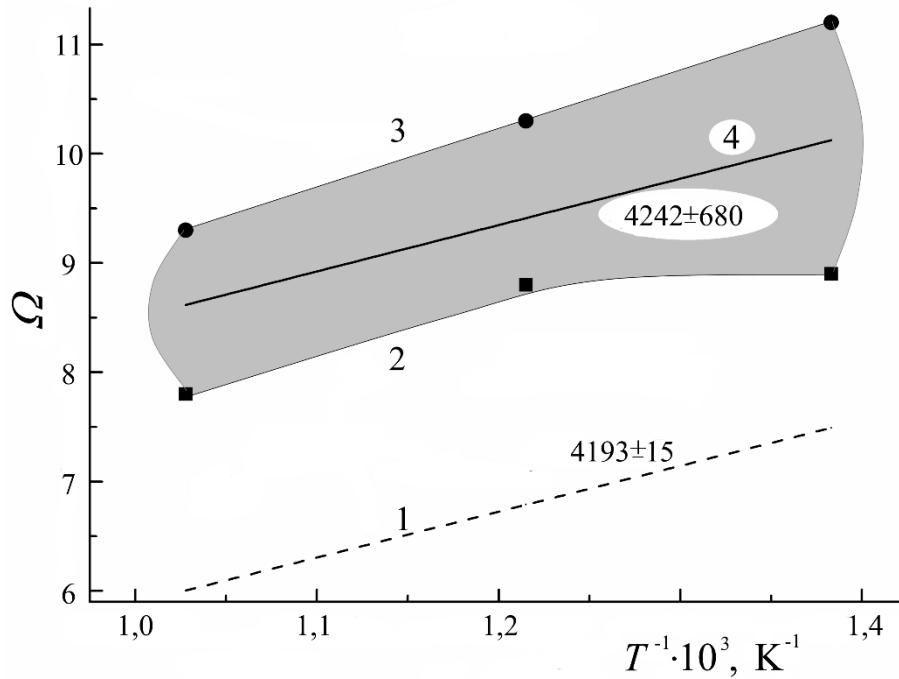


Рис. 4.12 Залежність значень функції Ω для процесів розчинення оксосполук РЗЕ у розплавлених хлоридах від оберненої температури: 1 – теоретична залежність для оксосполук з $\Delta H_{пл,i} = 80$ кДж·моль⁻¹; 2 – $\Omega_{п}$ (табл. 4.9, колонка 7); 3 – $\Omega_{к}$ (табл. 4.9, колонка 8); 4 – середнє значення $(\Omega_{п} + \Omega_{к})/2$

Таким чином, перебіг процесу розчинення оксосполук РЗЕ у хлоридних розплавах при оброці галогенуючими агентами визначається розчинністю оксосполуки в хлоридному розплаві і кислотними властивостями розплаву. Це дозволяє прогнозувати перебіг аналогічних процесів в інших розплавах на основі даних з джерел наукової інформації, кислотних властивостей даного розплаву і температурних коригувань, зроблених на основі рівняння Шредера – Ле Шательє.

Висновки до розділу 4

1. Політермічне дослідження процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$ показало, що підвищення температури карбохлорування приводить до

помітного зростання ефективності видалення ОВД: залишкова концентрація оксид-іонів зменшується від $4,90 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot кг $^{-1}$ при 923 К до $1,23 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot кг $^{-1}$ при 1023 К. Встановлено, що хімічна реакція, що протікає при карбохлоруванні розплавів системи KCl-SrCl $_2$, підпорядковується кінетиці другого порядку по відношенню до O $^{2-}$, константи швидкості дорівнюють $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^5$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$ при 923 К, $(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^5$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$ при 973 К і $(2,74 \pm 0,1) \cdot 10^6$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$ при 1023 К. Значення енергії активації процесу карбохлорування становить 208 ± 50 кДж \cdot моль $^{-1}$. Розраховані параметри утворення активованого комплексу ($\Delta H^\# = 199 \div 200$ кДж \cdot моль $^{-1}$, $\Delta S^\# = 59,6 \div 64$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$) добре узгоджуються з даними для інших хлоридних розплавів, що підтверджує однаковість механізму перебігу процесу карбохлорування у розплавах на основі хлоридів лужних і лужноземельних металів.

2. Значно вища залишкова концентрація оксид-іонів після карбохлорування розплаву KCl-2SrCl $_2$ при 973 К ($m_{O^{2-}} = 1,65 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot кг $^{-1}$) ніж у розплаві 2KCl-SrCl $_2$, і менша константа швидкості – $(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^5$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$ пояснюються сильнішими кислотними властивостями розплаву KCl-2SrCl $_2$ у порівнянні з розплавом 2KCl-SrCl $_2$.
3. На основі результатів потенціометричного дослідження встановлено, що в результаті взаємодії твердого європей сесквіоксиду (Eu $_2$ O $_3$) з розплавом 2KCl-SrCl $_2$ утворюється європей оксохлорид, ступінь перетворення Eu $_2$ O $_3$ у EuOCl дорівнює 0,54.
4. Досліджено перебіг процесу карбохлорування суміші, утвореної додаванням Eu $_2$ O $_3$ до розплаву 2KCl-SrCl $_2$. На діаграмі Вант-Гоффа виявлено ділянку, на якій процес карбохлорування розплаву лімітується розчиненням Eu $_2$ O $_3$ /EuOCl. Значення добутоків розчинності Eu $_2$ O $_3$ і EuOCl, розраховані на основі одержаних експериментальних значень, складають $1,2 \cdot 10^{-22}$ моль $^5 \cdot$ кг $^{-5}$ (або $3,2 \cdot 10^{-26}$ мольних часток) і $1,47 \cdot 10^{-7}$ моль $^3 \cdot$ кг $^{-3}$ (або $1,05 \cdot 10^{-9}$ мольних часток), відповідно.

5. Перебіг процесів обробки розплавів, що перебувають у контакті з оксополуками РЗЕ, галогенуючими агентами визначається не природою галогенуючого агента, а розчинністю оксополук і може бути прогнозованим з урахуванням поправок на температуру і оксокислотні властивості розплаву.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях автора [125, 127–129, 137–141].

РОЗДІЛ 5

КРИСТАЛИ НА ОСНОВІ МІШАНИХ ХЛОРИДІВ КАЛІЮ І СТРОНЦІЮ: ОДЕРЖАННЯ І ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ

Одним з найважливіших напрямів розвитку сцинтиляційного матеріалознавства є розробка нових матеріалів, що мають кращі функціональні параметри і експлуатаційні характеристики, ніж комерційні сцинтиляційні монокристали на основі йодидів натрію і цезію.

До найбільш перспективних матеріалів у наш час відносяться індивідуальні та мішані галогеніди Стронцію, активовані Європієм (II), однак складність виготовлення, висока собівартість і низька стабільність таких кристалів не дозволяє їм серйозно конкурувати з традиційними матеріалами. Головною причиною підвищення собівартості таких матеріалів є висока гігроскопічність галогенідів стронцію і європію, які використовуються у якості вихідної сировини. Висока чутливість сировини до дії вологи ускладнює як процес одержання високочистих вихідних компонентів для вирощування, так і процеси вирощування і обробки монокристалів. Значний інтерес представляє пошук технологічних рішень, які дозволять зменшити собівартість виготовлення монокристалів.

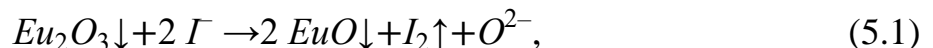
Одним із традиційних прийомів зниження собівартості кінцевого продукту є використання вихідної сировини відносно низької якості і проведення її попередньої очистки від домішок перед використанням в основному технологічному процесі. У розд. 4 нами було показано, що процес карбохлорування дією пари CCl_4 є ефективним способом очистки хлоридної сировини від оксигенвмісних домішок, утворених в процесі взаємодії вихідних речовин з вологою. Також було показано, що процес карбохлорування можна застосовувати і для розчинення оксосполук РЗЕ у хлоридних розплавах, що дозволяє використовувати у якості вихідного матеріалу для активуючої

добавки не галогеніди РЗЕ, а значно дешевші оксиди, розчиняючи їх безпосередньо у ростовому розплаві.

Однак, для одержання Eu^{2+} -активованих хлоридних матеріалів недостатньо лише розчинити оксид європію у ростовому розплаві – необхідно також забезпечити повне відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} . У даному розділі описано процеси одержання сцинтиляційних матеріалів на основі мішаних хлоридів калію і стронцію, активованих Eu^{2+} , з використанням методу карбохлорування для одночасної очистки ростового розплаву і введення в нього активатора, з'ясовано можливість відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} у ростовому розплаві і наведено функціональні характеристики вирощених монокристалів [142].

5.1 Відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} в процесі вирощування кристалів $\text{K}_2\text{SrCl}_4:\text{Eu}^{2+}$

При одержанні шихти для вирощування монокристалів, активованих Eu^{2+} , з використанням методу карбохлорування головною проблемою є забезпечення повноти відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} . Джерела наукової інформації містять відомості про можливість повного [19] або часткового (до 20 %) [143] відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} у галогенідних розплавах згідно з реакціями:



У роботі [144] було показано, що процес термічного розкладання EuCl_3 починається при 300 °С і продовжується до 1000 °С. Нами було зроблено припущення, що тривала витримка ростового розплаву при температурі 700 °С і глибокому вакуумі може забезпечити повноту протікання процесу (5.2).

Методика полягала у наступному. Для одержання 50 г шихти складу $\text{K}_2\text{Sr}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}\text{Cl}_4$ суміш із 24,01 г KCl , 25,57 г SrCl_2 і 0,084 г Eu_2O_3 плавилу у кварцовій ампулі і проводили карбохлорування суміші при 700 °С дією пари CCl_4 протягом години до утворення візуально прозорого розплаву. Ампулу з розплавом під'єднували до вакуумного насосу і витримували протягом 18 год при вакуумі 4 Па і температурі 700 °С. Після цього ампулу охолоджували і

переносили у сухий бокс, де шихту перевантажували у ростову ампулу з внутрішнім вуглецевим напиленням.

Ампулу з шихтою вакуумували, запаювали і розміщували у ростовій печі (рис. 2.2). Значення температури на діафрагмі дорівнювало 600 °С (температура плавлення сполуки K_2SrCl_4 дорівнює 602 °С [119]). Вирощування монокристалів розпочинали при відсутності або після припинення взаємодії розплаву з вуглецевим напиленням ростової ампули, яка проявлялась утворенням газоподібних бульбашок на стінках ампули. Опускання ампули проводили зі швидкістю 3,2 мм·год⁻¹, загальна тривалість процесу вирощування складала 47 год. По закінченні вирощування ростову піч охолоджували зі швидкістю 10 °С·год⁻¹. В результаті вирощування було одержано крихкий матовий зливочок без прозорих частин (рис. 5.1).

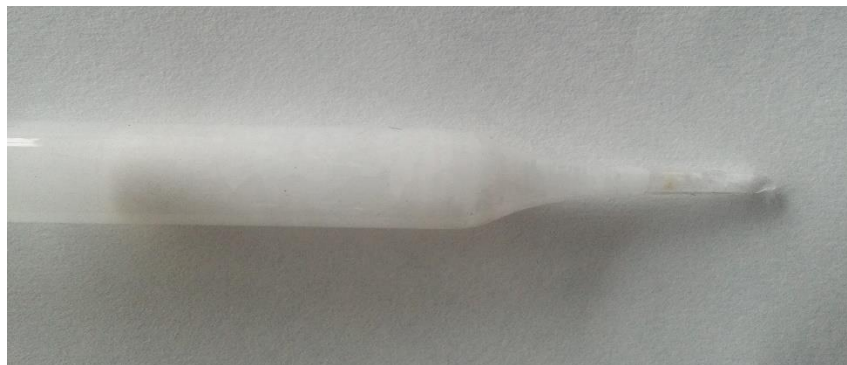


Рис. 5.1 Фотографія зливка, одержаного в результаті вирощування монокристалу $K_2Sr_{0,995}Eu_{0,005}Cl_4$

Для ідентифікації фаз, що утворилися в результаті спрямованої кристалізації сполуки $K_2Sr_{0,995}Eu_{0,005}Cl_4$, було проведено рентгенофазовий аналіз відібраного зразка (рис. 5.2). На рентгенограмі можна розрізнити піки, які відповідають як сполуці K_2SrCl_4 , так і продуктам її розпаду – KCl і KSr_2Cl_5 . Оскільки дослідження проводились з доступом повітря до зразка, на рентгенограмі також присутні піки дигідрату $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, що утворюється під дією атмосферної вологи.

Таким чином, незважаючи на те, що в процесі вирощування кристалу температура «холодної» зони ростової печі перевищувала температуру розкладання K_2SrCl_4 з утворенням KCl і KSr_2Cl_5 (316 °C [119]), в процесі охолодження ростової установки до кімнатної температури фазове перетворення все ж відбулося.

