

На правах рукописи



ХАКЁРОВ Ибодулло Зувайдуллоевич

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ И ИХ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Душанбе - 2018

Работа выполнена в Агентстве по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан.

Научные руководители: **Бадалов Абдулхайр Бадалович**
доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими, чл.-корр. АН Республики Таджикистан.

Гафуров Бобомурод Абдукаххорович
кандидат химических наук, и.о. доцента, проректор по учебной работе Хатлонского государственного медицинского университета.

Официальные оппоненты: **Азизкулова Онаджон**
доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Таджикского национального университета.

Самихов Шонавруз Рахимович
кандидат технических наук, заведующий лаборатории «Обогащение руд» Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Ведущая организация: кафедра естественных наук горно-металлургического института Таджикистана.

Защита состоится «30» мая 2018 года в 11 часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2.
e-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент  Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их соединения нашли применение во многих областях техники - в металлургии, химической промышленности, машиностроении, атомной технике, приборостроении, радиоэлектронике и других. Они широко используются в химической промышленности (в производстве красок, лаков, пигментов); как катализаторы применяются в нефтяной промышленности; в производстве специальных сталей и сплавов, некоторых взрывчатых веществ, используются в качестве поглотителей нейтронов. Стёкла, произведённые на их основе, обладают важными способностями: имеют повышенную светопрозрачность, жаро- и кислотостойкость, могут поглощать ультрафиолетовые лучи и пропускать инфракрасные лучи. Редкоземельные элементы в качестве монокристаллических соединений используют в оптоэлектронике при создании лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов. Получены сплавы на основе неодима, самария, эрбия, иттрия, европия с *Fe-B*, обладающие высокими намагничивающими силами и рекордными магнитными свойствами, по сравнению с простыми ферросплавами, из которых возможно создание постоянных магнитов с огромными мощностями.

Среди соединений РЗМ особое место занимают борогидриды РЗМ с общей формулой $Ln(BH_4)_3$. Комплексные борогидриды РЗМ весьма реакционноспособны и являются эффективными водородоносителями. Они могут быть использованы в качестве источников водорода, активных катализаторов и восстановителей для процессов полимеризации, при получении плёночных покрытий и различных полупроводников.

Высокая энергетическая ёмкость способствует возможности использования борогидридов РЗМ в качестве добавок компонентов твёрдого ракетного топлива. Будучи носителями BH_4 -группы, борогидриды РЗМ применяются для получения высших бороводородов РЗМ. Они могут быть использованы в качестве реагентов в химическом анализе.

Из борогидридов РЗМ относительно хорошо изучены физико-химические свойства борогидридов цериевой подгруппы. Борогидриды иттриевой подгруппы изучены недостаточно.

Целью работы является усовершенствование процесса синтеза боро- и алюмогидридов ряда РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом, разработка условий получения их бороидов РЗМ. Изучение физико-химических и термодинамических свойств некоторых борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы. Установление закономерности изменения термодинамических свойств изученных соединений.

Основные результаты работы. Определены оптимальные условия синтеза десольватированных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы - $Ln(BH_4)_3$ ($Ln = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu$) и некоторых алюмогидридов этих металлов. Установлены температурный интервал, химическая схема и определены термодинамические характеристики процесса термического раз-

ложения полученных борогидридов лантаноидов. Определены условия получения три- и гексаборидов иттриевой подгруппы лантаноидов при термическом разложении борогидридов. Установлены закономерности в изменении термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Научная новизна.

С использованием механохимического метода проведён синтез борогидридов РЗМ с общей формулой $Ln(BH_4)_3$ ($Ln = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu$). Разработаны условия для получения некоторых алюмогидридов РЗМ. Изучен термический распад РЗМ иттриевой подгруппы и представлена его химическая схема, определены термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов РЗМ. Термическим разложением соответствующих борогидридов металлов получены три- и гексабориды РЗМ иттриевой подгруппы. Показаны закономерности в изменении термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Практическая значимость.

Рассчитанные термодинамические значения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы расширят имеющиеся данные в банке термодинамических величин по индивидуальным веществам, будут способствовать целенаправленному синтезу новых гидридных соединений, расширят количество гидридов, используемых в практических целях в более широких областях.

Найдены оптимальные условия получения борогидридов РЗМ и их боридов, которые могут применяться в различных отраслях наук, в частности, для защиты от нейтронов в атомной энергетике. Получен малый патент Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- технологические основы получения $Ln(BH_4)_3$ механохимическим методом, где $Ln = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu$;
- технологические основы получения в среде диглима алюмогидридов гадолиния и эрбия механохимическим методом;
- технологические основы синтеза боридов РЗМ иттриевой подгруппы;
- результаты исследования физико-химических свойств борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы (термодинамические характеристики, термическая стабильность, результаты ИК-спектроскопии);
- закономерности изменения термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Публикации.

Результаты работы отражены в 16 публикациях, из которых 4 статьи в журналах, вошедших в реестр ВАК-а при Президенте Республики Таджикистан, одна статья в международном журнале «International Journal of Hydrogen Energy» (США) и материалах 11 конференций международного (4) и республиканского (6) уровней.

Получен один малый патент РТ (2015, № ТЖ 741).

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены

на следующих научных конференциях:

А) международных:

XI International Conference the Hydrogen Materials Sciences and chemistry of carbon Nanomaterials (Yalta-Crimea, Ukraine, 2009); XVIII Международной конференции «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011); 11 Международной конференции «Сахаровские чтения - 2011. Экологические проблемы XXI века» (Минск, Беларусь, 2011); XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2013); 7 International Conference on Rare Earth Development and Application (ICRE-2013) (Ganzhou city, Jiangxi province, China, 2013); Всероссийской с Международным участием научно-практической конференции (Тюмень, ТюмГНГУ, 2015); Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази (Душанбе, Институт химии АН РТ, 2015); VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвященной 25-летию государственной Независимости Республики Таджикистан и 60-летию Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими (Душанбе, 2016); XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-16) (Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2016);

Б) республиканских:

VI, XIV Нумановских чтениях (Душанбе, Институт химии АН РТ, 2009, 2017); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, Таджикский технический университет (ТТУ), 2009).

Личный вклад автора заключается в проведении синтеза индивидуальных соединений боро- и алюмогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы, а также изучении их термодинамических характеристик, в применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов работы, также их публикации. Формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из трёх глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 110 стр. компьютерного набора, включая 19 таблиц, 39 рисунков и 119 наименования литературных источников.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, степень её разработанности, сформулированы цели и задачи работы. Раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; методы

исследования, выносимые на защиту положения; проведена оценка степени достоверности, приведены результаты апробации работы.

В первой главе диссертации приводится обзор литературных сведений об основных способах получения, физико-химические характеристики РЗМ и их соединений боро- и алюмогидридов. Приведены сведения о термических свойствах азотосодержащих комплексных соединений борогидридов РЗМ цериевой подгруппы, полученные методом термогравиметрии, и их термодинамические свойства. Рассмотрены особенности синтеза алюмогидридов РЗМ и некоторые их характеристики. Сделано заключение по обзору литературных сведений и представлены задачи настоящей диссертационной работы.

В второй главе приведены сведения об особенностях работы с комплексными гидридами РЗМ механохимическим методом получения гидридов, методы исследования физико-химических свойств и разработанная принципиальная технологическая схема получения боро- и алюмогидридов РЗМ.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по изучению физико-химических и термодинамических свойств борогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы. Приведены ИК-спектры полученных соединений. Приведены способы получения три- и гексаборидов лантаноидов иттриевой подгруппы при термическом разложении борогидридов. Показаны схемы процессов десольватации и термического разложения исследованных комплексных соединений в равновесных условиях.

2.1. Получение борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом

Процесс синтеза боро- и алюмогидридов РЗМ иттриевой подгруппы был проведён в герметичной аппаратуре, в среде инертного газа, включая загрузку реакторов, обработку на центробежной мельнице реакционных смесей, а также подготовку образцов для исследования. Соблюдены требования по работе с сильно гигроскопичными и легко окисляющимися веществами. Синтез осуществлён в следующих мельницах: планетарной шаровой (рисунок 1) и центробежной (рисунок 2) по следующему основному уравнению:



(где Ln = РЗМ иттриевой подгруппы).

