

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН**

На правах рукописи



Мушников Пётр Николаевич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ И УРАНА С РАСПЛАВОМ LiF-NaF-KF**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН).

Научный руководитель: **Зайков Юрий Павлович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кушхов Хасби Билялович**
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой неорганической и физической химии
Кабардино-Балкарского государственного университета
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

Ананьев Алексей Владиленович
доктор химических наук, главный научный сотрудник
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский
институт неорганических материалов им. академика
А.А. Бочвара», г. Москва

Ведущая организация: АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
г. Санкт-Петербург

Защита состоится «25» сентября 2024 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, https://ihte.ru/?page_id=21976.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу:
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН,
ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.
E-mail: N.P.Kulik@ihte.ru

Автореферат разослан «25» июля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Расплавленная эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия является одной из наиболее перспективных сред для жидкосолевых реакторов на быстрых нейтронах [1]. В этом расплаве, являющемся одновременно и топливом, и теплоносителем, в растворенном виде находятся фториды делящихся материалов и продуктов деления, большую часть которых представляют редкоземельные металлы. В последние годы активно ведутся работы по исследованию физико-химических свойств расплавов на основе LiF-NaF-KF [2–5] и растворимости в них фторидов f -элементов [6–11]. При этом температурные зависимости растворимостей, полученные разными авторами, плохо согласуются между собой, а данные о растворимости при температурах, близких к температуре плавления эвтектического состава LiF-NaF-KF в литературе отсутствуют. Остается открытым вопрос и о составе образующихся твердых фаз в процессе кристаллизации расплавов LiF-NaF-KF, содержащих фториды лантанидов и актинидов.

Для практического использования расплавов на основе LiF-NaF-KF критически важен вопрос чистоты получаемых солей. Присутствие кислородсодержащих примесей в расплаве влияет на его коррозионную активность и может приводить к образованию твердых фаз оксидов и оксифторидов f -элементов и локальным перегревам в контуре реактора.

В связи с этим исследования, направленные на разработку методов очистки расплава LiF-NaF-KF и контроля в нем кислородсодержащих примесей, изучение физико-химических свойств этой расплавленной эвтектической смеси, содержащей фториды редкоземельных металлов и урана, а также установление механизмов взаимодействия расплава с воздухом и оксидными ионами являются актуальными задачами как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Целью диссертационной работы является определение температурных и концентрационных областей гомогенности расплавов LiF-NaF-KF, содержащих фториды РЗМ и урана, а также установление физико-химических закономерностей взаимодействия фторидных расплавов с компонентами атмосферы и ионами кислорода.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1) разработаны методики и определены условия получения исходных чистых солей LaF₃, CeF₃, NdF₃, UF₄ и расплава LiF-NaF-KF;

2) разработана и испытана методика определения содержания кислородных примесей в расплаве на основе LiF-NaF-KF;

3) измерена разными методами растворимость фторидов лантана, церия, неодима, урана и их смесей в расплаве LiF-NaF-KF эвтектического состава;

4) определены температуры ликвидуса и построены фрагменты квазибинарных диаграмм состояния солевых систем на основе LiF-NaF-KF, содержащих фториды неодима, церия, лантана и урана;

5) изучены процессы взаимодействия расплавов, содержащих фториды РЗМ и урана, с воздухом и оксидом лития. Определен состав осажденных продуктов реакций.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1) Построены фрагменты диаграмм состояния квазибинарных систем LiF-NaF-KF с LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 и UF_4 . Установлены составы твердой фазы при кристаллизации расплавов, содержащих до 5–10 мол.% фторидов лантанидов и урана. Впервые обнаружена фаза $\text{Li}_2\text{K}_5\text{CeF}_{10}$ и определены параметры ее решетки.

2) Определены продукты реакций взаимодействия расплавов LiF-NaF-KF, содержащих CeF_3 , NdF_3 , UF_4 и их смеси, с компонентами воздуха и оксидом лития.

3) Показана принципиальная возможность очистки топливной соли от делящихся материалов и продуктов деления методом селективного осаждения оксифторидов РЗМ и диоксида урана.

Практическая значимость

1) Найдены условия получения расплава LiF-NaF-KF с низким содержанием кислорода (< 10 ppm).

2) Разработана и апробирована методика определения содержания кислородных примесей в расплаве методом квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием золотого рабочего электрода.

3) Определена растворимость в расплаве LiF-NaF-KF модельных смесей CeF_3 - NdF_3 и CeF_3 - NdF_3 - UF_4 , имитирующих состав добавки актинидов в топливную соль ЖСР.

4) Разработаны оригинальные методики и созданы установки для изучения расплавов методом термического анализа и визуально-политермическим методом.

Методология и методы исследования

Для получения достоверных данных о растворимости фторидов РЗМ и урана в расплаве LiF-NaF-KF, в первую очередь, необходимо было получить исходные чистые соли с минимальной концентрацией кислородсодержащих примесей, поэтому

значительная часть диссертационной работы посвящена методикам синтеза и очистки эвтектического расплава LiF-NaF-KF, а также разработке методики контроля в нем кислородных примесей. Для определения компонентного и элементного состава проб исследуемых объектов использовали комплекс современных методов анализа: масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), рентгенофазовый анализ (РФА), восстановительное плавление, ИК- и Рамановскую спектрометрию.

Для определения температур фазовых переходов в расплавах были использованы методы дифференциального термического анализа (ДТА), анализа кривых охлаждения и визуально-политермический метод.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Условия синтеза и очистки расплава LiF-NaF-KF.
- 2) Растворимость фторидов РЗМ, урана и их смесей в расплаве LiF-NaF-KF эвтектического состава.
- 3) Результаты экспериментального исследования фазового равновесия в смесях LiF-NaF-KF, содержащих фториды лантана, церия, неодима, урана.
- 4) Метод селективного осаждения урана и РЗМ с коэффициентами разделения более 50.

Личный вклад автора состоит в планировании экспериментов, создании экспериментальных установок и методики количественного измерения кислородсодержащих примесей в расплаве. Автором работы выполнен комплекс экспериментальных работ, обработаны и проанализированы полученные результаты, подготовлены научные публикации. Постановка задач работы осуществлялась автором совместно с научным руководителем д.х.н. Ю.П. Зайковым.

Достоверность полученных результатов обеспечена систематическими исследованиями с использованием современных приборов и средств измерений, а также комплексным подходом к инструментальным методам физико-химического анализа, применяемым в настоящей работе. Исследования проводили в перчаточных боксах с атмосферой высокочистого аргона с использованием реагентов высокой степени чистоты.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях и семинарах: XVI и XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»

(г. Екатеринбург, 2013 и 2023 гг.); Всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения – 2014» (г. Томск, 2014 г.); IX и XII научный семинар «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (г. Снежинск, 2020 и 2023 гг.); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016 г.); I и II Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (г. Нальчик, 2022 и 2023 гг.).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отображено в 14 работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, и 10 публикациях в материалах конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы и 80 рисунков. Список используемой литературы содержит 118 источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы. Определены научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

Первая глава посвящена методической части диссертационной работы. Подробно описаны применяемые методики анализа и оборудование, а также подготовка и синтез фторидов РЗМ и урана и эвтектического расплава LiF-NaF-KF.

Трифториды РЗМ синтезировали из оксидов методом гидрофторирования с последующей прокалкой под вакуумом. Исходный оксид РЗМ марки НО-Е (неодим), ЛаО-Д (лантан) или ЦеО-Д (церий) (ТУ 48-4-523-90) растворяли в разбавленной соляной кислоте для получения раствора трихлорида РЗМ. Для восстановления церия из четырёхвалентного состояния до трехвалентного добавляли перекись водорода и нагревали смесь на плитке. Полученный раствор хлорида РЗМ, предварительно отфильтровав от нерастворенных примесей, переносили в стеклоуглеродную чашу для выпаривания и добавляли концентрированную плавиковую кислоту в количестве 110 % от стехиометрического для перевода хлорида РЗМ в трифторид. Полученную пульпу сушили на плитке при температуре 200 °С до получения твердого трифторида РЗМ, после чего для удаления остаточного HF твердый трифторид прокачивали под вакуумом при нагреве до 800 °С со скоростью 2 °С/мин. Содержание кислорода, измеренное методом

восстановительного плавления, в полученных трифторидах варьировалось от 15 до 45 ppm, а концентрация таких примесей, как алюминий, железо, никель, хром, молибден и свинец не превышала 0,001 мас. %.

