

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: $4CaCl_2 \cdot CaO$ у рівновазі з $2CaCl_2 \cdot CaO$ для $CaCl_2$ -вмісних розплавів, $3SrCl_2 \cdot SrO$ у рівновазі з $SrCl_2 \cdot SrO$ 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 європій-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 $KSr_2Cl_5:Eu^{2+}$ дорівнює 0,59 мкс.

Досліджено сцинтиляційні властивості одержаних монокристалів. Найкращий світловий вихід для матеріалу $KSr_2Cl_5:Eu^{2+}$ (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.