

Ба ҳуқуқи дастнавис

УДК: 544.971: 546.621: 620.168

ББК: 24.127(2)

Л-73

ЛОЛАЕВ Саймумин Шералиевич

**ТАҲҚИҚИ РАВАНДИ ХЛОРОНИИ СИЛИТСИЙ БО
ЧОРХЛОРИДИ КАРБОН**

АВТОРЕФЕРАТИ

диссертатсия барои дарёфти дараҷаи

илмии номзади илмҳои химия

02.00.04 – Химияи физикӣ

Душанбе - 2023

Кори диссертационӣ дар кафедраи химияи таҳлилии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва шуъбаи химияи назди Институди илмию таҳқиқоти Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ба анҷом расидааст, рақами бақайдгирӣ 0113 ТҶ00302

Роҳбари илмӣ:

Суяриён Қурбон Чура- номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Муқарризони расмӣ:

Раҷабов Умаралӣ - доктори илмҳои химия, профессор, мудири кафедраи химияи фарматсевтӣ ва захршиносии МДТ “Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абуали ибни Сино”.

Баротов Бахтиёр Бурҳонович – номзади илмҳои техникӣ, мудири шуъбаи илмӣ-тадқиқотӣ, таълиму омӯзиш ва хизматрасониҳои техникии Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии АМИТ

Муассисаи пешбар:

кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айнӣ

Ҳимояи диссертатсия « 14 » сентябри соли 2023 соати 10.00 дар ҷаласаи шурои диссертационии 6Д.ҚОА-010 назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар бинои асосӣ, ошёнаи 2, толори шурои диссертационӣ баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ 17. факс (992-372) 21-77-11. E-mail: ikromovich80@mail.ru.

Ба муҳтавои диссертатсия ва фишурдаи он тавассути сомонаи www.tnu.tj ДМТ ва дар китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишони 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ 17, шинос шудан мумкин аст.

Автореферат санаи « » _____ соли 2023 фиристода шуд.

Котиби илмии шурои диссертационӣ,
доктори илмҳои химия, и.в. профессор



Раҷабзода С.И.

ТАВСИФИ УМУМИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Мубрамии мавзӯи таҳқиқот. Дар замони ҳозира силитсий дар истеҳсоли асбобҳои нимноқилӣ васеъ истифода карда мешавад. Дар соҳаи электроника аз он схемаҳои интегралӣ, диодҳо, транзисторҳо, тиристорҳо, фотоэлементҳо, асбобҳо барои ба ҷараёни доимӣ табдил додани ҷараёни тағйирёбанда ва ғайраҳо тайёр мекунанд.

Бо тараққиёти илму техника ва васеъшавии доираи истифодаи воситаҳои электронӣ талабот ба истеҳсоли силитсийи дараҷаи тозагиаш баланд афзуда истодааст, чунки мавҷудияти ғашҳои элементҳои бегона дар таркиби силитсий сифати ашёҳои аз он тайёршударо паст мекунад.

Имрӯзҳо барои ҳосил кардани силитсийи дараҷаи тозагиаш баланд аввал силитсийи техниро ба намуди ҳосилаҳои тезбухоршавандаш табдил медиҳанд. Ба сифати пайвастаҳои силитсийдошта асосан тетраҳлориди силитсий, триҳлорсилан, диҳлорсилан ва баъзан тетрафториди силитсийро истифода мебаранд. Ин пайвастаҳо дар ҳароратҳои аз 1173 К баланд устувор буда, онҳоро бо роҳи ректификатсия аз ғашҳои нолозим ба осонӣ тоза менамоянд. Баъд аз маҳсулоти тозашудаи пайвастаҳои силитсийдошта бо роҳи барқароркунии силитсийи тоза ҳосил мекунанд. Дар натиҷа силитсийи поликристаллӣ ҳосил мешавад. Барои ҳосил кардани силитсийи монокристаллӣ ва минбаъд тоза намудани он гудозишии беконтейнерии минтақавӣ гузаронда, силитсийи тозае ҳосил мекунанд, ки миқдори маҷмӯи ғашҳои таркиби он аз 10^{-8} - $10^{-7}\%$ камтар мешавад.

Чӣ хеле аз маълумотҳои мавҷуда аён мегардад, яке аз маҳсулоти асосӣ барои ҳосилкунии силитсийи дараҷаи тозагиаш баланд ин тетраҳлориди силитсий мебошад. Барои ҳосилкунии тетраҳлориди силитсий бештар усулҳои гидроҳлоронии силитсийи кристаллӣ (техникӣ) дар ҳарорати 1273 К, бо ҳлори озод ҳлорондани омехтаи ангишт ва куми квартсӣ дар ҳароратҳои 600-700°C, барқароркунии гидрогении триҳлорсилан ва диҳлорсилан, ҳлорондани ферросилитсий дар гудохтаи ҳлориди натрий ё омехтаи NaCl ва KCl дар ҳароратҳои 923-1173 К истифода бурда мешавад.

Барои бо ин усулҳо ҳосил кардани тетраҳлориди силитсий таҷҳизоти маҳсусгардондашудаи мураккаб истифода карда мешаванд, равандҳо дар ҳароратҳои баланд ва муддати тулонӣ мегузаранд, барои тоза кардани маводи истифодашаванда амалиётҳои иловагӣ гузарондан зарур аст. Аксар мақолаҳои илмӣ дар ин самт ҷопшудаи солҳои охир ба тағйирдиҳии сохтори таҷҳизот ва параметрҳои техникий равандҳои истеҳсоли тетраҳлориди силитсий бахшида шудаанд. Барои ҳлоронии силитсий ва пайвастаҳои он асосан ҳлори озод ё ҳлориди гидрогенро истифода мебаранд. Аз ҷониби дигар солҳои охир дар ин самт шумораи мақолаҳои илмӣ кам ба назар мерасад.

Аз ин сабаб тақмил додани роҳу усулҳои бехтару хубтари ҳосилкунии тетраҳлориди силитсийи дараҷаи тозагиаш баланд муҳим мебошад.

Омӯзиши истифодаи хлорпайвастаҳои органикӣ барои хлоронии силитсий ва ҳосилкунии тетраҳлориди силитсийи дараҷаи тозагиаш баланд яке аз самтҳои нисбатан замонавӣ ба шумор меравад, ки дар маҷаллаҳои илмӣ оид ба онҳо мақолаҳо қариб ба қайд гирифта нашудаанд. Бо ин мақсад дар таҳқиқот барои хлоронии силитсий чорҳлориди карбон интихоб карда шудааст. Омӯзиши раванди хлоронии силитсий дар автоклавҳои аналитикӣ гузаронда шудааст.

Аз олудагҳои моддаҳои бегона (ғашҳо) тоза кардани моддаҳои барои хлоронӣ истифодашаванда имкон медиҳад, ки тетраҳлориди силитсийи тозагиаш баланд ҳосил карда шавад.

Ба содда гардонии равандҳои ҳосилшавии тетраҳлориди силитсий диққати махсус дода шудааст. Ҳосилшавии хлор дар натиҷаи таҷзияи чорҳлориди карбон ва хлоронии силитсий дар як сикл гузарондашуда, имкон медиҳад, ки раванди хлорониро дар ҳароратҳои нисбатан пасттар - 220-240 °C гузаронда, сарфи реагент ва вақти раванди хлоронӣ нисбатан кам карда шавад.

Дараҷаи азхудшудаи масъалаи илмӣ ва заминаҳои назариявӣ металлологии таҳқиқот. Дар адабиёти илмӣ оиди хлоронии силитсий, оксиди силитсий ва партовҳои силитсийдоштаи корхонаҳои саноатӣ бо газҳои хлориди гидроген ва хлори озод маълумотҳо мавҷуданд. Хлоронӣ бо истифодаи таҷҳизотҳои мураккаб гузаронида шуда, дараҷаи пасти хлоронӣ ба даст овардаанд. Бо мақсади хлоронӣ истифода кардани газҳои хлориди гидроген ва хлори озод мушкилиҳои зиёде ба миён меорад. Имрӯзҳо оид ба хлоронии силитсий бо хлорпайвастаҳои органикӣ таҳқиқот гузаронда нашудааст ва ин яке аз самтҳои самараноки таҳқиқот дар ин самт ба шумор хоҳад рафт.

Мақсад ва вазифаҳои таҳқиқот: омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорҳлориди карбон дар ҳарорат ва фишорҳои баланд, таъсири омилҳои гуногун ба раванди хлоронӣ, тарзи тозакунии чорҳлориди карбон аз олудагҳои моддаҳои бегона, омӯзиши тағйирёбии фишор ва ҳарорати дохили камераи реаксионӣ дар раванди хлоронӣ, омӯзиши таркиби маҳсулоти раванди хлоронӣ ва асосноккунии термодинамикии раванди хлоронӣ мебошад.

Барои ноил шудан ба мақсад дар қори диссертатсионӣ вазифаҳои зерин мавриди омӯзиш қарор гирифтанд:

- таҳқиқи раванди хлоронии силитсий бо чорҳлориди карбон бо истифодаи автоклавҳо дар ҳарорат ва фишори баланд;
- омӯзиши таъсири омилҳои гуногун- ҳарорат, муддати вақти хлоронӣ, массаи силитсий ва чорҳлориди карбон ба раванди хлоронӣ;
- таҳқиқи тағйирёбии фишор ва ҳарорати дохили камераи реаксионӣ дар раванди хлоронӣ;
- омӯзиши таркиби маҳсулоти раванди хлоронии силитсий бо чорҳлориди карбон бо усулҳои химиявӣ, физикӣ-химиявӣ ва физикӣ;
- асосноккунии термодинамикии раванди хлоронии силитсий бо чорҳлориди карбон.

Объекти таҳқиқот: Маҳсулоти раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон, характеристикаҳои термодинамикии раванди хлоронӣ.

Предмети таҳқиқот – омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон, омӯзиши таъсири ҳарорат, вақти хлоронӣ, массаи силитсий ва чорхлориди карбон, омӯзиши таркиби маҳсулоти хлоронӣ, тағйирёбии омилҳои термодинамикии раванди хлоронӣ.

Проблемаи таҳқиқот. Асосноккунии термодинамикии реаксияи баҳамтаъсиркунии силитсий бо чорхлориди карбон, муайян кардани таъсири омилҳои гуногун ба монанди ҳарорат, вақти хлоронӣ, массаи силитсий ва чорхлориди карбон ба раванди хлоронӣ, таҳқиқи таркиби маҳсулоти раванди хлоронӣ.

Усулҳои таҳқиқот ва асбобҳои истифодашуда. Раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо тарзи автоклавӣ омӯхта шуд. Тағйирёбии фишор ва ҳарорати дохили камераи реаксионӣ дар раванди хлоронӣ бо таҷҳизоти системаи микроавҷии тамғаи МС-10 ба қайд гирифта шуд. Миқдори микропайвастаҳои моддаҳои ғайриорганикӣ дар таркиби моддаҳои аввала ва маҳсулоти хлоронӣ бо спектрографи атомӣ эмиссионии тамғаи ДФС-454, спектрометри атомӣ-абсорбсионии тамғаи Analist-400, спектрофотометри тамғаи UV-1800 муайян карда шуд. Миқдори пайвастаҳои органикӣ бо Фурье-спектрометри инфрасурхи тамғаи IRAffinity-1 муайян гардид. Миқдори карбон бо СНNS- анализатори тамғаи Vario mikro cube муайян карда шуд. Таркиби фазавии маҳсулоти хушки хлоронӣ бо дифрактометри рентгении ДРОН-3 ба қайд гирифта шуд. Андозаи зарраҳои таркиби маҳсули хушки хлоронӣ бо микроскопи электронӣ ва микрозонди электронӣ муайян карда шуд. Параметрҳои термодинамикии раванди хлоронӣ бо усулҳои химияи физикӣ омӯхта шуд.

Саҳҳеҳияти натиҷаҳои дар диссертатсия овардашуда ба нишондоди зер асоснок карда шудааст: коркарди оморӣ натиҷаҳои ҷенкунӣ гузаронда шудааст, асбоб ва таҷҳизоти истифодашуда аз акредитатсияи давлатӣ гузаронида шудаанд.

Соҳаи таҳқиқот. Таҳқиқи термодинамикии раванди хлоронии моддаҳои ғайриорганикӣ бо хлорпайвастаҳои моддаҳои органикӣ, ҳосилкунии хлоридҳо бе иштироки об.

Зинаҳои таҳқиқот

Дар зинаи якум (солҳои 2011-2012.) таҳлили маълумотҳои адабиёт доир ба мавзӯи диссертатсия гузаронида шуда, муҳимияти он муайян гардид, мақсад ва вазифаи таҳқиқот қайд карда шуд.

Дар зинаи дуюм (солҳои 2013-2016) таҳқиқот доир ба омӯзиши шароитҳои хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон гузаронда шуд. Таъсири омилҳои гуногун ба раванди хлоронӣ муайян карда шуд.

Дар зинаи сеюм (солҳои 2017-2019) таркиби маҳсули раванди хлоронӣ бо усулҳои рентгенӣ, спектроскопияи инфрасурх, спектралӣ атомӣ - эмиссионӣ, химиявӣ ва микроскопияи электронӣ омӯхта шуд.

Дар зинаи чорум (солҳои 2020-2021) асосноккунии термодинамикии раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон гузаронда шуд. Инчунин дар ин давра натиҷаҳои эксперименталии гирифташуда ҷамъбаст гардид. Хулосаҳо аз кори диссертатсионӣ бароварда шуда, диссертатсия омода карда шуд.

Мақони асосии таҷрибавию маълумотии таҳқиқот. Таҳқиқот доир ба омӯзиши шароитҳои хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон дар кафедраи химияи таҳлилий ва озмоишгоҳи назди Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар доираи лоиҳаи фармоиши рақами қайди давлатии 0113ТJ00302 иҷро карда шудааст.

Нуктаҳои, ки барои химоя бароварда мешаванд:

- натиҷаҳои таҳқиқоти систематикӣ оид ба омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо истифодаи автоклавҳо, бартарии хлоронии автоклавӣ нисбат ба усулҳои дигари хлоронӣ;

- натиҷаи таҳқиқот доир ба таъсири ҳарорат, вақти хлоронӣ, массаи силитсий ва чорхлориди карбон ба раванди хлоронии силитсий;

- натиҷаи таҳқиқот доир ба шароитҳои тозакунии чорхлориди карбон бо усули конденсатсияи буғҳои сер дар ҳарорати муқаррарӣ;

- натиҷаи таҳқиқоти эксперименталӣ доир ба ченкунии тағйирёбии фишор ва ҳарорати дохили камераи реаксионии автоклав дар раванди хлоронӣ;

- натиҷаҳои таҳқиқоти таркиби маҳсулоти раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо усулҳои рентгенографӣ ва микроскопияи электронӣ;

- натиҷаи ҳисобкуниҳо оид ба асосноккунии термодинамикии раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон.

Навгониҳои илмӣ:

- аввалин маротиба раванди хлоронии силитсийи кристаллӣ бо чорхлориди карбон омӯхта шуд, бартарии тарзи пешниҳодшуда нисбат ба дигар усулҳо муайян карда шуд;

- шароитҳои оптималии раванди хлоронӣ муайян карда шуда, таъсири ҳарорат, вақти хлоронӣ, таносуби массаҳои силитсий ва чорхлориди карбон ба раванди хлоронии силитсий дар автоклавҳои аналитикӣ муайян карда шуд, нишон дода шуд, ки зиёдшавии ҳарорат суръати раванди хлорониро метезонад;

- барои тозакунии чорхлориди карбон усули конденсатсияи буғҳои сери он дар ҳароратҳои муқаррарӣ пешниҳод карда шуд. Муайян карда шуд, ки бо чунин тарз чорхлориди карбон аз об, олудагҳои хлоридҳои моддаҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ тоза мешавад;

- таҳқиқоти эксперименталӣ доир ба ченкунии тағйирёбии фишор ва ҳарорат дар дохили камераи реаксионии автоклав дар раванди хлоронӣ гузаронда шуд;

-раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо ҳисобкунии параметрҳои термодинамикӣ асоснок карда шуд.