Тетрафторид урана, который образует ряд кристаллогидратов в диапазоне от 0,75 до 2,5 молекул H_2O на одну молекулу UF_4 , очищали путем сплавления с гидрофторидом аммония в стеклоуглеродном тигле на плитке при температуре 300–350 °С в течение 3 ч и прокалики под вакуумом при 800 °С.

Для получения эвтектического плава LiF-NaF-KF использовали два метода: метод прямого сплавления, при котором исходный безводный фторид калия чистотой 99 % («ос.ч.», Acros Organics, Бельгия) очищали методом зонной плавки от кислородных примесей, а фториды лития («х.ч.», марки УФ) и натрия («ч.д.а.») предварительно сплавливали под вакуумом при температуре 850 °С. Далее полученный очищенный плав фторида калия сплавливали с плавом фторидов лития и натрия в стеклоуглеродном тигле в перчаточном боксе с атмосферой высокочистого аргона.

В качестве второго метода получения расплава LiF-NaF-KF был выбран метод сплавления фторидов лития и натрия с гидрофторидом калия. Сплавление производили на воздухе в стеклоуглеродном тигле в негерметичной ячейке из нержавеющей стали. В процессе плавления гидрофторид калия разлагался с выделением газообразного фтороводорода, который создавал защитную атмосферу над расплавом и за счет взаимодействия с примесными компонентами очищал расплав от них.

Оба данных метода позволяли получить эвтектический плав LiF-NaF-KF, при этом концентрация кислорода и железа в расплаве, полученном непосредственным сплавлением фторидов, была в несколько раз ниже, чем в расплаве, полученном из гидрофторида калия, что связано с тем, что последний сплавливали на воздухе в ячейке из нержавеющей стали. При этом соль, полученная из $KF \cdot HF$, имеет меньше примесей кремния и кальция. Источником кремния в расплаве, получаемом из фторидов, являлся фторид калия, пары которого реагировали с кварцевой трубой при очистке методом зонной плавки.

Во второй главе описаны результаты экспериментальных работ по очистке эвтектического расплава LiF-NaF-KF от примесей, в том числе кислородсодержащих. Для очистки расплава методом зонной плавки расплав фторидов щелочных металлов выливали в никелевую лодочку. Очистку производили в специально разработанной установке, варьируя скорость осевого перемещения лодочки через зону нагрева. Для определения эффективности очистки от примесных элементов из слитка соли отбирали

шесть проб по его длине на равном расстоянии друг от друга. Анализ отобранных проб проводили методами ИСП-МС и восстановительного плавления. На рисунке 1 графически изображено изменение концентрации некоторых примесных элементов по длине лодочки для разных скоростей её перемещения. Для удобства оценки эффективности очистки расплава изменение содержания примесных элементов по длине лодочки приведено в виде отношения их концентрации после очистки расплава к исходному содержанию в расплаве. Относительная концентрация примеси меньше 100 % говорит об очистке расплава от примеси, а больше – о накоплении.

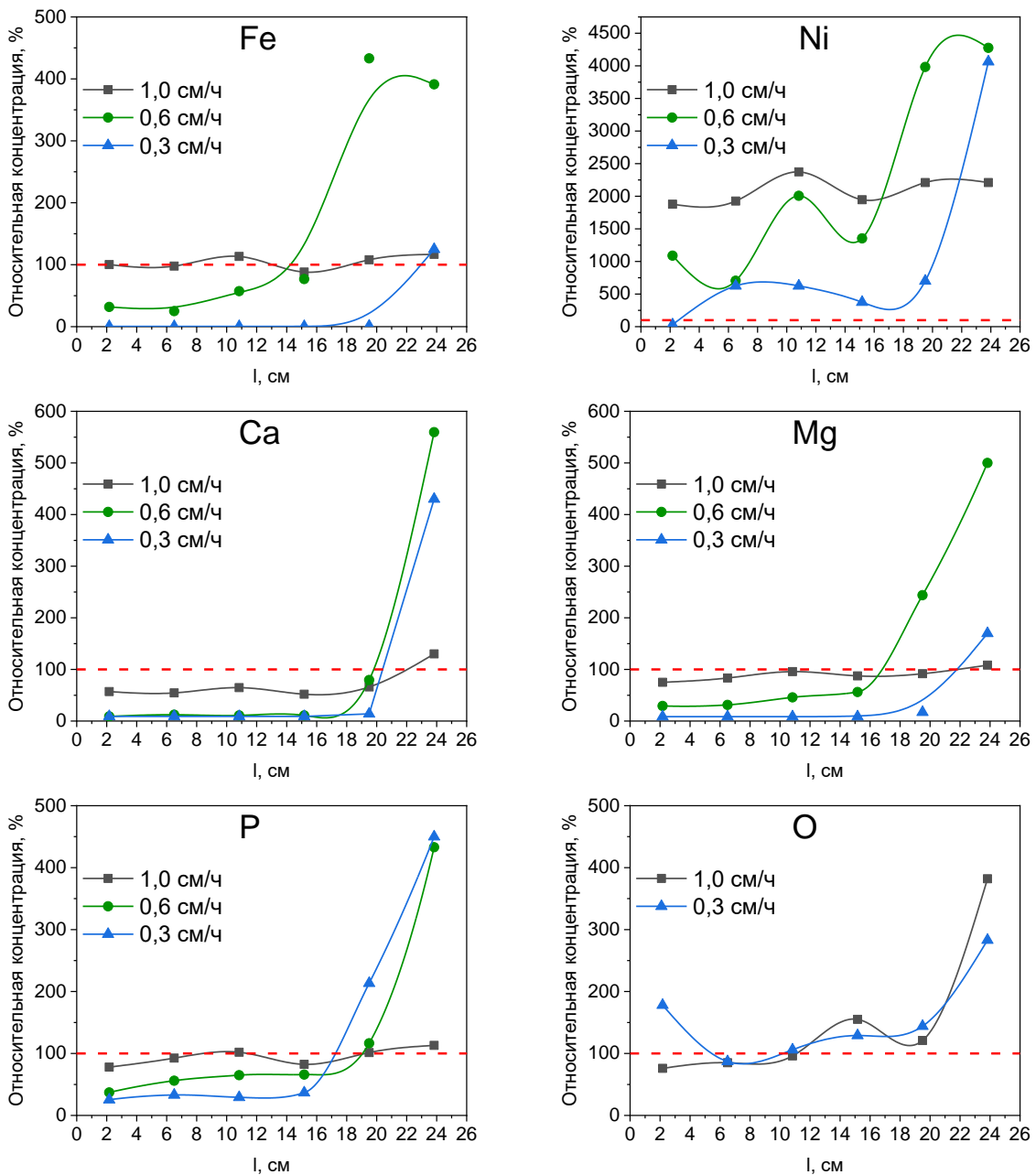


Рисунок 1 – Изменения относительной концентрации примесей в расплаве LiF-NaF-KF по длине лодочки при разных скоростях ее движения

Из полученных результатов видно, что снижение скорости перемещения лодочки положительно влияет на эффективность очистки расплава от таких примесей, как железо, кальций, магний и фосфор. При скорости движения лодочки 1 см/ч относительная концентрация примесей варьируется в пределах 60–100 %, в то время как при скорости движения 0,3 см/ч содержание железа, кальция и магния в первой половине лодочки снижается более, чем на порядок. Содержание кислородных примесей остается приблизительно на одном уровне с их исходной концентрацией, а в хвостовой части слитка увеличивается. Это связано со взаимодействием паров соли с кварцевой трубой и попаданием продуктов ее коррозии в расплав.

Для снижения концентрации кислородсодержащих примесей в расплаве LiF-NaF-KF проводили очистной электролиз с использованием золотого анода и жидкого висмутового катода. Электролиз вели ступенчато в гальваностатическом режиме.

На первой стадии в качестве анода использовали золотой электрод в виде диска диаметром 20 мм и высотой 1 мм, приваренный к токоподводу, изготовленному из золотой проволоки диаметром 1 мм (содержание золота 99,99 %). В качестве катода использовали стеклоуглеродный тигель, на дно которого помещали металлический висмут. Токоподводом служила молибденовая проволока диаметром 1 мм (марки МЧ), один конец которой погружали непосредственно в жидкий висмут. В качестве квазиэлектрода сравнения использовали молибденовый электрод, изготовленный из проволоки диаметром 1 мм (марки МЧ).