При использовании планетарной шаровой мельницы для обработки порошков, в процессе измельчения в веществе отмечаются структурные изменения. Вещество приобретает реакционную способность, в нём происходит образование множества дефектов. В процессе обработки нескольких веществ между ними происходят химические реакции. Однако чтобы

механохимическая реакция прошла, необходимо к порошку подвести определённое количество механической энергии.

Смесь борогидрида натрия с хлоридами лантаноидов обрабатывали 20-30 минут механическим методом. Полученные комплексные боро- и алюмогидридные соединения РЗМ были подвергнуты элементному химическому анализу. В таблицах приведены условия синтеза и результаты анализа борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы. Синтез комплексных гидридов осуществлён в центробежной (таблица 1) и планетарной (таблица 2) мельницах.



Рисунок 1 - Планетарная шаровая мельница.

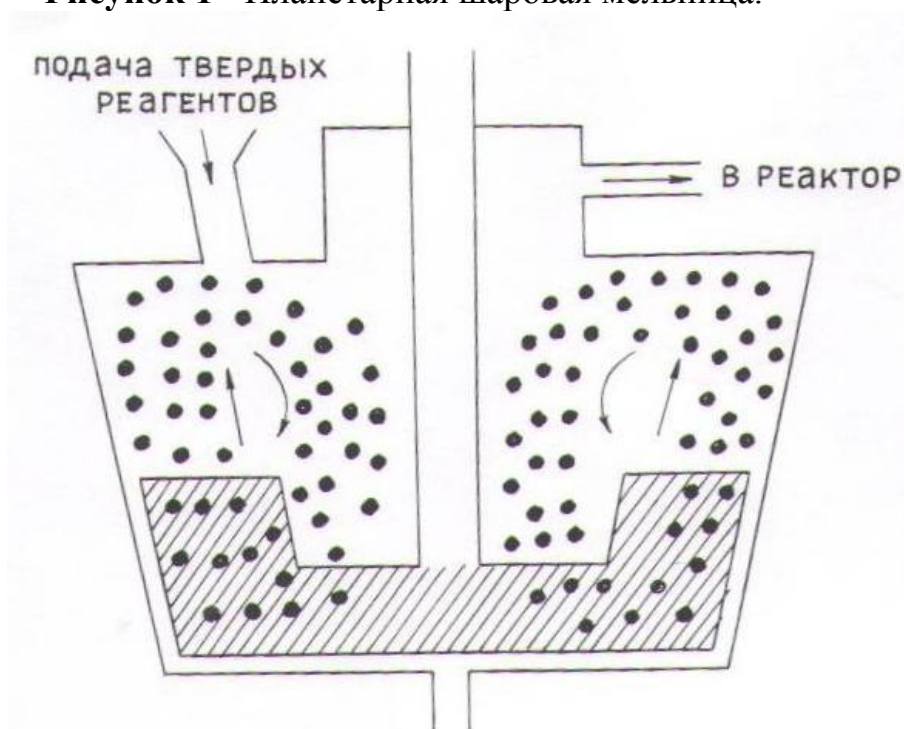


Рисунок 2 - Схема центробежной мельницы.

Таблица 1 – Взаимодействие хлоридов лантаноидов с борогидридом натрия в центробежной мельнице

№ опыта	Взято, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Элементный анализ продукта, %			Выход, %	Соединение
	$LnCl_3$	$NaBH_4$			Ln	B	H		
1	9,0	5,8	1 : 4,6	30	37,5	7,6	2,8	83,5	$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
2	29,0	10,2	1 : 7	30	39,3	8,9	3,2	86,9	$Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
3	39,1	10,1	1 : 7	30	46,8	9,0	3,3	87,2	$Yb(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
4	12,0	9,7	1 : 6,0	30	47,8	8,8	3,2	89,0	$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$

Таблица 2 – Взаимодействие хлоридов лантаноидов с $NaBH_4$ в планетарной мельнице

№ опыта	Взято, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Анализ продукта по водороду, %	Выход, %	Соединение
	$LnCl_3$	$NaBH_4$					
1	30	18,0	1 : 3.85	10	3,2	84,1	$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
2	30	18,5	1 : 4.0	15	3,3	86,2	$Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
3	30	18,5	1 : 4.0	20	3,2	84,5	$Yb(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
4	30	17,8	1 : 3.75	30	1,1	87,4	$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$

Для исследования физико-химических свойств синтезированных борогидридов РЗМ применяли метод рентгенофазового анализа (с помощью дифрактометра ДРОН-2), а также метод ИК-спектроскопии (спектрофотометр SPECORD IP-75). ИК-спектры были сняты в области от 400 до 4000 cm^{-1} . Параметры полученных сольватированных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы хорошо коррелируют с результатами других работ.

Для синтеза борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы нами также использована вибросиловая установка конструкции ИМСМХ СО РАН с реактором 90 cm^3 , нагрузкой стальных шаров (50-200 г), частотой колебаний 23 Гц, амплитудой стальных шаров 10 мм. Условия опытов получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Условия и результаты типичных опытов получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы на виброустановке

Условия		Борогидриды				
		Gd	Yb	Dy	Tm	Lu
Исходные вещества, г	MCl_3	3.0	3.0	4.7	6.0	4.0
	$NaBH_4$	1.92	3.20	3.10	5.50	3.22
	$\frac{MCl_3}{NaBH_4}$	1:4.5	1:4.5	1:4.6	1:5.1	1:5.8

Время синтеза (мин)		20	20	20	25	25
Выход продукта, %		83.2	80.5	66.0	77.1	89.1
Анализ продукта после экс- тракции ТГФ, мас%	М	37.2	37.1	38.0	46.7	47.7
	В	7.5	7.5	7.6	8.9	8.8
	Н	2.8	2.7	2.8	3.3	3.2
	С	-	-	-	30.5	24.8
Атомное отношение	М:В:Н	1:3:12	1:3.04:11.9	1:3:12	1:2.99:12	1:3:11.9
Состав продукта		Gd(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	Yb(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	Dy(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	Tm(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	Lu(BH ₄) ₃ · 3ТГФ

На рисунках 3 и 4 представлены ИК-спектры исходных ТГФ-комплексов тетрагидроборатов гадолиния, тербия, иттербия и лютеция. Следует отметить их существенное отличие от ИК-спектров полученных этилендиаминатов и гидразинатов тетрагидроборатов соответствующих металлов.

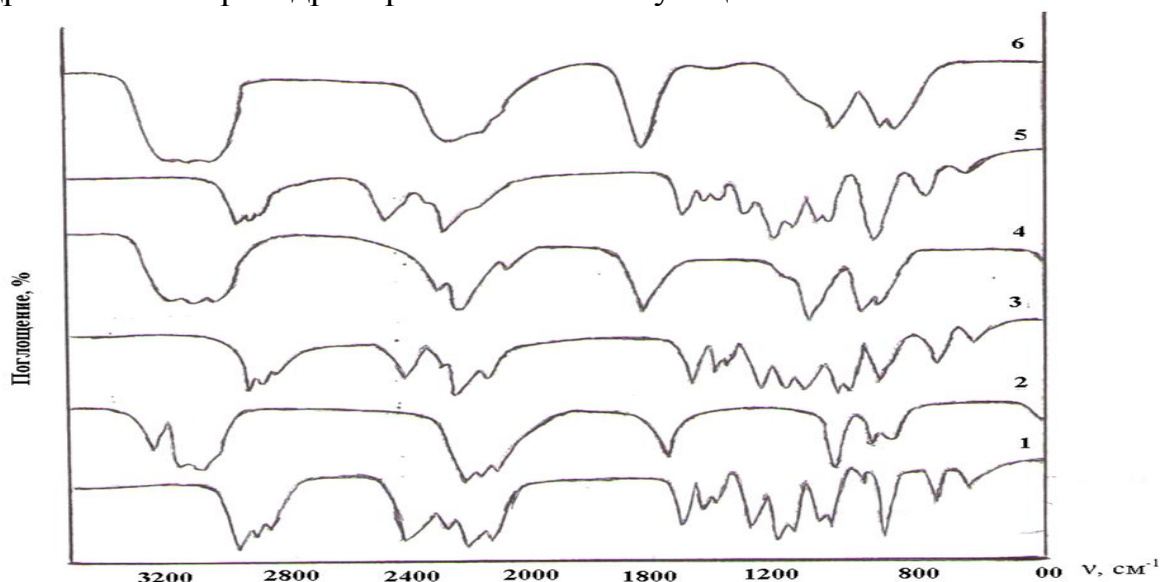


Рисунок 3 - ИК-спектры борогидридов:

- 1 – $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$; 2 – $La(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$;
3 – $Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$; 4 – $Gd(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$;
5 – $Lu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$; 6 – $Lu(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$.