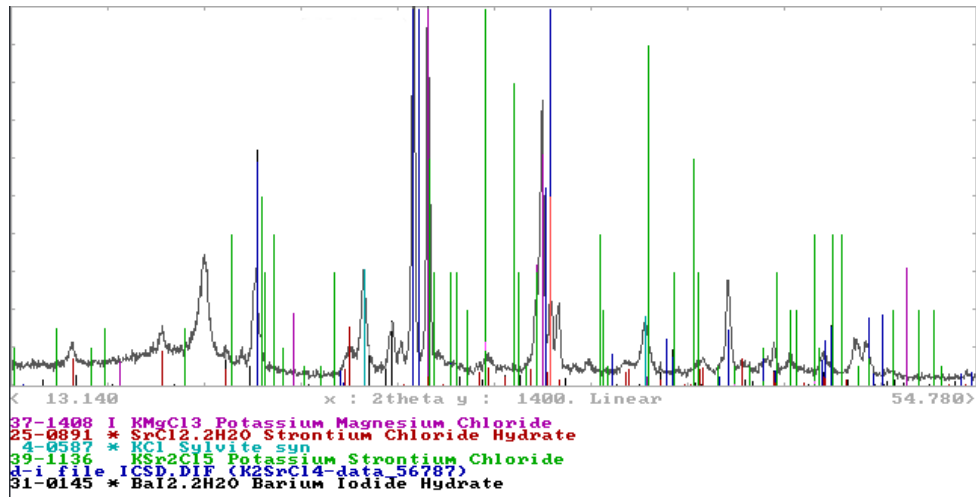


Рис. 5.2 Рентгенограма зразка зі зливка, одержаного в результаті вирощування $K_2Sr_{0,995}Eu_{0,005}Cl_4$

З різних частин одержаного зливка було відібрано зразки і досліджено їх люмінесцентні властивості. На рис. 5.3 представлено спектри збудження і люмінесценції, що є типовими для іонів Eu^{2+} .

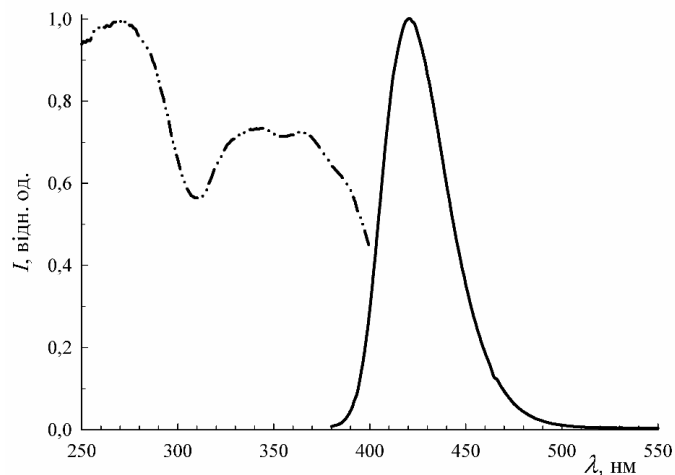


Рис. 5.3 Спектри збудження і люмінесценції зливка, одержаного в результаті вирощування $K_2Sr_{0,995}Eu_{0,005}Cl_4$

На рис. 5.4 наведено криву загасання люмінесценції зразка зі зливка, одержаного в результаті вирощування $\text{K}_2\text{Sr}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}\text{Cl}_4$. Значення константи загасання складає 0,76 мкс, що є типовим для відносно «повільних» сцинтиляційних матеріалів, активованих Eu^{2+} .

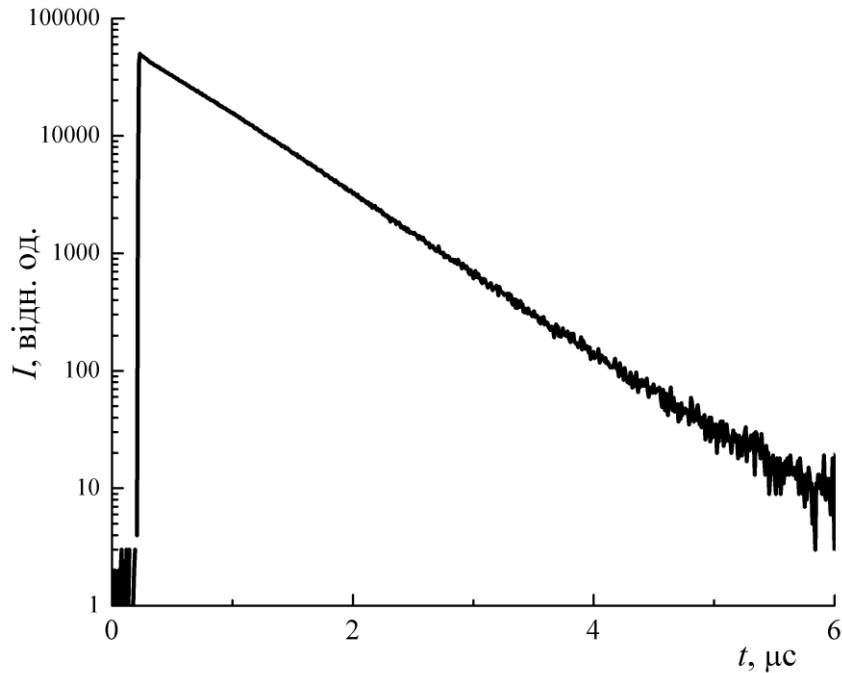


Рис. 5.4 Крива загасання фотолюмінесценції зразка зі зливку, одержаного в результаті вирощування $\text{K}_2\text{Sr}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}\text{Cl}_4$

Люмінесценція іонів європію спричиняється $5d-4f$ електронними переходами. Однак, основний стан іону Eu^{2+} має 7-електронну конфігурацію $^8\text{S}_{7/2}$, а іону Eu^{3+} – 6-електронну $^7\text{F}_0$. Таким чином, іону Eu^{2+} властива «блакитна» люмінесценція з максимумом в області 420–430 нм, а іону Eu^{3+} – «червона», з максимумами в області 550–650 нм. Справді, на спектрі люмінесценції зразків (рис. 5.5) можна побачити високо інтенсивні вузькі смуги з максимумами близько 420 нм, і декілька смуг низької інтенсивності в області 600 нм.

Більш детальний розгляд окремих частин спектру (рис. 5.6) показує, що Eu^{3+} повністю відсутній у першому зразку і у незначній кількості міститься в інших.

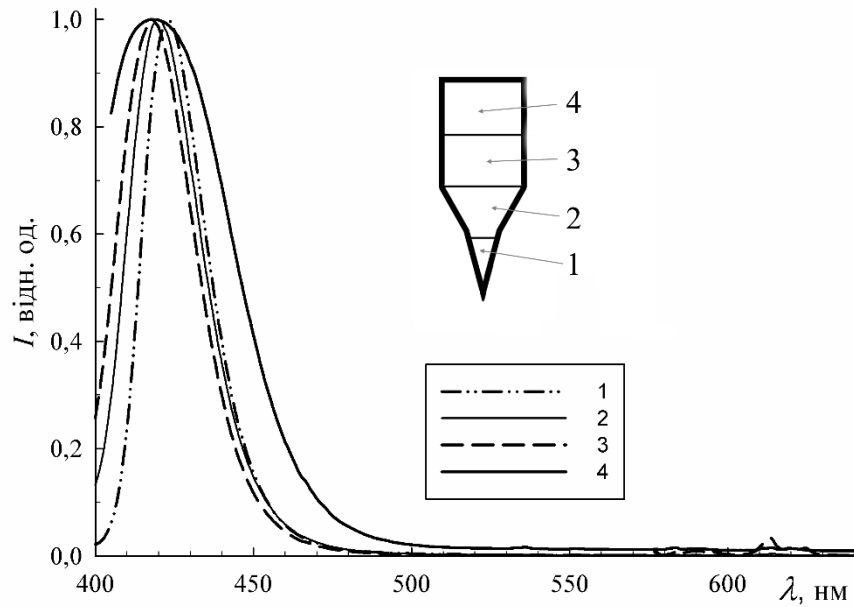


Рис. 5.5 Спектри люмінесценції зразків з різних частин зливка, одержаного в результаті вирощування $\text{K}_2\text{Sr}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}\text{Cl}_4$

Оскільки підвищення концентрації Eu^{2+} веде до зсуву максимуму люмінесценції вправо [145], можна зробити висновок, що його концентрація у зразках зменшується з нижньої до верхньої частини зливка.

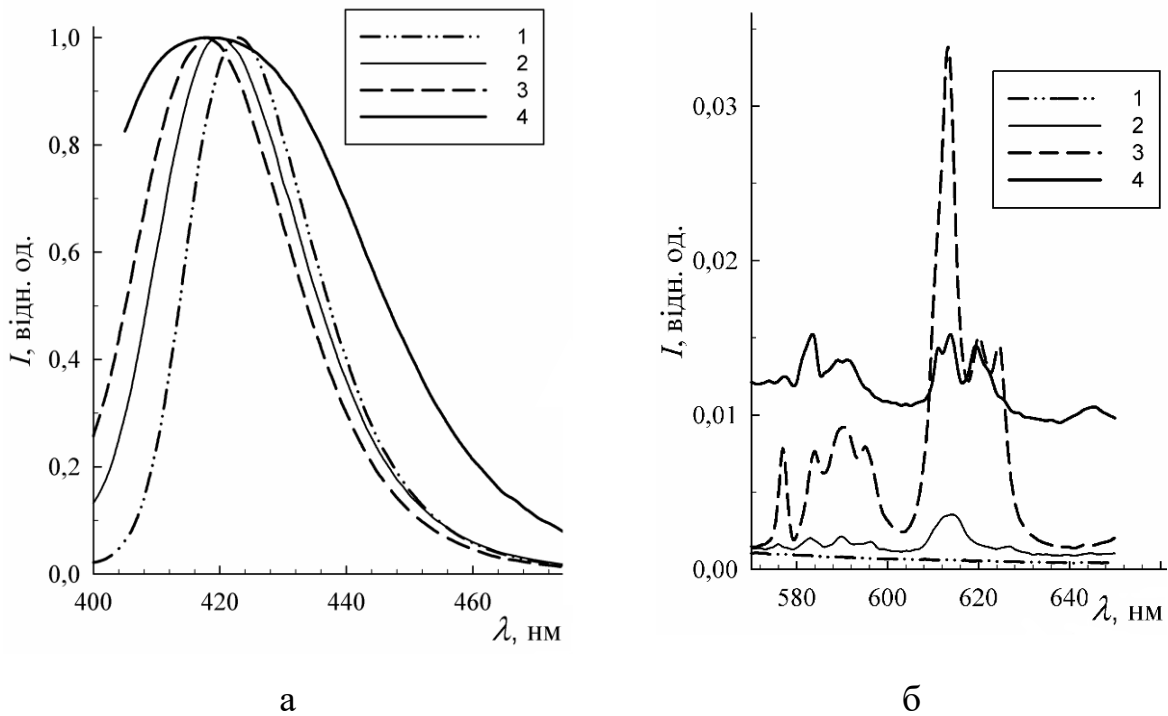


Рис. 5.6 Спектри люмінесценції іонів Eu^{2+} (а) і Eu^{3+} (б) з рис. 5.5.

Було проведено спробу виростити монокристали K_2SrCl_4 з концентрацією активатора 5 мол. %. Процедура вирощування в цілому збігалася з попередньою, однак містила суттєву відмінність: з метою оминати температуру фазового перетворення ампулу зі зливком, закристалізованим вище температури $320\text{ }^\circ\text{C}$, швидко охолоджували у рідкому азоті. Проведення такої процедури не дало відчутного ефекту, і одержаний зливкок все одно був матовим і не містив прозорих частин. Детальний розгляд спектрів люмінесценції зразків одержаного зливку показав, що у всіх зразках містилися сліди невідновленого Eu^{3+} .

Таким чином, застосування карбохлорування для розчинення Eu_2O_3 дозволяє одержати ростовий розплав, що містить до 5 мол. % Eu^{2+} . Незважаючи на те, що сполука K_2SrCl_4 не представляє інтересу у якості сцинтиляційного матеріалу, запропоновану методику можна використовувати для вирощування інших хлоридних матеріалів, активованих Eu^{2+} – зокрема, KSr_2Cl_5 .

5.2 Вирощування і властивості монокристалів $KSr_2Cl_5:Eu^{2+}$

Процедура вирощування монокристалів $KSr_2Cl_5:Eu^{2+}$ була такою ж, як і для $K_2SrCl_4:Eu^{2+}$. Для одержання 65 г шихти складу $KSr_{1,98}Eu_{0,02}Cl_5$ (1 мол. % Eu^{2+}) суміш із 12,32 г KCl , 51,94 г $SrCl_2$ і 0,584 г Eu_2O_3 плавляли у кварцовій ампулі і проводили карбохлорування суміші при $700\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 годин до утворення візуально прозорого розплаву. Ампулу з розплавом під'єднували до вакуумного насосу і витримували при вакуумі 4 Па і температурі $700\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 18 год. Після цього ампулу охолоджували і переносили у сухий бокс, де шихту перевантажували у ростову кварцову ампулу з внутрішнім вуглецевим напиленням.

Ампулу з 12 г шихти вакуумували, запаювали і розміщували у ростовій печі. Значення температури на діафрагмі дорівнювало $625\text{ }^\circ\text{C}$. Вирощування монокристалів розпочинали при відсутності або після припинення взаємодії розплаву з вуглецевим напиленням ростової ампули. Опускання ампули

проводили зі швидкістю $3,2 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, загальна тривалість вирощування складала 47 год. По закінченню вирощування ростову піч охолоджували зі швидкістю $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{год}^{-1}$.

В результаті було одержано зливок з матовими нижньою та верхньою частинами і прозорою середньою частиною (рис. 5.7). З прозорої частини зливка було виготовлено зразки для дослідження сцинтиляційних властивостей (рис. 5.7б).