Начальная плотность тока очистного электролиза была выбрана на основании данных, полученных методом циклической вольтамперометрии на золотом рабочем электроде, и составляла $7,5 \text{ мА/см}^2$. Процесс вели до момента, когда потенциал золотого анода резко смещался в положительную сторону, что свидетельствовало о снижении концентрации ионов кислорода в расплаве до значений, при которых скорость диффузии ионов к границе раздела фаз электрод-расплав была ниже скорости их электрохимического окисления, и начале процесса растворения ионов золота с поверхности электрода. После этого снижали плотность тока электролиза. На последней стадии очистного электролиза плотность тока составляла 2 мА/см^2 , а время 165 мин. Содержание кислорода в расплаве составило 105 ppm.

Для дальнейшего снижения концентрации кислородных примесей и повышения производительности очистного электролиза в конструкцию электрохимической ячейки были внесены изменения: в качестве анода использовали стеклоуглеродный тигель (СУ-2000), одновременно являющийся контейнером для очищаемого солевого расплава,

катодом служил графитовый тигель с расплавом висмута на молибденовом подвесе. В качестве квазиэлектрода сравнения также использовали молибденовый электрод. Электролиз вели в гальваностатическом режиме, поддерживая расчетную плотность тока $1,5 \text{ мА/см}^2$ до выхода электрохимической системы на анодный эффект, который проявлялся в виде резкого увеличения потенциала анода за счет пассивации поверхности анода пленкой фреона-14 (CF_4). В таблице 1 приведены результаты анализов проб расплавов до и после очистки электролизом.

Таблица 1 – Содержание примесей в полученных расплавах LiF-NaF-KF

Примесь	Содержание примеси, мас.%		
	До очистки	После очистки с использованием золотого анода	После очистки с использованием стеклоуглеродного анода
Al	0,0075	0,0030	0,0018
Ca	0,0078	0,0057	0,0067
Cr	0,0036	0,0007	0,0001
Cu	0,0020	0,0004	0,0003
Fe	0,0310	0,0024	0,0004
Mg	0,0060	0,0014	0,0010
Ni	0,0032	< 0,0001	< 0,0001
P	0,0100	0,0015	< 0,0010
S	0,0100	0,0036	< 0,0010
Si	0,0100	0,0031	0,0018
O	0,0450	0,0105	0,0007
Сумма контролируемых примесей	0,1361	0,0324	0,0149

Для измерения низких содержаний кислородных примесей в расплаве была разработана методика, основанная на анализе квадратно-волновых вольтамперограмм, снятых на золотом рабочем электроде. На рисунке 2 в качестве примера приведена квадратно-волновая вольтамперограмма расплава LiF-NaF-KF с содержанием кислородных примесей 75 ppm, полученная на золотом рабочем электроде при частоте развертки потенциала 200 Гц, на которой видны пик, соответствующий окислению ионов кислорода из расплава (а), и волна, соответствующая растворению материала электрода – золота (б). Осцилляции между ними связаны с изменениями площади поверхности электрода из-за роста и отрыва пузырьков воздуха.

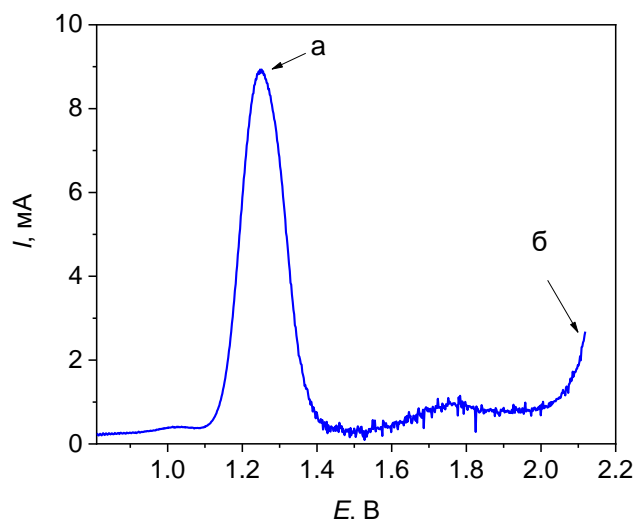


Рисунок 2 – Квадратноволновая вольтамперограмма расплава LiF-NaF-KF

Было подтверждено, что скорость окислительного процесса, протекающего на золотом электроде, лимитируется диффузией ионов к поверхности, что позволяет утверждать о прямой зависимости тока пика от концентрации ионов кислорода в расплаве. Для проведения количественного анализа расплава LiF-NaF-KF на содержание кислородных примесей была построена экспериментальная зависимость тока пика окисления ионов кислорода от их концентрации в расплаве, для чего в очищенный методом электролиза расплав вводили определенные навески оксида лития и выдерживали до полного их растворения. Полноту растворения навески фиксировали как прекращением роста тока пика на квадратноволновых вольтамперограммах, так и визуальным отсутствием белых нерастворенных частиц в расплаве. Среднее время растворения навесок составляло 2,5–3 ч.

На рисунке 3 (а) представлены квадратноволновые вольтамперограммы полученных расплавов с разным содержанием оксида лития при температуре 700 °С и с частотой реверса потенциала 200 Гц, а на рисунке 3 (б) приведена полученная градуировочная зависимость тока пика от значения содержания кислорода, рассчитанного исходя из масс добавок оксида лития.

Величина тока пика линейно увеличивается с концентрацией кислородсодержащих ионов в расплаве. Линейный характер этой зависимости описывается уравнением (1) (коэффициент корреляции $R = 0,997$):

$$I = 1,0965 \cdot C_0. \quad (1)$$

Пересечение с осью абсцисс в нуле указывает на ничтожно малую концентрацию кислорода в исходном расплаве LiF-NaF-KF.

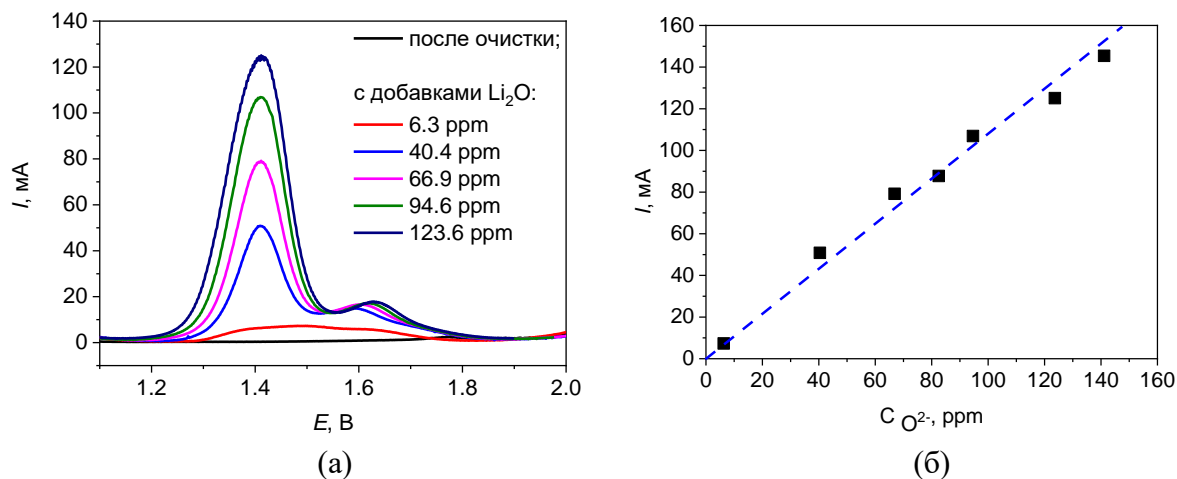


Рисунок 3 – Квадратноволновые вольтамперограммы расплава LiF-NaF-KF с добавками Li_2O (а) и зависимость тока пика от содержания ионов кислорода (б)

Расплавы после сплавления, после очистки методами зонной плавки и электролиза анализировали на содержание кислорода по описанной выше методике и методом восстановительного плавления. Оба метода дают близкие результаты в диапазоне измерений содержания кислорода 100–450 ppm. При определении низких концентраций кислородсодержащих примесей, на уровне 10 ppm, метод восстановительного плавления дает несколько завышенные результаты, что может быть связано с особенностями метода и использованием никелевых капсул для анализа, содержание кислорода в которых относительно велико.