Аҳамияти илмӣ-амалӣ:

Тарзи пешниҳоднамудаи хлоронии силитсийи кристаллиро барои ҳосил кардани чорхлориди силитсийи сатҳи тозагиаш баланд истифода кардан мумкин аст. Барои бо роҳи барқароркунӣ ҳосилкунии силитсийи сатҳи тозагиаш баланд, чорхлориди силитсийи бо тарзи пешниҳодшуда ҳосилкардашударо истифода намудан мувофиқи мақсад мебошад. Маълумотҳои аз натиҷаи таҳқиқоти илмӣ гирифташударо минбаъд барои ҳосилкунии хлоридҳои беоби моддаҳои дигар истифода намудан мумкин аст. Натиҷаҳои ба даст омадаро аспирантон ва унвонҷӯён меавонанд дар таҳқиқотшон мавриди истифода қарор диҳанд.

Саҳми шахсии довталаби дарёфти дараҷаи илмӣ. Муаллифи кори диссертатсионӣ дар тамоми зинаҳои иҷроӣ кор иштирок намудааст. Доир ба мавзӯи рисола адабиёти илмӣ ҷамъоварӣ намуда, онҳоро таҳлил намудааст. Тамоми экспериментҳои химиявии дар диссертатсия тасвиршударо мустақилона иҷро намуда, таркиби маҳсулоти реаксияҳоро бо усулҳои гуногун таҳқиқ намудааст. Дар конференсияҳои сатҳҳои гуногун аз рӯи натиҷаҳои илмӣ баромад намудааст. Мақолаҳои илмӣ ба ҷоп омада кардааст.

Таъйид (апробатсия)-и диссертатсия. Натиҷаҳои асосии кори диссертатсионӣ ҳамасола дар конференсияҳои илмию назариявии ҳайати омӯзгорону профессорон, кормандон, аспирантон ва донишҷӯёни Донишгоҳи миллии Тоҷикистон (Душанбе 2012-2021), конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Масоили назорати аналитикии объектҳои муҳити атроф ва масолеҳи техникӣ-29-30 ноябри соли 2013”, конференсияи илмӣ «Масъалаҳои муосири илмҳои табиатшиносӣ ва гуманитарӣ иҷтимоӣ» бахшида ба 10-солагии Институти илмию таҳқиқотии ДМТ (28-29 ноябри соли 2014), конференсияи ҷумҳуриявии “Масоили истифодаи усулҳои физикӣ-химиявӣ дар таҳлил ва таҳқиқи мавод ва моддаҳо” (Душанбе, 2017), конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашнҳои “700-солагии Мир Сайид Али Ҳамадонӣ”, “Соли оила” ва “Об барои ҳаёт. Солҳои 2005-2015”, конференсияи ҷумҳуриявӣ бахшида ба 25 солагии истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон (Душанбе 2016), конференсияи ҷумҳуриявии устодону кормандони ДМТ бахшида ба “20-солагии Рӯзи ваҳдати миллӣ” ва “Соли ҷавонон” (Душанбе, 2017), конференсияи ҷумҳуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ» (Душанбе, 2019), конференсияи ҷумҳуриявии илмию амалӣ дар мавзӯи “Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон”,

бахшида ба 60 солагии факултети химия ва гиромидошти хотираи д.и.х., профессор, Академики АИ ҚТ Нӯъмонов Ишонкул Усмонович (Душанба. 12-14 сентябри соли 2020), конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Пайвастаҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо” бахшида ба “70 солагии хотираи узви вобастаи АИ ҚТ, д.и.х., профессор Аминҷонов Азимҷон Олимович” (Душанбе, 20-21-уми октябри соли 2021), конференсияи панҷуми байналмиллалӣ илмию амали дар мавзӯи “Масъалаҳои кимиёи физикӣ ва координатсионӣ” бахшида ба гиромидошти хотираи докторони илмҳои кимиё, профессорон Ҳомид Мухсинович Якубов ва Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов (Душанбе. 15-16-уми ноябри соли 2021), конференсияи якуми байналмиллалӣ дар мавзӯи “Дурнамои рушди таҳқиқи химияи пайвастаҳои координатсионӣ ва истифодаи амалии онҳо” бахшида ба гиромидошти хотираи профессор Баситова Саодат Муҳаммедовна, 80-умин мавлуд ва 60-солагии фаъолияти илмӣ-педагогии доктори илмҳои химия, профессор Азизқулова Оначон Азизқуловна (30-31-уми март соли 2022), конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” бахшида ба “20-солагии омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040) Душанбе. 5-уми октябри соли 2022.- маъруза ва муҳокима карда шудааст. маъруза ва муҳокима карда шудааст.

Интишори натиҷаҳои диссертатсия. Феҳристи асосии маводи диссертатсия дар ҳаҷми як нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, 24 мақолаҳои илмӣ ва фишурдаи маърузаҳо ба таърифи расида моҳияти асосии онро ифода менамоянд, аз онҳо 5 мақола дар маҷаллаҳои илмӣ аз ҷониби Комиссияи Олии аттестатсионии назди Президенти ҚТ ва КОА-и Федератсияи Россия тавсияшуда нашр гардиданд.

Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия муқаддима, чор боб, хулосаҳои таҳияшуда ва 134 саҳифаи матни асосӣ, 31 тасвирҳои графикӣ, 17 ҷадвалро дар бар мегирад. Рӯйхати адабиёти истифодашуда аз 100 номгӯ иборат аст.

МУҲТАВОИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Дар муқаддима мубрами мавзӯи диссертатсия, дараҷаи омӯзиши он, объект, предмети таҳқиқот ва ҳадафу вазифаҳо асоснок карда шуда, мақсади кор, масъалаҳои он ва мушкилотҳои таҳқиқот оварда шудааст. Инчунин навоариҳои кори илмӣ ва аҳамияти амалии натиҷаҳо, мавқеъҳои дифоъшаванда инъикос гардида, конференсияҳои илмӣ, ки дар онҳо маводи диссертатсия баррасӣ ва таъйид шудааст, номбар гардидааст.

Дар боби аввал (шарҳи адабиёт). Иттилоот ва таҳлили адабиёти илмӣ оид ба мавзӯи диссертатсия оварда шуда, тавсифи силитсий ва талаботҳо ба он, роҳҳои асосии ҳосилкунии силитсий, силанҳое, ки барои истеҳсоли силитсийи дараҷаи тозагиаш баланд истифода карда мешаванд, усулҳои хлоронии силитсий ва пайвастаҳои он барои истеҳсоли силитсийи дараҷаи тозагиаш баланд, истифодаи усулҳои термодинамикӣ барои омӯзиши раванди хлоронии силитсий маълумот дарҷ ёфтаст. Муайян карда шудааст, ки дар адабиёти илмӣ оид ба роҳҳои хлоронии силитсий бо истифодаи хлорпайвастаҳои органикӣ барои ҳосилкунии хлорсиланҳои дараҷаи тозагиашон баланд вучуд надорад. Дар асоси таҳлили адабиёти илмӣ хулоса бароварда шуда, интихоби мавзӯи диссертатсия асоснок карда шудааст.

Боби дуюм қисми эксперименталӣ буда дар он маълумот оид ба маводи дар таҳқиқот истифода шаванда ва усулҳои таҳқиқот оварда шудааст. Қайд гардидааст, ки барои хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон истифодаи автоклавҳо мувофиқи мақсад мебошад, чунки дар онҳо имкони омӯзиши равандҳои химиявӣ дар системаҳои сарбаста дар ҳарорат ва фишори баланд мавҷуд мебошад. Автоклавҳо барои омӯختани равандҳои химиявӣ дар ҳароратҳои то 250°C ва фишори то 50 атм пешбинӣ шуда, барои таҳқиқот автоклавҳои яккамеравӣ ва дукамеравӣ истифода карда шудааст. Барои таҳқиқи маҳсулоти хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон усулҳои муосир ба монанди усули спектроскопияи инфрасурх, усули таҳқиқи рентгении фазаӣ, усули таҳқиқи микроскопии электронӣ истифода карда шуд. Таркиби химиявии маҳсулоти реаксияи хлоронӣ бо усули хроматографияи газӣ, усули спектралӣ атомӣ-эмиссионӣ, усули фотометрияи алангавӣ, усули фотометрияи маҳлулҳо ва усулҳои химиявӣ муайян карда шуданд.

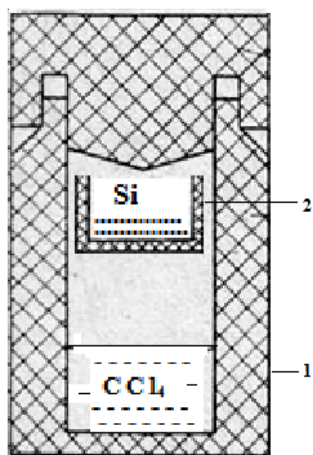
Боби сеюм. Омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон.

Мувофиқи маълумотҳои адабиёти илмӣ об ва баъзе ғашҳои ҳалшуда дар таркиби чорхлориди карбон мавҷуд мебошанд ва онҳо ба рафти хлоронии силитсий таъсири манфӣ мерасонанд. Бинобар ин мавҷудияти ин пайвастаҳо дар таркиби чорхлориди карбони дар таҷрибаҳо истифодашаванда пешакӣ бо усули спектроскопияи инфрасурх санҷида шуд. Барои таҳқиқот доир ба хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон лозим омад, ки оби дар таркиби CCl_4 мавҷудбуда то ҳадди имкон пурра тоза карда шавад. Минбаъд тозакунии чорхлориди карбон бо роҳи конденсатсияи буғҳои сери он дар ҳарорати хона гузаронда шуд. Омӯзиши спектри инфрасурхи чорхлориди карбони тозакардашуда нишон дод, ки дар он хатҳои фурӯбарии молекулаҳои об, хлороформ, дихлорметан ва рағанҳои силиконӣ ба қайд гирифта нашудааст ва чорхлориди карбон аз олудагиҳои ин моддаҳо тоза шудааст. Дараҷаи тозагии чорхлориди карбон аз ғашҳои моддаҳои ғайриорганикӣ бо усули спектралӣ атомӣ-эмиссионӣ назорат карда шуд.

Омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон нишон дод, ки дар шароити муқаррарӣ худ аз худ гузариши ин реаксия ғайриимкон аст. Барои амалӣ намудани реаксияи байни силитсий бо чорхлориди карбон зарурати гузарондани реаксия дар ҳароратҳои аз ҳарорати буғшавии реагенти хлоронӣ - CCl_4 баландтар ва фишорҳои баланд ба миён омад. Таҳқиқоти минбаъда бо истифодаи системаҳои сарбаста-автоклавҳо, ки дар онҳо реаксия дар ҳарорат ва фишорҳои баланд гузаронда мешаванд, иҷро карда шуд. Барои хлоронии силитсий автоклавҳои яккамерагӣ ва дукамерагии конструксияи “Гиредмет” истифода гардид.

Омӯзиши раванди хлоронии силитсий дар автоклавҳои яккамерагӣ нишон дод, ки қисман гузаштани реаксияи байни Si бо CCl_4 ба амал меояд. Дар сатҳи камераи реаксионӣ зарраҳои саҳти силитсийи дар реаксия иштирокнакарда, ки бо қабати тунуки хокаи рангаш сиёҳ пӯшида шудаанд, боқӣ монда, дар болои он фазаи моеъи чорхлориди карбони изофамонда, ки он ранги сиёхро гирифта буд, мушоҳида карда шуд.

Дар автоклавҳои дукамерагӣ дар дохили камераи реаксионӣ камераи андозааш хурди иловагӣ –стакани тефлонии ғунҷоишаш 10 мл овезон ҷойгир карда шудааст (расми 1). Ин гуна автоклавҳо барои гузарондани равандҳои химиявӣ дар буғи маҳлули реагентҳо пешбинӣ карда шудааст.



Расми 1. Соҳти камераи реаксионӣ барои хлорондан дар буғҳои CCl_4 . 1-камераи реаксионии асосӣ; 2-камераи реаксионии хурд.

Баркаши намунаи силитсий ба камераи реаксионии хурд гузошта шуда, дар қаъри камераи реаксионии асосӣ ҳаҷми муайяни CCl_4 гирифта шуд. Дар дохили камераи реаксионии асосӣ камераи реаксионии иловагии силитсийдоштаро гузошта, бо сарпуш пӯшонда, ба корпуси металлӣ маҳкам карда ба ҷевони гармкунӣ гузошта шуда, муддати вақти интиҳобшуда гарм карда шуд. Раванди хлоронӣ дар фосилаи ҳарорати аз 25 то 240°C таҳқиқ гардид. Бо мақсади интиҳоб намудани шароитҳои оптималии гузариши реаксия якқатор таҳқиқот вобаста ба таъсири ҳарорати муҳити реаксионӣ, вақти гузариши реаксия, массаи силитсий ва ҳаҷми CCl_4 гузаронда шуд.

Барои муайян кардани таъсири ҳарорат ба гузариши реаксияи байни Si бо CCl_4 маҷмӯи таҳқиқот ба муддати чорсоатӣ дар ҳароратҳои 50, 70, 90, 100, 120, 140, 190, 180, 200, 220, 240 ва $250^{\circ}C$ гузаронида шуд. Пас аз ҳар як таҷриба автоклавҳоро кушода, аз омехтаи ҳосилшуда силитсийи боқимондаро бо роҳи филтрондан аз чорхлориди карбон ҷудо намуда, пас аз хушк намудан дар тарозуи аналитикӣ бар кашидем. Массайи силитсийи дар реаксия иштироккардаро ҳисоб намудем. Натиҷаҳо нишон доданд, ки ҳангоми истифодаи автоклавҳои яккамерагӣ танҳо зимни аз $180^{\circ}C$ баландшавии ҳарорати дохили печҳо сиёҳшавии сатҳи зарраҳои силитсийи кристаллӣ мушоҳида карда шуд (ҷадвали 1). Дар автоклавҳои дукамерагӣ бошад, ин ҳодиса дар ҳароратҳои аз $200^{\circ}C$ боло мушоҳида карда мешавад. Минбаъд бо зиёдшавии ҳарорат ҳосилшавии моддаи рангаш сиёҳ зиёд шуда, массайи силитсийи ба реаксия дохилшуда зиёд шудан гирифт. Ин нишон медиҳад, ки реаксияи байни Si бо CCl_4 аз ҳарорати $180^{\circ}C$ боло сар шуда, бо баландкунии ҳарорат то $250^{\circ}C$ суръати реаксия меафзояд. Ҳангоми хлоронии 100 мг силитсий дар муддати 4 соат дар автоклавҳои яккамерагӣ то 8 мг ва дар автоклавҳои дукамерагӣ то 4 мг силитсий ба реаксия дохил мешавад.

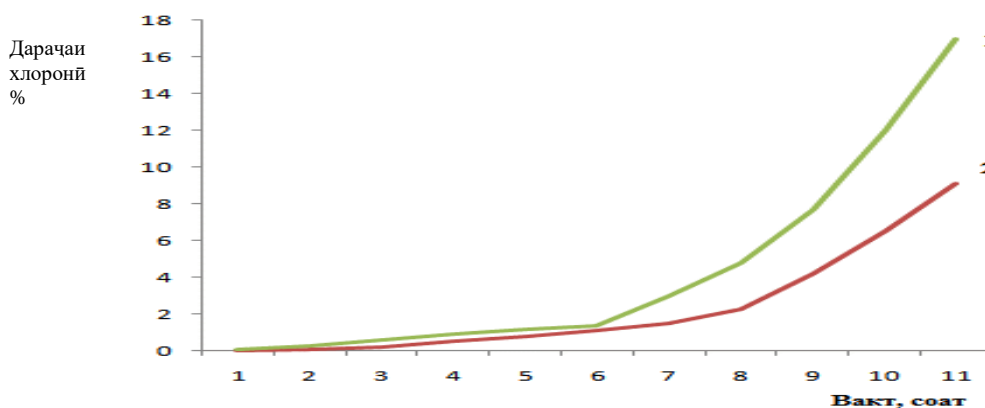
Ҷадвали 1.