В ИК-спектрах полученных комплексных азотсодержащих соединений борогидридов состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 4L$ отмечается отсутствие сильной характеристической полосы поглощения - синглета в области от 2450 до 2490 $см^{-1}$, которая относится к её валентным колебаниям. Данный факт свидетельствует, что в результате реакции происходит взаимодействие аминогруппы азотсодержащего лиганда с «концевыми» атомами водорода BH_4 -группы и образуются «мостиковые» связи по схеме $B-N_K-NH_2$.

Данная связь образуется в результате переноса электронной плотности к

аминогруппе от «концевых» атомов водорода, а также по всей молекуле тетрагидробората в целом происходит перераспределение электронной плотности.

Для $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ соответствующих металлов полосы поглощения в области от 560 до 585 см^{-1} , относимые по координате М-В, в отличие от исследуемых азотсодержащих комплексов, смещаются в область от 410 до 430 см^{-1} , что подтверждает более сильное взаимодействие атомов лантаноида с BH_4^- -лигандом.

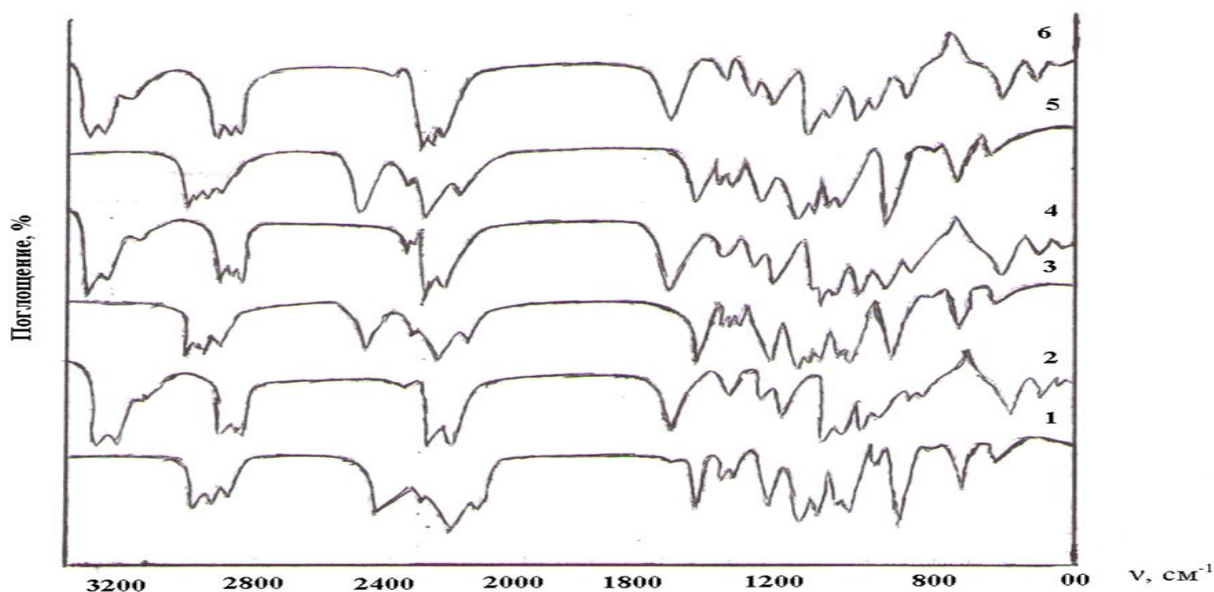


Рисунок 4 - ИК-спектры:

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| 1 – $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; | 2 - $La(BH_4)_3 \cdot 4En$; |
| 3 – $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; | 4 - $Gd(BH_4)_3 \cdot 4En$; |
| 5 – $Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; | 6 - $Lu(BH_4)_3 \cdot 4En$. |

Результаты ИК-исследований $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$, а также синтезированных азотсодержащих гидразинатов и этилендиаминатов лантаноидов на примере борогидридов лантана, гадолиния и лютеция свидетельствуют о изоструктурности этих соединений с ранее известным $Ln(BH_4)_3$. Ввиду близости ионных, атомных радиусов и свойств лантаноидов в целом, можно предположить аналогичную, свойственную и характерную типу структуру и координацию BH_4^- -лиганда для всего ряда комплексных соединений $Ln(BH_4)_3$. При этом одна из BH_4^- -групп бидентатно, а две других тридентатно связаны с атомом редкоземельного металла.

2.2. Получение алюмогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

В литературных источниках имеется недостаточное количество сведений об алюмогидридах лантаноидов. Условия синтеза $Ln(AlH_4)_3 \cdot nL$ описаны только в нескольких работах. Алюмогидриды лантаноидов иттриевой подгруппы, в частности, гадолиния и эрбия получены нами в среде

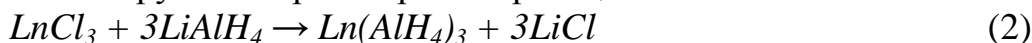
диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима, ДГ). Температура синтеза поддерживалась в пределах от -30 до $+15^{\circ}\text{C}$. В результате синтезированы сольватированные алюмогидриды гадолиния и эрбия состава $Gd(\text{AlH}_4)_3 \cdot 3\text{ДГ}$ и $\text{Er}(\text{AlH}_4)_3 \cdot 3\text{ДГ}$. Наличие AlH_4 -аниона в синтезированных продуктах подтверждено характеристическими частотами поглощения в ИК-спектрах.

2.3. Разработка принципиальной технологической схемы получения алюмогидридов РЗМ

Для разработки технологической схемы получения алюмогидридов РЗМ необходима подготовка исходных веществ – LiAlH_4 и LnCl_3 .

Разработанная принципиальная технологическая схема получения алюмогидридов РЗМ представлена на рисунке 5. Технологическая схема получения алюмогидридов РЗМ от $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ отличается тем, что синтез проводят непосредственно в среде диглима в реакторе, так как при твёрдофазном синтезе $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_4$ сразу разрушается из-за неустойчивости алюмогидридов РЗМ.

При синтезе $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3 \cdot n\text{ДГ}$ также проводим процесс получения хлоридов РЗМ иттриевой подгруппы по известной методике. Для очистки LiAlH_4 растворяем в диэтиловом эфире, частично упариваем и добавляем толуол. Из эфир-толуольного раствора выделяем очищенный алюмогидрид лития с содержанием основного вещества более 98%. Очищенные исходные вещества загружаем в реактор и по реакции:



в среде диглима получаем алюмогидриды РЗМ иттриевой подгруппы. Из диглимовых растворов путем высаливания толуолом выделяем сольваты $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3 \cdot n\text{ДГ}$.

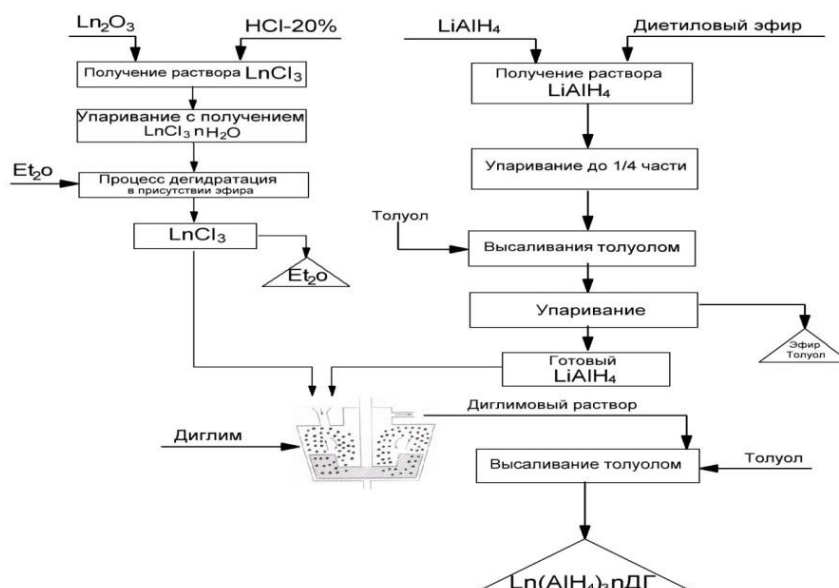


Рисунок 5 - Принципиальная технологическая схема получения алюмогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

2.4. Разработка принципиальной технологической схемы получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом

Для проведения процесса получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом необходима тщательная подготовка исходных веществ. Все процессы проводятся в инертной атмосфере.