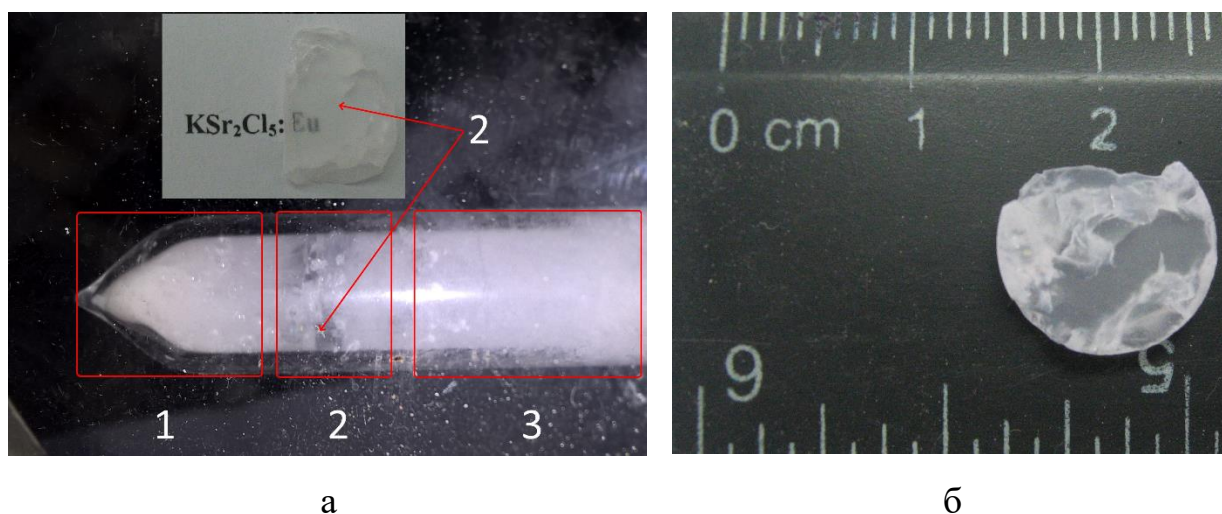


Рис. 5.7 Фото зливка, одержаного в результаті вирощування монокристалу $\text{KSr}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Cl}_5$ (а) і зразка, виготовленого для дослідження функціональних властивостей (б)

Для ідентифікації фази, яка утворила прозору частину зливку, було проведено рентгенофазовий аналіз (рис. 5.8). Рентгенограма підтвердила утворення фази KSr_2Cl_5 або твердого розчину на її основі складу $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$ в результаті спрямованої кристалізації. Оскільки іони Eu^{2+} і Sr^{2+} є повністю ізоморфними і мають майже однакові іонні радіуси – $0,137$ і $0,138$ нм, відповідно [17], рефлекси як для сполуки, так і твердого розчину співпадають.

Оскільки під час проведення досліджень зразок контактував з повітрям, на рентгенограмі також присутні піки, притаманні сполукам KCl і $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що утворилися в результаті розкладання KSr_2Cl_5 під дією вологи повітря:

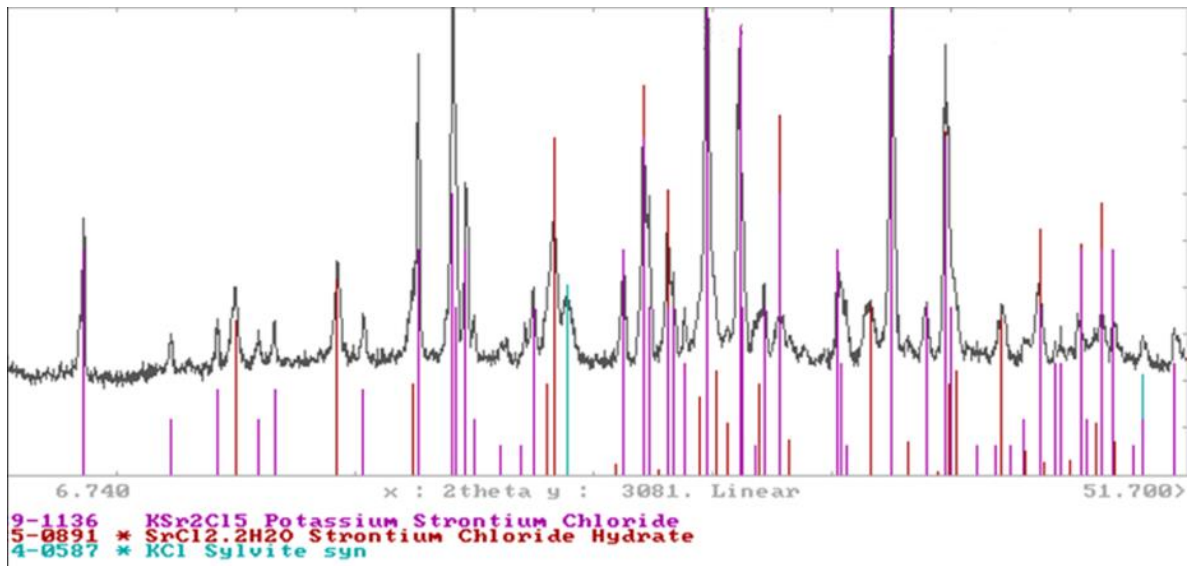
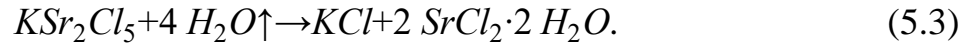


Рис. 5.8 Рентгенограма зразка прозорої частини зливка, одержаного в результаті вирощування сполуки $\text{KSr}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Cl}_5$

Спектр збудження люмінесценції (рис. 5.9а) містить широкую смугу в області 250–420 нм, притаманну для Eu^{2+} -активованих люмінесцентних матеріалів з максимумами при 260 нм і 340–400 нм. Це дозволяє стверджувати, що іони Eu^{2+} при спрямованій кристалізації входять у ґратку KSr_2Cl_5 , утворюючи твердий розчин заміщення $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$.

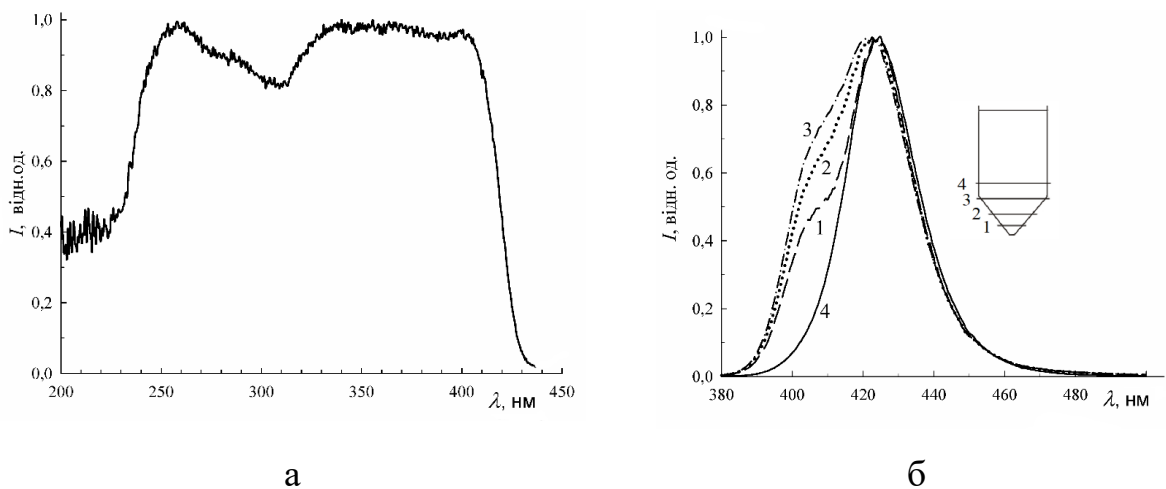


Рис. 5.9 Спектр збудження при $\lambda_{em} = 425$ нм (а) і люмінесценції (б) зразків нижньої матової частини зливка, одержаного в результаті вирощування сполуки $\text{KSr}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Cl}_5$

Спектри фотолюмінесценції зразків, вирізаних з нижньої частини зливка (приблизні позиції вказані на врізці у рис. 5.9б), є асиметричними і мають різну форму. Це може бути пояснене тим, що сполука KSr_2Cl_5 , а отже і тверді розчини на її основі є інконгруентними. При охолодженні розплаву з стехіометричним складом $\text{KCl}-2\text{SrCl}_2$ першою фазою, що кристалізується, повинен бути хлорид стронцію SrCl_2 , а оскільки ростовий розплав містить повністю ізоморфний йому EuCl_2 , утворюються кристали $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$, люмінесцентні властивості якого відомі: для цього матеріалу притаманна вузька емісійна смуга з максимумом при 410 нм [24, 30].

І дійсно, розкладання спектру люмінесценції для зразка, вирізаного з нижньої частини зливка, що утворився у процесі спрямованої кристалізації (рис. 5.10), показує наявність складової з максимумом приблизно при 408 нм (рис. 5.10, крива 2), а це узгоджується з люмінесцентними властивостями матеріалу $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$.

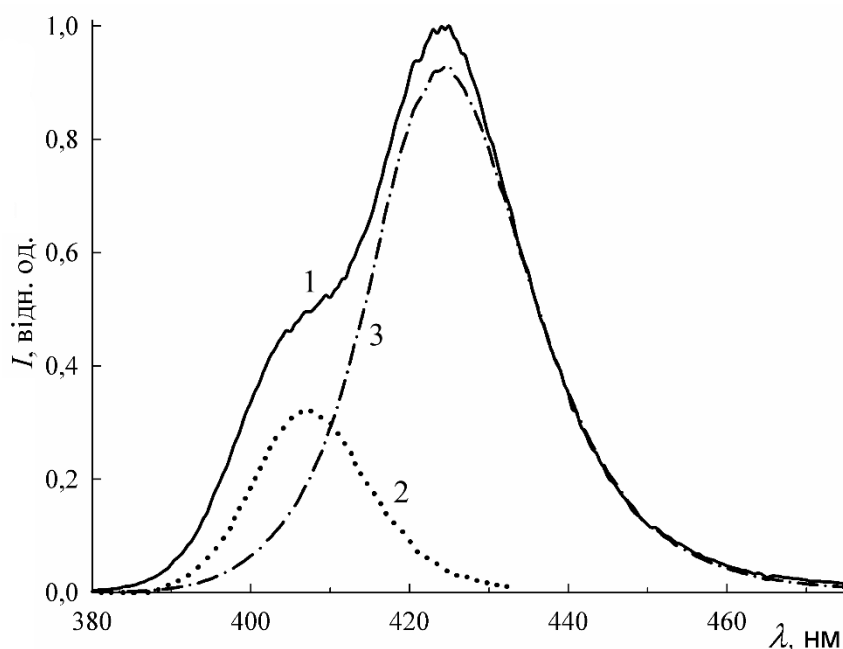


Рис. 5.10 Спектр люмінесценції зразка 1 з рис.5.9, одержаний при збудженні $\lambda_{ex} = 340$ нм (1), і його розділення на складові: 2 – частина, що відповідає люмінесценції $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$, 3 – частина, що відповідає люмінесценції матеріалу $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$

Кристали $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ слугують центрами кристалізації для $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$. Таким чином утворюється нижня матова частина зливку. В подальшому з розплаву, збагаченого KCl , кристалізується сполука $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$, що утворює прозору частину зливка (монокристал). Емісійна смуга спектру люмінесценції цього твердого розчину має максимум при 425 нм. Це дозволяє встановити походження другої складової спектру люмінесценції з рис. 5.10 (крива 2) – її поява є наслідком кристалізації твердого розчину сполуки $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ спільно з Європій-активованим стронцій хлоридом.

Верхня матова частина складається з продуктів кристалізації евтектичної суміші $\text{K}_2\text{SrCl}_4\text{-KSr}_2\text{Cl}_5$ (обидва компоненти є твердими розчинами заміщення, активованими Eu^{2+}) з домішками калій хлориду і його сполуками з Європію хлоридами.

Виникає питання, чи містяться у одержаних кристалах сполуки Eu^{3+} . Оскільки іон Eu^{3+} є слабо ізоморфним до основних катіонів матриці (K^+ , Sr^{2+}), у процесі спрямованої кристалізації він повинен відтіснятись у верхню частину зливка. Для встановлення факту існування у зливку іонів Eu^{3+} з прозорої і верхньої матової частин кристала були зняті спектри фотолюмінесценції при збудженні 390 нм, рис. 5.11.

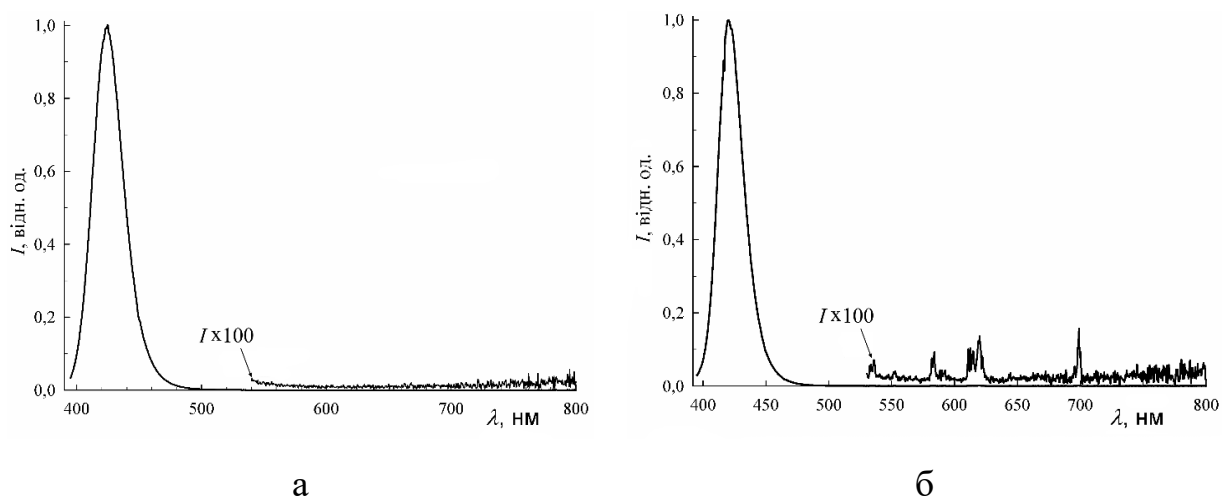


Рис. 5.11 Спектри люмінесценції ($\lambda_{ex} = 390$ нм) середньої прозорої (а) і верхньої матової (б) частин зливка, одержаного в результаті вирощування сполуки $\text{KSr}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Cl}_5$

Вибір довжини хвилі збудження пояснюється тим, що при цій довжині хвилі відбувається збудження не тільки іону Eu^{2+} (див.рис.5.9а), а й іону Eu^{3+} , основним переходом при збудженні якого є перехід ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_7$ або ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$ (смуга збудження в межах 380–400 нм) [146].