Тағйирёбии массайи силитсий вобаста аз ҳарорат
(Массайи силитсий 100 мг, муддати вақти 4 соат)

№	Ҳарорат, $^{\circ}C$	Массайи силитсий, мг	
		Дар автоклавҳои яккамерагӣ	Дар автоклавҳои дукамерагӣ
1	50	100,0	100,0
2	100	100,0	100,0
3	150	100,0	100,0
4	160	100,0	100,0
5	170	100,0	100,0
6	180	99,6	100,0
7	190	98,0	100,0
8	200	97,2	99,8
9	210	96,3	99,5
10	220	95,0	99,0
11	230	94,0	98,5
12	240	93,0	97,0
13	250	92,0	96,1

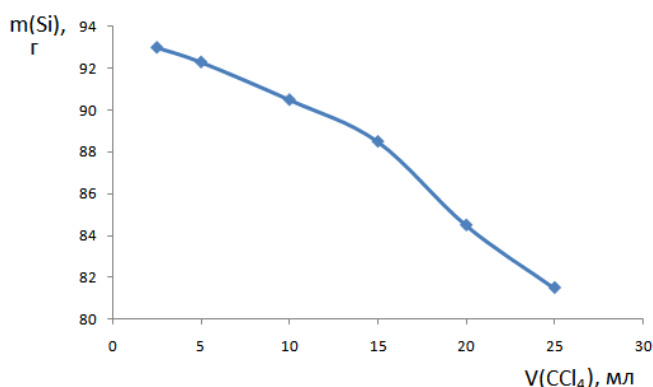
Муддати вақти гузариши реаксияи байни Si бо CCl_4 бо истифодаи автоклавҳо дар ҳарорати $240^{\circ}C$ дар фосилаи аз 0,5 то 10 соат дар 5 мл чорхлориди карбон омӯхта шуд. Натиҷаҳо нишон дод, ки ҳангоми гармкунии автоклав дар печкае, ки ҳарорати дохили он ба $240^{\circ}C$ расонда шудааст, дар муддати вақтҳои аз 0,5 то 3 соат саршавии

реаксия ба назар нарасид. Танҳо пас аз муддати вақти зиёдтар 3,5 соат тағйирот мушоҳида шуд. Зимни нигоҳдории автоклав дар муддати вақти то 10 соат дар ҳарорати 240⁰С зиёдтар гузаштани рақсияи байни Si бо CCl₄ ба назар мерасад. Ҳангоми хлоронии 100 мг силитсий дар муддати вақти то 10 соат дар автоклавҳои яккамерагӣ то 17% ва дар автоклавҳои дукамерагӣ то 9% силитсий ба реаксия дохил мешавад (расми 2).



Расми 2. Раванди хлоронии 100 мг силитсий вобаста аз вақт дар ҳарорати 240⁰С. 1-дар автоклавҳои яккамерагӣ; 2- дар автоклавҳои дукамерагӣ.

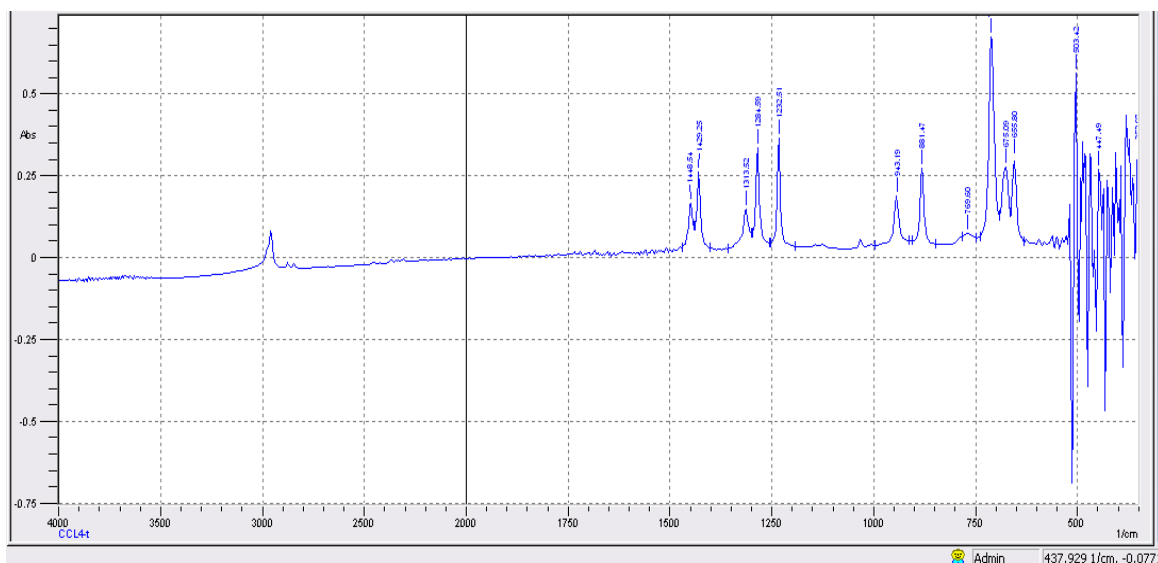
Таъсири ҳаҷми чорхлориди карбон ба раванди хлоронии 100 мг силитсий дар мавридҳои 1, 2, 5, 10, 15, 20 ва 25 мл CCl₄ дар ҳарорати 240⁰С омӯхта шуд (расми 3). Бо зиёд кардани ҳаҷми CCl₄ миқдори силитсийи хлоронидашуда аз 4,7 то 18,5 мг зиёд гардид.



Расми 3. Камшавии массаи силитсий вобаста аз ҳаҷми чорхлориди карбон ҳангоми хлоронӣ дар ҳарорати 240⁰С

Таҳқиқи таъзияи чорхлориди карбон дар автоклавҳо. Раванди таъзияшавӣ дар ҳароратҳои 50, 100, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230 ва 240⁰С омӯхта шуд. Барои ин чорхлориди карбонро ба камераи реаксионии автоклав гузаронда, бо корпуси металлӣ маҳкам карда, ба чевони гамркунӣ гузошта, муддати 6 соат дар ҳароратҳои дар боло нишондодашуда нигоҳ дошта шуд. Пас аз хунуккунӣ то ҳарорати хона чорхлориди карбон дохили автоклав бо усули спектроскопияи

инфрасурх мавриди омӯзиш қарор гирифт. Дар спектри инфрасурхи намунаҳои таҳқиқшуда, ки дар ҳарорати 240°C гарм карда шудааст, (расми 4) дар ҳудуди 2800-3000 cm^{-1} рахҳои фурубарии молекулаҳои CHCl_3 ва CH_2Cl_2 ба қайд гирифта шуд.



Расми 4. Спектри инфрасурхи намунаи CCl_4 пас аз гармкунӣ то ҳарорати 240 °C.

Рахҳои фурубарӣ бо басомади 1313,52; 1284,59 ва 1235,51 cm^{-1} ба рахҳои фурубарии молекулаи CHCl_3 ва рахҳои нурфурубарии 881,47 ва 943,19 cm^{-1} ба рахҳои фурубарии CH_2Cl_2 мувофиқ меояд. Рахҳои фурубарии CCl_4 ба қуллаҳои 709,80; 675,09 ва 655,80 cm^{-1} ба мувофиқ меояд. Натиҷаҳои таҳқиқот нишон доданд, ки дар ҳароратҳои аз 180 °C баланд таҷзияшавии чорхлориди карбон ба назар мерасад. Дар ҳароратҳои аз 200 °C боло сиёҳшавии танаи зарфи камераи реаксионӣ мушоҳида шуда, бӯйи гази хлор ҳис карда мешавад. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки дар ин ҳароратҳо қисман таҷзияшавии CCl_4 бо ҳосилшавии карбон ва хлор мегузарад [5-М, 8-М].



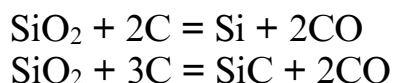
Таҳқиқи раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон. Чӣ хеле дар боло қайд карда шуд, зимни гармкунӣ чорхлориди карбон бо ҳосилшавии хлори молекулавӣ ва карбони аморфӣ таҷзия мешавад. Вале дар адабиёт маълумотҳо доир ба пушидашавии сатҳи силитсий бо қабати SiO_2 оварда шудаанд. Қабати оксидӣ барои ба реаксия дохилшавии силитсий бо хлор монеа мешавад. Аз ин сабаб дар шароитҳои иҷрои таҷриба ҳамагӣ то 15% силитсий ба реаксияи хлоронӣ дохил шуда метавонад.

Дар умум, раванди хлоронии силитсийро бо реаксияҳои зерин маънидод кардан мумкин аст.

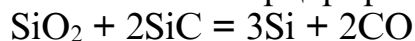
Дар мавриди гармкунии автоклавҳо дар ҳароратҳои аз 180 °C боло аввал таҷзияи чорхлориди карбон тибқи реаксияи зерин ба амал меояд:



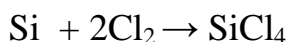
Баъд карбони ҳосилшуда, ки хосияти барқароркунандагӣ дорад, бо SiO_2 тибқи муодилаҳои зерин ба реаксия дохил шуда, қабати оксидиро баргараф мекунад:



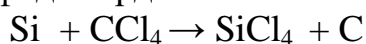
Карбиди силитсийи ҳосилшуда бо оксиди силитсий ба реаксия дохил шуда, онро то силитсийи атомӣ барқарор мекунад.



Раванди хлоронии силитсий бо хлорро бо муодилаи зерин ифода кардан мумкин аст:

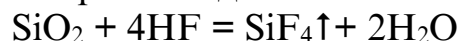


Ба таври умумӣ реаксияи хлоронии силитсий бо чорхлориди карбонро дар намуди зерин метавон ифода кард:



Хлоронии силитсий бо чорхлориди карбони бо буғҳои HF серкардашуда. Таҳқиқот доир ба хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон нишон дод, ки ҳамагӣ то 15% силитсий дар шароитҳои иҷроӣ таҷриба ба реаксияи хлоронӣ дохил мешавад. Яке аз сабабҳои паст будани дараҷаи хлоронӣ бо он маънидод карда мешавад, ки сатҳи силитсий бо қабати диоксиди силитсий SiO_2 , ки пайвастаи оксигении устувори силитсий ба шумор меравад, пӯшида мешавад. Ин қабат бо хлор ба реаксия дохил шудани силитсийро боз медорад. Бо максими баргараф кардани қабати оксидии сатҳи зарраҳои силитсий тасмим гирифтём, ки минбаъд раванди хлорониро бо чорхлориди карбони бо буғҳои HF сершуда гузаронем. Бо буғҳои HF серкунии чорхлориди карбон дар шароити лабораторӣ гузаронда шуд. Барои хлоронӣ барқаши намунаи силитсийро ба камераи реаксионии автоклав гузаронда, аз болояш ҳаҷми муайяни чорхлориди карбони бо буғҳои HF сершударо илова карда шуд. Автоклав ба ҷевони гармкунӣ гузошта шуда, муддати вақти интиҳобшуда гарм карда шуд. Раванди хлоронӣ дар ҳарорати 240°C омӯхта шуд. Ҳангоми гузарондани таҳқиқот дар ин гуна шароитҳо реаксияи байни Si бо CCl_4 пурра гузашт. Дар сатҳи камераи реаксионӣ таҳшини саҳти карбони рангаш сиёҳ ҳосил шуд, ки дар болои он қабати фазаи моеъи чорхлориди карбони изофамонда, ки он ҳам ранги сиёхро гирифта буд, мушоҳида карда шуд. Ин аз он шабоҳат медиҳад, ки карбони ҳосилшуда қисман дар чорхлориди карбон ҳал шуда, ранги онро сиёҳ мекунад.

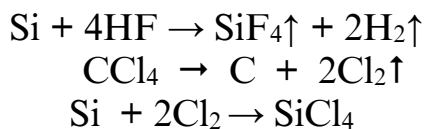
Дар раванди хлоронӣ аввал буғҳои HF ва маҳлули кислотаи фторид бо SiO_2 фаъолона ба реаксия дохил мешаванд:



Гузариши реаксия имконпазир аст, чунки тетрафториди силитсий нисбат ба диоксиди силитсий пайвастаи нисбатан устувор мебошад. Энталпияи ҳосилшавии диоксиди силитсий $-910,9$ ва аз тетрафториди силитсий бошад, $\Delta H_{f,298} = -1614,9$ кҶ/мол мебошанд.

Инчунин ин равандҳо бо афзоиши энтропия мегузаранд. Бинобар ин энергияи озоди Гиббс дар натиҷаи ин баҳамтаъсируниҳо ниҳоят

кам мешавад. Дар натиҷа қабати оксидии сатҳи силитсий баргараф шуда, минбаъд реаксияи силитсий бо кислотаи фторид ва хлори молекули мегузарад.



Чорхлориди силитсийи ҳосилшуда моддаи устувори бухорнашаванда мебошад. Дар ҳарорати хона дар ҳолати моеъ вучуд дошта, ҳарорати буғшавии он ба 57°C баробар аст. Ҳангоми хлоронӣ дар автоклавҳои дукамерагӣ, азбаски раванди хлоронӣ дар зарфҳои маҳкам гузаронда мешавад, пас аз хунук шудан буғҳои чорхлориди силитсийи ҳосилшуда конденстасия шуда, бо чорхлориди карбони изофамонда омехта шуда, ранги онро зард мекунад.

Дар чунин шароитҳо суръати реаксияи хлоронӣ 6-7 маротиба зиёд мешавад. Хлоронии пурраи 100 мг силитсий дар ҳарорати 240°C дар автоклавҳои яккамерагӣ дар муддати вақти 8,0-8,5 соат мегузарад. Дар автоклавҳои дукамерагӣ барои пурра хлорондан 9-10 соат лозим аст. Зимни хлоронӣ дар муддати 4 соат то 50% силитсий ба реаксия дохил мешавад (ҷадвали 2).

Ҷадвали 2.

Хлоронии силитсий бо CCl_4 –и бо буғҳои HF серкардашуда дар ҳарорати 240 °C

№	Вақти хлоронӣ, с	% хлоронӣ дар автоклавҳо	
		Яккамерагӣ	Дукамерагӣ
1	2	0	0
2	4	45	41
3	6	78	71
4	8	100	91
5	10	100	100

Пас аз гузарондани таҷриба дар қабри зарфи реаксионӣ омехтаи маҳлулҳои SiCl_4 бо миқдори изофамондаи CCl_4 ва карбони дар натиҷаи реаксия ҳосилшуда боқӣ мемонад. Ҳангоми то хушкшавӣ гарм кардани омехта SiCl_4 ва CCl_4 буғ шуда, карбони хушк боқӣ мемонад.

Омӯзиши тағйирёбии фишори дохили камераи реаксионӣ дар мавриди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон. Яке аз омилҳои, ки ба пурра гузаштани реаксияи байни чорхлориди карбон бо силитсий таъсир мерасонад, ин таъмин намудани фишори лозимӣ дар дохили камераи реаксионӣ ба шумор меравад, чунки таъзияи чорхлориди карбон дар ҳарорати аз 180°C боло сар мешавад, вале ҳарорати буғшавии он ба 76°C баробар аст. Бинобар ин гармшавии камераи реаксионии чорхлориди карбон дошта ба баландшавии фишори дохили он меорад.

Тағйирёбии фишори дохили камераи реаксионии автоклав дар мавриди хлорондани 100 мг силитсий бо 5 мл чорхлориди карбони бо буғҳои HF серкардашуда дар ҳароратҳои аз 40 то 240°C омӯхта шуд. Тағйирёбии фишор бо истифодаи системаи микроавҷии тамғаи МС-10, истеҳсоли Ширкати илмию техникии “Volta”-и ш. Санкт-Петербурги Федератсияи Россия чен карда шуд. Чӣ тавре аз натиҷаҳои гирифташуда дида мешавад (ҷадвали 3), қиматҳои тағйирёбии фишори буғҳои CCl₄, ки аз таҷриба гирифта шудааст, аз қиматҳои дар адабиёт овардашуда андаке камтар мебошанд. Тағйирёбии фишори буғҳои CCl₄ зимни хлоронии 100 мг силитсий то ҳарорати 180°C аз фишори буғҳои чорхлориди карбони холис фарқ намекунад. Зимни аз 180°C баландшавии ҳарорат пастшавии фишор нисбат ба фишори чорхлориди карбони холис ба қайд гирифта шудааст. Фишори дохили камераи реаксионӣ зимни хлоронии 100 мг силитсий дар 5 мл чорхлориди карбон дар ҳарорати 240 °C ба 18,1 атм баробар шудааст. Дар чунин ҳарорат фишори буғҳои CCl₄ ба 20,2 атм баробар шудааст. Сабаби чунин камшавии фишор бо он маънидод карда мешавад, ки дар ҳарорати аз 180°C боло таҷзияи чорхлориди карбон сар мешавад. Аз тарафи дигар қисми чорхлориди карбон бо силитсий ба реаксия дохил хоҳад шуд.