Технологический процесс получения исходных веществ хлоридов РЗМ и борогидрид натрия в общем технологическом процессе разделён на отдельные фрагменты. На рисунке 6 представлена принципиальная технологическая схема получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом.

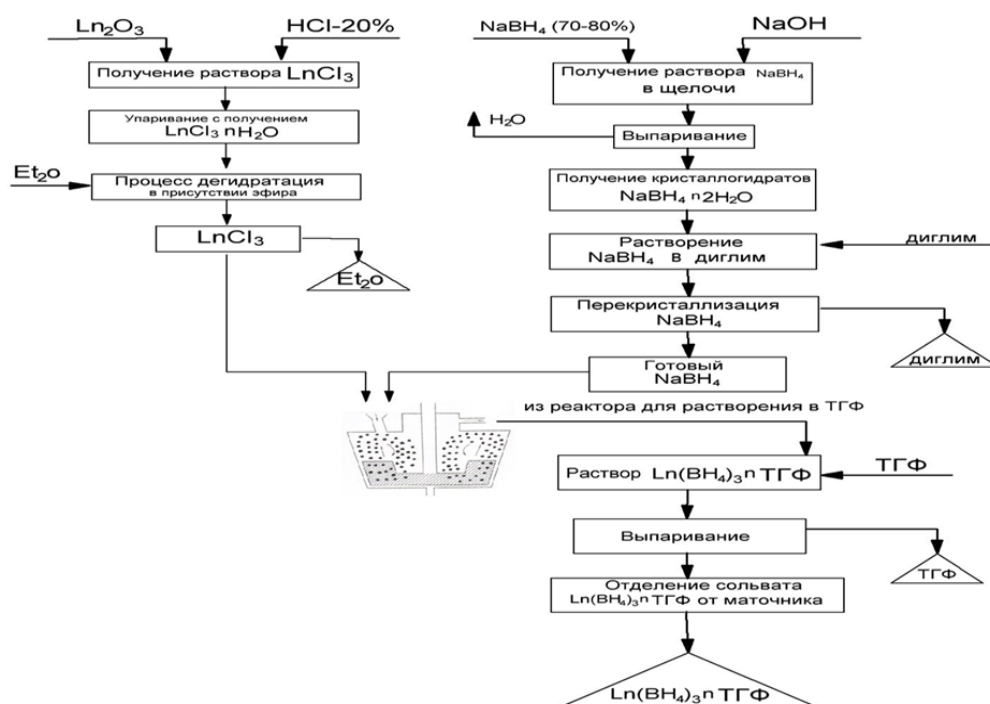
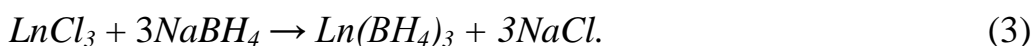


Рисунок 6 - Принципиальная технологическая схема получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Технологическая схема состоит из подготовки безводных хлоридов РЗМ иттриевой подгруппы по известной методике. Безводные хлориды РЗМ с содержанием основного вещества более 99% подаются в реактор.

Борогидрид натрия также необходимо очистить от примесей (в две стадии). На первой стадии путём растворения борогидрида натрия в растворе гидроксида натрия выделяем кристаллогидрат $NaBH_4 \cdot nH_2O$. Затем полученный кристаллогидрат растворяем в диглиме. Из полученного диглимового раствора выделяем борогидрид натрия с содержанием основного вещества более 98%.

Чистые исходные вещества - хлориды лантаноидов и борогидрид натрия загружаются в реактор для твёрдофазного синтеза, где протекает синтез борогидридов РЗМ по реакции:



Из твёрдых продуктов путём растворения в ТГФ выделяем сольватированные борогидриды лантаноидов $Ln(BH_4)_3 \cdot nTГФ$, где Ln – РЗМ иттриевой подгруппы.

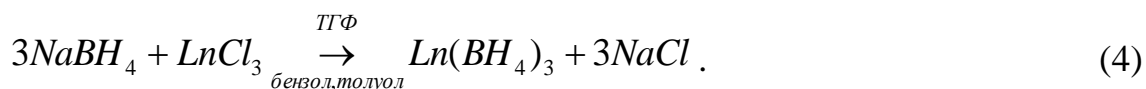
Технологическая схема состоит из подготовки безводных хлоридов РЗМ иттриевой подгруппы по известной методике.

Безводный $LnCl_3$, с содержанием основного вещества более 99% подаётся в реактор. $NaBH_4$ также необходимо очистить от примесей (в две стадии). На первой стадии путём растворения $NaBH_4$ в растворе $NaOH$ выделяем кристаллический $NaBH_4 \cdot nH_2O$. Затем $NaBH_4 \cdot nH_2O$ растворяем в диглиме и из полученного диглимового раствора выделяем $NaBH_4$ с содержанием основного вещества более 98%.

2.5. Получение боридов из борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

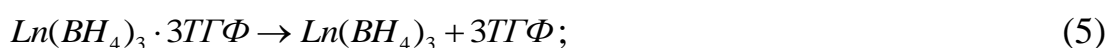
Бориды - соединения бора с металлами - находят все более широкое применение в промышленности, технике и технологии. Высокая жаро- и механическая прочность некоторых боридов делает их перспективными компонентами жаропрочных сплавов, особенно композиционных материалов, армированных боридными волокнами или дисперсно-упрочненных боридами. Бориды имеют исключительно широкие возможности для многовариантного комбинирования связей металл-металл, металл-бор, бор-бор. Боридные соединения РЗМ также являются перспективным направлением в различных областях инновационных технологий.

Цель данного раздела исследовательской работы заключалась в синтезе ранее неизвестных соединений – триборидов и гексаборидов РЗМ иттриевой подгруппы - уже известных в литературе. Поставленная цель достигается путём термолиза, то есть разложением при нагревании тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ и целевого продукта $Ln(BH_4)_3$, синтезированных ранее по обменной реакции:



Термическое разложение тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы проводилось в течение двух стадий:

а) при постепенном увеличении температуры от 100 до 250°C со скоростью 20°C/час в вакууме из тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ удалялись молекулы ТГФ:



б) целевой продукт термически разлагали в вакууме повышением

температуры от 250 до 700°C со скоростью 50°C/час:



При термическом разложении индивидуальных борогидридов лантаноидов наблюдается отсутствие первой стадии.

Трибориды лантаноидов получали по технологической схеме (рисунок 7) следующим способом: необходимое количество $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ помещали в кварцевую трубку с отводом для вакуумирования. Трубчатую печь в вакууме нагревали от начальной температуры в 100°C до 250°C со скоростью 20°C/час и помещали в неё кварцевую трубку с веществом. Продукт выдерживали в печи при температуре 250°C в течение трёх часов, затем температуру повышали до 700°C со скоростью 50°C/час и выдерживали продукт в течение 2 часов. Далее полученный продукт охлаждали до постоянного веса и проводили элементный анализ. Содержание бора определяли потенциометрическим титрованием манитоборной кислотой, а содержание Ln - методом комплексонометрии с уротропиновым буфером в присутствии индикатора метилтимоловый синий.