Звичайно спектр люмінесценції Eu^{3+} містить три розщеплені смуги, що відповідають переходам ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ (~591 нм), ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ (~620 нм), слабку смугу ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ (~648 нм) і ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ (~700 нм) [146].

З наведених на рис. 5.11 спектрів можна бачити, що у монокристалічній частині зливку Eu^{3+} практично відсутній (рис. 5.11а), в той час як спектр верхньої частини зливку (рис. 5.11б) включає смуги з максимумами поблизу 570, 620 і 690 нм, що є притаманними для люмінесценції Eu^{3+} .

З цього можна зробити висновок, що у ростовому розплаві Eu^{3+} присутній, але при вирощуванні він повністю відтісняється фронтом кристалізації у верхню частину зразка як неізоморфна домішка.

Проте наявність тільки спектрів фотолюмінесценції не свідчить про те, що одержаний матеріал є сцинтилятором. Для підтвердження цього, потрібні спектри радіо- або рентгенолюмінесценції, які отримуються під дією іонізуючого випромінювання.

Спектр рентгенолюмінесценції для матеріалу $\text{KSr}_2\text{Cl}_5\text{:Eu}^{2+}$ наведено на рис. 5.12.

Положення максимуму смуги рентгенолюмінесценції для цього матеріалу дорівнює 427 нм, що практично співпадає з емісійним спектром фотолюмінесценції. Це означає, що одержаний матеріал є сцинтилятором, а центрами висвічування є іони Eu^{2+} .

Для визначення сцинтиляційних параметрів одержаного матеріалу (світловий вихід, енергетичне розділення) необхідно вибрати час формування сцинтиляційного імпульсу, що потребує попереднього дослідження кінетики загасання сцинтиляційного імпульсу. На рис. 5.13 зображено криву загасання сцинтиляційного імпульсу.

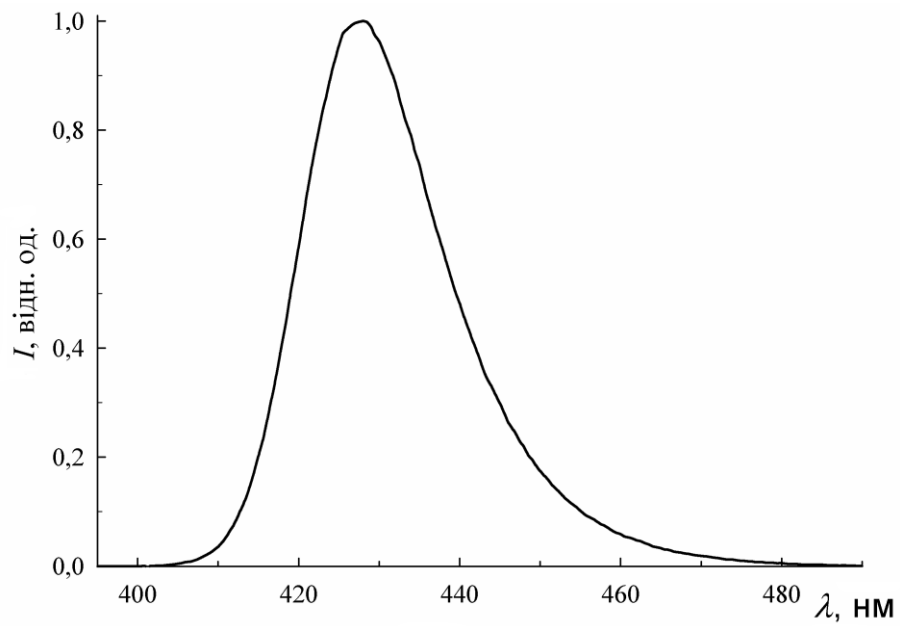


Рис. 5.12 Спектр рентгенолюмінесценції монокристалу $\text{K Sr}_{1,98} \text{Eu}_{0,02} \text{Cl}_5$

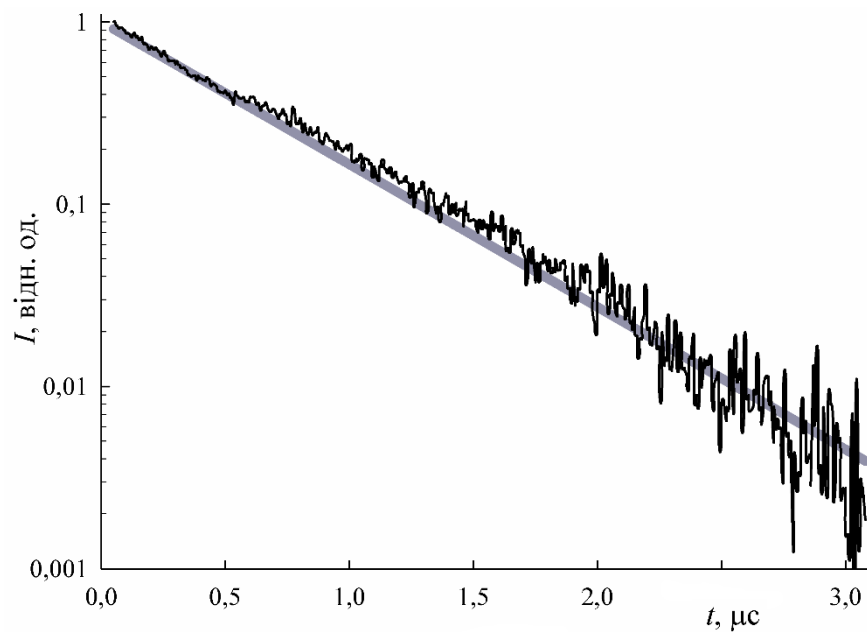


Рис. 5.13 Крива загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристалу $\text{K Sr}_2 \text{Cl}_5 : \text{Eu}^{2+}$

Вона описується одноекспоненційною залежністю, а значення константи загасання τ , розраховане за формулою:

$$I = I_0 \cdot \exp \frac{-t}{\tau}, \quad (5.4)$$

складає 0,59 мкс. Для оцінювання сцинтиляційних параметрів одержаного матеріалу з апаратурно можливих був вибраний мінімальний час формування сцинтиляційного імпульсу 8 мкс.

Для дослідження залежності світлового виходу від концентрації активатора було вирощено зразки монокристалів з вмістом 0,5, 0,75, 1, 1,5 і 2 мол. % Eu^{2+} у шихті.

Сцинтиляційні параметри для одержаних матеріалів розраховувались на основі амплітудних спектрів, приклад якого для кристалу з вмістом Eu^{2+} 1 мол. %, що має найкращі сцинтиляційні параметри, наведено на рис. 5.14. Були оцінені значення відносного світлового виходу L (у відсотках відносно еталону NaI:Tl) і енергетичного розділення R , %. Перший з параметрів розраховується як відношення абсцис фотопіків (крайні справа на рис. 5.14) для досліджуваного матеріалу і еталону – NaI:Tl .

Енергетичне розділення є відношенням ширини фотопіку на половині його висоти до абсциси фотопіку і характеризує здатність матеріалу розділяти імпульси для іонізуючого випромінювання різних енергій. Для матеріалу $\text{KSr}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Cl}_5$ значення $L = 76,4$ % відносно NaI:Tl , а енергетичне розділення дорівнює 5,9 %.

Сцинтиляційні характеристики одержаних матеріалів загального складу $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$ наведені в табл. 5.1.

Порівнюючи властивості отриманих матеріалів з іншими Eu^{2+} -активованими сцинтиляторами, слід відзначити, що світловихід матеріалу $\text{KSr}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Cl}_5$ (приблизно 76 % відносно NaI:Tl) значно перевищує такий для сцинтиляторів $\text{RbCaCl}_3:8$ мол. % Eu^{2+} (55 %) [147] і $\text{CsSrCl}_3:5$ мол. % Eu^{2+} (39 %) [30], і є порівняним з матеріалом $\text{RbCaBr}_3:8$ мол. % Eu^{2+} (77 %) [147], хоча вміст активатора в матеріалі, одержаному в даній роботі, є значно меншим. Це дозволяє віднести матеріал $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ до хлоридних сцинтиляторів з високим світловим виходом.

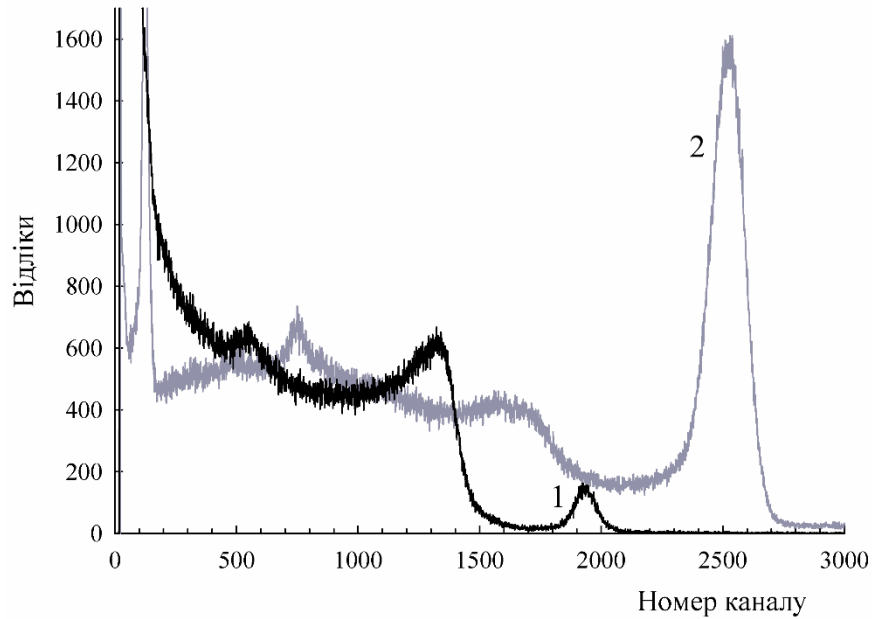


Рис. 5.14 Амплітудні спектри монокристалів $\text{K Sr}_{1,98} \text{Eu}_{0,02} \text{Cl}_5$ (1) і NaI:Tl (2).

Таблиця 5.1

Сцинтиляційні характеристики монокристалів загального складу



x	L, %	R, %
0,005	70,0	7,8
0,0075	75,2	9,1
0,01	76,4	5,9
0,015	65,0	10,5
0,02	52,0	18,1

Що стосується залежності сцинтиляційних параметрів матеріалів $\text{K Sr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ від концентрації активатора (рис. 5.15), то вона є типовою для активованих сцинтиляторів і проходить через оптимум, де значення світлового виходу є максимальним, а енергетичного розділення — мінімальним. Зниження світлового виходу активованих матеріалів при збільшенні концентрації активатора пояснюється концентраційним гасінням люмінесценції. Можливо, у випадку матеріалів $\text{K Sr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ певну роль

Для чистого трийодиду європію реакція (5.5) протікає при температурах вище 200 °С [148, 149]. Для з'ясування повноти її перебігу у хлоридному розплаві нами було проведено люмінесцентне дослідження верхньої непрозорої частини зразка, вирощеного з розплаву, що містив добавку KI, оскільки Eu^{3+} , як неізоморфна домішка, повинен відтіснятись фронтом кристалізації у верхню частину зливка. Спектр люмінесценції представлено на рис. 5.16.

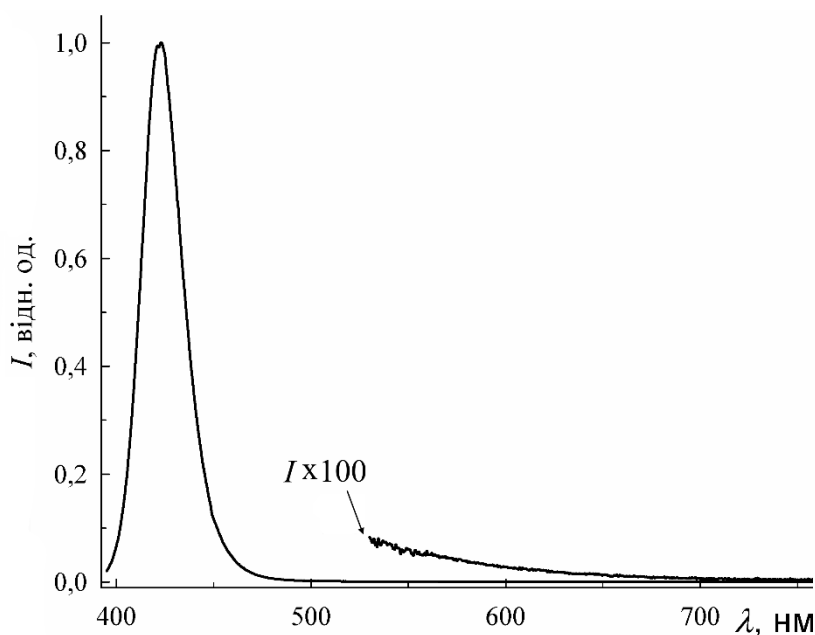


Рис. 5.16 Спектр люмінесценції верхньої частини зливка, одержаного при вирощуванні кристалу з розплаву $\text{KSr}_{1,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cl}_5 + \text{KI}$ ($\lambda_{ex} = 390$ нм).