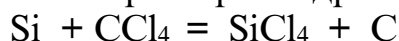
Ҷадвали 3.

Фишори буғҳои CCl₄ дар ҳароратҳои гуногун

№	Ҳарорат, °C	Фишори CCl ₄ , атм.		
		CCl ₄ Аз ҷадвал	CCl ₄ Таҷрибавӣ	CCl ₄ Дар мавриди хлоронӣ
1	40	0,276	---	---
2	50	0,408	---	---
3	60	0,578	---	---
4	70	0,808	1,5	1,5
5	80	1,120	1,6	1,6
6	90	1,463	1,7	1,7
7	100	1,917	1,8	1,8
8	110	2,474	2,0	2,0
9	120	3,146	2,4	2,4
10	130	3,93	3,1	3,1
11	140	4,901	3,4	3,4
12	150	5,993	4,0	4,0
13	160	7,288	5,3	5,3
14	170	8,738	7,1	7,1
15	180	10,393	9,0	8,8
16	190	12,25	10,5	10,2
17	200	14,39	12,0	11,6
18	210	16,79	14,2	13,0
19	220	19,47	15,7	14,8
20	230	22,44	17,2	16,3
21	240	25,83	20,2	18,1

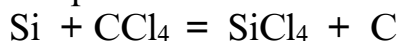
Бо мақсади санчиши дурустии натиҷаҳои эксперименталӣ фишори буғҳои CCl_4 бо усули Кирхгофф дар ҳароратҳои 200-240 °C ҳисоб карда шуд. Натиҷаҳо нишон доданд, ки қиматҳои эксперименталии фишори буғҳои чорхлориди карбонӣ ҳолис то $\pm 0,7$ атмосфера фарқ мекунад. Ин боваринокии қиматҳои аз таҷриба гирифташударо тасдиқ мекунад.

Ҳисоби термодинамикии раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон. Бо усули термодинамикии «Муайян кардани параметрҳои термодинамикии реаксияҳои кимиёӣ аз рӯи хосиятҳои компонентҳои онҳо» равандҳои гуногуни кимиёиро дар шароитҳои лабораторӣ ва истеҳсолӣ, аз ҷумла равандҳои дар автоклавҳо амалӣ шавандаро мавриди омӯзиш қарор додан имконпазир аст. Яке аз чунин равандҳо оксидонидани автоклави силитсий тавассути чорхлориди карбон мебошад ва дар натиҷаи он ба сифати маҳсули асосӣ хлориди силитсий SiCl_4 ҳосил мешавад, ки аҳамияти муҳими амалӣ дорад. Бо назардошти он, ки ҳалшавандагии карбон дар чорхлориди силитсий кам аст, хлоронидани силитсий тавассути тетрахлориди карбон мувофиқи муодилаи зерин танҳо стехиометрияи равандро ифода мекунад:



Дар асл оксидонидани силитсий аз ҳолати Si^0 то ҳолати Si^{+4} тавассути CCl_4 бо схемаи мураккаб ва дар якҷанд зина мегузарад. Вале сабабҳо, шароитҳо ва омилҳои, ки ба чунин тарз сурат гирифтани реаксия мусоидат менамоянд, инчунин нишондиҳандаҳои сифатӣ микдории он то ҳол ба таври саҳҳеҳ ва аниқ муайян карда нашудааст. Зиёда аз ин амалӣ кардани ин раванд дар иштироки бухори HF механизми реаксияро боз ҳам мураккабтар ва эҳтимолияти гузаштани зинаҳои дигари реаксияро афзун мегардонад. Зимнан тазаккур бояд дод, ки танҳо дар сурати дуруст ошкор намудани механизми маҷмӯи равандҳои, ки дар рафти бо CCl_4 хлоронидани силитсий рух дода метавонанд, натиҷаҳои дилхоҳи илмӣ ба даст овардан имконпазир мебошад ва дар сурати дар истеҳсолот татбиқ намудани натиҷаҳои лабораторӣ арзишноктарин нуктаҳо маҳсуб хоҳанд ёфт.

Константаи мувозинатии реаксияи

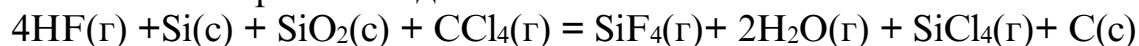


бо назардошти қонуни таъсири масса чунин ифода карда мешавад:

$$K = a_{\text{SiCl}_4} \cdot a_{\text{C}} / a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{CCl}_4}$$

Дар ин ифода a_{SiCl_4} , a_{C} , a_{Si} ва a_{CCl_4} – мувофиқан ҷаълоҳои SiCl_4 , C , Si ва CCl_4 мебошад. Дар шароити автоклав муайян кардани ин бузургиҳо ғайриимкон аст. Аз ҳамин сабаб ба сифати тағйирёбандаи асосӣ бузургии фишори система гирифта шудааст, ки аз ҳарорат вобаста аст. Вобастагии термодинамикии фишор ва ҳарорат имконият медиҳад, ки дар баробари омӯзиши раванди мувозинатӣ, инчунин самти раванди кимиёӣ мавриди назар аниқ карда шавад. Барои таҳқиқи ҳолати мувозинати кимиёӣ омилҳои таъсиррасони термодинамикӣ, ба монанди фишор, ҳарорат ва консентратсияи моддаҳои реаксионӣ истифода мешаванд.

Дар шароити лабораторӣ як силсила таҳқиқот доир ба хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон дар автоклавҳои аналитикӣ амалӣ гардид. Раванди хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон дар иштироки катализатор дар автоклави аналитикӣ аз ҳарорат омухта шуд. Бо назардошти гуфтаҳои боло ва натиҷаҳои таҷрибавии раванди мазкур дар иштироки бухори HF чунин реаксия имконпазир мебошад:



Константаи мувозинатӣ аз рӯи фишори ҷузъӣ барои реаксияи мазкур бо формулаи зерин ҳисоб карда шуд:

$$K_p = \frac{P_{\text{SiF}_4(\text{г})} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^2 \cdot P_{\text{SiCl}_4(\text{г})}}{P_{\text{HF}(\text{г})}^4 \cdot P_{\text{CCl}_4(\text{г})}}$$

Барои муайян намудани шароити гузариши реаксияҳо чунин шартҳо мавриди эътибор қарор гирифт:

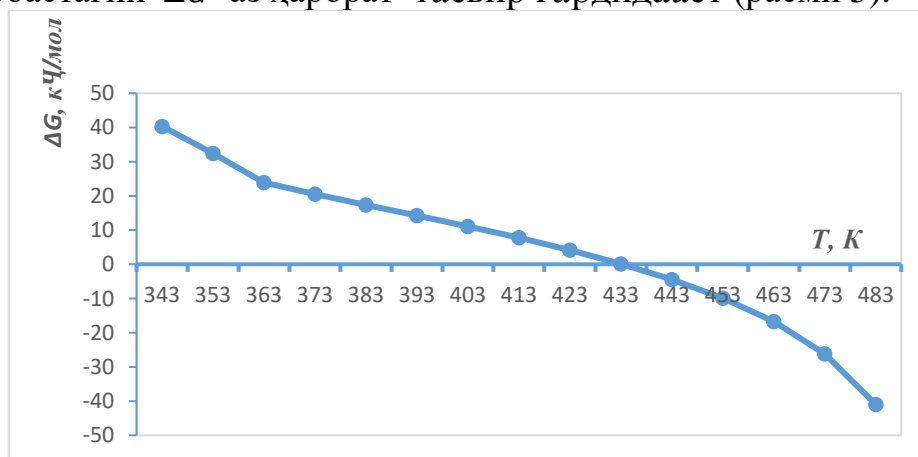
1) Реаксияи химиявӣ баррасишаванда асосан дар фазаи газӣ сурат мегирад, бинобар ин таркиби система тавассути фишорҳои ҷузъӣ ифода гардид.

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot P = N_i P$$

2) Ҳисоби тағйирёбии энергияи озод тавассути муодилаи алоқамандии он бо константаи мувозинатӣ K_p сурат гирифт:

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

Тағйирёбии энтропияи раванди хлоронидани силитсий тавассути графикаи вобастагии ΔG аз ҳарорат тасвир гардидааст (расми 5).



Расми 5. Вобастагии ΔG аз ҳарорат барои раванди хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон

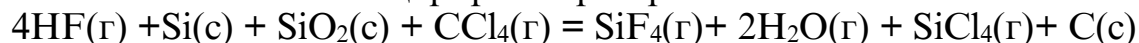
Вобастагии чаппаи ΔG аз T бо қимати манфии тангенсӣ кунҷи моилӣ ва мувофиқан қиматҳои манфии $\Delta S = \frac{\partial(\Delta G)_p}{\partial T}$ (ҷадвали 12) бо муодилаи натиҷавии раванди хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон мувофиқат менамояд.

Дар охир бо истифода аз формулаи $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ қиматҳои ΔH ҳисоб карда шуданд. Қиматҳои бо ин тарз ҳосилшудаи логарифми

константаи мувозинатӣ ва қиматҳои тағйирёбии ҳарсе потенциалҳои термодинамикӣ дар ҷадвали 4 оварда шудааст.

Ҷадвали 4

Қиматҳои вобастагии логарифми константаи мувозинатӣ ва қиматҳои тағйирёбии потенциалҳои термодинамикӣ аз ҳарорат барои реаксияи



№	T, K	lgK _p	ΔG, кҶ/мол	ΔS, кҶ/мол·К	ΔH, кҶ/мол
1	343	-6,13	40,30	-0,79	-230,67
2	353	-4,79	32,40	-0,85	-268,00
3	363	-3,43	23,89	-0,34	-98,80
4	373	-2,87	20,51	-0,31	-97,36
5	383	-2,36	17,35	-0,31	-101,76
6	393	-1,89	14,24	-0,31	-109,55
7	403	-1,43	11,09	-0,33	-123,51
8	413	-0,98	7,75	-0,36	-140,93
9	423	-0,51	4,15	-0,40	-165,47
10	433	-0,02	0,14	-0,46	-198,17
11	443	0,52	-4,44	-0,55	-246,76
12	453	1,14	-9,91	-0,68	-320,21
13	463	1,89	-16,76	-0,94	-450,59
14	473	2,88	-26,13	-1,48	-727,11
15	483	4,43	-40,95	-1,48	-756,75

Аз ҷадвали мазкур айён аст, ки ҳамаи қиматҳои ΔS манфӣ мебошанд ва шаҳодат медиҳанд, ки ҳаҷми система ҳангоми гузаштани реаксияи хлоронидани силитсий бо назардошти танҳо компонентҳои газӣ кам мешавад. Чунин тасдиқот бо муодилаи реаксия мувофиқат мекунад. Қиматҳои ΔH низ манфӣанд, ки экзотермӣ будани раванди хлоронидани силитсийро дар тамоми ҳудуди ҳароратӣ ифода менамоянд. Қиматҳои тағйирёбии энергияи озоди система то ҳарорати 433К мусбат мебошанд, ки гувоҳи худ ба худ гузаранда набудани раванди хлоронидани силитсий дар ҳудуди ҳарорати 343-433К аст. Баъди ҳарорати 433К қиматҳои ΔG манфӣанд ва бо афзоиш ёфтани ҳарорат то 483К бештар қимати манфӣ қабул мекунад. Чунин вобастагии қиматҳои ΔG аз T худ ба худ роҳандозӣ шудани равандро дар ҳудуди ҳарорати 433-483К маънидод мекунад, ки ба афзудани қиматҳои lgK_p (мувофиқан афзоиш ёфтани қиматҳои K_p) мусоидат менамояд. Чунин натиҷа ба натиҷаҳои дигар навъи таҷрибаҳо, ки доир ба таҳқиқоти мазкур гузаронида шудаанд, мувофиқат мекунад.

Дар маҷмӯъ, қиматҳои ҳар се нишондиҳандаҳои термодинамикӣ аз имконпазирии гузариши раванди хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон аз рӯи муодилаи реаксияи пешниҳодшуда дар шароитҳои таҷрибавӣ аз ҳарорати 443К сар карда дар ҳудуди ҳарорати 443-483К далолат менамоянд.

Боби чорум. Таҳқиқи маҳсулоти реаксияи хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон

Микроэлементҳои таркиби маҳсулоти реаксияи хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон бо усули спектралии атомӣ-эмиссионӣ муайян карда шуд.

Чадвали 5.

Натиҷаи таҳлили маҳсулоти реаксияи силитсий бо чорхлориди карбон бо усули спектралии атомӣ - эмиссионӣ

№	Автоклавҳо	Концентратсияи микроэлементҳо, %					
		Al	Mg	Cu	Ti	Fe	Mn
1	Яккамерагӣ	0,0012	0,0016	0,0013	0,0011	0,0017	0.0021
2	Яккамерагӣ	0,0011	0,0016	0,0012	0,0011	0,0016	0.0018
3	Дукамерагӣ	0,0011	0,0015	0,0012	0,0010	0,0016	0.0026
4	Дукамерагӣ	0,0011	0,0014	0,0012	0,0010	0,0017	0.0029

Миқдори хлор дар таркиби маҳсули реаксияи хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон бо усули титронидани аргентометрӣ муайян карда шуд. Натиҷаи таҳлили маҳсулоти хушк ва моеъи реаксияи хлоронии 100 мг силитсий бо 10 мл чорхлориди карбон доир ба муайян кардани миқдори хлор дар чадвали 6 нишон дода шудааст.

Чадвали 6.

Миқдори хлор дар таркиби маҳсулоти хлоронидани Si бо CCl_4

№	Миқдори Cl, г	
	Дар моеъҳо	Дар хокаҳо
1	0,410	0,037
2	0,409	0,035
3	0,407	0,040

Аз натиҷаҳо дида мешавад, миқдори хлор дар таркиби маҳсулоти моеъ зиёдтар аст, чунки тетрахлориди силитсийи дар натиҷаи реаксияи хлоронӣ ҳосилшуда дар шароити муқаррарӣ моеъ буда, дар чорхлориди карбон ҳал мешавад.

Миқдори карбон дар таркиби маҳсулоти реаксияи хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон дар таҷҳизоти хроматографияи газии CHNOS-анализатори элементҳо тамғаи vario MICRO Cube. - фирмаи elementar Abacus (Германия) муайян карда шуд (чадвали 7).

Чадвали 7.

Миқдори карбон дар таркиби маҳсули хлоронидани Si бо CCl_4

№	Миқдори C, г	
	Дар хокаҳо	Дар моеъҳо
1	0,03376	0,00022
2	0,03371	0,00027
3	0,03381	0,00026

Миқдори силитсий дар таркиби маҳсули реаксияи хлоронӣ бо усули фотометрияи маҳлулҳо муайян карда шуд. Пас аз хлоронӣ силитсий дар намуди SiCl_4 бо чорхлориди карбон омехта шуда, ба фазаи моеъ мегузарад ва зимни бо об омехта намудан тетрахлориди силитсий бо об ба реаксия дохил шуда, кислотаи силикати атоламонанди дар об ҳалнашаванда ҳосил мешавад. Таҳшин бо $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ва Na_2CO_3 гудохта, дар маҳлули 0,1 М H_2SO_4 бо 5 мл маҳлули 5% -аи молибдати аммоний ҳал карда шуд. Дар маҳлулҳои турши обии кислотаи силикат ба намуди силикат-ион SiO_3^{2-} мегузарад. Нурфурубари маҳлул дар дарозии мавҷи 740 нм дар спектрофотометри UV-1800 чен карда шуданд.

Натиҷаи таҳлили маҳсули моеъи реаксияи хлоронии 100 мг силитсий бо 10 мл чорхлориди карбон доир ба муайян кардани миқдори силитсий дар ҷадвали 8 нишон дода шудааст.

Спектри инфрасурхи маҳсули реаксияи хлоронии силитсий бо истифодаи Фурье-спектрометри инфрасурхи тамғаи IRAffinity-1 дар ҳудуди басомадҳои аз 4000 то 350 cm^{-1} омӯхта шуд (расми 6).