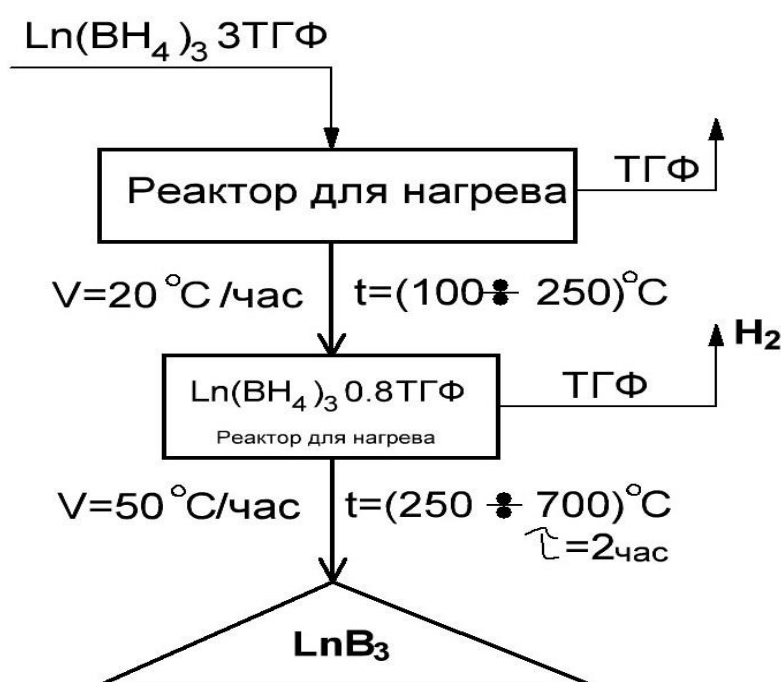
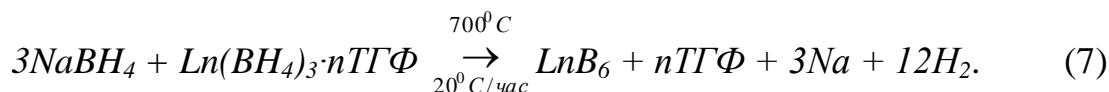


Рисунок 7 - Принципиальная технологическая схема получения триборидов лантаноидов иттриевой подгруппы.

Если из состава целевого продукта $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ по реакции (3) удалить молекулу ТГФ, то при увеличении скорости нагрева выше 20°C происходит реакция взаимодействия борогидрида лантаноида с координированным тетрагидрофураном, в результате конечный продукт загрязняется кислородом и углеродом. Для индивидуальных борогидридов лантаноидов

термическое разложение протекает по реакции (4) в одну стадию.

По аналогии термического разложения триборидов LnB_3 , нами также разработаны по технологической схеме (рисунок 8) методы синтеза гексаборидов РЗМ, неизвестных в литературе. Синтез осуществляли из расчёта концентраций основных веществ смеси $NaBH_4 : Ln(BH_4)_3$ в соотношении 3:1 по следующей реакции:



По реакции (5) получали гексабориды лантаноидов, после термического разложения и охлаждения до постоянного веса проводили водно-кислотную обработку для устранения примесей и получения конечных продуктов реакции.

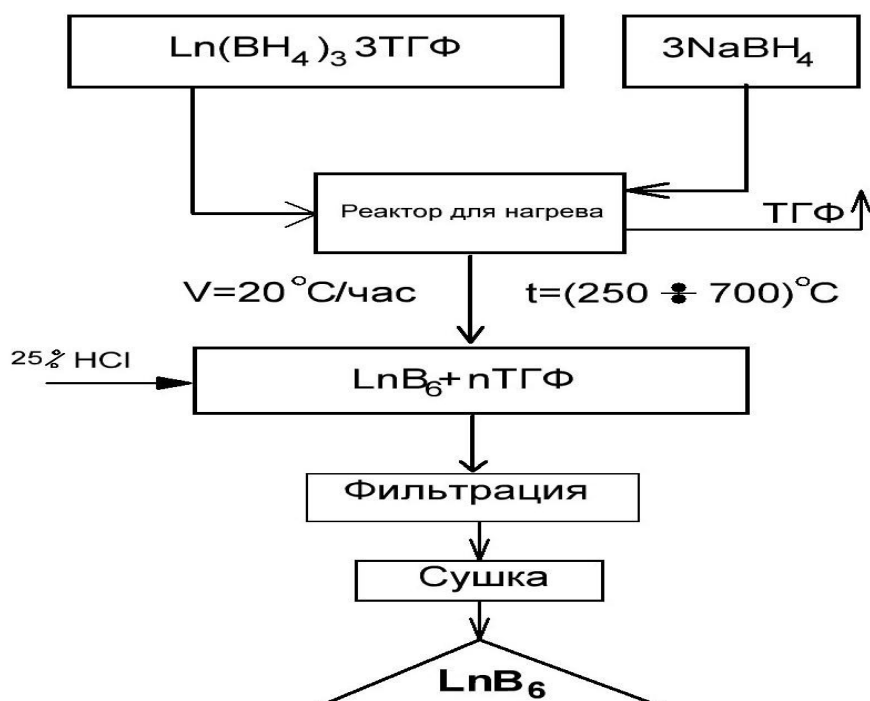


Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема получения гексаборидов лантаноидов иттриевой подгруппы.

Синтезированные три- и гексабориды РЗМ иттриевой подгруппы получены в виде тёмно-коричневых порошков, нерастворимых в органических растворителях и воде, а растворимые только кипячением в минеральных кислотах.

Выход полученных три- и гексаборидов РЗМ иттриевой подгруппы составлял 96-98% из расчёта содержания основных веществ. В таблице 4 представлены результаты опытов термического разложения борогидридов лантаноидов и их смеси с $NaBH_4$, а также результаты элементного анализа.

Таблица 4 - Данные элементного анализа и продуктов термического разложения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

№	Исходное соединение	Масса исходных реагентов		Найдено, мас%		Вычислено, мас%		Выход, %	Соединение
		г	моль	Ln	B	Ln	B		
1.	$Gd(BH_4)_3$ <i>индив.</i>	3	16,0	81,50	18,3	81,91	18,5	97,0	GdB_3
2.	$Er(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$	6	14,0	83,20	16,0	83,91	16,5	96,6	ErB_3
3.	$3NaBH_4 : Gd(BH_4)_3$	10	18,8	69,9	28,7	70,8	29,2	97,6	GdB_6
4.	$3NaBH_4 : Lu(BH_4)_3$	10	18,2	71,7	26,61	72,96	27,04	97,3	LuB_6

Таким образом, после проведения исследований по термическому разложению борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы и их смеси с $NaBH_4$ в соотношении 3:1 (реакции 4-5) нами разработан доступный метод синтеза три- и гексаборидов лантаноидов, достоинствами которого являются более мягкие условия проведения синтеза и отсутствие специализированного оборудования.

2.6. Термическое разложение борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

Термическое разложение тристетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы изучено методом тензиметрии с мембранным нульманометром. Исследование проведено в равновесных и неравновесных условиях с удалением и без удаления координированного растворителя ТГФ. Для идентификации полученных продуктов проводили рентгенофазовый анализ, как исходных веществ, так и продуктов пиролиза.

На рисунке 9 представлены результаты изучения термической устойчивости тетрагидрофуранатов борогидрида эрбия в неравновесных условиях.

Процесс отщепления молекул ТГФ из соединения $Er(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ происходит в одну стадию, в которой при температуре 395 К отмечается конденсация растворителя ТГФ.

Для всех исследуемых соединений проведены серии опытов с целью определения времени, необходимого для достижения равновесного давления в системе. Для этого в течение определенного промежутка времени (от 12 до 23 часов) измеряли давление в системе, пока оно не стабилизировалось до постоянного значения. Когда в системе давление не менялось в течение 8-10 часов, считали, что при данной температуре достигнуто равновесие. Для процесса отщепления период достижения

равновесного давления равен в среднем от 90 до 100 часов, для процесса разложения – составляет в среднем от 150 до 180 часов.

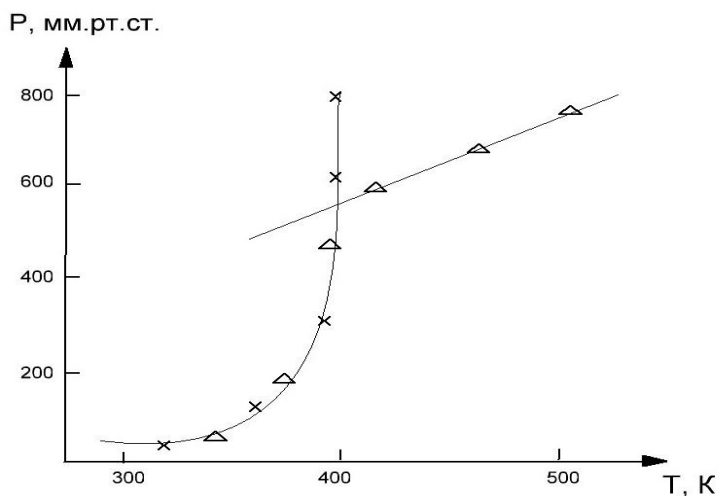


Рисунок 9 - Барограмма процессов отщепления и разложения $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ в неравновесных условиях (с конденсацией TGF).