На спектрі відсутні емісійні смуги, притаманні люмінесценції Eu^{3+} , тобто додавання сильного відновника (KI) до розплаву веде до повного відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} .

Амплітудні спектри монокристалів $\text{KSr}_{1,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cl}_5$, одержаних з розплавів без додавання і з додаванням добавки KI, наведені на рис. 5.17. Світловий вихід відносно NaI:Tl для цих матеріалів складає 72 % і 67 %, відповідно. Енергетичне розділення для обох матеріалів знаходиться в межах 8–9 %.

Слід зазначити, що різниця у значенні світлового виходу обох матеріалів знаходиться у межах експериментальної похибки. Погіршення

сцинтиляційних властивостей можна пояснити надлишком доданого KI, а саме аніонів Γ^- по відношенню до катіонів Eu^{3+} у ростовому розплаві.

Аніони Γ^- можуть вбудовуватись у кристалічну ґратку, погіршуючи структуру монокристалу і його оптичні характеристики (прозорість), що впливає на значення світлового виходу і енергетичного розділення.

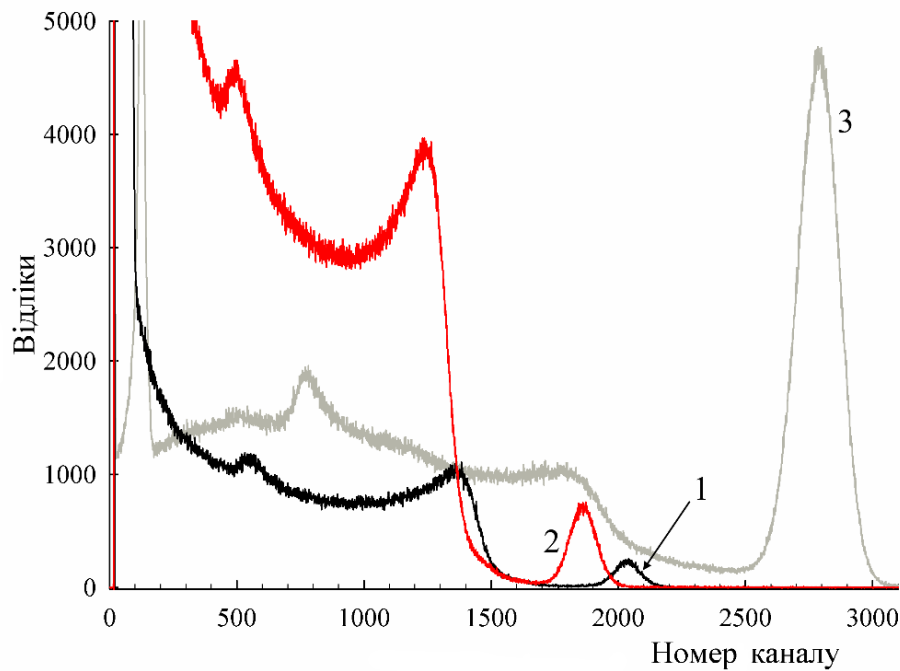


Рис. 5.17 Амплітудні спектри монокристалу $\text{KSr}_{1,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cl}_5$ (1), монокристалу $\text{KSr}_{1,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Cl}_5$, одержаного з додаванням KI (2) і еталонного зразка NaI:Tl (3).

Висновки до розділу 5

1. Застосування методу карбохлорування для розчинення Eu_2O_3 у хлоридному розплаві дозволяє ввести у розплав до 5 мол. % Eu^{2+} . Відновлення Європію є неповним, і катіони Eu^{3+} в процесі спрямованої кристалізації витісняються у верхню частину зливка. При заміщенні у шихті KCl на KI у кількості, еквівалентній кількості доданого активатора, відбувається повне відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} .
2. Сполука K_2SrCl_4 розпадається на суміш $\text{KCl}+\text{KSr}_2\text{Cl}_5$ як при повільному охолодженні до кімнатної температури, так і при загартовуванні, і не представляє інтересу в якості сцинтиляційного матеріалу. Процес

спрямованої кристалізації за методом Бріджмена розплаву $\text{KCl}-1,99\text{SrCl}_2-0,01\text{EuCl}_2$ протікає у відповідності до фазової діаграми системи $\text{KCl}-\text{SrCl}_2$ і дає можливість виростити монокристали складу $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$.

3. Одержано новий сцинтиляційний матеріал $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$. Навіть при відносно низькій концентрації активатора (1 мол. %) цей матеріал має достатньо високі сцинтиляційні параметри: відносний світловий вихід близько 76 % від NaI:Tl і енергетичне розділення ~ 6 %.
4. Залежність світловиходу монокристалів $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$ від концентрації активатора проходить через максимум при 1 мол. % Eu^{2+} . Подальше підвищення концентрації активатора призводить до зниження світловиходу внаслідок концентраційного гасіння люмінесценції, притаманного активованим матеріалам.

Основні положення цього розділу викладено у публікаціях автора [142, 150–152].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

При виконанні роботи встановлено оксокислотні властивості розплавів 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 , досліджено перебіг процесу їх очистки від оксигенвмісних домішок, одержано монокристали сполуки $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}$ і визначено їх сцинтиляційні властивості. Найбільш важливі наукові і практичні результати дисертації:

1. Розчинність магній оксиду в розплавах системи KCl-SrCl_2 зростає з підвищенням температури і вмісту катіонів Sr^{2+} у розплаві. Значення показників добутків розчинності магній оксиду у розплавах 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 при температурі 973 К становлять $pK_{s,\text{MgO}} = 7,31 \pm 0,06$ і $pK_{s,\text{MgO}} = 6,60 \pm 0,02$, відповідно. Політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розплаві 2KCl-SrCl_2 в інтервалі 923–1023 К показало, що зміна розчинності магній оксиду підпорядковується рівнянню Шредера – Ле Шательє, а, отже, може бути розрахована для будь-якої температури. Значення $pK_{s,\text{MgO}}$ у розплавах 2KCl-SrCl_2 (від 7,82 при 923 К до 6,98 при 1023 К) і KCl-2SrCl_2 (6,60 при 973 К) не дозволяє використовувати катіонні кислоти для очистки досліджених розплавів від оксигенвмісних домішок.
2. Кислотні властивості за Луксом – Флудом розплавів 2KCl-SrCl_2 і KCl-2SrCl_2 посилюються з підвищенням вмісту катіонів Sr^{2+} . Значення індексів оксоосновності при 973 К складають $pI_L = 2,21$ для розплаву 2KCl-SrCl_2 і $pI_L = 3,08$ для розплаву KCl-2SrCl_2 . З'ясовано склад комплексів, які утворюють оксид-іони з катіонною основою хлоридних розплавів у розведених розчинах: $4\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ у рівновазі з $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ для CaCl_2 -вмісних розплавів, $3\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$ у рівновазі з $\text{SrCl}_2 \cdot \text{SrO}$ для SrCl_2 -вмісних розплавів, і $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{O}^{2-}$ для BaCl_2 -вмісних розплавів.
3. Зростання вмісту SrCl_2 у розплавах на основі хлоридів Калію та Стронцію призводить до зниження ефективності видалення оксигенвмісних домішок при карбохлоруванні внаслідок посилення кислотних

властивостей розплавів: при 973 К залишкова концентрація оксид-іонів у розплаві 2KCl-SrCl_2 становить $2,632 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot кг $^{-1}$, у розплаві KCl-2SrCl_2 – $1,65 \cdot 10^{-7}$ моль \cdot кг $^{-1}$. Хімічна стадія процесу карбохлорування в обох розплавах підпорядковується кінетичному рівнянню другого порядку відносно оксид-іонів, константи швидкості реакції при 973 К становлять: $(4,4 \pm 0,25) \cdot 10^5$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$ – у розплаві 2KCl-SrCl_2 і $(1,83 \pm 0,5) \cdot 10^5$ кг \cdot моль $^{-1} \cdot$ хв $^{-1}$ – у розплаві KCl-2SrCl_2 .

4. Значення енергії активації процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 , оцінене на основі політермічних досліджень, складає 208 ± 50 кДж \cdot моль $^{-1}$, термодинамічні параметри утворення активованого комплексу: $\Delta H^\# = 199 \div 200$ кДж \cdot моль $^{-1}$, $\Delta S^\# = 59,6 \div 64$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$. Одержані характеристики добре узгоджуються з даними для інших хлоридних розплавів і підтверджують однаковість механізму перебігу процесу карбохлорування у хлоридних розплавах різного катіонного складу.
5. Досліджено процеси взаємодії європій (III) оксиду з розплавом 2KCl-SrCl_2 . В інертній атмосфері ступінь перетворення Eu_2O_3 в EuOCl дорівнює 0,54. Процес карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 у суміші з Eu_2O_3 лімітується розчиненням $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{EuOCl}$. Значення добутоків розчинності Eu_2O_3 і EuOCl складають $1,2 \cdot 10^{-22}$ моль $^5 \cdot$ кг $^{-5}$ і $1,47 \cdot 10^{-7}$ моль $^3 \cdot$ кг $^{-3}$, відповідно. Встановлено закономірності взаємодії сумішей «оксопохідні РЗЕ – хлоридний розплав» з різними хлоруючими агентами. Запропоновано спосіб завбачення перебігу таких процесів при різних температурах для хлоридних розплавів з урахуванням їх кислотних властивостей і температурних коригувань, зроблених на основі рівняння Шредера – Ле Шательє.
6. Карбохлорування хлоридних розплавів веде до повного переходу оксополук європію, що утворюються при взаємодії Eu_2O_3 з хлоридним розплавом, у суміш хлоридів. Розроблено і запатентовано спосіб одержання хлоридної шихти для вирощування монокристалів,

активованих рідкісноземельними елементами, який полягає у обробці суміші хлоридного розплаву і оксополуки рідкісноземельного елемента тетрахлорметаном.

7. Одержано новий сцинтиляційний матеріал $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$. При концентрації активатора (Eu^{2+}) у шихті 1 мол. % світловий вихід становить 76 % відносно NaI:Tl при енергетичному розділенні ~ 6 %. Цей матеріал є перспективним для використання у детекторах іонізуючого випромінювання.
8. Застосування методу карбохлорування дозволяє одержати ростовий розплав, що містить до 5 мол. % Eu . Процес відновлення Європію є неповним, і катіони Eu^{3+} в процесі спрямованої кристалізації за Бріджменом – Стокбаргером витісняються у верхню частину зливка. При заміщенні у шихті KCl на KI у кількості, еквівалентній кількості доданого активатора, відбувається повне відновлення Eu^{3+} до Eu^{2+} . Часткове заміщення KCl на KI спричиняє певне погіршення сцинтиляційних властивостей монокристалів, що, однак, не виходить за рамки експериментальної похибки.

Результати роботи були використані в Інституті сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України та Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна при виконанні робіт за відомчим замовленням НАН України та МОН України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Globus, M., Grinyov, B., Kim, J.K.: *Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications*. Institute for Single Crystals, Kharkiv (2005)
2. Гринев, Б.В. (ред.): *Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение*. ИСМА, Харьков (2009)
3. Korzhik, M., Gektin, A. (eds.): *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies. Proceedings of ISMART 2016*. Springer, Cham (2017). doi:10.1007/978-3-319-68465-9
4. Гектин, А.В. (ред.): *Аспекты сцинтилляционной техники*. ИСМА, Харьков (2017)
5. Сідлецький, О.Ц., Гриньов, Б.В.: *Сцинтиляційні кристали на основі твердих розчинів заміщення*. ИСМА, Харків (2019)
6. Van Eijk, C.W.E.: *Inorganic-scintillator development*. Nucl. Instrum. Methods A **460**(1), 1–14 (2001). doi:10.1016/S0168-9002(00)01088-3
7. Weber, M.J.: *Inorganic scintillators: today and tomorrow*. J. Lumin. **100**(1–4), 35–45 (2002). doi:10.1016/S0022-2313(02)00423-4
8. Derenzo, S.E., Weber, M.J., Bourret-Courchesne, E., Klintonberg, M.K.: *The Quest for the Ideal Inorganic Scintillator*. Nucl. Instrum. Methods A. **505**(1–2), 111–117 (2003). doi:10.1016/S0168-9002(03)01031-3
9. Hofstadter, R.: *Europium activated strontium iodide scintillators*. US Patent 3,373,279, 12 March 1968
10. Cherepy, N.J., Hull, G., Drobshoff, A.D., Payne, S.A., van Loef, E., Wilson, C.M., Shah, K.S., Roy, U.N., Burger, A., Boatner, L.A., Choong, W.-S., Moses, W.W.: *Strontium and barium iodide high light yield scintillators*. Appl. Phys. Lett. **92**(8), 083508 (2008)
11. Van Loef, E.V., Wilson, C.M., Cherepy, N.J., Hull, G., Payne, S.A., Choong, W.-S., Moses, W.W., Shah, K.S.: *Crystal Growth and Scintillation Properties of Strontium Iodide Scintillators*. IEEE T. Nucl. Sci. **56**(3), 869–872 (2009). doi:10.1109/TNS.2009.2013947