В третьей главе описаны результаты по исследованию растворимости фторидов РЗМ, урана и их смесей в расплаве LiF-NaF-KF, приведены фрагменты квазибинарных диаграмм состояния систем LiF-NaF-KF, содержащих как индивидуальные фториды РЗМ и урана, так и их смеси. Для определения температур фазовых переходов в системах использовали три независимых метода: ДСК, термический анализ кривых охлаждения и визуально-политермический метод.

Результаты изучения растворимости NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF в диапазоне содержаний фторида неодима от 3 до 30 мол.% представлены на рисунке 4. Также на этом рисунке нанесены литературные данные для этой системы, полученные методом изотермического насыщения [11]. Видно, что полученные разными методами в настоящей работе значения температуры ликвидуса системы LiF-NaF-KF- NdF_3 хорошо согласуются между собой и с имеющимися литературными данными.

Используя результаты термического анализа кривых охлаждения и ДСК, были получены также значения температур солидуса системы и переходных температур, по которым был построен фрагмент диаграммы состояния квазибинарной системы

LiF-NaF-KF-NdF_3 в диапазоне концентраций трифторида неодима от 0 до 30 мол.%, представленный на рисунке 5. Черными маркерами отмечены данные, полученные методом анализа кривых охлаждения, а белыми – результаты ДСК.

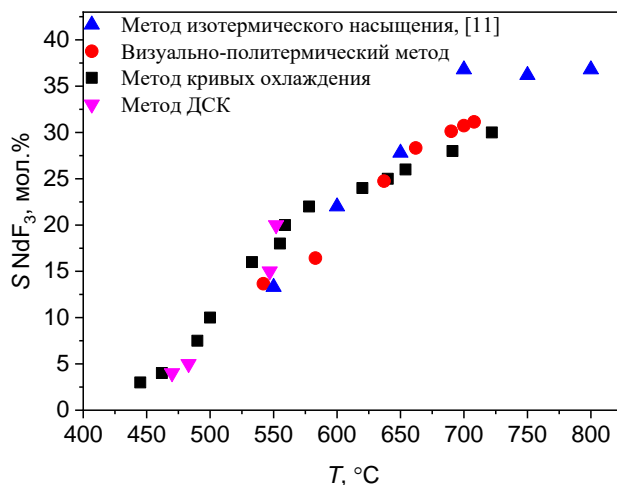


Рисунок 4 – Температурная зависимость растворимости NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF

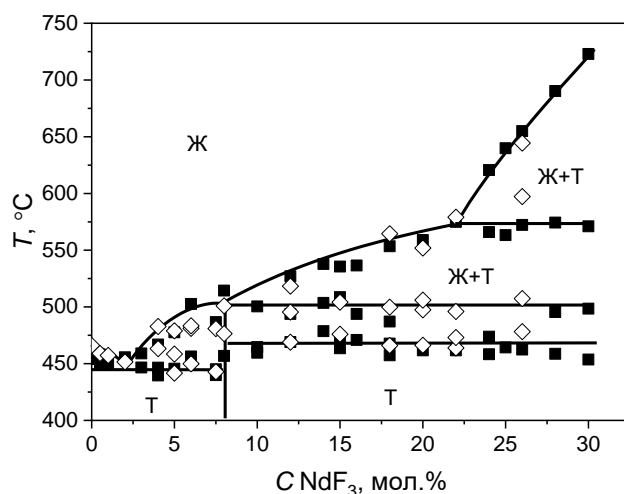


Рисунок 5 – Фрагмент квазибинарной диаграммы состояния системы LiF-NaF-KF-NdF_3

Введение NdF_3 в расплав LiF-NaF-KF до концентрации 2 мол.% незначительно снижает температуру ликвидуса системы, при этом до концентрации NdF_3 7,5 мол.% температура полной кристаллизации расплава составляет 445 °С, а при более высоких концентрациях – 465 °С. Данная квазибинарная система в диапазоне концентраций фторида неодима от 0 до 30 мол.% имеет одну эвтектическую точку при 2,5 мол.% NdF_3 (445 °С) и две перитектические точки при 8 и 22 мол.% (500 и 575 °С, соответственно).

Методом РФА закаленных образцов солевого плава с различным содержанием NdF_3 были определены фазы, образующиеся при кристаллизации расплава. Введение минимальных добавок NdF_3 приводит к появлению наряду с рефlekсами, соответствующими исходным кубическим фазам фторидов лития, натрия и калия, набора

рефлексов, соответствующих орторомбической фазе $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$ с параметрами решетки $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $a=20,665 \text{ \AA}$, $b=7,753 \text{ \AA}$, $c=6,915 \text{ \AA}$. Увеличение концентрации NdF_3 в расплаве до 5 мол.% приводит к росту содержания данной фазы и уменьшению содержания фаз KF и LiF . При более высоких концентрациях NdF_3 содержание фазы $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$ снижается, и на дифрактограммах появляются рефлексы новой фазы, интерпретировать которую с использованием базы данных PDF-2-2019 не удалось.

На рисунках 6 и 7 представлены фрагменты фазовых диаграмм квазибинарных систем LiF-NaF-KF-CeF_3 и LiF-NaF-KF-LaF_3 . Черными маркерами отмечены данные, полученные методом анализа кривых охлаждения, а белыми – результаты ДСК. Аналогично системе LiF-NaF-KF-NdF_3 они имеют одну эвтектическую точку при содержании трифторида РЗМ 2,5 мол.% и температуре 445°C и перитектические точки при 7,5 и 15,0 мол.%. Хорошее соответствие полученных результатов объясняется близкими физико-химическими свойствами трехвалентных РЗМ между собой.

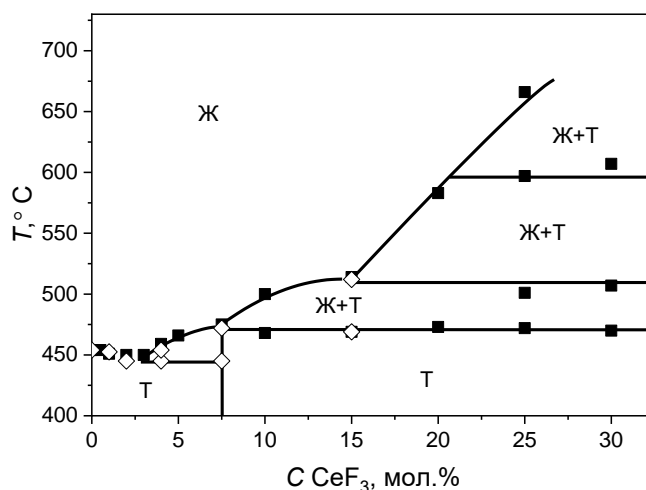


Рисунок 6 – Фрагмент квазибинарной диаграммы состояния системы LiF-NaF-KF-CeF_3

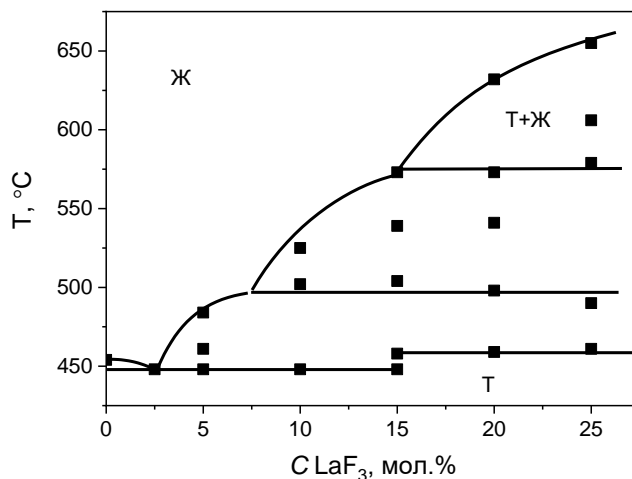


Рисунок 7 – Фрагмент квазибинарной диаграммы состояния системы LiF-NaF-KF-LaF_3

Для определения фазового состава кристаллизованного плава методом РФА была проанализирована закаленная проба расплава LiF-NaF-KF-CeF_3 , содержащая 4,0 мол.% трифторида церия. На рентгенограмме (рисунок 8) присутствуют рефлексы трех фаз: кубических фторидов лития, натрия и калия и орторомбическая фаза, аналогичная фазе $\text{Li}_2\text{K}_5\text{NdF}_{10}$, но со смещенными в сторону меньших углов рефлексами за счет увеличенных параметров решетки.