Равновесие в изучаемых процессах мы исследовали по двум направлениям: при повышении температуры - прямом ходе процесса, а также при снижении температуры - обратном ходе процесса. При обратном ходе достижения равновесия кривые температурных зависимостей давления водорода расположены выше линий газового расширения, что подтверждает расположение между этими двумя кривыми равновесного давления.

Изучение процесса по отщеплению молекул TGF из состава комплексов $Ln(BH_4)_3 \cdot nTGF$ (где Ln = гадолиний, эрбий и иттербий, $n=2-3$) проводили в условиях равновесия в стандартизованном мембранном нуль-манометре.

Мембранная камера имела известный объем (10-20 см³), соответственно которому бралась навеска исследуемого вещества (от 25 до 40 мг) с таким расчётом, чтобы давление в условиях эксперимента поддерживалось максимально возможным. Возможность разделения по температуре процессов отщепления и разложения способствовала удалять весь растворитель TGF по окончании процесса отщепления и следующий процесс проводить с той же навеской.

Процесс отщепления молекул TGF считался завершённым при появлении на барограмме линий газового расширения при нагревании, после чего мембрана охлаждалась на 5-10 градусов, и из мембранной камеры удалялся TGF. Далее мембрану герметизировали, снова помещали в печь и нагревали. Предыдущий процесс считался полностью завершённым, если до начала процесса разложения отмечалось отсутствие давления в системе.

Начало конденсации отщепленного TGF во всех изученных системах на холодном конце отрезка отмечалось в небольшом интервале температур, от 380 до 390 К (см. рисунок 10).

В таблице 5 представлены значения коэффициентов А и В, вычисленные по результатам обеих ступеней процесса отщепления молекул ТГФ из состава исследованных тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ.

Таблица 5 - Значения коэффициентов уравнения барограммы процесса отщепления молекул ТГФ из состава $Ln(BH_4)_3 \cdot nTGF$

Соединение	$LgP, \text{мм.рт.ст.}, TGF = B + A/T \cdot 10^3$					
	I ступень			II ступень		
	A	B	$\Delta T, K$	A	B	$\Delta T, K$
$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	-0,811	4,568	300-369	-2,126	8,121	396-385
$Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	-0,940	4,523	300-360	-3,373	11,301	360-380
$Yb(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	-1,185	5,613	300-363	-3,483	11,639	363-380
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	-1,370	5,825	300-340	-1,878	7,330	340-375

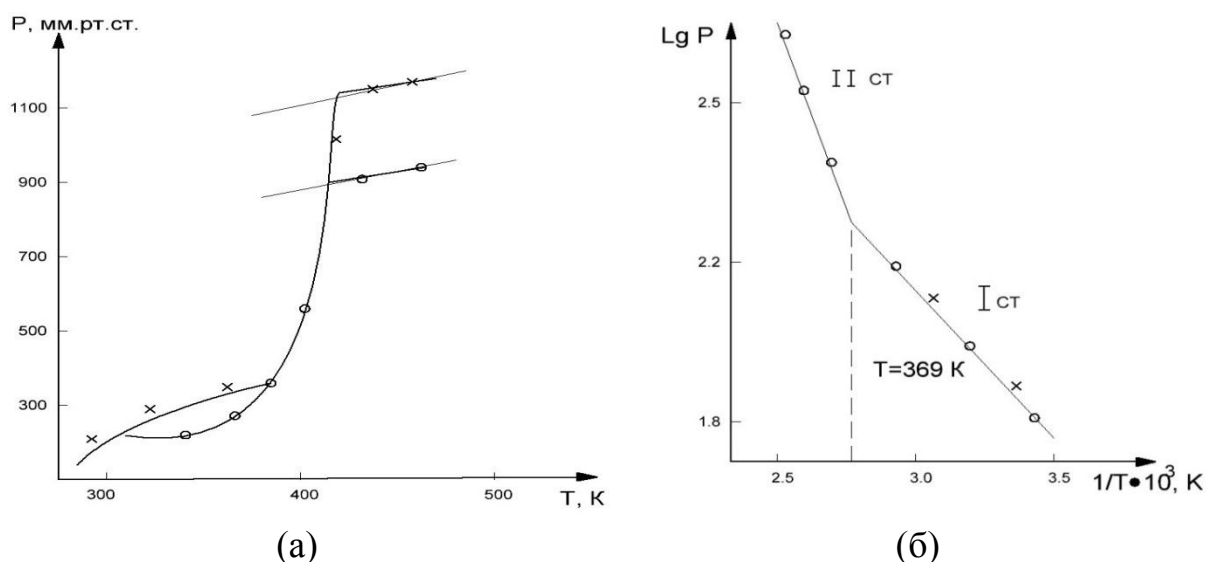
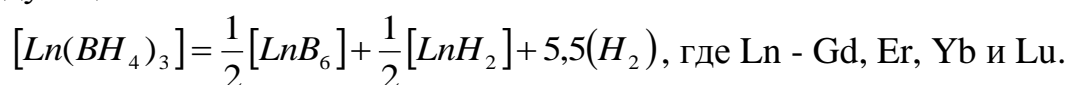


Рисунок 10 - Барограмма процесса отщепления ТГФ (а) и зависимость $LgP_{TGF} = f(1/T)$ (б) для $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ в равновесных условиях.

Исследование процесса термического разложения борогидридов проведены в равновесных условиях. Процесс термического разложения изученных борогидридов лантаноидов протекает в одну стадию по следующей схеме:



Барограммы изученных процессов, приведённые в виде $LgP=f(1/T)$, выражаются уравнениями, которые приведены в таблице 6. По ним, с учётом

литературных сведений по теплоёмкости борогидридов и других компонентов изученных соединений, были рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы, которые приведены в таблице 7. На основании полученных результатов системного анализа термодинамических характеристик изученных соединений РЗМ по аналогии проведён анализ термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Таблица 6 - Уравнения процесса термического разложения борогидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	$LgP_{H_2, атм.} = B - \frac{A \cdot 10^3}{T}$		Температурный интервал процесса, К
	A±0,1	B	
$Gd(BH_4)_3$	3,1	5,6±0,3	440-550
$Er(BH_4)_3$	4,1	7,4±0,3	450-530
$Yb(BH_4)_3$	3,8	7,3±0,3	440-540
$Lu(BH_4)_3$	4,3	7,3±0,4	470-630

Таблица 7 - Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔCp , Дж/моль·К
$Gd(BH_4)_3$	462,7±25	786,0±40	228,5	-131,0
$Er(BH_4)_3$	489,6±35	810,0±50	248,2	-137,4
$Yb(BH_4)_3$	434,8±35	807,0±40	194,3	-139,0
$Lu(BH_4)_3$	530,3±35	804,0±50	290,7	-139,0

Анализ термодинамических характеристик борогидридов РЗМ проведён полуэмпирическим методом, разработанным Н.С. Полуэктовым с сотрудниками. Метод позволяет учитывать вклад 4f-электронов, орбитальных (L) и спиновых (S) моментов движения ионов лантаноидов на искомую характеристику соединений. Системный анализ проведён по корреляционному уравнению:

$$A_{Ln(BH_4)_3} = A_{La(BH_4)_3} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} + \gamma'' L_{(Tb-Yb)}$$

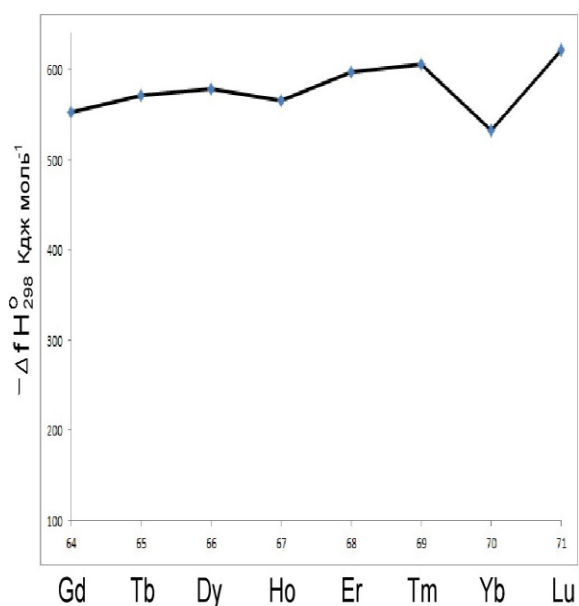
Оценку термодинамических характеристик ряда борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы проводили, используя установленные экспериментально стандартные термодинамические характеристики некоторых борогидридов РЗМ и рассчитанные коэффициенты

корреляционного уравнения. Результаты расчетов графически представлены в таблице 8 и на рисунках 11-12.