12. Gokhale, S.S., Stand, L., Lindsey, A., Koschan, M., Zhuravleva, M., Melcher, C.L.: Improvement in the optical quality and energy resolution of CsSrBr₃:Eu scintillator crystals. *J. Cryst. Growth.* **445**(1), 1–8 (2016)
13. Zhuravleva, M., Blalock, B., Yang, K., Koschan, M., Melcher, C.L.: New single crystal scintillators: CsCaCl₃:Eu and CsCaI₃:Eu *J. Cryst. Growth.* **352**(1), 115–119 (2012)
14. Suta, M., Larsen, P., Lavoie-Cardinal, F., Wickleder, C.: Photoluminescence of CsMBr₃:Eu²⁺ (M=Mg, Ca, Sr) - A novel strategy for the development of low-energy emitting phosphors. *J. Lumin.* **149**(1), 35–44 (2014)
15. Lindsey, A.C., Zhuravleva, M., Stand, L., Wu, Yu., Melcher, C.L.: Crystal growth and characterization of europium doped KCaI₃, a high light yield scintillator. *Opt. Mater.* **48**(1), 1–6 (2015)
16. Stand, L., Zhuravleva, M., Wei, H., Melcher, C.L.: Crystal growth and scintillation properties of potassium strontium bromide. *Opt. Mater.* **46**(1), 59–63 (2015)
17. Radii for All Species. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php> (2020). Accessed 26 Aug 2020
18. Lide, D.R. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition. Taylor & Francis. CRC Press, Boca Raton. (2006). doi:10.1021/ja069813z
19. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Datsko, Y.N., Deineka, T.G., Kisil, E.P., Kosinov, N.N., Voronkina, E.E.: Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides. *J. Chem. Eng. Data.* **55**(12), 5696–5700 (2010)
20. Ельяшевич, М.А.: *Спектры редких земель*. Наука, Москва (1953)
21. Gahane, D.H., Kokode, N.S., Muthal, P.L., Dhopte, S.M., Moharil, S.V.: Luminescence of some Eu²⁺ activated bromides. *J. All. Comp.* **484**, 660–664 (2009)
22. Rubio, J. Doubly-valent rare-earth ions in halide crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* **52**(1), 101–174 (1991)
23. Cherepy, N.J., Payne, S.A., Asztalos, S.J., Hull, G., Kuntz, J.D., Niedermayr T., Pimputkar, S., Roberts, J.J., Sanner, R.D., Tillotson, T.M., van Loef, E.,

- Wilson, C.M., Shah, K.S., Roy, U.N., Hawrami, R., Burger, A., Boatner, L.A., Choong, W.-C., Moses, W.W.: Scintillators With Potential to Supersede Lanthanum Bromide. *IEEE T. Nucl. Sci.* **56**(3), 873–880 (2009)
24. Moon, J., Kang, H., Kim, H.J., Kim, W., Park, H.: Scintillation properties of $\text{SrCl}_2(\text{Eu})$ crystals. *J. Kor. Phys. Soc.* **49**(2), 637–641 (2006)
25. Stand, L., Zhuravleva, M., Johnson, J., Koschan, M., Lukosi, E., Melcher, C.L.: New high performing scintillators: $\text{RbSr}_2\text{Br}_5:\text{Eu}$ and $\text{RbSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}$. *Opt. Mater.* **73**, 408–414 (2017)
26. Stand, L., Zhuravleva, M., Lindsey, A., Melcher, C.L.: Growth and characterization of potassium strontium iodide: A new high light yield scintillator with 2.4 % energy resolution. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* **780**, 40–44 (2015)
27. Yang, K., Zhuravleva, M., Melcher, C.L.: Crystal growth and characterization of $\text{CsSr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{I}_3$ high light yield scintillators. *Phys. Status Solidi RRL.* **5**, 43–45 (2011)
28. Stand, L., Zhuravleva, M., Melcher, C.L.: Ternary metal halide scintillators. US Patent 201,701,909,69, 18 Apr 2017
29. Stand, L., Zhuravleva, M., Gamarda, G., Lindsey, A., Johnson, J., Hobbs, C., Melcher, C.L.: Exploring Growth Conditions and Eu^{2+} Concentration Effects for $\text{KSr}_2\text{I}_5:\text{Eu}$ Scintillator Crystals. *J. Cryst. Growth.* **439**, 93–98 (2016)
30. Cherginets, V.L., Grippa, A.Yu., Rebrova, T.P., Datsko, Yu.N., Ponomarenko, T.V., Rebrova, N.V., Kosinov, N.N., Tarasenko, O.A., Dolzhenko, Yu.I., Zelenskaya, O.V.: Scintillation properties of Eu^{2+} - doped SrCl_2 and CsSrCl_3 single crystals. *Funct. Mater.* **19**(2), 187–191 (2012)
31. Cherginets, V.L., Rebrova, N.V., Grippa, A.Yu., Datsko, Yu.N., Ponomarenko, T.V., Pedash, V.Yu., Kosinov, N.N., Tarasov, V.A., Zelenskaya, O.V., Zenya, I.M., Lopin, A.V.: Scintillation properties of $\text{CsSrX}_3:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{CsSr}_{1-y}\text{Eu}_y\text{X}_3$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $0 \leq y \leq 0.05$) single crystals grown by the Bridgman method. *Mater. Chem. Phys.* **143**(3), 1296–1299 (2014)

32. Cherginets, V.L., Grippa, A.Yu., Rebrova, T.P., Datsko, Yu.N., Ponomarenko, T.V., Rebrova, N.V., Kosinov, N.N., Tarasenko, O.A., Zelenskaya, O.V.: Obtaining and properties of CsSrBr₃:Eu²⁺ scintillator. *Funct. Mater.* **19**(4), 429–431 (2012)
33. Lux, H.: «Säuren» und «basen» im schmelzfluss: die bestimmung der säuerstoffionen-konzentration. *Z. Elektrochem.* **45**(4), 303–309 (1939)
34. Flood, H., Forland, T.: The acidic and basic properties of oxides. I. Acid-base definitions. *Acta Chem.Scand.* **1**, 592–604 (1947)
35. Flood, H., Forland, T.: The acidic and basic properties of oxides. II. The thermal decomposition of pyrosulphates.. **1**, 781–789 (1947)
36. Flood, H., Forland, T., Roald, B.: The acidic and basic properties of oxides. III. Relative acid-base strength of some polyacids. *Acta Chem. Scand.* **1**, 790–798 (1947)
37. Combes, R., Levelut, M.N., Tremillon, B.: Oxoacidity and its influence in the electrochemical properties in molten mixtures of CeCl₃ and equimolar NaCl-KCl at 1000 K. *Electrochim. Acta.* **23**(12), 1291–1295 (1978)
38. Cherginets, V.L.: Oxoacidity: Reactions of oxocompounds in ionic solvents. Elsevier, Amsterdam – Boston – Heidelberg – London – New York – Oxford – Paris – San Diego – San Francisco – Singapore – Sydney – Tokyo (2005)
39. Cherginets, V.L.: Acid-base equilibria in ionic melts. The generalized definition of acids and bases in liquid media (Review). *Funct. Mater.* **3**(2), 233–247 (1996)
40. Cherginets, V.L.: Acid-base equilibria in ionic solvents (ionic melts). In: Wypych, G. (ed.) *Handbook of Solvents*, pp. 616–638. Chemtec Publishing, Toronto-New York (2001)
41. Чергинец, В.Л.: Химия оксосоединений в ионных расплавах. Институт монокристаллов, Харьков (2004)
42. Combes, R., Vedel, J., Tremillon, B.: Mesure de pO^{2-} au moyen d'une electrode a membrane de zircone stabilisee et determination potentiometrique de constantes

d'equilibre d'echarge de O^{2-} dans le melange equimolaire NaCl-KCl fondu. *Electrochim. Acta.* **20**(3), 191–200 (1975)

43. Рыбкин, Ю.Ф., Середенко, А.С.: Шкала кислотности в расплавленном хлористом калии. *Укр. Хим. Журн.* **36**(2), 133–136 (1970)

44. Рыбкин, Ю.Ф., Середенко, А.С.: Шкала кислотности в расплавленном хлористом калии и йодистом цезии. *Укр. Хим. Журн.* **40**(2), 137–141 (1974)

45. Рыбкин, Ю.Ф., Баник, В.В.: Шкала основности в расплавленном йодистом натрия. В: Монокристаллы и техника, (вып. 2(9)), 153–158. ВНИИ монокристаллов, Харьков (1973)

46. Овсянникова, Н.Н., Рыбкин, Ю.Ф.: Влияние катионов на основность среды в расплавленной эвтектике NaCl-KCl. *Укр. Хим. Журн.* **42**(2), 151–155 (1976)

47. Hammett, L.P., Deyrup, A.J.: A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water. *J. Amer. Chem. Soc.* **54**(7), 2721–2739 (1932)

48. Combes, R., Tremillon, B., De Andrade, F., Lopes, M., Ferreira H.: Definition and use of an oxoacidity function for the comparison of acidity levels at 1000 K of some chloride melts involved in electrometallurgic process. *Anal. Lett.* **15**(20), 1585–1600 (1982)

49. Burkhardt, W.J., Corbett, J.D.: The Solubility of Water in Molten Mixtures of LiCl and KCl. *J. Amer. Chem. Soc.* **79**(24), 6361–6363 (1957)

50. Castrillejo, Y., Martinez, M.A., Haarberg, G.M., Børresen, B., Osen, K.S., Tunold, R.: Oxoacidity reactions in equimolar molten $CaCl_2$ -NaCl mixture at 575 °C. *Electrochim. Acta.* **42**(10), 1489–1494 (1997)

51. Cherginets, V.L., Demirskaya, O.V., Rebrova, T.P.: Oxobasicity index as a measure of acidic properties of ionic melts: definition and methods of acidity estimation. *Molten salts forum.* **7**, 163–166 (2000)

52. Чергинец, В.Л., Демирская, О.В., Реброва, Т.П.: Кислотные свойства хлоридных расплавов при 600 °C. *Журн. Физ. Хим.* **76**(7), 1331–1333 (2002)

53. Боярчук, Т.П., Хайлова, Е.Г., Чергинец, В.Л.: Потенциометрическое исследование растворимости оксидов в расплаве эвтектической смеси хлоридов цезия, калия и натрия при 600 °С. Препринт ин-та монокристаллов ИМК-91-17. (1991)
54. Vocage, P., Ferry, D., Picard, G.S.: Proprietes oxydoreductrices et oxoacides du magnesium dans le melange $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ (23.5%-24.5%-52% molaire) fondu a 600 °C. *Electrochim. Acta*, **36**(1), 155–162 (1991)
55. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P.: Studies of the relative acidities of some chloride melts. *Electrochim. Acta*. **46**(1), 25–30 (2000)
56. Гороновский, И.Т., Назаренко, Ю.П., Некряч, Е.Ф.: Краткий справочник по химии. Наук. думка, Киев (1987)
57. Janz, G.I.: *Molten Salts Handbook*. Academic Press, New York – London (1967)
58. Чергинец, В.Л., Реброва, Т.П., Демирская, О.В.: Определение индексов основности ионных растворителей «карбонатным» методом. В: Тезисы докладов Всеукраинской конференции по аналитической химии, посвященной 100-летию Н. П. Комаря, Институт монокристаллов, Харьков, 15–19 сентября 2000
59. Cherginets, V.L., Demirskaya, O.V., Rebrova, T.P.: On carbonate stability in molten caesium and potassium halides. *J. Electroanal. Chem.* **512**(1), 124–127 (2001)
60. Cherginets, V.L., Demirskaya, Rebrova, T.P.: Oxoacidic properties of potassium halide melts at 800 °C. *Electrochem. Commun.* **2**(11), 762–764 (2000)
61. Волкович, А.В.: Взаимодействие оксидов щелочноземельных металлов с расплавом эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. *Расплавы*. **4**, 24–30 (1991)
62. Naumann, D., Reinhardt, G.: Löslichkeit von Erdalkalioxiden in Alkalichloridschmelzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 165–173 (1966)

63. Чергинец, В.Л., Баник, В.В.: Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в расплаве эвтектики KCl-NaCl при 973 К. *Расплавы*. **1**, 66–69 (1991)
64. Барбин, Н.М., Пекарь, А.П., Некрасов, В.Н. Ивановский, Л.Е.: Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl. *Расплавы*. **2**, 41–48 (1992)
65. Хайлова, Е.Г., Лысенко, Т.А., Чергинец, В.Л.: Растворимость оксидов двухвалентных металлов в эвтектическом расплаве CsCl-KCl-NaCl при 700°C. *Журн. неорг. Хим.* **38**(1), 175–179 (1993)
66. Cherginets, V.L. Rebrova, T.P.: Oxoacidic properties of some Ba-based chloride melts. *Electrochem. Commun.* **1**(12), 590–592 (1999)
67. Cherginets, V.L., Demirskaya, O.V., Rebrova, T.P.: On relative oxoacidic properties of the eutectic melt BaCl₂-KCl-NaCl (0.43:0.29:0.28) at 700 °C. In: 10th Conference “High-Temperature Material Chemistry”, Julich, Germany, 9–14 April 2000
68. Чергинец, В.Л. Реброва, Т.П.: Растворимость оксидов в расплаве BaCl₂-KCl-NaCl (0,43:2,29:0,28) при 700 °C. *Журн. неорг. хим.* **46**(2), 344–346 (2001)
69. Чергинец, В.Л. Реброва, Т.П.: Кислотные свойства катионов и растворимость оксидов в эвтектическом расплаве SrCl₂-KCl-NaCl при 700 °C. *Журн. физ. Хим.* **74**(2), 244–246 (2000)
70. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P.: Potentiometric studies of acidic properties of some cations in molten eutectic CaCl₂-KCl mixture at 700 °C. *Electrochem. Commun.* **2**(2), 97–99 (2000)
71. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P.: Studies of oxide solubilities in molten KCl-LiCl at 700 °C. In: Gaune-Escard, M. (ed.) *Advances in molten salts. From structural aspects to waste processing*, pp. 108–111. Begell House, New York (1999)
72. Laitinen, H.A., Bhatia, B.B.: Electrochemical study of metallic oxides in fused LiCl-KCl eutectic. *J. Electrochem. Soc.* **107**(8), 705–710 (1960)