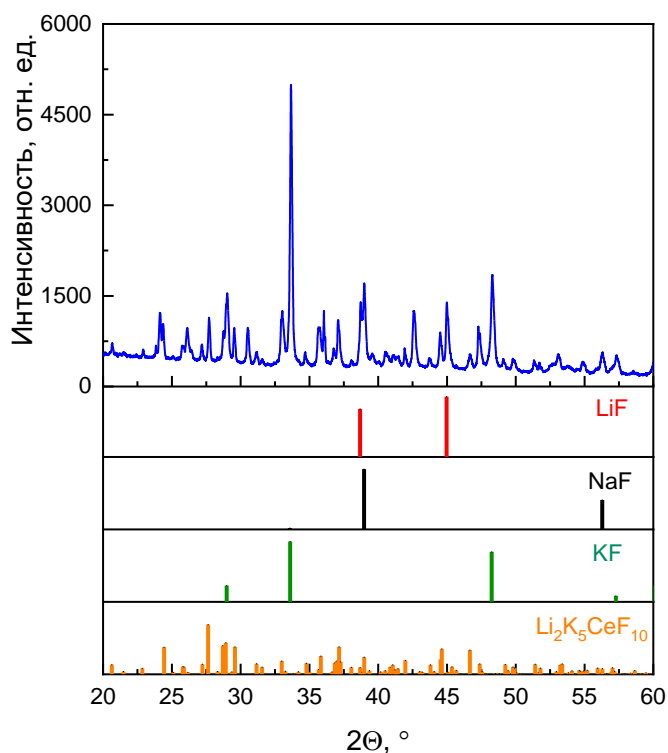


Рисунок 8 – Рентгенограмма застывшего плава $\text{LiF-NaF-KF} + 4,0$ мол.% CeF_3

Для определения параметров кристаллической решетки фазы $\text{Li}_2\text{K}_5\text{CeF}_{10}$ дифрактограмма была обработана по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного комплекса FullProf. Таким образом, можно утверждать о существовании в системе LiF-NaF-KF-CeF_3 при кристаллизации соединения $\text{Li}_2\text{K}_5\text{CeF}_{10}$ с орторомбической решеткой пространственной группы $Pnma$ и параметрами решетки $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $a=20,72511 \text{ \AA}$, $b=7,78829 \text{ \AA}$, $c=6,94090 \text{ \AA}$.

На рисунке 9 приведен участок квазибинарной диаграммы состояния системы LiF-NaF-KF-UF_4 , на котором черными квадратными маркерами отмечены данные, полученные методом анализа кривых охлаждения, а белыми ромбическими маркерами – методом ДСК. Увеличение содержания UF_4 до 10 мол.% приводит к резкому увеличению температуры ликвидуса системы до 610°C , после чего увеличение концентрации UF_4 не оказывает существенного влияния на температуру ликвидуса системы. Такой

нетипичный вид диаграммы состояния согласуется с имеющимися литературными данными для двойных систем тетрафторида урана с фторидами щелочных металлов, в которых существует большое количество конгруэнтно плавящихся соединений.

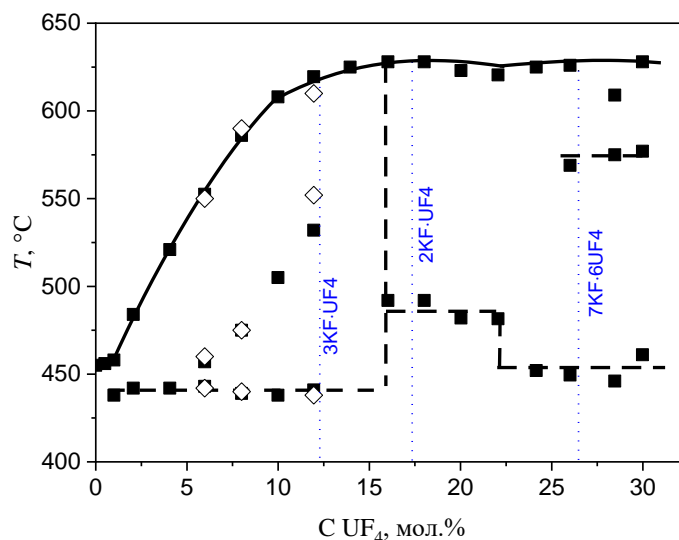


Рисунок 9 – Фрагмент квазибинарной диаграммы состояния системы LiF-NaF-KF-UF₄

РФА закаленных плавок LiF-NaF-KF-UF₄ показал, что образцы, содержащие менее 10 мол.% UF₄, являются четырехфазными и состоят из кубических фаз фторидов лития, натрия, калия и K₃UF₇, причем с ростом концентрации UF₄ отмечается увеличение пиков, относящихся к фазе K₃UF₇, и уменьшение пиков фазы KF. При концентрации UF₄ 12 мол.% появляются пики пятой фазы – K₂UF₆, что хорошо согласуется с данными для двойной системы KF-UF₄ [12]. При содержании UF₄ 16 мол.% фаза KF полностью исчезает, и появляются рефлексы, соответствующие фазе KNa₂UF₇. На дифрактограмме закаленной пробы плава, содержащего 30 мол.% UF₄, присутствуют пики двух фаз: K₇U₆F₃₁ и LiF.

Для измерения растворимости смесей CeF₃-NdF₃ и CeF₃-NdF₃-UF₄ были выбраны соотношения, равные 62/38 и 24/29/47, соответственно, на основании расчетного равновесного состава топливной соли ЖСР-С с учетом допущений, что фторид церия имитирует фторид плутония, фторид неодима – фториды америция и кюрия, а фторид урана – фторид нептуния [13]. Температурные зависимости растворимости смеси CeF₃-NdF₃ и индивидуальных фторидов церия и неодима в расплаве LiF-NaF-KF (рисунок 10 (а)) хорошо согласуются между собой, что объясняется одинаковым механизмом растворения фторидов трехвалентных РЗМ. В расплаве LiF-NaF-KF они образуют комплексные ионы со структурой искаженных октаэдров LnF₆³⁻, оттягивая ионы фтора на себя [14], и при растворении конкурируют между собой.

Растворимость тетрафторида урана в расплаве LiF-NaF-KF заметно ниже, чем у фторидов лантанидов при одинаковых температурах. Совместная растворимость UF_4 - CeF_3 - NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF (рисунок 10 (б)) находится по своим значениям между растворимостью фторидов РЗМ и урана. Однако при температуре выше 550 °С растворимость смеси значительно увеличивается и достигает значений растворимости индивидуальных РЗМ (рисунок 10 (б)).