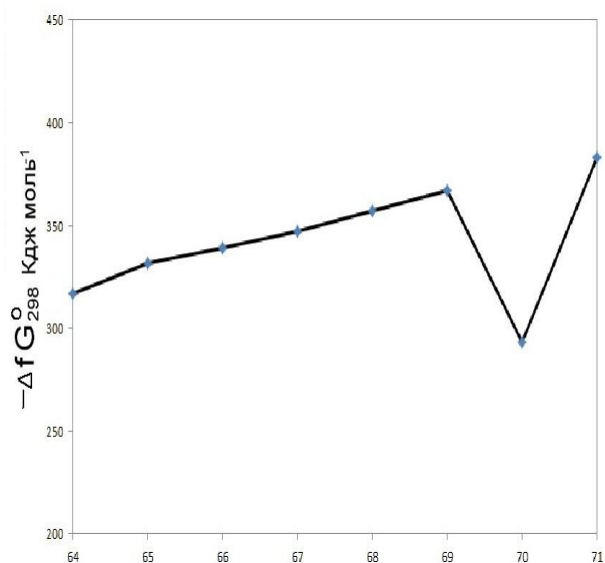
Таблица 8 - Термодинамические характеристики борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Соединение	$-\Delta H^0$, кДж·моль ⁻¹	S , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta G$, кДж·моль ⁻¹
<i>Gd</i> (BH ₄) ₃	552.6±30	73	316.6±30*
<i>Tb</i> (BH ₄) ₃	571.0	71	331.6
<i>Dy</i> (BH ₄) ₃	578.1	69	338.9
<i>Ho</i> (BH ₄) ₃	585.1	66	347.3
<i>Er</i> (BH ₄) ₃	598.4±40*	63*	356.7±40*
	598.0	64	358
<i>Tm</i> (BH ₄) ₃	606.5	59	367.1
* <i>Yb</i> (BH ₄) ₃	632.9±40*	54*	292.7±40*
<i>Lu</i> (BH ₄) ₃	621.5±40	50*	382.5±40

* - экспериментальные данные.



(а)



(б)

Рисунок 11 - Зависимость энтальпии образования (а) и энергии Гиббса (б) борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы от порядкового номера лантаноидов.

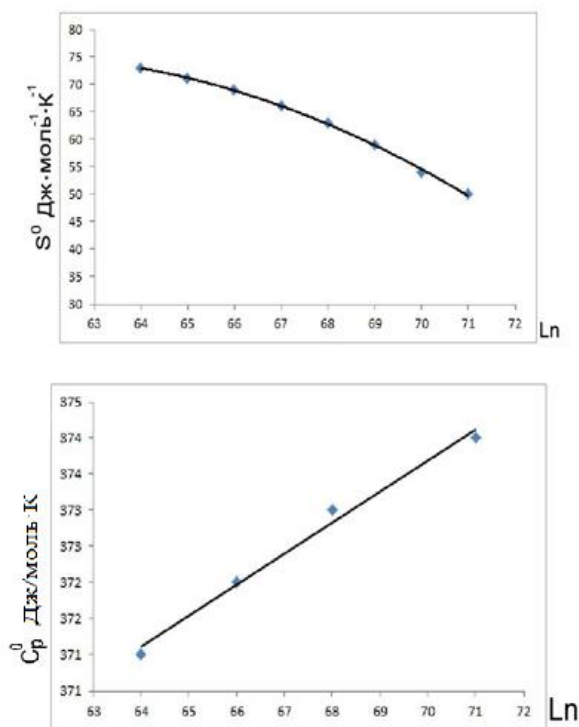


Рисунок 12 - Зависимость энтропии образования и теплоемкости борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы от порядкового номера металлов.

ВЫВОДЫ

1. Разработана принципиальная технологическая схема механохимического способа получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы взаимодействием соответствующих хлоридов лантаноидов с борогидридом натрия.
2. Разработана принципиальная технологическая схема получения трисольватированных алюмогидридов гадолиния и эрбия в среде диглима механохимическим способом.
3. Установлен двухступенчатый характер процесса десольватации и одноступенчатый - процесса термического разложения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы. Получены уравнения барограмм, вычислены термодинамические характеристики процессов.
4. Разработана принципиальная технологическая схема получения три- и гексаборидов лантаноидов иттриевой подгруппы термическим разложением борогидридов в равновесных условиях.
5. Определены стандартные термодинамические характеристики индивидуальных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы. Установлены закономерности их изменения в пределах всей подгруппы лантаноидов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

1. Гафуров, Б.А. Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов лантанидов иттриевой подгруппы / Б.А. Гафуров, М. Икрамов, И.Б. Шоймуродов, А.Б. Бадалов, **И.З. Хакёров** // Вестник ТТУ. -2008. -№1. -С.28-31.
2. Гафуров, Б.А. Некоторые аспекты развития химии борогидридов и алюмогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // ДАН РТ. – 2009. –Т.52. -№6. –С.456-459.
3. **Хакёров, И.З.** Синтез борогидридов лантаноидов иттриевой группы механическими методами / И.З. Хакёров, Б.А. Гафуров, У. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2009. –Т.52. -№11. –С.866-867.
4. Гафуров, Б.А. Синтез, термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, У. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // ДАН РТ. – 2009. –Т.52. -№12. –С.941-945.
5. Gafurov, B.A. Thermal stability and Thermodynamics properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide borohydrides / A. Badalov, **I.Z. Khakerov**, I.U. Mirsaidov // International Journal of Hydrogen Energy, 2011, v.36, iss.1, p.1217-1219.
6. Малый патент № ТЈ 741. Способ десольватации борогидридов щелочных металлов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов, Х. Насрулов, И.З. Хакёров. – 2016.

Статьи, опубликованные в материалах конференций и патенты:

7. Гафуров, Б.А. Получение несольватированных борогидридов лантаноидов механохимическими методами / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакеров**, А. Курбонбеков, А.Б. Бадалов // Материалы Нумановских чтений. –Душанбе, Институт химии им.В.И.Никитина АН РТ, 2009. - С.20-22.
8. Гафуров, Б.А. Синтез некоторых алюмогидридов лантанидов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // Материалы Нумановских чтений. – Душанбе, Институт химии АН РТ. -2009.- С.41-42.
9. Gafurov, B.A. Thermal stability and thermodynamic properties of tristetrahydrofuranates lanthanide borohydrides / B.A. Gafurov, I.U. Mirsaidov, **I.Z. Khakerov**, A. Badalov // Abstr. of XI International Conference the Hydrogen Materials Science and chemistry of carbon Nano-materials. -Yalta – Crimea, 2009. -P.276-277.
10. Гафуров, Б.А. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов /

- Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов // Материалы XI Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». -Ялта – Крым - Украина, 2009. -С.278-279.
11. Гафуров, Б.А. Синтез алюмогидридов редкоземельных металлов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Душанбе, ТТУ, 2009. -С.30.
 12. Гафуров, Б.А. Синтез несольватированных борогидридов редкоземельных металлов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А. Курбонбеков, В.Я. Саидов / Там же. -С.31-32.
 13. Насрулоева, Д. Синтез борогидридов редкоземельных металлов механохимическими методами / Д. Насрулоева, **И.З. Хакёров**, В.Я. Саидов, Б.А. Гафуров / Сборник научных трудов сотрудников Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан. - Душанбе, 2010. -С.152-153.
 14. Хамидов, Ф.А. Характерные особенности и термодинамические свойства процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Ф.А. Хамидов, А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, **И.З. Хакёров**, Ф.Д. Саломов // XVIII Международная конференция «Химическая термодинамика в России». – Ч.1. – 2011. –С.141.
 15. Хамидов, Ф.А. Характер процесса дегидратации и термического разложения пентагидратонитрата тория (IV) / Ф.А. Хамидов, А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, **И.З. Хакёров** // XI Международная конференция «Сахаровские чтения – 2011: Экологические проблемы XXI века»: Тезисы докладов. - Минск, Беларусь, 2011. -С.65.
 16. Исмоилов, И.Р. Термические и термодинамические характеристики процесса плавления лантаноидов / И.Р. Исмоилов, **И.З. Хакёров**, Ф.К. Ходжаев, А.Э. Бердиев, А.Б. Бадалов // Материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции. - Тюмень, ТюмГНГУ, 2015. -С.4.