73. Реброва, Т.П., Чергинець, В.Л., Дацько, Ю.М., Гончаренко, В.Ф., Педаш, В.Ю.: Спосіб одержання монокристалів йодиду цезію. Патент України на корисну модель 60165, 10 травня 2011
74. Delarue, G.: Reaction chimiques metallant en jen les ions O^{2-} et S^{2-} dans l'eutectique LiCl-KCl fondu. Bull. Soc. Chim. Fr. **8**, 1654–1659 (1960)
75. Delarue, G.: Oxydation electrochimique des ions HO^- en O^{2-} dans l'eutectique LiCl-KCl fondu. J. Electroanal. Chem. **1**(1), 13–25 (1959)
76. Cherginets, V.L., Deineka, T.G., Demirskaya, O.V., Rebrova, T.P.: Potentiometric investigation of oxide solubilities in molten KCl-NaCl eutectic. The effect of surface area of solid particles on the solubilities. J. Electroanal. Chem. **531**(2), 171–178 (2002)
77. Чергинець, В.Л., Дацько, Ю.Н., Реброва, Т.П., Гончаренко, В.Ф., Педаш, В.Ю.: Влияние катионных кислот на процессы удаления кислородных примесей из расплава и сцинтилляционные свойства монокристаллов CsI. Вісн. Харків. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Хімія. **18**(41), 203–208 (2010)
78. Чергинець, В.Л., Реброва, Т.П., Дацько, Ю.Н., Педаш, В.Ю., Косинов, Н.Н.: Влияние концентрации кислородсодержащих примесей на люминесцентные свойства монокристаллов йодида цезия, очищенных добавками катионных кислот. Вісн. Харків. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Хімія. **20**(43), 121–128 (2011)
79. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Datsko, Yu.N., Goncharenko, V.F., Kosinov, N.N., Pedash, V.Yu.: On luminescence properties of CsI crystals scavenged by Mg^{2+} . Mater. Lett. **65**(15–16), 2416–2418 (2011)
80. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Datsko, Yu.N. Goncharenko, V.F., Kosinov, N.N., Yavetsky, R.P., Pedash, V.Yu.: Luminescent properties of CsI single crystals grown from the melt treated by EuI_2 . Cryst. Res. Technol. **47**(6), 684–688 (2012)

81. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Datsko, Yu.N. Ponomarenko, T.V., Yavetsky, R.P., Pedash, V.Yu.: Kinetics of luminescence of CsI single crystals scavenged by Y^{3+} . *Cryst. Res. Technol.* **48**(1), 16–21 (2013)
82. Дацько, Ю.Н.: Развитие методов осадительного раскисления расплава для получения монокристаллов йодида цезия с улучшенными сцинтилляционными материалами. Дисертація, Інститут монокристалів НАН України (2013)
83. Заславський, Б.Г.: Технологічні основи вирощування лужногалоїдних сцинтиляційних монокристалів із розплавів зі змінною геометрією вільної поверхні. Дисертація, Інститут монокристалів НАН України (2005)
84. Zaslavsky, B.G.: Distinctive features of automated pulling of large scintillation alkali iodides single crystals without oxygen-containing impurities. *J. Cryst. Growth.* **18**(2), 277–281 (2000)
85. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Datsko, Yu.N., Kosinov, N.N., Shevchenko, E.E., Pedash, V.Yu.: Luminescent properties of CsI crystals grown from the melt treated by metals-getters. *J. Cryst. Growth.* **380**, 143–147 (2013)
86. Балкевич, В.Л.: Техническая керамика: учебное пособие для вузов. Стройиздат, Москва (1984)
87. Ефимов, А.И., Белорукова, Л.П., Василькова, И.В., Чечев, В.П.: Свойства неорганических соединений. Справочник. Химия, Ленинград (1983)
88. Butler, C.T., Russel, J.R., Quincy, R.B. (Jr.), Lavalley, D.E.: Growth and evaluation of high purity KCl crystals. *J. Chem. Phys.* **45**(6), 968–971 (1966)
89. Rosenberger, F.E.: Purification of alkali halides. In: Zief, M., Speights, R. (eds.) *Ultrapurity: Methods and Techniques*, pp. 3–70. Marcel Dekker, New York (1972)
90. Ecklin, D.: Fonte zonalli et analyse de purete dans les iodures alcalins. *Helv. Chim. Acta.* **50**(6), 1107–1119 (1967)
91. Peech, J. M., Bower, D.A., Rohl, R.O.: Preparation of pure alkali halide crystals and some of their properties. *J. Appl. Phys.* **38**(5), 2166–2171 (1967)

92. Gross, U.: Zone purification alkali iodides. *Mater. Res. Bull.* **5**(2), 117–127 (1970)
93. Плоом, Л.А.: Радиационное окрашивание и термостимулирование люминесценции KCl повышенной чистоты. *Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР.* **43**, 81–89 (1975)
94. Баник, В.В., Демирская, О.В., Червонная, Л.Н.: Фракционное разделение кислородсодержащих примесей в иодистом натрии при вакуумной дистилляции. *Монокристаллические материалы.* **11**, 87–90 (1983)
95. Пономаренко, Т.В.: Системы хлоридов цезия, лития и иттрия с низкой концентрацией кислородсодержащих примесей: синтез и сцинтилляционные свойства. Дисертація, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України (2012)
96. Кузнецов, А.Ф., Пехов, Г.Ф.: Способ получения тетрахлорэтилена. Патент СССР 201386, 08 сентября 1967
97. Чергинец, В.Л., Науменко, В.А., Пономаренко, Т.В., Реброва, Т.П.: Особенности кинетики карбохлорирования расплава KCl-LiCl. *Вопросы химии и хим. технологии.* **2**, 138–141 (2013)
98. Чергинец, В.Л., Науменко, В.А., Пономаренко, Т.П., Реброва, Т.П.: Политермическое исследование процесса очистки расплава KCl-NaCl от кислородсодержащих примесей методом карбохлорирования. *Вопросы химии и хим. технологии.* **5**, 154–157 (2012)
99. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Naumenko, V.A., Bryleva, E.Yu.: On study of carbohalogenation process in molten KCl-NaCl equimolar mixture. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis.* **116**(2), 327–337 (2015)
100. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Naumenko, V.A., Ponomarenko, T.V.: Interaction of oxide species with CCl₄ in liquid BaCl₂-KCl (0.26:0.74). *Phys. Chem. Liq.* **53**(2), 193–199 (2015)

101. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Naumenko, V.A., Rebrov, A.L., Yurchenko, O.I.: Regularities of deep deoxidization of molten ionic chlorides in reactive gas atmosphere. *RSC Adv.* **6**, 58780–58785 (2016)
102. Реброва, Т.П., Чергинец, В.Л., Пономаренко, Т.В.: Закономерности протекания гетерогенных процессов с участием оксид-ионов в галогенидных расплавах. В: *Функциональные материалы для сцинтилляционной техники и биомедицины*, сс. 106–146. ИСМА, Харьков (2012)
103. Чергинец, В.Л., Реброва, Т.П., Пономаренко, Т.В.: Особенности поведения расплавов системы CsCl–LiCl–YCl₃ в реактивной газовой среде. *Вісн. Харків. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Хімія.* **20**(43), 114–120 (2011)
104. Caravaca, C., Laplace, A., Vermeulen, J., Lacquement, J.: Determination of the E-*pO*²⁻ stability diagram of plutonium in the molten LiCl–KCl eutectic at 450 C. *J. Nucl. Mater.* **377**, 340–347 (2008)
105. Карякин, Ю.В., Ангелов, И.И.: Чистые химические вещества. Химия, Москва (1974)
106. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: Polythermal study of magnesium oxide solubility in molten K₂SrCl₄. *J. Chem. Thermodynamics* **102**, 248–251 (2016). doi:10.1016/j.jct.2016.07.019
107. Littlewood, R.: A reference electrode for electrochemical studies in fused alkali chlorides at high temperatures. *Electrochim. Acta.* **3**(4), 270–278 (1961)
108. Коттон, Ф., Уилкинсон, Дж.: Основы неорганической химии. Мир, Москва (1979)
109. Доерфель, К.: Статистика в аналитической химии. Мир, Москва (1969)
110. Никольский, Б.П. (ред.): Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Второе издание, переработанное и дополненное. Химия, Ленинград (1987)
111. Кнунянц, И.Л., Зефирова, Н.С., Кулов, Н.Н. (ред.): Химическая энциклопедия в пяти томах. Большая Российская энциклопедия, Москва, 1998

112. Детекторы ионизирующих излучений сцинтилляционные. Метод измерения светового выхода детектора по пику полного поглощения или краю комптоновского распределения: ГОСТ 17038.2-79. Информационный указатель стандартов, Москва. 1984.
113. Sysoeva, E., Tarasov, V., Zelenskaya, O.: Comparison of the methods for determination of scintillation light yield. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* **486**, 67–73 (2002)
114. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: On some regularities of magnesium oxide solubility in melts with different content of alkaline earth metal chlorides. *J. Chem. Thermodynamics* **113**, 1–5 (2017). doi:10.1016/j.jct.2017.05.034
115. Посыпайко, В.И., Алексеева, Е.А. (ред.): Диаграммы плавкости солевых систем (справочник). Металлургия, Москва, (1977)
116. Хайлова, Е.Г.: Растворимость оксидов в расплавах галогенидов щелочных металлов. Диссертация, Институт монокристаллов АН Украины (1994)
117. Cherginets, V.L., Demirskaya, O.V., Rebrova, T.P.: Potentiometric study of acid-base equilibria in the KCl-LiCl eutectic melt at temperatures in the range 873 to 1073 K. *J. Chem. Thermodynamics.* **36**, 115–120 (2014)
118. Pearson, R.G.: Hard and soft acids and bases. *J. Amer. Chem. Soc.* **85**(22), 3533–3539 (1963)
119. FTsalt – FACT Salt Phase Diagrams. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-SrCl2.jpg&dir=FTsalt (2020). Accessed 22 Aug 2020
120. Reckeweg, O., DiSalvo, F. J.: Crystal structure of distrontium oxide diiodide, Sr₂OI₂. *Z. Kristallogr.* **221**(1–4), 271–272 (2006). doi:10.1524/ncrs.2006.0070.
121. Reckeweg, O., Meyer, H.-J.: Crystal structure of tetrastrontium oxide hexachloride, Sr₄OCl₆. *Z. Kristallogr.* **212**(3), 235–235 (1997). doi:10.1524/zkri.1997.212.3.235.
122. Ito, M., Morita, K.: The solubility of MgO in molten MgCl₂-CaCl₂ salt. *Mater. Trans.* **45**(8), 2712–2718 (2004)

123. Perry, G.S., Macdonald, L.G.: Role of CaCl_2 in the reduction of PuO_2 . *J. Nucl. Mater.* **130**, 234–241 (1985)
124. Wenz, D.A., Johnson, I., Wolson, R.D.: CaCl_2 rich region of the CaCl_2 - CaF_2 - CaO system. *J. Chem. Eng. Data.* **14**(2), 250–252 (1969)
125. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L.: 9.2. Acids and bases in molten salts, oxoacidity. In: Wypych, G. (ed.) *Handbook of Solvents*, vol. 1, pp. 518–618. Chemtec Publishing, Toronto (2019). doi:10.1016/B978-1-927885-38-3.50011-5
126. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розтопі K_2SrCl_4 . У: Тези доповідей ІХ Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 18–20 квітня 2017
127. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Rebrov, A.L., Yurchenko, O.I., Dolzhenko, Y.I.: Investigation of the course of K_2SrCl_4 melt deoxidization with CCl_4 vapor. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **120**(1), 31–38 (2017). doi:10.1007/s11144-016-1099-1
128. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Rebrov, A.L., Yurchenko, O.I.: A study of some kinetic aspects of the CCl_4 interaction with oxide ions in KCl - SrCl_2 melts with different content of SrCl_2 . *Int. J. Chem. Kinet.* **51**(1), 37–41 (2019). doi:10.1002/kin.21227
129. Cherginets, V.L., Rebrov, A.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: A study of Eu_2O_3 solubilization in K_2SrCl_4 melt at 973 K under the action of CCl_4 vapor. *Thermochim. Acta.* **51**, 178355 (2019). doi:10.1016/j.tca.2019.178355
130. Голиков, Г.А.: Руководство по физической химии: учеб. пособие. Высшая Школа, Москва (1988).
131. Науменко, В.А.: Закономерности протекания процесса карбогалогенирования в расплавах галогенидов щелочных и

щелочноземельных металлов с различной кислотностью. Диссертация, Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина (2016)