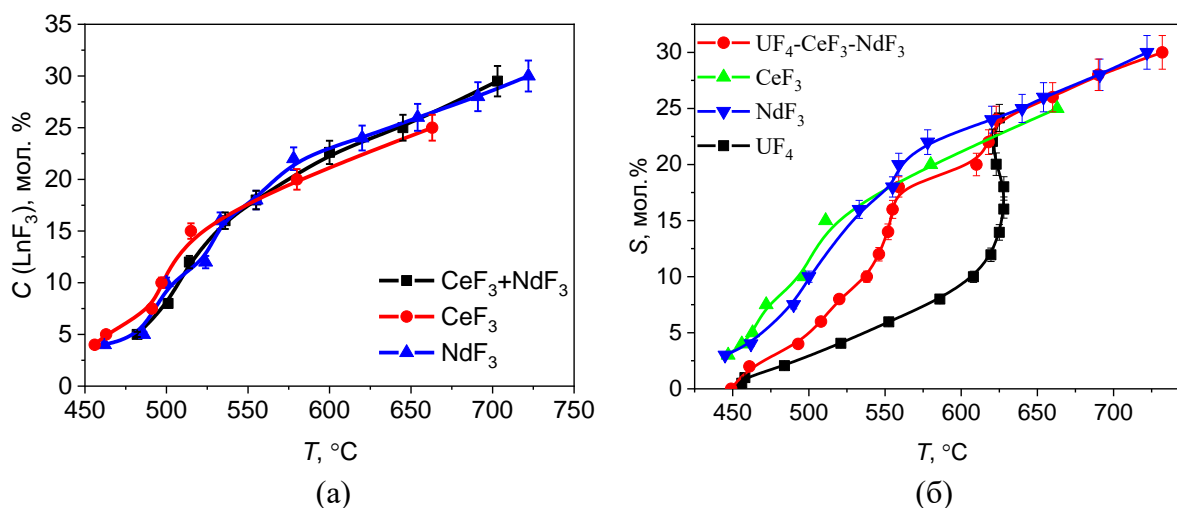
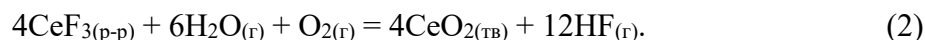


Рисунок 10 – Температурные зависимости растворимости индивидуальных фторидов РЗМ, их смеси (а) и тройной смеси UF_4 - CeF_3 - NdF_3 (б) в расплаве LiF-NaF-KF

В четвертой главе представлены результаты взаимодействия расплавов LiF-NaF-KF, содержащих фториды РЗМ и урана, с компонентами воздуха и оксидом лития. Методами ИК-спектроскопии и РФА было установлено, что выдержка застывшего плава LiF-NaF-KF в виде порошка на воздухе при среднем парциальном давлении влаги 0,475 кПа в течение 1 ч не приводит к изменениям ИК-спектров. Это позволяет утверждать, что содержание фазы $KF \cdot 2H_2O$ в плаве LiF-NaF-KF находится ниже предела обнаружения метода ИК-спектроскопии, который составляет 10^{-4} мас.%. Набор полос поглощения, соответствующих $KF \cdot 2H_2O$ на ИК-спектре, появляется после выдержки плава LiF-NaF-KF в виде порошка в течение 24 ч, при этом на рентгенограммах присутствуют только рефлексы, соответствующие фазам LiF, NaF и KF.

Увеличение парциального давления влаги в воздухе до 1,988 кПа при 25 °С приводит к значительному ускорению образования кристаллогидрата. Уже после 30 мин выдержки плава LiF-NaF-KF на рентгенограмме присутствуют пики фазы $KF \cdot 2H_2O$, содержание которой, определенное методом полнопрофильного анализа Ритвельда, составило 27,7 мас.%. По мере увеличения времени выдержки соли на воздухе содержание фазы KF снижается, и полностью данная фаза исчезает после 75 мин экспозиции.

В расплавленном состоянии LiF-NaF-KF-CeF_3 активно взаимодействует с парами воды и кислородом атмосферы воздуха с образованием диоксида церия по реакции (2):



На спектрах КРС расплавленной смеси LiF-NaF-KF-CeF_3 , зарегистрированных в атмосфере воздуха, присутствуют полосы в области 233 , 411 и 460 см^{-1} (рисунок 11), при этом интенсивность последней возрастает как при увеличении температуры, так и времени выдержки расплава в изотермических условиях. В соответствии с данными по спектрам КРС фторидных расплавов, содержащих ионы редкоземельных элементов [15], высокочастотная компонента при 233 см^{-1} отнесена к симметричному валентному колебанию, низкочастотная при 411 см^{-1} – к деформационному колебанию группировки комплексного иона CeF_6^{3-} . Интенсивная полоса с максимумом в области 460 см^{-1} отнесена к колебанию связи Ce-O в диоксиде церия (CeO_2): при длительной выдержке фторидного расплава LiF-NaF-KF-CeF_3 в контакте с атмосферой воздуха на поверхности расплава наблюдали образование тонких хлопьев бледно-желтого цвета, характерного для кристаллического CeO_2 .

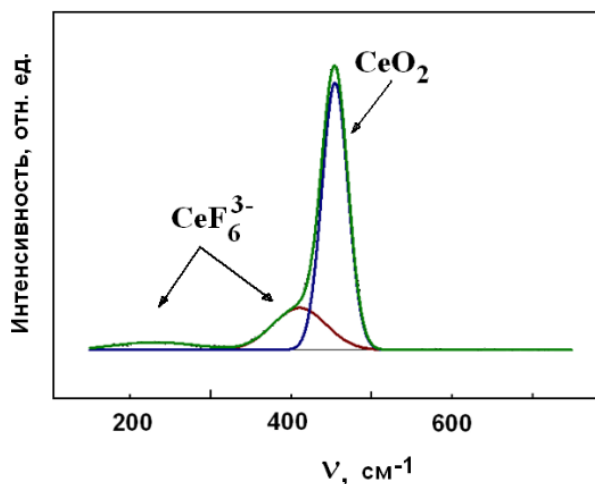
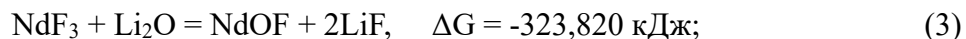


Рисунок 11 – Анализ контура колебательной полосы в КРС-спектре расплава LiF-NaF-KF-CeF_3 при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке на воздухе в течение 4 мин

С использованием полученных спектральных данных было установлено, что в течение первых 45 мин концентрация CeO_2 линейно возрастает, затем практически не изменяется. Это указывает на достижение системой равновесного состояния, отвечающего завершению процесса взаимодействия фторидного расплава с парами воды и кислородом воздуха, и образование гетерофазной оксидно-фторидной системы $\text{LiF-NaF-KF}_{(\text{ж})}\text{-CeO}_{2(\text{тв})}$. Линейный ход концентрационной зависимости от времени

определяет нулевой порядок реакции (2) по оксиду церия; при $T=510\text{ }^{\circ}\text{C}$ изменение концентрации CeO_2 во времени описывается уравнением $C=0,085 \cdot t$; константа скорости реакции составляет $0,085$ мол.%/мин.

Введение оксида лития в расплав LiF-NaF-KF , содержащий NdF_3 и CeF_3 , приводит к образованию осадка оксифторида. Термодинамическое моделирование указывает, что при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ возможно протекание следующих реакций:



РФА проб осадков, отобранных из расплава никелевым пробоотборником, показал присутствие трёх кубических фаз фторидов лития, натрия и калия, соответствующих расплаву, захваченному в процессе отбора пробы, и фазы гексагонального оксифторида РЗМ. Наличие фазы оксифторида церия определяли также методом спектроскопии КРС по присутствию трех полос при 217 , 388 и 448 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям в соединении CeOF [16].

Введение избыточного количества оксида лития в расплав приводило к практически полному переходу РЗМ из расплава в фазу оксифторида и выпадению её в осадок. В жидкой фазе расплава остаточное содержание церия составило $0,038$ мас.%, а неодима – $0,025$ мас.%

Оксид лития взаимодействует с UF_4 , растворенном в LiF-NaF-KF , по обменной реакции с образованием труднорастворимого диоксида урана, что сопровождается выпадением из расплава осадка коричневого цвета. Введение 20% избытка оксида лития привело к снижению концентрации UF_4 с $19,0$ до $0,010$ мас.%. В отличие от оксифторидов РЗМ, которые образовывали крупнокристаллические осадки, диоксид урана представлял собой взвесь в расплаве мелкодисперсных частиц.

Для определения возможности отдельного осаждения диоксида урана и оксифторидов РЗМ в замен добавки оксида лития вводили эвтектический расплав $\text{LiF-Li}_2\text{O}$, представляющий собой эквимольную смесь с температурой ликвидуса $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17], получение которой проводили прямым сплавлением навесок фторида и оксида лития в молибденовом тигле при температуре $925\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 12 приведены зависимости концентрации фторидов в расплаве от массы добавки реагента (LiF-Li₂O). Из полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что, используя в качестве реагента эквимольный расплав, можно избирательно осадить тетрафторид урана в виде диоксида. Фториды РЗМ начинают вступать в реакцию с оксидом лития только после того, как концентрация урана в расплаве снизится более, чем на 50 %.