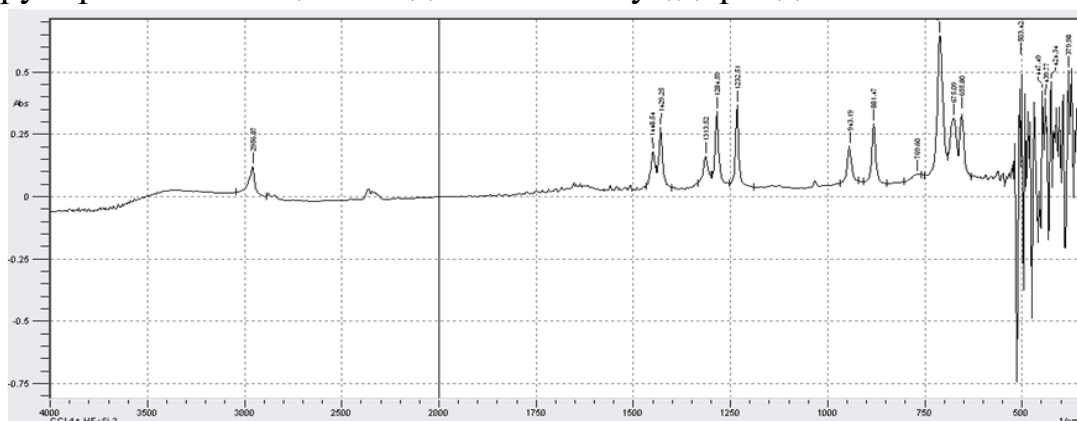
Ҷадвали 8.

Миқдори силитсий дар таркиби маҳсулоти хлоронидани Si бо CCl_4

№	Миқдори Si, г	
	Дар таҷриба	Мувофиқи ҳисоби назариявӣ
1	0,0740	0,0910
2	0,0732	0,0910
3	0,0726	0,0910

Таҳлили спектри инфрасурх нишон медиҳад, ки раҳи интенсивнокиаш миёна, ки ба лаппиши валентии ν_1 –и молекулаи тетрахлориди силитсий мансуб аст, дар басомади 424,34 cm^{-1} пайдо шудааст. Мувофиқи маълумотҳои лаппишҳои валентии банди $\nu(\text{Si-Cl})_s$ дар спектри инфрасурхи пайвастаҳои силитсийдошта дар басомадҳои хурдтар аз 625 cm^{-1} пайдо мешаванд. Раҳҳои дар басомадҳои 439,77 ва 447,49 cm^{-1} бақайдгирифташуда ба лаппишҳои валентии банди $\nu(\text{Si-Cl})_s$ мансуб мебошанд. Раҳи дар басомади 503,42 cm^{-1} пайдошуда ба раҳи фурубари банди SiCl_2 мувофиқат мекунад. Раҳи дар басомади 675,09 cm^{-1} пайдошуда ба бандҳои SiF_6 тааллуқ дорад. Тамоми пайвастаҳои силитсий дар ҳудуди 1100-900 cm^{-1} раҳи фурубарӣ ҳосил мекунанд ва раҳи дар наздикии 943,19 cm^{-1} дар спектр пайдошуда маҳз ба ҳамин ҳудуд хос буда метавонад. Инчунин дар ҳудуди 980-820 cm^{-1} раҳи лаппиши банди Si-F пайдо шуда метавонад. Лаппиши валентии ассиметрии банди Si-Cl дар молекулаи SiCl_4 дар 650 cm^{-1} мушоҳида карда мешавад. Раҳи дуюм дар 541 cm^{-1} ба лаппиши симметрии банди Si-Cl мансуб мебошад.

Дар басомадҳои 655,8; 711,73; 769,6 cm^{-1} се рахи ба бандҳои C-Cl, ки ба молекулаи CCl_4 хос мебошанд, ба қайд гирифта шудааст. Рахҳои дар басомади 379,98 cm^{-1} ; 881,47 cm^{-1} ; 1232,51 cm^{-1} ва 1313,52 cm^{-1} пайдошуда ба фурубарии лапишҳои банди C-F тааллуқ доранд.



Расми 6. Спектри инфрасурхи маҳсулоти моеи раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон.

Натиҷаи омӯзиши спектри инфрасурхи намунаҳо гузариши реаксияи байни силитсий бо чорхлориди карбонро тасдиқ менамояд. Дар спектри намуна рахҳои фурубарии ба бандҳои байни Si-Cl хос буда ба қайд гирифта шудааст. Ин нишон медиҳад, ки дар натиҷаи хлоронӣ чорхлориди силитсий ҳосил шудааст. Азбаски чорхлориди карбон бо буғҳои HF сер карда шуда буданд, инчунин рахҳои ба бандҳои байни Si-F ва C-F хос низ ба қайд гирифта шудааст. Ин гувоҳи он аст, ки қисман ҳосилшавии пайвастаҳои фтордори силитсий ва карбон дар шароитҳои хлоронӣ имконпазир аст.

Таркиби маҳсулоти хушки реаксияи хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон, пас аз хушк кардан бо усули рентгении фазавӣ омӯхта шуд. Кристаллографияи (рентгенограмма)-и хокаи намуна бо истифодаи дифрактометри рентгении таъиноти умумии тамғаи ДРОН-3 дар фосилаи $2\theta = 0-60$, аноди Cu ва филтри Ni бо суръати бақайдгирии 2° дар дақиқа сабт карда шуд.

Аз рӯи пайдошавӣ ва мавқеи қуллаҳо дар рентгенограммаи намуна мавҷудияти элементҳо муайян карда шуд. Натиҷаҳои ченкунӣ дар ҷадвали 9 оварда шудаанд.

Ҷадвали 9.

Қимматҳои қуллаҳои рентгенограммаи хокаи маҳсулоти реаксияи хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон

2θ	Масофаи байни атомӣ A°	Интенсивноқӣ	Пахноӣ	Бовариноқӣ	Компонент
28,460	15.2940	35	0.063	92.3%	B
29.310	3.1335	3956	0.075	100%	A
44.211	2.6188	35	0.056	97.9%	B
45.099	2.5546	29	0.059	95.1%	B

47.325	1.9196	1239	0.062	100%	AB
55.323	1.8463	32	0.055	90.9%	B
56.146	1.6371	762	0.061	100%	A

Дар чадвали 9 компоненти А силитсий ва компоненти В карбон мебошад. Чӣ хеле аз чадвал дида мешавад, қуллаҳои мансуб ба силитсий интенсивнокии баланд ва қуллаҳои ба карбон мансуб буда интенсивнокии нисбатан паст доранд. Дар қулла қимати $2\theta = 47,325$ ҳам карбон ва ҳам силитсий нишон дода шудааст. Ин аз мавҷудияти фазаи карбиди силитсий дарак медиҳад. Дар рентгенограмма қуллаи аз ҳама баландро карбон дар қимати $2\theta = 28,460$ ҳосил ҳосил кардааст, ки масофаи байни атомиаш ба $15,2940 \text{ \AA}$ баробар шудааст.

Нишондодҳои кристаллографии силитсий бо нишондодҳои кристаллографии картотекаи “Pdf Number 77-2110” ва нишондодҳои кристаллографии карбон бо нишондодҳои кристаллографии картотекаи “Pdf Number 26-1080” муқоиса карда шуданд.

Мавҷудияти қуллаҳои возеҳ дар рентгенограмма нишон медиҳад, ки карбиди силитсий ва карбони дар натиҷаи хлоронӣ ҳосилшуда дар ҳолати кристаллӣ қарор доранд. Дар мавриде, ки агар қуллаҳо васеъ ва паҳн мешуданд, он гоҳ хулоса баровардан мумкин буд, ки моддаҳо дар ҳолати дисперснокии баланд вучуд доранд.

Спектри энергодисперсионии намунаҳои маҳсулоти хушки раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо детектори Si(Li) ва системаи таҳлилии ISIS (Oxford) дар микроскопи электронии сканкунандаи (батафсил ченкунандаи) JSM-35 CF JEOL дар шиддати суръатафзункунандаи U-20 kU ва ҷараёни 1nA ба қайд гирифта шуд.

Натиҷаҳо нишон дод, ки дар атрофи як пораҳои силитсий зарраҳои хурди карбони сохти сферидоштаи хурд, ки дар натиҷаи реаксия ҳосил шудааст, паҳн шудаанд. Намуди зарраҳои карбонии сохти куравӣ дошта мувофиқи маълумотҳои картотекаи JCPDS (PDF-2) № 26-1080 структураи гексагоналии сарҳади фазоиаш Pb_3mc дорад.

Хулосаҳо

1. Натиҷаҳои асосии илмии диссертатсия

1. Раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон дар автоклавҳо омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки зимни хлоронӣ бо чорхлориди карбони холис дар ҳарорати $240 \text{ }^\circ\text{C}$ то 15 % силитсий ба реаксия дохил мешавад. Зимни хлоронӣ бо чорхлориди карбони бо буғҳои HF сершуда бошад, пурра хлоронии силитсий ба амал меояд [1-M], [5-M], [6-M], [8-M], [9-M], [19-M], [24-M].

2. Таъсири омилҳои гуногун ба монанди ҳарорат, вақти хлоронӣ, массаи силитсий ва ҳаҷми чорхлориди карбон ба раванди хлоронии силитсий омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки дар автоклавҳо раванди хлоронӣ аз ҳарорати $180 \text{ }^\circ\text{C}$ боло сар мешавад. Дарачаи хлоронии силитсий дар автоклавҳои яккамерагӣ нисбат ба автоклавҳои дукамерагӣ

зиёдтар мешавад. Массай силитсий ба ҳиссаи хлоронӣ қариб таъсир намерасонад, бо зиёдкунии ҳачми чорхлориди карбон ҳиссаи хлоронӣ меафзояд [4-М], [5-М], [11-М], [23-М].

3. Таркиби маҳсули раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо усулҳои спектроскопияи инфрасурх, таҳқиқи рентгении фазавӣ ва микроскопияи электронӣ омӯхта шудааст. Муқаррар гардидааст, ки дар таркиби фазаи саҳти маҳсули хлоронӣ асосан карбон ва нишонаҳои карбиди силитсий мавҷуд аст. Дар таркиби маҳсули моеъ бошад, чорхлориди силитсий ва нишонаҳои хлорсиланҳо ба қайд гирифта шудаанд [5-М], [6-М], [13-М], [14-М], [21-М].

4. Микдори хлор, карбон, силитсий ва микроэлементҳо дар таркиби маҳсули хлоронӣ бо усулҳои спектралии атомӣ-эмиссионӣ, хроматографӣ, фотометрияи маҳлулҳо ва усулҳои химиявӣ муайян карда шудааст, ки бо натиҷаи дигари таҳқиқот дар мувофиқа мебошанд [5-М], [6-М], [7-М], [13-М], [22-М].

5. Асосноккунии термодинамикии раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон гузаронда шуда, тағйирёбии қиматҳои энергияи озоди Гиббс, энтропия ва энталпия дар ҳудуди 200-300 °С ҳисоб карда шудааст. Аз рӯи натиҷаҳои гирифташуда нишон дода шудааст, ки гузариши реаксияи байни силитсий бо чорхлориди карбон дар шароитҳои таҷриба имконпазир мебошад [2-М], [5-М], [6-М], [10-М], [12-М], [15-М].

2. Таъсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳо

1. Тарзи пешниҳоднамудаи хлоронии силитсийро барои ҳосил кардани чорхлориди силитсийи сатҳи тозагиаш баланд истифода кардан мумкин аст.
2. Барои ҳосилкунии силитсийи сатҳи тозагиаш баланд барқароркунии чорхлориди силитсийи бо тарзи пешниҳодшуда ҳосилкардашударо истифода намудан мувофиқи мақсад мебошад.
3. Маълумотҳои аз натиҷаи таҳқиқоти илмӣ гирифташударо минбаъд барои ҳосилкунии хлоридҳои беоби моддаҳои дигар истифода намудан мумкин аст.
4. Натиҷаҳои бадастомадаро аспирантон ва унвонҷӯён метавонанд дар таҳқиқотшон мавриди истифода қарор диҳанд.

ФЕҲРИСТИ ИНТИШОРОТИ ИЛМИИ ДОВТАЛАБИ ДАРЁФТИ ДАРАҶАИ ИЛМӢ АЗ РӯИ МАВЗӯИ ДИССЕРТАТСИЯ

Мақолаҳои дар маҷаллаҳои илмӣ тавсияшудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашршуда:

[1-М]. Лолаев, С.Ш. Хлорирование кремния четыреххлористым углеродом/С.Ш.Лолаев, К.М.Шеров, К.Дж.Суяров, Э.Ф.Файзуллоев// ISSN 2413-452X. Вестник таджикского национального Университета. №1/3, Душанбе 2017. -С.189-193.

[2-М]. Суяров, Қ.Қ. Термодинамикаи хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон /Қ.Қ. Суяров, С.Ш. Лолаев, Қ.М.Шеров// ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. Научный журнал №3, Душанбе 2020. -С.189-193.

[3-М]. Шеров, Қ.М. Омӯзиши шароитҳои тоза кардани чорхлориди карбон /Қ.М. Шеров, С.Ш. Лолаев, Қ.Қ. Суяров// ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. № 3, Душанбе 2021. -С.182-190.

[4-М]. Лолаев, С.Ш. Таъсири омилҳои гуногун ба раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон /С.Ш. Лолаев// ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. № 4, Душанбе 2021. -С. 219-228.

[5-М]. Лолаев С.Ш. Таҳқиқи маҳсули реаксияи хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон /С.Ш. Лолаев, Қ.Қ. Суяриён, Қ.М. Шеров// ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. №1, Душанбе 2023. -С. 230-2243.

Ихтироот:

[6-М]. Шеров К.М., Лолаев С.М., Вахобова Р.У. “Тарзи хлорондани силитсий”. Нахустпатенти № ТҶ 811 аз 23.11.2016с.

Мақолаҳои дар дигар маҷаллаҳои илмӣ, маводҳои конференсияҳои байналмиллалӣ ва ҷумҳуриявӣ нашршуда

[7-М]. Лолаев, С.Ш., Шеров К.М., Эшбеков Н.Р. Таҳлили спектралӣ маҳсули реаксияи хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон /С.Ш. Лолаев, Қ.М. Шеров, Н.Р. Эшбеков// Маводи конференсияи илмӣ “Масъалаҳои муосири илмҳои табиатшиносӣ ва гуманитарӣ иҷтимоӣ” бахшида ба 10 солагии таъсисёбии Инстиуту илмию таҳқиқотии ДМТ, душанбе, 28-29 ноябри соли 2014. -С.60-62.

[8-М]. Лолаев, С.Ш. Атомно-эмиссионный анализ продуктов хлорирования кремния /С.Ш. Лолаев, Н. Эшбеков, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи Ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ устодону кормандони ДМТ бахшида ба чашнҳои “700-солагии Мир Сайд Алии Ҳамадонӣ”, “ Соли оила ” ва “Об барои ҳаёт. Солҳои 2005-2015” Душанбе, 2015. -С. 533.

[9-М]. Лолаев, С.Ш. Хлоронидани силитсий дар автоклавҳои аналитикӣ /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров// Маводи конференсияи

ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Масоили назорати аналитикии объектҳои муҳити атроф ва масолеҳи техникӣ-29-30 ноябри соли 2013”. Душанбе. 2013.- С. 20-21.

[10-М]. Лолаев, С.Ш. Хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров// Маводи конференсияи Ҷумҳуриявӣ бахшида ба 25 солагии истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон. Душанбе 2016. -С. 578-579

[11-М]. Суяров, Қ.Ҷ. Нишондиҳандаҳои термодинамикӣ дар раванди хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон /Қ.Ҷ. Суяров, С.Ш. Лолаев, Э.Ф. Файзуллоев, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи Ҷумҳуриявии устодону кормандони ДМТ бахшида ба “20-солагии Рӯзи ваҳдати миллӣ” ва “Соли ҷавонон”. Душанбе, 2017.-С. 565.

[12-М]. Лолаев, С.Ш. О проблемах хлорирования кремния четыреххлористым углеродом /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, К.Дж. Суяров, Э.Ф. Файзуллоев// Материалы Республиканский Научно-теоретической конф. профессорско-преподавательского состава ТНУ посвященной “Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов”. Душанбе, 2017. -С. 44.