132. Hayashi, H., Minato, K.: Stability of lanthanide oxides in LiCl–KCl eutectic melt. *J. Phys. Chem. Solids.* **66**, 422–426 (2005)

133. Castrillejo, Y., Bermejo, M.R., Pardo, R., Martinez, A.M.: Use of electrochemical techniques for the study of solubilization process of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides. *J. Electroanal. Chem.* **522**, 124–140 (2002)

134. Ushakov, S., Navrotsky, A.: Direct measurements of fusion and phase transition enthalpies in lanthanum oxide. *J. Mater. Res.* **26**, 845–847 (2011). doi:10.1557/jmr.2010.97

135. Samoylova, O.V., Mikailov, G.G., Makrovets, L.A.: Thermodynamic Description of Phase Equilibria in the $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy.* **17**(1), 16–23 (2017). doi:10.14529/met170102

136. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P.: Studies of some acid-base equilibria in the molten eutectic mixture KCl–LiCl at 700 °C. *Electrochim. Acta.* **45**, 469–476 (1999). doi:10.1016/S0013-4686(99)00274-1

137. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Потенціометричне дослідження перебігу процесу очистки розтопу KSr_2Cl_5 парою тетрахлорметану при 973 К. У: Тези доповідей I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», ДНУ імені Василя Стуса, Вінниця, 27–29 березня 2018

138. Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Чергинець, В.Л., Пономаренко Т.В.: Потенціометричне дослідження розчинення європій (III) оксиду у розплаві K_2SrCl_4 у процесі карбогалогенування. У: Тези доповідей X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні

Каразінські читання – 2018», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 23–25 квітня 2018

139. Чергинець, В.Л., Реброва, Т.П., Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Потенціометричне дослідження перебігу процесу розкислення розтопів на основі хлоридів калію та стронцію у реактивному газовому середовищі. У: Збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії, Львів, 4–7 червня 2018

140. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Реброва, Т.П., Пономаренко, Т.В., Юрченко, О.І.: Процес карбогалогенування як спосіб введення активатора у матрицю сцинтиляційного матеріалу. У: Тези доповідей міжнародної школи-семінару «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», присвяченій 100-річчю заснування Національної академії наук України, ІСМА НАН України, Харків, 5–8 вересня 2018

141. Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Чергинець, В.Л., Пономаренко, Т.В.: Особливості процесу карбохлорування Eu_2O_3 у розплаві K_2SrCl_4 при 973 К. У: Тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України, УДХТУ, Дніпро, 17–20 вересня 2018

142. Rebrov, A.L., Cherginets, V.L., Ponomarenko, T.V., Rebrova, N.V., Rebrova, T.P., Boyarintseva, Ya.A., Gorbacheva, T.E., Galkin, S.N., Pedash, V.Yu., Yurchenko, O.I.: $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$ scintillation material obtained using Eu_2O_3 dissolution in the growth chloride melt. *J. Cryst. Growth* **543**, 125706 (2020). doi:10.1016/j.jcrysgro.2020.125706

143. Kim, T.-J., Uehara, A., Nagai, T., Fujii, T., Yamana, H.: Quantitative analysis of Eu^{2+} and Eu^{3+} in LiCl-KCl eutectic melt by spectrophotometry and electrochemistry. *J. Nuc. Mat.* **409**, 188–193 (2011)

144. Лаптев, Д.М., Киселева, Т.В., Кулагин, Н.М., Горюшкин, В.Ф., Воронцов, Е.С.: Термическое разложение трихлоридов РЗЭ цериевой подгруппы. *ЖНХ.* **31**(8), 1965–1967 (1986)

145. Glodo, J., van Loef, E., Cherepy, N., Payne, S.A., Wilson, C.M., Shah, K.S.: Concentration Effects in Eu Doped SrI_2 . *IEEE T. Nucl. Sci.* **57**(3), 1228–1232 (2010)
146. Dhoble, S.J., Raut, S.K., Dhoble, N.S. Synthesis and Photoluminescence Characteristics of Rare Earth Activated some Silicate Phosphors for LED and Display Devices. *Int. J. Lumin. Appl.* **5**(2), 178–182 (2015)
147. Rebrova, N.V., Grippa, A.Yu., Pushak, A.S., Gorbacheva, T.E., Pedash, V.Yu., Viagin, O.G., Cherginets, V.L., Tarasov, V.A., Vistovsky, V.V., Vas'kiv, A.P., Myagkota, S.V.: Crystal growth and characterization of Eu^{2+} doped RbCaX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) scintillators. *J. Cryst. Growth.* **466**, 39–44 (2017). doi:10.1016/j.jcrysgro.2017.03.016
148. Brauer, G. (ed.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Zweiter band. Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart (1962). <https://doi.org/10.1002/maco>
149. Diao, C., Yu, J., Li, H., Peng, P., Wu, H., He, H., Yan, S., Hu, Y.: Ammonium-iodide route to anhydrous EuI_2 : mechanism and preparation. *J. Rare Earths.* **33**(11), 1189–1195 (2015)
150. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Пономаренко, Т.В., Реброва, Т.П.: Спосіб одержання шихти для вирощування хлоридних монокристалів, активованих рідкісноземельними елементами. Патент України на корисну модель 142041, 12 травня 2020
151. Ребров, А.Л., Реброва, Н.В., Чергинець, В.Л., Гриппа, А.Ю., Вягин, О.Г., Максимчук, П.О.: Особенности получения и люминесцентные свойства монокристаллов $\text{K}_2\text{SrCl}_4:\text{Eu}^{2+}$. В: Тезисы докладов школы-семинара «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», ИСМА НАН Украины, Харьков, 11–14 сентября 2016
152. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Пономаренко, Т.В., Горбачова, Т.Є., Бояринцева, Я.А., Педаш, В.Ю.: Одержання і властивості сцинтиляційного матеріалу $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$. У: Тези доповідей міжнародної школи-семінару «Функціональні матеріали для

технічних та біомедичних застосувань», ІСМА НАН України, Харків,
9–12 вересня 2019

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, що входять до ОЕСР, і реферуються у міжнародних наукометричних базах:

1. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: Polythermal study of magnesium oxide solubility in molten K_2SrCl_4 . J. Chem. Thermodynamics. **102**, 248–251 (2016). doi:10.1016/j.jct.2016.07.019 (Scopus, WoS; Сполучене Королівство Великої Британії та Північної Ірландії).
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження розчинності магній оксиду у розплаві $2KCl-SrCl_2$ (K_2SrCl_4), розрахунок значень добутоків розчинності, обговорення основних результатів).
2. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Rebrov, A.L., Yurchenko, O.I., Dolzhenko, Y.I.: Investigation of the course of K_2SrCl_4 melt deoxidization with CCl_4 vapor. Reac. Kinet. Mech. Cat. **120**(1), 31–38 (2017). doi:10.1007/s11144-016-1099-1 (Scopus, WoS; Нідерланди).
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$ (K_2SrCl_4), розрахунок кінетичних та термодинамічних параметрів процесу, обговорення основних результатів).
3. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: On some regularities of magnesium oxide solubility in melts with different content of alkaline earth metal chlorides. J. Chem. Thermodynamics. **113**, 1–5 (2017). doi:10.1016/j.jct.2017.05.034 (Scopus, WoS; Сполучене Королівство Великої Британії та Північної Ірландії).

(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження розчинності магній оксиду у розплаві KCl-2SrCl_2 , розрахунок добутку розчинності, обговорення основних результатів).

4. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Rebrov, A.L., Yurchenko, O.I.: A study of some kinetic aspects of the CCl_4 interaction with oxide ions in KCl-SrCl_2 melts with different content of SrCl_2 . *Int. J. Chem. Kinet.* **51**(1), 37–41 (2019). doi:10.1002/kin.21227 (Scopus, WoS; США).

(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву KCl-2SrCl_2 , розрахунок кінетичних параметрів процесу, обговорення основних результатів).

5. Cherginets, V.L., Rebrov, A.L., Rebrova, T.P., Ponomarenko, T.V., Yurchenko, O.I.: A study of Eu_2O_3 solubilization in K_2SrCl_4 melt at 973 K under the action of CCl_4 vapor. *Thermochim. Acta.* **51**, 178355 (2019). doi:10.1016/j.tca.2019.178355 (Scopus, WoS; Нідерланди).

(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 , що містив наважку Eu_2O_3 , обговорення основних результатів).

6. Rebrov, A.L., Cherginets, V.L., Ponomarenko, T.V., Rebrova, N.V., Rebrova, T.P., Boyarintseva, Ya.A., Gorbacheva, T.E., Galkin, S.N., Pedash, V.Yu., Yurchenko, O.I.: $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$ scintillation material obtained using Eu_2O_3 dissolution in the growth chloride melt. *J. Cryst. Growth.* **543**, 125706 (2020). doi:10.1016/j.jcrysgro.2020.125706 (Scopus; Нідерланди).

(Особистий внесок здобувача: вирощування монокристалів $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$, аналіз функціональних властивостей монокристалів, підготовка матеріалу до публікації, листування з редактором та рецензентами).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

7. Ребров, А.Л., Реброва, Н.В., Чергинец, В.Л., Гриппа, А.Ю., Вягин, О.Г., Максимчук, П.О.: Особенности получения и люминесцентные свойства монокристаллов $K_2SrCl_4:Eu^{2+}$. В: Тезисы докладов школы-семинара «Сцинтилляционные процессы и материалы для регистрации ионизирующего излучения», ИСМА НАН Украины, Харьков, 11–14 сентября 2016
(Особистий внесок здобувача: вирощування монокристалів, підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
8. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Політермічне дослідження розчинності магній оксиду у розтопі K_2SrCl_4 . У: Тези доповідей ІХ Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 18–20 квітня 2017
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження розчинності магній оксиду у розплаві $2KCl-SrCl_2 (K_2SrCl_4)$, розрахунок значень добутоків розчинності підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
9. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Потенціометричне дослідження перебігу процесу очистки розтопу KSr_2Cl_5 парою тетрахлорметану при 973 К. У: Тези доповідей І Міжнародної (ХІ Української) наукової конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення», ДНУ імені Василя Стуса, Вінниця, 27–29 березня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $KCl-2SrCl_2 (KSr_2Cl_5)$, розрахунок кінетичних параметрів процесу, підготовка тез доповіді).

10. Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Чергинець, В.Л., Пономаренко Т.В.: Потенціометричне дослідження розчинення європій (III) оксиду у розплаві K_2SrCl_4 у процесі карбогалогенування. У: Тези доповідей X Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018», ХНУ імені В. Н. Каразіна, Харків, 23–25 квітня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$, що містив наважку Eu_2O_3 , підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
11. Чергинець, В.Л., Реброва, Т.П., Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Пономаренко, Т.В.: Потенціометричне дослідження перебігу процесу розкислення розтопів на основі хлоридів калію та стронцію у реактивному газовому середовищі. У: Збірник наукових праць VIII Українського з'їзду з електрохімії, Львів, 4–7 червня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплавів $2KCl-SrCl_2$ та $KCl-2SrCl_2$, розрахунок кінетичних та термодинамічних параметрів процесу, підготовка тез доповіді).
12. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Реброва, Т.П., Пономаренко, Т.В., Юрченко, О.І.: Процес карбогалогенування як спосіб введення активатора у матрицю сцинтиляційного матеріалу. У: Тези доповідей міжнародної школи-семінару «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», присвяченій 100-річчю заснування Національної академії наук України, ІСМА НАН України, Харків, 5–8 вересня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву $2KCl-SrCl_2$, що містив наважку Eu_2O_3 , підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).

13. Ребров, О.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Чергинець, В.Л., Пономаренко, Т.В.: Особливості процесу карбохлорування Eu_2O_3 у розплаві K_2SrCl_4 при 973 К. У: Тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених до 100-річчя заснування Національної академії наук України, УДХТУ, Дніпро, 17–20 вересня 2018
(Особистий внесок здобувача: проведення потенціометричного дослідження перебігу процесу карбохлорування розплаву 2KCl-SrCl_2 , що містив наважку Eu_2O_3 , підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).
14. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Юрченко, О.І., Реброва, Т.П., Пономаренко, Т.В., Горбачова, Т.Є., Бояринцева, Я.А., Педаш, В.Ю.: Одержання і властивості сцинтиляційного матеріалу $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$. У: Тези доповідей міжнародної школи-семінару «Функціональні матеріали для технічних та біомедичних застосувань», ІСМА НАН України, Харків, 9–12 вересня 2019
(Особистий внесок здобувача: вирощування монокристалів $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$, аналіз функціональних властивостей, підготовка тез доповіді і презентація результатів на конференції).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

15. Cherginets, V.L., Rebrova, T.P., Rebrov, A.L.: 9.2. Acids and bases in molten salts, oxoacidity. In: Wypych, G. (ed.) Handbook of Solvents, vol. 1, pp. 518–618. Chemtec Publishing, Toronto (2019). doi:10.1016/B978-1-927885-38-3.50011-5
(Особистий внесок здобувача: узагальнення даних щодо закономірностей розчинення магній оксиду у розплавах мішаних хлоридів лужних та лужноземельних металів та визначення закономірностей обробки цих розплавів у реактивному газовому середовищі).

16. Ребров, О.Л., Чергинець, В.Л., Пономаренко, Т.В., Реброва, Т.П.: Спосіб одержання шихти для вирощування хлоридних монокристалів, активованих рідкісноземельними елементами. Патент України на корисну модель 142041, 12 травня 2020
(Особистий внесок здобувача: відпрацювання методу обробки суміші хлоридного розплаву і оксиду рідкісноземельного елемента, вирощування монокристалів).