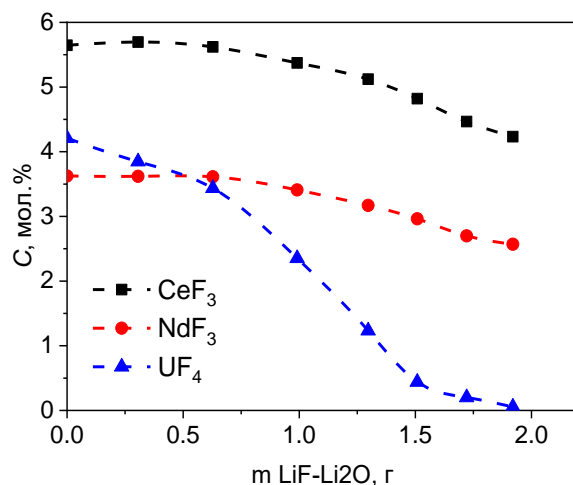


Рисунок 12 – Изменение концентраций неодима, церия и урана от добавки в расплав эквимольного плава LiF-Li₂O

В таблице 2 представлены результаты расчета коэффициентов разделения U/Ce и U/Nd в зависимости от степени извлечения урана, рассчитанного как отношение разницы начальной и конечной концентрации UF₄ к его начальной концентрации. Видно, что с ростом степени извлечения урана увеличиваются коэффициенты разделения урана от церия и неодима.

Таблица 2 – Расчетные коэффициенты разделения U/РЗМ от степени извлечения урана

Степень извлечения урана, %	Коэффициент разделения	
	U/Ce	U/Nd
71	3,10	2,99
90	8,18	7,83
95	16,60	15,63
99	56,93	53,83

Таким образом, в отличие от осаждения чистым оксидом лития при использовании эвтектического плава LiF-Li₂O происходит селективное осаждение урана из расплава в виде диоксида, причем с ростом степени извлечения урана увеличиваются коэффициенты разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Впервые построены квазибинарные диаграммы состояния для расплавов LiF-NaF-KF с NdF_3 , CeF_3 , LaF_3 и UF_4 в диапазоне концентраций добавок от 0 до 30 мол.%. Установлено наличие эвтектики при содержании LnF_3 2,5–3,0 мол.% и температуре плавления на 5 °С ниже температуры плавления эвтектической смеси LiF-NaF-KF. Установлено, что при низких концентрациях LnF_3 в расплаве LiF-NaF-KF основной твердой фазой при кристаллизации расплава является орторомбическая фаза $\text{Li}_2\text{K}_5\text{LnF}_{10}$. Показано, что введение UF_4 в расплав LiF-NaF-KF значительно повышает температуру ликвидуса (до 620 °С при 12 мол.%) и незначительно снижает температуру солидуса системы (до 440 °С). При концентрациях UF_4 выше 12 мол.% линия ликвидуса становится практически горизонтальной до концентраций не менее 30 мол.%.

2) С использованием комплекса взаимодополняющих методов термического анализа (ДСК, анализ кривых охлаждения, визуально-политермический метод) определена растворимость LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 и UF_4 в расплаве LiF-NaF-KF. Измерена растворимость в этом расплаве смесей NdF_3 - CeF_3 и UF_4 - CeF_3 - NdF_3 , имитирующих равновесный состав топливной соли жидкосолевого реактора.

3) Обнаружено, что в твердом состоянии плав LiF-NaF-KF на воздухе поглощает влагу из воздуха и образует кристаллогидрат $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, причем скорость его образования зависит от влажности воздуха. В жидком состоянии расплав LiF-NaF-KF устойчив к воздействию кислорода и влаги и не образует оксидов или оксифторидов щелочных металлов, однако при низких температурах в твердом состоянии происходит образование кристаллогидрата фторида калия, что при дальнейшем нагреве приведет к образованию оксидов щелочных металлов.

4) С использованием *in situ* метода высокотемпературной Раман-спектроскопии установлен механизм и определены кинетические параметры взаимодействия расплава LiF-NaF-KF- CeF_3 с парами воды и кислородом атмосферы воздуха. Доказано протекание реакции $4\text{CeF}_{3(\text{p-p})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 4\text{CeO}_{2(\text{тв})} + 12\text{HF}_{(\text{r})}$, в результате чего нарушается гомогенность фторидного расплава.

5) Показано, что при температуре 750 °С расплав, содержащий NdF_3 , в отличие от расплава, содержащего CeF_3 , не взаимодействует с парами воды и кислородом воздуха: расплав остается гомогенным, а фазовый состав закаленных проб расплава – неизменным.

6) Термодинамическими расчетами и методом РФА определено, что оксид лития при контакте с расплавом, содержащим фториды РЗМ, реагирует с ними по обменной реакции с образованием осадка труднорастворимых оксифторидов РЗМ и фторида лития.

Введением избытка оксида лития удалось добиться количественного осаждения РЗМ из расплава LiF-NaF-KF до остаточных концентраций на уровне 0,01–0,04 мас. %.

7) Экспериментально установлено, что с тетрафторидом урана в расплаве LiF-NaF-KF оксид лития реагирует с образованием диоксида урана, который образует твердую фазу и в значительном количестве не растворяется в расплаве.

8) Установлена эффективность использования метода зонной плавки при очистке эвтектического расплава LiF-NaF-KF от примесей металлов и неметаллов, в частности, от кальция, магния, железа и фосфора.

9) Разработана и апробирована методика электрохимической очистки фторидного расплава от кислородсодержащих примесей, позволяющая снизить их содержание до единиц ppm, что в несколько раз ниже достигнутых показателей чистоты расплава, приведенных в литературе. Для контроля таких низких концентраций разработана и апробирована методика определения кислородсодержащих примесей, основанная на вольтамперометрическом анализе с использованием золотого рабочего электрода.

10) Доказано, что раздельное осаждение урана и РЗМ из расплава LiF-NaF-KF возможно при использовании в качестве реагента эквимольной смеси LiF-Li₂O. При этом достигаются коэффициенты разделения (U/Ce) и (U/Nd) равные 57 и 54, соответственно, при степени извлечения урана из расплава 99 %.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Научные статьи:

1. Воложин, М.В. Растворимость CeF₃, PuF₃ в расплаве LiF-NaF-KF / М.В. Воложин, Р.Я. Закиров, П.Н. Мушников, В.Г. Субботин, И.В. Санников, С.П. Наумов // Атомная энергия. – 2013. – Т. 115, № 1. – С. 17–19.

2. **Mushnikov, P.** Investigation of the Quasi-Binary Phase Diagram FLiNaK-NdF₃ / P. Mushnikov, O. Tkacheva, V. Voronin, V. Shishkin, Y. Zaikov // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 6428.

3. **Мушников, П.Н.** Фазовая диаграмма квазибинарной системы LiF-NaF-KF-CeF₃ / П.Н. Мушников, О.Ю. Ткачева, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков, В.Ю. Шишкин, А.В. Дуб // Атомная энергия. – 2021. – Т. 131, № 5. – С. 260–264.

4. **Zakiryanova, I.D.** Mechanism and kinetics of interaction of FLiNaK-CeF₃ melt with water vapors and oxygen in the air atmosphere / I.D. Zakiryanova, **P.N. Mushnikov**, E.V. Nikolaeva, Yu.P. Zaikov // Processes. – 2023. – V. 11, № 4. – P. 988.

Материалы конференций:

1. **Мушников, П.Н.** Исследование растворимости CeF_3 и NdF_3 в солевом расплаве $LiF-NaF-KF$ / П.Н. Мушников, М.Н. Гордеев // Научно-техническая конференция НИО-5: сборник научных трудов, 27–29 марта 2012. – Снежинск: издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2012. – С. 322–325.

2. Воложин, М.В. Растворимость трифторидов плутония и церия в расплаве $LiF-NaF-KF$ / М.В. Воложин, Р.Я. Закиров, **П.Н. Мушников**, В.Г. Субботин, И.В. Санников, С.П. Наумов // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник научных трудов XVI Российской конференции (с международным участием) в 2 т., том 2, 16–20 сентября 2013. – Екатеринбург: издательство Уральского университета, 2013. – С. 46.

3. **Мушников, П.Н.** Растворимость PrF_3 и NdF_3 в расплавленной эвтектике $FLiNaK$ / П.Н. Мушников, В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, А.А. Лизин // Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские чтения – 2014: материалы всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова, 1–3 октября 2014. – Томск: издательство Томского политехнического университета, 2014. – С. 50–51.