[13-М]. Файзуллоев, Э.Ф. Муқоисаи термодинамикии раванди хлоронидани алюминий ва силитсий бо чорхлориди карбон /Э.Ф. Файзуллоев, С.Ш. Лолаев, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи ҷумҳуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ». Душанбе 2019. - С.399-400.

[14-М]. Лолаев, С.Ш. Исследование состава продуктов хлорирования кремния /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, С.С. Лаълбекова// Маводи конференсияи ҷумҳуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ». Душанбе 2019. -С.400-401.

[15-М]. Лолаев, С.Ш. ИК-спектроскопическое исследование продуктов хлорирования кремния /С.Ш. Лолаев, С.Ш. Гадоев, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи ҷумҳуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ». Душанбе 2019. -С.401-402.

[16-М]. Суяров, Қ.Ҷ. Татбиқи яке аз усулҳои термодинамикӣ дар таҳқиқоти илмӣ /Қ.Ҷ. Суяров, С.Ш. Лолаев, М. Сайвали. Қ.М. Шеров, Э.Ф. Файзуллоев// Маҷмӯи мақолаҳои конференсияи Ҷумҳуриявии илмию амалӣ дар мавзӯи “Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон”, бахшида ба 60 солагии факултети химия ва гиромидошти хотираи д.и.х., профессор,

Академики АИ ҶТ Нӯъмонов Ишонкул Усмонович. Душанба. 12-14 сентябри соли 2020. -С.138-141.

[17-М]. Шеров, К.М. Определение магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии /К.М. Шеров, С. Гадоев, С.Ш.Лолаев// Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Том I. Душанбе – 2020. -С.840-841.

[18-М]. Шеров, К. М. Изучение ИК-спектров хлоридов некоторых металлов / Шеров К. М., Гадоев С., Курбонова Ф. Ш., Лолаев С.Ш. Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Том I. Душанбе – 2020. -С.846-847.

[19-М]. Лолаев, С.Ш. Омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон / С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, Қ.Ҷ. Суяров, С.С. Лаълбекова// Маводи Конференсияи ҷумхурияви дар мавзуи “Пайвастиҳои комплекси ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо” бахшида ба “70 солагии хотираи узви вобастаи АИ ҶТ, д.и.х., профессор Аминҷонов Азимҷон Олимович”, Душанбе, 20-21-уми октябри соли 2021.-С.92-93.

[20-М]. Шеров, Қ.М. Таҳқиқи раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо буғҳои НҶ серкардашуда / Қ.М. Шеров, С.Ш.Лолаев, Қ.Ҷ. Суяров// Маводи Конференсияи панҷуми байналмиллалии илмию амали дар мавзуи “Масъалаҳои кимиёи физикӣ ва координатсионӣ” бахшида ба гиромидошти хотираи докторони илмҳои кимиё, профессорон Хомид Мухсионович Якубов ва Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов. Душанбе. 15-16-уми ноябри соли 2021.-С.129-134.

[21-М]. Шеров, Қ.М. Омӯзиши таркиби маҳсули хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон. / Қ.М. Шеров, С.Ш.Лолаев, Қ.Ҷ. Суяров, Э.Ф. Файзуллозода// Маводи конференсияи якуми байналмиллалӣ дар мавзӯи “Дурнамои рушди таҳқиқи химияи пайвастиҳои координатсионӣ ва истифодаи амалии онҳо” бахшида ба гиромидошти хотираи профессор Баситова Саодат Мухаммедовна, 80-уми мавлуд ва 60-солагии фаъолияти илмӣ-педагогии доктори илмҳои химия, профессор Азизкулова Онаҷон Азизкуловна. Душанбе, 30-31-уми марти соли 2022.-С. 125-129.

[22-М]. Лолаев, С.Ш. Омӯзиши таркиби маҳсули реаксияи хлоронии силитсий бо усули спектроскопияи инфрасурх. /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, Қ.Қ. Суяров// Маводи Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” бахшида ба “20- солагии омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040) Душанбе. 5-уми октябри соли 2022.-С.18-22.

[23-М]. Шеров Қ.М. Изучение процесса автоклавного хлорирования кремния четырехлористым углеродом. / К.М. Шеров, С.Ш. Лолаев, Қ.Қ. Суяров// Маводи Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” бахшида ба “20- солагии омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040) Душанбе. 5-уми октябри соли 2022.-С.223-230.

[24-М]. Шеров Қ.М. Омӯзиши таркиби маҳсули реаксияи хлоронии силитсий бо усули таҳлили рентгении фазаӣ. / К.М. Шеров, С.Ш. Лолаев, Қ.Қ. Суяров// Маводи Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” бахшида ба “20- солагии омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040) Душанбе. 5-уми октябри соли 2022.-С.256-261.

На правах рукописи

УДК: 544.971:546.621:620.168

ББК: 24.127(2)

Л-73

ЛОЛАЕВ Саймумин Шералиевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ**

АВТОРЕФРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия

Душанбе - 2023

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и отдела химии Научно-исследовательского института Таджикского национального университета, регистрационный номера 0113 TJ00302

Научный руководитель: Суяриён Курбон Джура - кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета

**Официальные
оппоненты:**

Раджабов Умарали – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии, ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет» им. Абуали ибн Сино

Баротов Бахтиёр Бурхонович – кандидат технических наук, заведующий отделом научных исследований, образования и обучения и технических услуг Агентства химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана.

Ведущая организация: кафедра общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета им. С.Айни

Защита диссертации состоится 14 сентября 2023г. в 10:00 часов на заседании Диссертационного совета 6D.KOA-010 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу 734025, Республика Таджикистан г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, факс (992-372) 21-77-11. Зал заседаний диссертационных советов.
E-mail: ikromovich80@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте www.tnu.tj и в центральной библиотеке Таджикского национального университета по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17.

Автореферат разослан «_____» _____ 2023г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н, и.о. профессор



Раджабзода С.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации. В настоящее время кремний широко применяется при изготовлении полупроводниковых приборов. В электронной промышленности из кремния готовят интегральные схемы, диоды, транзисторы, титристоры, фотоэлементы, приборы для преобразования переменного тока в постоянную и т.п.

С развитием науки и техники и расширения сферы применения электронных средств возрастают требования к производству кремния высокой степени чистоты, так как присутствие в составе кремния примесей других элементов ухудшает качество изготавливаемых из него приборов.

В настоящее время для получения кремния высокой степени чистоты сначала превращают технический кремний в легкоиспаряемое соединение. В качестве таких кремнийсодержащих соединений часто применяют тетрахлорид кремния, трихлорсилан, дихлорсилан и тетрафторид кремния. Эти соединения устойчивы при температурах выше 1173 К и их легко можно очистить от нежелательных примесей. Затем путем восстановления полученных чистых продуктов получают чистый кремний. В результате получают поликристаллический кремний. Для получения монокристаллического кремния и дальнейшей очистки проводят бесконтейнерную зонную плавку. Содержание примесей в кремний, полученный таким способом, не превышает 10^{-8} - 10^{-7} %.

Из имеющихся данных, следует что одним из основных продуктов для производства кремния высокой чистоты является тетрахлорид кремния. Для производства четыреххлористого кремния в основном используют способы гидрохлорирования кристаллического (технического) кремния при температуре 1273 К, хлорированную смесь угля и кварцевого песка свободным хлором при температуре 600-700°C, водородное восстановление трихлорсилана и дихлорсилана, хлорирование ферросилиция в расплаве хлорида натрия или смеси NaCl и KCl при температурах 923-1173 К.

Для получения тетрахлорида кремния этими методами используются специализированные сложные приспособления, процессы проходят при высоких температурах и в течение длительного времени, требуются дополнительные операции по очистке используемых материалов. Многие научные статьи, опубликованные в этой области в последние годы, посвящены изменению структуры оборудования и технических параметров процессов производства тетрахлорида кремния. Газообразный токсичный хлор или хлористый водород используют для получения хлорида кремния и его соединений. С другой стороны, в последние годы количество научных статей в этой области невелико.

По этой причине важно разработать более совершенные методы производства тетрахлорида кремния высокой чистоты.

Изучение использования органических хлорсодержащих соединений для хлорирования кремния и получения высокочистого

четырёххлористого кремния является одним из самых современных направлений, о котором почти не публиковалось статей в научных журналах. С этой целью для исследования хлорида кремния был выбран четырёххлористый углерод. Исследование процесса хлорирования кремния проводили в аналитических автоклавах.

Очистка веществ, используемых для хлорирования от загрязнений позволяет получать четырёххлористый кремний высокой чистоты.

Особое внимание уделено упрощению процессов получения тетрахлорида кремния. Образование хлора в результате разложения четырёххлористого углерода и хлорирование кремния происходит в одном цикле и позволяет проводить процесс при относительно низких температурах - 220-240 °С, а также сократить расход реагентов и время процесса хлорирования.

Степень изученности научной проблемы, теоретическая и методологическая основы исследований. В научной литературе имеются сведения о хлорировании кремния, оксиде кремния и кремниевых отходах промышленных предприятий газообразным хлороводородом и свободным хлором. Хлорирование проводилось с использованием сложного оборудования и были достигнуты низкие степени хлорирования. Использование газообразного хлористого водорода и свободного хлора для целей хлорирования создает множество проблем. На сегодняшний день исследования хлорирования кремния с хлорорганическими соединениями не проводились, и это может быть одним из основных направлений исследований в этой области.

Цели и задачи исследования: изучение процесса хлорирования кремния с четырёххлористым углеродом при высоких температурах и давлениях, влияние различных факторов на процесс хлорирования, способ очистки четырёххлористого углерода от примесей, изучение изменения давления и температуры внутри реакционной камеры в процессе хлорирования и термодинамическое обоснование процесса хлорирования.

Для достижения поставленной цели в диссертации были изучены следующие задачи:

- исследование процесса хлорирования кремния четырёххлористым углеродом с использованием автоклавов при высоких температурах и давлениях;
- изучение влияния различных факторов - температуры, продолжительности хлорирования, массы кремния и четырёххлористого углерода на процесс хлорирования;
- исследование изменения давления и температуры внутри реакционной камеры в процессе хлорирования;
- изучение состава продуктов хлорирования кремния с четырёххлористым углеродом химическими, физико-химическими и физическими методами;
- термодинамическое обоснование процесса хлорирования кремния с четырёххлористым углеродом.

Объект исследования: Продукты процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом, термодинамические характеристики процесса хлорирования.

Предмет исследования - изучение процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом, изучение влияния температуры, времени хлорирования, массы кремния и четыреххлористого углерода, изучение состава продуктов хлорирования, изменения термодинамических факторов процесса хлорирования.

Проблема исследования. Термодинамическое обоснование реакции кремния с четыреххлористым углеродом, определение влияния различных факторов, таких как температура, время хлорирования, массы кремния и четыреххлористого углерода на процесс хлорирования, изучение состава продуктов процесса хлорирования.

Методы исследования и используемые аппаратуры. Процесс хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом проводили в автоклаве. Изменение давления и температуры внутри реакционной камеры в процессе хлорирования фиксировалось аппаратурой СВЧ-системы МС-10. Количество микропримесей неорганических соединений в составе продуктов хлорирования определяли атомно-эмиссионным спектрографом ДФС-454, атомно-абсорбционным спектрометром Analyst-400, спектрофотометром UV -1800.

Количество органических соединений определяли на ИК-Фурье-спектрометре марки IRAffinity-1. Количество углерода определяли на СНNS-анализаторе марки Vario mikro cube. Фазовый состав сухого продукта хлорирования регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Размер частиц сухого продукта хлорирования определяли с помощью электронной микроскопии и электронного микроронда. Термодинамические параметры процесса хлорирования изучались методами физической химии.

Достоверность результатов, представленных в диссертации, основывается на следующих показателях: статистическая обработка результатов измерений, используемые приборы и оборудования прошли государственную аккредитацию.

Область научных исследований. Термодинамическое исследование процесса хлорирования неорганических веществ с хлорпроизводными органических соединений, получение хлоридов без участия воды.

Этапы исследования

На первом этапе (2011-2012 гг.) был проведен анализ литературы по теме диссертации, выявлена ее значимость, отмечены цель и задачи исследования.

На втором этапе (2013-2016 гг.) проводились исследования по изучению условий хлорирования кремния четыреххлористым углеродом. Определено влияние различных факторов на процесс хлорирования.

На третьем этапе (2017-2019 гг.) изучен состав продуктов процесса хлорирования методами рентгеновской, инфракрасной, атомно-эмиссионной спектроскопии, химическими методами и методами электронной микроскопии.

На четвертом этапе (2020-2021 гг.) проведено термодинамическое обоснование процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом. Также были обобщены экспериментальные результаты, полученные за этот период. По диссертационной работе сделаны выводы и подготовлена диссертация.

Основная информационная и экспериментальная база исследования. Исследование условий хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом проведено на кафедре аналитической химии и в лаборатории при Научно-исследовательском институте Таджикского национального университета в рамках проекта под номером государственной регистрации 0113TJ00302.

Положения, выносимые на защиту: результаты систематического изучения процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом с использованием автоклавов, преимущество автоклавного хлорирования перед другими способами хлорирования;

- результаты исследований влияния температуры, продолжительности хлорирования, массы кремния и четыреххлористого углерода на процесс хлорирования кремния;
- результаты исследований условия очистки четыреххлористого углерода методом конденсации насыщенных паров при комнатной температуре;
- результаты экспериментальных исследований по измерению давления и температуры внутри реакционной камеры автоклава в процессе хлорирования;
- результаты исследования состава продуктов процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом методами рентгенографии и электронной микроскопии;
- результаты расчетов по термодинамическому обоснованию процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом.

Научная новизна:

- впервые исследован процесс хлорирования кристаллического кремния четыреххлористым углеродом, выявлены преимущества предлагаемого метода перед другими методами;
- определены оптимальные условия процесса хлорирования, определено влияние температуры, продолжительности хлорирования, соотношения масс кремния и четыреххлористого углерода к процессу хлорирования кремния в аналитических автоклавах, показано, что повышение температуры ускоряет процесс хлорирования;
- предложен метод конденсации насыщенных паров при нормальных температурах для очистки четыреххлористого углерода, установлено, что

таким путем четыреххлористый углерод очищается от примесей воды, а также от хлоридов неорганических и органических веществ;

- проведены экспериментальные исследования по измерению изменения давления и температуры внутри реакционной камеры автоклава в процессе хлорирования;

- процесс хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом был обоснован результатами расчетов термодинамических параметров.

Научно-практическая значимость:

Предлагаемый способ хлорирования кристаллического кремния может быть использован для получения высокочистого хлорида кремния. Для получения кремния высокой чистоты восстановлением целесообразно использовать хлорид кремния, полученный предлагаемым способом. Данные, полученные по результатам научных исследований, могут быть в дальнейшем использованы для производства безводных хлоридов других веществ. Полученные результаты могут быть использованы аспирантами и магистрантами в своих исследованиях.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации участвовал во всех этапах работы. Собрана и проанализирована научная литература по теме диссертации. Он самостоятельно выполнил все описанные в диссертации химические опыты и изучил состав продуктов реакции различными методами. Выступал с докладами на конференциях различного уровня. Опубликовал научные статьи.

Апробация диссертации. Основные результаты диссертационной работы ежегодно докладывались на научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов Таджикского национального университета (Душанбе 2012-2021 гг.), Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля технических объектов окружающей среды в 2013 г.», научной конференции «Актуальные проблемы естественных, гуманитарных и социальных наук», посвященной 10-летию НИИ ТНУ (Душанбе. 28-29 ноября 2014 г.), Республиканской конференции «Вопросы использования физико-химических методов при анализе и исследовании материалов и веществ» (Душанбе, 2017 г.), Республиканской научно-теоретической конференции преподавателей и сотрудников ТНУ, посвященной 700-летию Мир Саид Али Хамадони, «Году семьи» и «Вода для жизни. 2005-2015 гг.», республиканской конференции, посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе 2016), республиканской конференции преподавателей и сотрудников ТНУ, посвященной 20-летию Дня народного единства и Год молодежи (Душанбе, 2017 г.) республиканской конференции посвященной «Годам развития села, туризма и народных промыслов (2019-2021)» и «400-летию Миробид Сайдои Насафи» (Душанбе, 2019 г.), Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического

факультета и чествованию памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмоновича (Душанбе, 12-14 сентября 2020 г.), Республиканской конференции на тему «Сложные соединения и аспекты их применения», посвященной «70-летию памяти члена-корреспондента АН РТ» д.х.н., профессора Аминджонова Азимджона Олимовича» (Душанбе, 20-21 октября 2021 г.), Пятой Международной научно-практической конференции «Проблемы физической и координационной химии» в честь памяти докторов химических наук, профессора Хомида Мухсионовича Якубова и Зухуриддина Нуриддиновича Юсуфова (Душанбе, 15-16 ноября 2021 г.), первой международной конференции на тему «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и их практическое применение» в честь памяти профессора Баситовой Саодат Мухаммедовны, 80-летию со дня рождения и 60-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Азизкуловой Онаджон Азизкуловны (Душанбе, 30-31 марта 2022 г.), республиканская конференция на тему «Вклад современных методов анализа в развитие науки и производства», посвященная «20-летию изучения и развития естественных наук, точности и математики в сфере науки и образования (2020-2040 гг.)» Душанбе, 5 октября 2022 г.