АННОТАТСИЯ

ба рисолаи Ҳақёров Ибодулло Зувайдуллоевич «Асосҳои технологияи синтези механикохимиёвии боро-ва алюмогидридҳои металлҳои нодирзаминии гурӯҳи иттрийӣ ва ҳосиятҳои термодинамикии онҳо» баҳри дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи таҳассуси 05.17.02-технологияи унсурҳои нодир, пошхӯранда ва радиоактивӣ.

Шартҳои мусоиди синтези солватшудаи борогидридҳои лантаноидҳои зергурӯҳи иттрийии- $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) ва алюмогидридҳои якчанди ин металлҳо бо усули механохимиёвӣ муайян шудаанд. Синтез бо роҳи таъсири мутақобилаи хлоридҳои лантаноидҳои мувофиқ бо борогидриди натрий дар осибҳои куравӣ ва марказгурез анҷом дода шудааст.

Усули ҳосилкунии трисолватҳои алюмогидридҳои гадолиний ва эрбийи дар шароити муқаррарӣ устувор, пешниҳод карда шудааст. Синтез дар муҳити ҳалқунандаи диглим гузаронида шудааст.

Характери дузинагӣ ва фосилаи гузариши зинаҳои раванди десолвататсия, инчунин характери якзинагии раванди таҷзияи борогидридҳои МНЗ-ии зергурӯҳи иттриевӣ дар шароити мувозинатӣ муқаррар шудаанд. Шартҳои дар ҳолати мувозинатӣ, фосилаҳои температуравии ҷоришавӣ ва схемаи химиёвии зинаҳои алоҳидаи равандҳо муайян шудаанд.

Муодилаҳои хатҳои вобастагии фишори газҳо аз температураи равандҳои омӯхташуда тартиб ва дар асоси онҳо тавсиротҳои термодинамикӣ барои равандҳои десолвататсия, таҷзияи термикӣ ва пайваستاгиҳои алоҳидаи борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ муайян шудаанд.

Шартҳои синтези три- ва гексаборидҳои лантаноидҳои зергурӯҳи иттриевӣ бо роҳи таҷзияи борогидридҳои металлҳои мувофиқ дар шароити мувозинатӣ ёфта шудаанд.

Тавсиротҳои термодинамикии стандартӣ борогидриди лантаноидҳои алоҳидаи зергурӯҳи иттриевӣ муайян карда шудаанд. Қонуниятҳои тағйирёбии онҳо дар ҳудуди ҳамаи зергурӯҳи лантаноидҳо муқаррар карда шудаанд.

Схемаи принципалии технологияи ҳосилкунии боро-ва алюмогидридҳои металлҳои нодирзаминии зергурӯҳи иттриевӣ бо усули механохимиёвӣ коркард шудаанд.

Кори диссертатсионӣ аз се боб, натиҷаҳо, хулосаҳо ва рӯйхати адабиёт иборат аст. Диссертатсия дар 110 саҳифаи чопи компютерӣ баён ёфта 19 ҷадвал, 39 расм ва 119 номгӯи манбаҳои адабиётро дар бар гирифтааст.

Калимаҳои калидӣ: борогидрид, алюмогидрид, лантаноид, зергурӯҳи иттриевӣ, борид, десолвататсия, таҷзияи термикӣ, тавсироти термодинамикӣ, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, қонуниятҳои тағйирёбӣ.

АННОТАЦИЯ

на диссертацию Хакёрова Ибодулло Зувайдуллоевича «Технологические основы механохимического синтеза боро-и алюмогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы и их термодинамические свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Определены оптимальные условия синтеза десольватированных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы - $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) и некоторых алюмогидридов этих металлов механохимическим способом. Синтез осуществлён путём взаимодействия соответствующих хлоридов лантаноидов с борогидридом натрия в шаровых и центробежных мельницах.

Разработан метод получения трисольватированных алюмогидридов гадолиния и эрбия, устойчивых при обычных температурах. Синтез осуществлён в среде растворителя диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима).

Установлен двухступенчатый характер и интервал протекания ступенчатого процесса десольватации, также одноступенчатый характер процесса термического разложения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы в равновесных условиях. Определены условия достижения равновесия в системе, температурные интервалы протекания и химическая схема отдельных ступеней процессов.

Получены уравнения кривых зависимости давления пара от температуры изученных процессов. На их основе вычислены термодинамические характеристики процессов десольватации и термического разложения и индивидуальных соединений - борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Найдены условия синтеза три- и гексаборидов лантаноидов иттриевой подгруппы термическим разложением борогидридов соответствующих металлов в равновесных условиях.

Определены стандартные термодинамические характеристики индивидуальных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы. Установлены закономерности их изменения в пределах всей подгруппы лантаноидов.

Разработана принципиальная технологическая схема получения боро- и алюмогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом.

Диссертационная работа состоит из трёх глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 110 стр. компьютерного набора, включая 19 таблиц, 39 рисунков и 119 наименования литературных источников.

Ключевые слова: борогидрид, алюмогидрид, лантаноид, иттриевая подгруппа, борид, десольватация, термическое разложение, термодинамические характеристики, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, закономерности изменения.

ANNOTATION

On the thesis of Hakyorov Ibodullo Zuvaidulloevich " Technological fundamentals of mechanochemical synthesis of boron and aluminum hydrides of rare-earth metals of yttrium group and their thermodynamic properties ", this presented for the degree of candidate of technical sciences by specialty 05.17.02 – rare earth technology, disseminated and radioactive elements.

Determining optimal synthesis condition desolated boron hydrides of the lanthanides of the yttrium subgroup- $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) and certain aluminums hybrids and these metals mechanic- chemical process. The synthesis was carried out by the interaction of the corresponding lanthanide chlorides with sodium boron hydride in spherical and centrifugal mills.

The method for obtaining three solvated aluminum hydrides gadolinium and erbium, stable at ordinary temperatures, has been developed. The synthesis was carried out in a solvent of dimethyl ether of diethylene glycol (diglyme).

The two-step character and interval of the process of desolvation process are also established, as well as the one-step character of the process of thermal decomposition of the PEM boron hydrides of the yttrium subgroup under equilibrium conditions. The conditions for achieving equilibrium in the system, the temperature intervals of flow and the chemical scheme of the individual stages of the processes are determined. The equations of the curves of the dependence of the vapor pressure on the temperature of the studied processes are obtained. On their basis, the thermodynamic characteristics for desolvation and thermal decomposition processes and individual compounds, the PEM boron hydrides of the yttrium subgroup, were calculated. Conditions for the synthesis of tri- and hexaborides of lanthanides of the yttrium subgroup by thermal decomposition of boron hydrides of the corresponding metals under equilibrium conditions are found. Thermodynamic standard and characteristics of individual-boron hydrides of lanthanides of the yttrium subgroup are determined.

The regularities of their variation within the entire subgroup of lanthanides are established. Technological basic scheme for the production of boron and aluminum hydrides of the PEM of the yttrium subgroup by a mechanic-chemical method has been developed.

The dissertation work consists of three chapters, conclusion, conclusions and a list of literature. The thesis is set out on 110 pages of computer kit, including 19 tables, 39 drawings and 119 titles of literary sources.

Keywords: boron hydride, aluminum hydride, lanthanide, yttrium subgroup, boride, desolations, thermal decomposition, thermodynamic characteristics, enthalpy, entropy, Gibbs energy, patterns of change.

Разрешено к печати 7.02.2018г. Подписано в печать
16.04.2018г. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл.печ.л.1,26. Тираж 100 экз. Заказ №85

ОАО “Чопхонаи Дониш”: 734063,
г.Душанбе, улица Айни 299/4