4. **Мушников, П.Н.** Растворимость NdF_3 во фторидных расплавах / П.Н. Мушников, В.В. Смоленский // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов конференции в 6 т., том 3, 26–30 сентября 2016. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – С. 423.

5. **Мушников, П.Н.** Исследования растворимости имитаторов фторидов ПД и ДМ в расплаве $FLiNaK$ / П.Н. Мушников, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков, В.Ю. Шишкин, В.А. Симоненко, Д.В. Хмельницкий // Моделирование технологий ядерного топливного цикла: сборник материалов IX научного семинара, 3–7 февраля 2020. – Снежинск: издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2020. – С. 19.

6. **Мушников, П.Н.** Фазовая диаграмма квазибинарной системы $(LiF-NaF-KF)_{эвт}-CeF_3$ / П.Н. Мушников, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков, В.Ю. Шишкин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник научных трудов XVIII Российской конференции с международным участием, 21–25 сентября 2020. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2020. – С. 33–36.

7. Закирьянова, И.Д. Взаимодействие расплава FLiNaK-CeF₃ с парами воды и кислородом воздуха / И.Д. Закирьянова, **П.Н. Мушников**, Е.В. Николаева, А.В. Дуб, Ю.П. Зайков // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сборник трудов Первого Всероссийского семинара, 18–22 сентября 2022. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2022. – С. 219–222.

8. **Мушников, П.Н.** Диаграммы состояния и растворимость фторидов урана и РЗМ в расплаве FLiNaK / П.Н. Мушников, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков, А.В. Дуб // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сборник трудов Первого Всероссийского семинара, 18–22 сентября 2022. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2022. – С. 238–241.

9. Закирьянова, И.Д. Механизм и кинетика взаимодействия расплава FLiNaK-CeF₃ с парами воды и кислородом воздуха / И.Д. Закирьянова, **П.Н. Мушников**, Е.В. Николаева, Ю.П. Зайков // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 17–21 сентября 2023. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2022. – С. 101–102.

10. **Мушников, П.Н.** Растворимость оксифторида церия в расплаве FLiNaK / П.Н. Мушников, А.Е. Мушникова, Ю.П. Зайков // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 17–21 сентября 2023. – Екатеринбург: издательский дом «Ажур», 2022. – С. 106–108.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев, Л. И. Выбор топливной соли для жидкосолевого реактора / Л. И. Пономарев, М. Б. Серегин, А. П. Паршин, С. А. Мельников, А. А. Михаличенко, Л. П. Загорец, Р. Н. Мануйлов, А. А. Ржеуцкий // Атомная энергия. – 2013. – Т. 115, № 1. – С. 6–11.
2. Rudenko, A. Thermal conductivity of FLiNaK in a molten state / A. Rudenko, A. Redkin, E. Il'ina, S. Pershina, P. Mushnikov, Yu. Zaikov, S. Kumkov, Y. Liu, W. Shi // Materials. – 2022. – V. 15, № 16. – P. 5603.
3. Tkacheva, O. Y. Viscosity of fluoride melts promising for molten salt nuclear reactors / O. Y. Tkacheva, A. V. Rudenko, A. A. Kataev // Electrochemical Materials and Technologies. – 2023. – V. 2, № 4. – P. 20232024.
4. Galashev, A. Y. Molecular dynamics and experimental study of the effect of CeF₃ and NdF₃ additives on the physical properties of FLiNaK / A. Y. Galashev, O. R. Rakhmanova, K. A. Abramova, K. P. Katin, M. M. Maslov, O. Y. Tkacheva, A. V. Rudenko, A. A. Kataev, Y. P. Zaikov // The Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – V. 127, № 5. – P. 1197–1208.
5. Zakiryaynov, D. The physicochemical properties of the CeF₃–FLiNaK molten mixture: an in silico / D. Zakiryaynov // Molecular Simulation. – 2023. – V. 49, № 8. – P. 845–854.
6. Beneš, O. Actinide burner fuel: potential compositions based on the thermodynamic evaluation of MF–PuF₃ (M=Li, Na, K, Rb, Cs) and LaF₃–PuF₃ systems / O. Beneš, R. J. M. Konings // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 377, № 3. – P. 449–457.
7. Серегин, М. Б. Растворимость UF₄, ThF₄, CeF₃ в расплаве LiF–NaF–KF / М. Б. Серегин, А. П. Паршин, А. Ю. Кузнецов, Л. И. Пономарев, С. А. Мельников, А. А. Михаличенко, А. А. Ржеуцкий, Р. Н. Мануйлов // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 416–418.
8. Beneš, O. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications / O. Beneš, R. J. M. Konings // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – V. 130, № 1. – P. 22–29.
9. Лизин, А. А. Растворимость UF₄, ThF₄ в расплаве LiF–NaF–KF / А. А. Лизин, С. В. Томилин, О. Е. Гневашов, Р. К. Газизов, А. Г. Осипенко, М. В. Кормилицын, Н. Ю. Незговоров, В. С. Наумов, Л. И. Пономарев // Атомная энергия. – 2013. – Т. 115, № 1. – С. 20–22.
10. Санникова, П. А. Метод определения температуры ликвидуса фторидных расплавов, содержащих актиноиды, и его отработка на системах LiF–NaF–KF+PuF₃ / П. А. Санникова, М. Н. Белоногов, И. А. Волков, Н. Д. Дырда, Д. Г. Модестов,

И. В. Санников, Д. В. Хмельницкий, В. А. Шелан, О. В. Шульц, Р. Р. Фазылов // Моделирование технологий ядерного топливного цикла: сборник тезисов XI научного семинара, 27 февраля – 3 марта 2023. – Снежинск: издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2023. – С. 34–35.

11. Лизин, А. А. Растворимость PuF_3 , AmF_3 , CeF_3 , NdF_3 в расплаве LiF-NaF-KF / А. А. Лизин, С. В. Томилин, О. Е. Гневашов, Р. К. Газизов, А. Г. Осипенко, М. В. Кормилицын, А. А. Баранов, Л. В. Захарова, В. С. Наумов, Л. И. Пономарев // Атомная энергия. – 2013. – Т. 115, № 1. – С. 11–16.

12. Посыпайко, В. И. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник в 6 кн. / В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева, Н. А. Васина, Е. С. Грызлова. – М.: Металлургия, 1977.

13. Санникова, П. А. Исследование растворимости имитаторов актинидов в обоснование выбора солевого растворителя жидкосолевого реактора-сжигателя / П. А. Санникова, М. Н. Белоногов, И. А. Волков, М. Н. Гордеев, Д. Г. Модестов, Н. Г. Мосина, И. В. Санников, В. А. Симоненко, Д. В. Хмельницкий, В. А. Шелан, О. В. Шульц // Моделирование технологий ядерного топливного цикла: сборник материалов IX научного семинара, 3–7 февраля 2020. – Снежинск: издательство РФЯЦ – ВНИИТФ, 2020. – С. 32–33.

14. Dracopoulos, V. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride–potassium fluoride binary melts $\text{LnF}_3\text{-KF}$ ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb}$) / V. Dracopoulos, B. Gilbert, G. N. Papatheodorou // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – V. 94, № 17. – P. 2601–2604.

15. Borresen, B. Vibrational modes and structure of rare earth fluorides and bromides in binary melts: $\text{LnX}_3\text{-KX}$ ($\text{X}=\text{F, Br}$; $\text{Ln}=\text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$) / B. Borresen, V. Dracopoulos, G. Photiadis, B. Gilbert, G. N. Papatheodorou // Journal of Electrochemical Society. – 1996. – V. 96, № 7 – P. 11–27.

16. Cui, R. In situ high temperature Raman and DFT analysis of cerium fluoride and oxyfluoride structures in molten FLiNaK / R. Cui, C. Wang // Journal of Raman Spectroscopy. – 2021. – V. 52, № 6. – P. 1148–1154.

17. Simonova, E. A. Growth of bulk $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystals from solution in $\text{LiF-Li}_2\text{O}$ melt and study of phase equilibria / E. A. Simonova, A. B. Kuznetsov, V. S. Shevchenko, N. G. Kononova, A. E. Kokh // Journal of Crystal Growth. – 2019. – V. 525, № 1. – P. 125186.