Публикация по результатам диссертации. По результатам исследований опубликованы 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и ВАК РФ, 15 тезисов докладов на республиканских и международных конференциях и получен 1 малый патент Республики Таджикистан,

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, включая 31 рисунок, 17 таблиц и 100 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, приведены степень изученности научной проблемы, цель, объект и методы исследования, научная новизна и практическая ценность работы, положения, выносимые на защиту, указана структура и объем диссертации.

В первой главе (обзор литературы) обсуждаются сведения и проведен анализ научной литературы по теме диссертации, описание кремния и требований к нему, основные способы получения кремния, силаны, применяемые для получения кремния высокой чистоты, способы получения хлорида кремния и его производных, применение термодинамических методов для изучения процесса хлорирования кремния. Выявлено отсутствие литературных сведений о хлорировании кремния с использованием хлорорганических соединений для получения хлорсиланов высокой чистоты. На основе анализа литературных сведений делается вывод и обосновывается выбор темы диссертации.

Во **второй главе** (экспериментальная часть) приведена информация об использованных в исследовании материалах и методах исследования. Отмечена целесообразность использования автоклавов для хлорирования кремния четыреххлористым углеродом, так как появляется возможность изучать химические процессы в замкнутых системах при высоких температурах и давлениях. Автоклавы предназначены для изучения химических процессов при температуре до 250°C и давлении до 50 атм. Для исследования применяли однокамерные и двухкамерные автоклавы. Для изучения состава продуктов хлорирования кремния четыреххлористым углеродом использовали современные методы, такие как метод инфракрасной спектроскопии, метод рентгенофазового исследования, метод электронной микроскопии. Для определения химического состава продуктов реакции хлорирования применяли методы газовой хроматографии, атомно-эмиссионный спектральный анализ, метод пламенной фотометрии, метод фотометрии растворов и химические методы анализа.

В **третьей главе** приведены результаты исследования процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом. По данным научной литературы в составе четыреххлористого углерода присутствуют примеси воды и некоторые растворенные вещества, которые негативно влияют на процесс хлорирования кремния. Поэтому наличие этих соединений в используемом четыреххлористом углероде было предварительно проверено методом инфракрасной спектроскопии. Для исследования процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом необходимо было очистить CCl_4 от примесей воды и других растворенных веществ. Дальнейшую очистку четыреххлористого углерода проводили конденсацией его насыщенных паров при комнатной температуре. Изучение инфракрасного спектра очищенного четыреххлористого углерода показало, что в его спектре отсутствуют линии поглощения молекул воды, хлороформа, дихлорметана и силиконовых масел. Это свидетельствует об отсутствии в очищенном четыреххлористом углероде примесей перечисленных веществ. Степень очистки четыреххлористого углерода от неорганических веществ контролировали атомно-эмиссионным спектральным методом.

Исследование процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом показало, что в обычных условиях самопроизвольное протекание реакции невозможно. Для обеспечения протекания процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом необходимо было проводить реакцию при температурах выше, чем температуры испарения реагента хлорирования - CCl_4 и при высоких давлениях. Дальнейшие исследования проводились с использованием закрытых автоклавных систем, в которых реакция проводится при высоких температурах и давлениях. Для хлорирования кремния использовали однокамерные и двухкамерные автоклавы конструкции «Гиредмет».

Изучение процесса хлорирования кремния в однокамерных автоклавах показало, что происходит частичное протекание реакции между Si и CCl_4 . На дне реакционной камеры оставались твердые частицы кремния, не вступившие в реакцию, покрытые тонким слоем черного порошка, и над осадком наблюдалась жидкая фаза-избыток четыреххлористого углерода, который также почернел.

В двухкамерных автоклавах внутри реакционной камеры имеется небольшая дополнительная камера - тефлоновый стакан емкостью 10 мл (рис. 1). Такие автоклавы предназначены для проведения химических процессов в парах растворов реагентов.

С целью выбора оптимальных условий проведения реакции был проведен ряд исследований в зависимости от температуры реакционной среды, времени проведения реакции, массы кремния и объема CCl_4 .

Для определения влияния температуры на протекание реакции между Si и CCl_4 была проведена серия исследований при температурах 50, 70, 90, 100, 120, 140, 190, 180, 200, 220, 240 и 250°C в течение четырех часов. После каждого опыта автоклавы открывали, остаток кремния отделяли от смеси четыреххлористого углерода и продуктов реакции фильтрованием и после сушки взвешивали на аналитических весах. Рассчитывали массу кремния, участвующего в реакции.

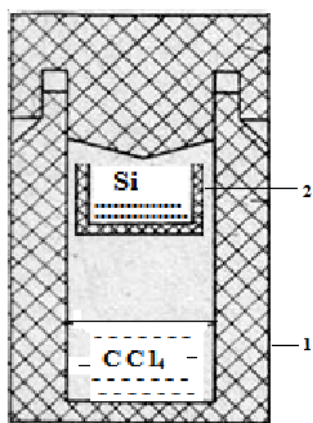


Рис. 1. Конструкция реакционной камеры для хлорирования в парах CCl_4 . 1-основная реакционная камера; 2 небольшие реакционные камеры.

Навеску образца кремния помещали в маленькую реакционную камеру, а на дне основной реакционной камеры наливали определенный объем CCl_4 . Внутри основной реакционной камеры поместили дополнительную реакционную камеру с кремнием, закрывали крышкой и поместили в металлический корпус автоклава. Автоклав с содержимым поместили в термошкаф и нагревали в течение выбранного времени. Процесс хлорирования изучали в интервале температур от 25 до 240°C.

Результаты показали, что при использовании однокамерных автоклавов почернение поверхности частицы кристаллического кремния происходит только при повышении температуры внутри печей выше чем 180°C (табл. 1). В двухкамерных автоклавах это явление наблюдается при температуре выше 200°C. В дальнейшем по мере повышения температуры увеличивалось образование количества черного вещества и увеличивалась

масса кремния, вступающего в реакцию. Это показывает, что реакция между Si и CCl_4 начинается при температуре выше $180^\circ C$ и усиливается с повышением температуры до $250^\circ C$. При хлорировании 100 мг кремния в течение 4 часов в однокамерных автоклавах хлорируется до 8 мг кремния, а в двухкамерных автоклавах до 4 мг кремния.

Таблица 1

Изменение массы кремния в зависимости от температуры
(масса кремния 100 мг, продолжительность 4 часа)

№	Температура, $^\circ C$	Масса кремния, мг	
		В однокамерных автоклавах	В двухкамерных автоклавах
1	50	100,0	100,0
2	100	100,0	100,0
3	150	100,0	100,0
4	160	100,0	100,0
5	170	100,0	100,0
6	180	99,6	100,0
7	190	98,0	100,0
8	200	97,2	99,8
9	210	96,3	99,5
10	220	95,0	99,0
11	230	94,0	98,5
12	240	93,0	97,0
13	250	92,0	96,1

Длительность реакции между Si и CCl_4 изучали в автоклавах при $240^\circ C$ в течение 0,5-10 часов в 5 мл четыреххлористого углерода. Результаты показали, что при нагревании автоклава в печи, температура внутри которого достигнута $240^\circ C$ в течение от 0,5 до 3 часов реакция хлорирования не начинается. Изменение наблюдается только через 3,5 часа после начала нагрева. При увеличении времени нагрева автоклава до 10 часов при температуре $240^\circ C$ наблюдается увеличение доли Si и CCl_4 , реагирующих между собой. В этих условия при хлорировании 100 мг кремния в однокамерных автоклавах до 17%, а в двухкамерных автоклавах до 9% кремния реагирует с четыреххлористым углеродом (рис. 2).

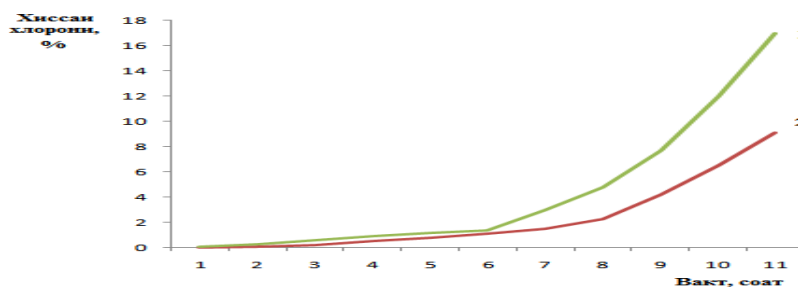


Рис. 2. Процесс хлорирования 100 мг кремния в зависимости от времени при температуре $240^\circ C$. 1-в однокамерных автоклавах; 2- в двухкамерных автоклавах.

Исследовано влияние объема четыреххлористого углерода на процесс хлорирования 100 мг кремния с 1, 2, 5, 10, 15, 20 и 25 мл CCl_4 при 240°C (рис. 3). С увеличением объема CCl_4 количество хлорированного кремния увеличилось с 4,7 до 18,5 мг.

Исследование разложения четыреххлористого углерода в автоклавах. Процесс разложения изучали при 50, 100, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230 и 240°C . Для этого четыреххлористый углерод переносили в автоклавную реакционную камеру, закрывали металлическим корпусом, помещали в печь и выдерживали в течение 6 часов при указанных выше температурах. После охлаждения до комнатной температуры четыреххлористый углерод внутри автоклава исследовали методом инфракрасной спектроскопии. В инфракрасном спектре исследуемых образцов, которые нагревали при температуре 240°C (рис. 4) в пределах частот калибраний $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ наблюдали линии поглощения молекул CHCl_3 и CH_2Cl_2 .

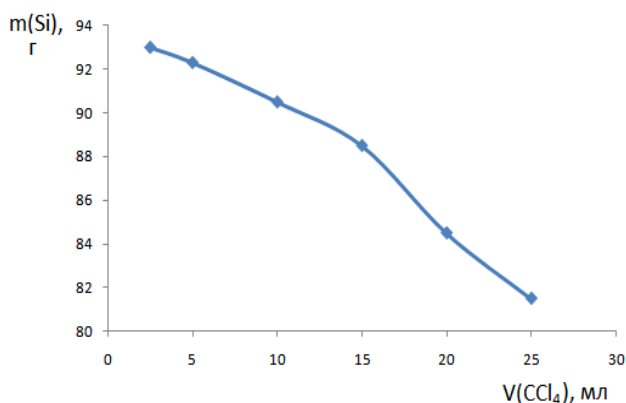


Рис. 3. Уменьшение массы кремния в зависимости от объема четыреххлористого углерода при 240°C .

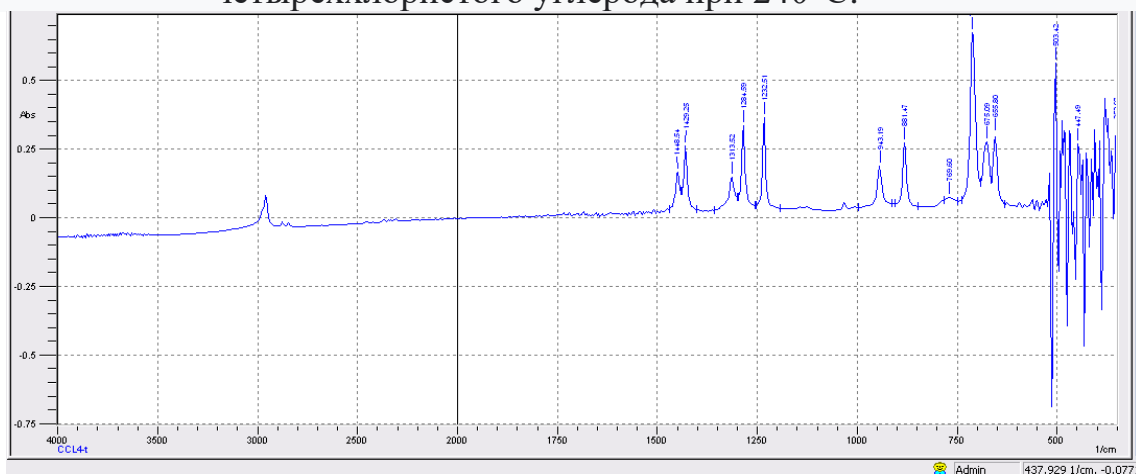


Рис. 4. Инфракрасный спектр образца CCl_4 после нагрева до температуры 240°C .

Полосы поглощения с частотами поглощения $1313,52$; $1284,59$ и $1235,51\text{ см}^{-1}$ соответствуют линиям поглощения молекулы CHCl_3 , а полосы поглощения при $881,47$ и $943,19\text{ см}^{-1}$ соответствуют поглощением CH_2Cl_2 .

Полосы при 709,80; 675,09 и 655,80 см⁻¹ соответствуют поглощениям CCl₄. Исследования показали, что четыреххлористый углерод разлагается при температуре выше 180°C. При температуре выше 200°C происходит потемнение корпуса реакционной камеры и чувствуется запах газообразного хлора. Это свидетельствует о том, что при этих температурах происходит частичное разложение CCl₄ с образованием углерода и хлора [5-М, 8-М].



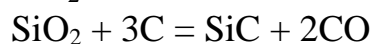
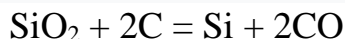
Исследование процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом. Как было сказано выше, при нагревании четыреххлористый углерод разлагается с образованием молекулярного хлора и аморфного углерода. Однако в литературе имеются сообщения о том, что слой кремния покрыт слоем SiO₂. Оксидный слой предотвращает реакцию кремния с хлором. Поэтому в условиях эксперимента в реакцию с хлором может вступить только до 15 % кремния.

В целом процесс хлорирования кремния можно объяснить следующими реакциями.

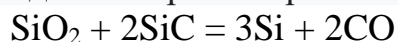
При температуре выше 180°C сначала происходит разложение четыреххлористого углерода по следующей реакции:



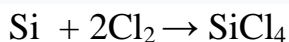
Образовавшийся углерод, обладающий регенеративными свойствами, далее реагирует с SiO₂ по следующим уравнениям и удаляет оксидный слой поверхности частицы кремния:



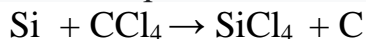
Образовавшийся карбид кремния вступает в реакцию с оксидом кремния, восстанавливая его до атомарного кремния.



Процесс хлорирования кремния с хлором можно выразить следующим уравнением:



Общая реакция хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом может быть выражена следующим образом:

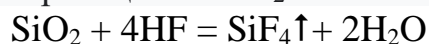


Хлорирование кремния с четыреххлористым углеродом, насыщенный парами HF. Исследования по хлорированию кремния четыреххлористым углеродом показали, что в экспериментальных условиях только до 15% кремния вступает в реакцию с хлором. Одной из причин низкой степени хлорирования является то, что поверхность кремния покрыта слоем диоксида кремния SiO₂, который представляет собой соединение с устойчивой связью кремния с кислородом. Этот слой предотвращает реакцию кремния с хлором.

Для удаления оксидного слоя поверхности частиц кремния было принято решение проводить процесс хлорирования хлористым углеродом, насыщенным парами HF. Насыщение четыреххлористого углерода парами HF проводили в лабораторных условиях. Для хлорирования навеску кремния перевели в реакционную камеру автоклава и добавляли определенный объем четыреххлористого углерода, насыщенного парами HF. Автоклав помещали в термошкаф и нагревали в течение выбранного времени. Процесс хлорирования изучали при температуре 240°C.

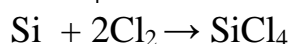
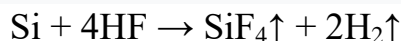
В данных условиях реакция между Si и CCl₄ протекала до конца. На дне реакционной камеры образовался твердый черный углерод, над которым наблюдался жидкий слой избытка четыреххлористого углерода, который также почернел. Это связано с тем, что образовавшийся углерод частично растворяется в четыреххлористом углероде, что затемняет его цвет.

В процессе хлорирования сначала пары HF и раствор плавиковой кислоты активно вступают в реакцию с SiO₂:



Реакция возможна, поскольку тетрафторид кремния является более устойчивым соединением, чем диоксид кремния. Энтальпия образования диоксида кремния равна -910,9, а тетрафторида кремния $\Delta H_{f, 298} = -1614,9$ кДж/моль.

Эти процессы также протекают с возрастанием энтропии, поэтому свободная энергия Гиббса сильно уменьшается в результате этих взаимодействий. В результате оксидный слой кремния удаляется, а затем кремний вступает в реакцию с плавиковой кислотой и молекулярным хлором.



Полученный тетрахлорид кремния представляет собой устойчивое нелетучее вещество. При комнатной температуре находится в жидком состоянии и температура его испарения составляет 57°C. Так как процесс хлорирования проводят в герметичных емкостях, при проведении хлорирования в двухкамерных автоклавах, после охлаждения образующиеся пары четыреххлористого кремния конденсируются, смешиваются с оставшимся в избытке четыреххлористым углеродом и окрашивают его в желтый цвет.

В этих условиях скорость реакции хлорирования увеличивается в 6-7 раз. Полное хлорирование 100 мг кремния проходит в однокамерном автоклаве при температуре 240°C в течение 8,0-8,5 часов. В двухкамерных автоклавах для полного хлорирования требуется 9-10 часов. При хлорировании в течение 4 часов до 50 % кремния вступает в реакцию (табл. 2).

Таблица 2

Хлорирование 100 мг кремния с CCl_4 , насыщенного парами HF при температуре 240°

№	Время хлорирования, ч	% хлорирования в автоклавах	
		Однокамерные	Двухкамерные
1	2	0	0
2	4	45	41
3	6	78	71
4	8	100	91
5	10	100	100

После опыта на дне реакционного сосуда остается смесь растворов SiCl_4 с избытком CCl_4 и образовавшимся в результате реакции углеродом. Когда смесь нагревают до сушки, SiCl_4 и CCl_4 испаряются, оставляя сухой углерод.

Исследование изменения давления внутри реакционной камеры при хлорировании кремния четыреххлористым углеродом. Одним из факторов, влияющих на полноту протекания реакции между четыреххлористым углеродом и кремния, является обеспечение необходимого давления внутри реакционной камеры. Это связано с тем, что разложение четыреххлористого углерода начинается при температуре выше 180°C , а температура его испарения составляет 76°C . Поэтому нагрев реакционной камеры содержащий четыреххлористый углерод приводит к увеличению ее внутреннего давления.

Изменение давления внутри реакционной камеры автоклава исследовали при хлорировании 100 мг кремния в 5 мл четыреххлористого углерода, насыщенного парами HF, при температуре от 40°C до 240°C . Измерение давления проводили с помощью микроволновой системы МС-10, производства НТК «Вольта» (Санкт-Петербург, Российская Федерация). Как видно из полученных результатов (табл. 3), значения изменения давления паров CCl_4 , полученные в результате эксперимента, несколько меньше значений, приведенных в литературе.

Изменение давления паров CCl_4 при хлорировании 100 мг кремния при температурах ниже чем 180°C не отличается от давления паров чистого четыреххлористого углерода. При повышении температуры выше 180°C давление падает по отношению к давлению чистого четыреххлористого углерода. Давление внутри реакционной камеры при хлорировании 100 мг кремния с 5 мл четыреххлористого углерода при температуре 240°C составляло 18,1 атм. При этой температуре давление паров чистого CCl_4 составляет 20,2 атм. Причина такого снижения давления в том, что при температуре выше 180°C начинается разложение четыреххлористого углерода. С другой стороны, часть четыреххлористого углерода реагирует с кремнием.

Таблица 3.

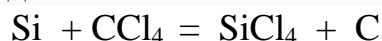
Давление паров CCl_4 при разных температурах

№	Температура, °C	Давление CCl_4 , атм.		
		CCl_4 Справочные данные	CCl_4 Экспериментальные	CCl_4 При хлорировании
1	40	0,276	---	---
2	50	0,408	---	---
3	60	0,578	---	---
4	70	0,808	1,5	1,5
5	80	1,120	1,6	1,6
6	90	1,463	1,7	1,7
7	100	1,917	1,8	1,8
8	110	2,474	2,0	2,0
9	120	3,146	2,4	2,4
10	130	3,93	3,1	3,1
11	140	4,901	3,4	3,4
12	150	5,993	4,0	4,0
13	160	7,288	5,3	5,3
14	170	8,738	7,1	7,1
15	180	10,393	9,0	8,8
16	190	12,25	10,5	10,2
17	200	14,39	12,0	11,6
18	210	16,79	14,2	13,0
19	220	19,47	15,7	14,8
20	230	22,44	17,2	16,3
21	240	25,83	20,2	18,1

Для проверки точности экспериментальных результатов давление пара CCl_4 рассчитывали по методу Кирхгоффа при температурах 200-240°C. Результаты показали, что экспериментальные значения давления паров чистого четыреххлористого углерода отличаются до $\pm 0,7$ атмосфер от значения, полученные по методу Кирхгоффа. Это подтверждает достоверность полученных на опыте значений.

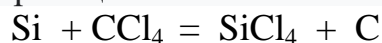
Термодинамический расчет процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом. С помощью термодинамического метода «Определение термодинамических параметров химических реакций по свойствам их компонентов» можно изучать различные химические процессы в лабораторных и производственных условиях, в том числе процессы, проводимые в автоклавах. Одним из таких процессов является автоклавное окисление кремния четыреххлористым углеродом, в результате которого в качестве основного продукта образуется хлорид кремния SiCl_4 , что имеет большое практическое значение.

Учитывая, что растворимость углерода в четыреххлористом кремния низкая, хлорирование кремния четыреххлористым углеродом по следующему уравнению представляет собой лишь стехиометрию процесса:



Фактически окисление кремния проходит из состояния Si^0 в состояние Si^{+4} при действии CCl_4 по сложной схеме и в несколько стадий. Однако причины, условия и факторы, способствующие такой реакции, а также ее качественные и количественные показатели до сих пор четко не определены. Более того, осуществление этого процесса в присутствии паров HF усложняет механизм реакции и увеличивает вероятность протекания других стадий реакции. Следует отметить, что желаемые научные результаты возможны только при правильном выявлении механизма сложных процессов, которые могут протекать при хлорировании кремния CCl_4 , и будут наиболее ценными моментами, если лабораторные результаты будут применены в производстве.

Константа равновесной реакции

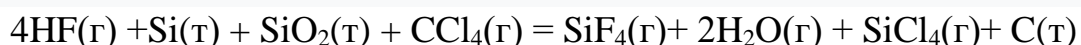


с учетом закона действующих масс выражается следующим образом:

$$K = a_{\text{SiCl}_4} \cdot a_{\text{C}} / a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{CCl}_4}$$

В этом выражении a_{SiCl_4} , a_{C} , a_{Si} и a_{CCl_4} — активности SiCl_4 , C , Si и CCl_4 соответственно. В автоклавных условиях определить эти значения невозможно. По этой причине основной переменной является давление в системе, которое зависит от температуры. Термодинамическая зависимость давления и температуры позволяет определить не только изучение равновесного процесса, но и направление рассматриваемого химического процесса. Факторы, влияющие на термодинамику, такие как давление, температура и концентрация реагентов, используются для изучения состояния химического равновесия.

В лабораторных условиях проведена серия исследований по хлорированию кремния четыреххлористым углеродом в аналитических автоклавах. Процесс хлорирования кремния четыреххлористым углеродом проводили в присутствии катализатора в аналитическом автоклаве при комнатной температуре. С учетом изложенного и экспериментальных результатов этого процесса возможна следующая реакция с участием паров HF :



Константу равновесия по парциальным давлениям реагирующих газов для этой реакции рассчитывали по следующей формуле:

$$K_p = \frac{P_{\text{SiF}_4(\text{г})} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^2 \cdot P_{\text{SiCl}_4(\text{г})}}{P_{\text{HF}(\text{г})}^4 \cdot P_{\text{CCl}_4(\text{г})}}$$

Для определения условий протекания реакции использовали следующие условия:

1) Рассматриваемая химическая реакция протекает преимущественно в газовой фазе, поэтому состав системы выражается через парциальные давления.

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot P = N_i P$$

2) Расчет изменения свободной энергии производился по уравнению ее связи с константой равновесия K_p :

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

Изменение энтропии процесса хлорирования кремния рассчитывали, строя температурную зависимость ΔG (рис. 5).

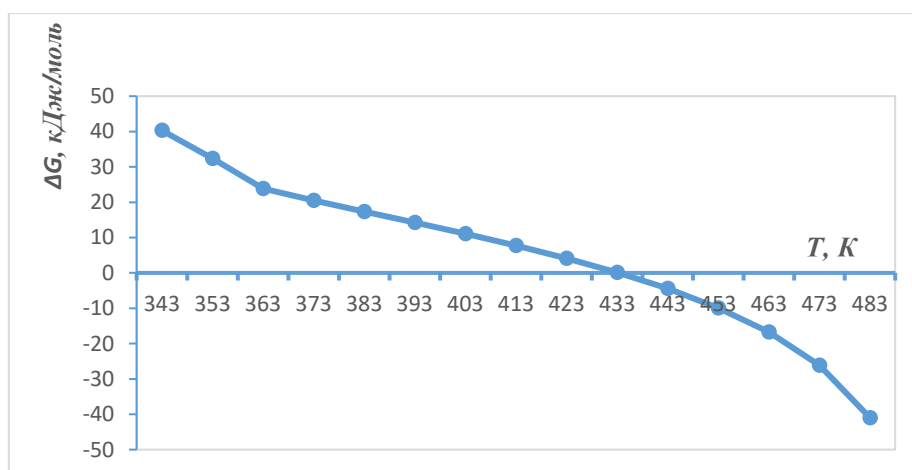


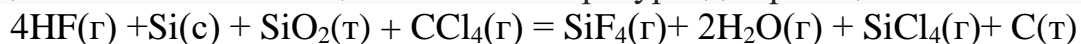
Рис. 5. Зависимость ΔG от температуры процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом

Обратная зависимость ΔG от T с отрицательным значением тангенса угла наклона и, соответственно, отрицательными значениями $\Delta S = \partial(\Delta G)_p / \partial T$ (табл.4) соответствует с окончательным уравнением процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом.

Наконец, рассчитывали значения ΔH по формуле: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Полученные таким образом значения логарифма константы равновесия и значения трех переменных термодинамических потенциалов приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Зависимость логарифма константы равновесия и изменения термодинамических потенциалов от температуры для реакции



№	T, K	lgKp	ΔG, кДж/мол	ΔS, кДж/мол·К	ΔH, кДж/мол
1	343	-6,13	40,30	-0,79	-230,67
2	353	-4,79	32,40	-0,85	-268,00
3	363	-3,43	23,89	-0,34	-98,80
4	373	-2,87	20,51	-0,31	-97,36
5	383	-2,36	17,35	-0,31	-101,76
6	393	-1,89	14,24	-0,31	-109,55
7	403	-1,43	11,09	-0,33	-123,51

8	413	-0,98	7,75	-0,36	-140,93
9	423	-0,51	4,15	-0,40	-165,47
10	433	-0,02	0,14	-0,46	-198,17
11	443	0,52	-4,44	-0,55	-246,76
12	453	1,14	-9,91	-0,68	-320,21
13	463	1,89	-16,76	-0,94	-450,59
14	473	2,88	-26,13	-1,48	-727,11
15	483	4,43	-40,95	-1,48	-756,75

Из этой таблицы видно, что все значения ΔS отрицательны и свидетельствуют об уменьшении объема системы в ходе реакции хлорирования кремния с учетом только газовых компонентов. Такое утверждение согласуется с уравнением реакции. Значения ΔH также отрицательные, что свидетельствует об экзотермическом характере процесса хлорирования кремния во всем диапазоне температур. Значения изменения свободной энергии системы до температуры 433К положительны, что свидетельствует о невозможности протекания процесса хлорирования кремния в интервале температур 343-433К. После температуры 433К значения ΔG становятся отрицательными, а при повышении температуры до 483К они становятся еще более отрицательными. Такая зависимость величины ΔG от T означает, что процесс протекает самопроизвольно в интервале температур 433-483 К, что приводит к увеличению значения $\lg K_p$ (соответственно увеличению значения K_p). Этот результат согласуется с результатами других видов экспериментов, проведенных в этом исследовании.

В целом значения всех трех термодинамических параметров показывают возможность протекания процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом по предложенному уравнению реакции в условиях эксперимента при температуре 443К и в интервале 443-483К.

Глава четвертая. Исследование продуктов реакции хлорирования кремния четыреххлористым углеродом

Микроэлементы состава продуктов реакции хлорирования кремния четыреххлористым углеродом определяли атомно-эмиссионным спектральным методом (табл. 5).

Таблица 5

Результаты анализа продуктов реакции кремния четыреххлористым углеродом атомно-эмиссионным спектральным методом

№	Автоклавы	Концентрация микроэлементов, %					
		Al	Mg	Cu	Ti	Fe	Mn
1	Однокамерная	0,0012	0,0016	0,0013	0,0011	0,0017	0,0021
2	Однокамерная	0,0011	0,0016	0,0012	0,0011	0,0016	0,0018
3	Двухкамерная	0,0011	0,0015	0,0012	0,0010	0,0016	0,0026
4	Двухкамерная	0,0011	0,0014	0,0012	0,0010	0,0017	0,0029

Количество хлора в продуктах реакции хлорирования кремния четыреххлористым углеродом определяли аргентометрическим титрованием. Результаты анализа сухих продуктов и жидкостей реакции хлорирования 100 мг кремния с 10 мл четыреххлористого углерода на определение количества хлора приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Количество хлора в продуктах хлорирования Si с CCl_4

№	Масса Cl, г	
	В жидкостях	В сухих продуктах
1	0,410	0,037
2	0,409	0,035
3	0,407	0,040

Результаты показывают, что количество хлора в жидком продукте выше, так как тетрахлорид кремния, образующийся в результате реакции хлора, при обычных условиях является жидкостью и растворяется в четыреххлористом углероде.

Количество углерода в продуктах реакции хлорирования кремния четыреххлористым углеродом определяли газохроматографическим анализом на оборудовании CHNOS-элементный анализатор марки vario MICRO Cube производство фирмы elementar Abacus (Германия) (табл. 7).

Таблица 7.

Количество углерода в продуктах хлорирования Si с CCl_4

№	Масса C, г	
	В сухих продуктах	В жидкостях
1	0,03376	0,00022
2	0,03371	0,00027
3	0,03381	0,00026

Количество кремния в продуктах реакции хлорирования определяли фотометрическим методом. После хлорирования кремний в виде SiCl_4 смешивается с четыреххлористым углеродом и переходит в жидкую фазу, при смешивании с водой четыреххлористый кремний реагирует с водой с образованием нерастворимой в воде густой кремниевой кислоты.

Осадок расплавили с $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и Na_2CO_3 и растворяли в 0,1 М растворе H_2SO_4 с 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония. В кислых водных растворах кремниевая кислота превращается в силикат-ион SiO_3^{2-} . Светопоглощение раствора измеряли при длине волны 740 нм на спектрофотометре марки UV-1800.

Результаты анализа жидкого продукта реакции хлорирования 100 мг кремния с 10 мл четыреххлористого углерода на определение кремния приведены в таблице 8.

Инфракрасный спектр продукта реакции хлорирования кремния исследовали на инфракрасном Фурье-спектрометре IRAffinity-1 в диапазоне длин волн от 4000 до 350 см⁻¹ (рис. 6).

Таблица 8.

Количество кремния в продуктах хлорирования Si с CCl₄

№	Количество Si, г	
	Экспериментальные	Теоретические
1	0,0740	0,0910
2	0,0732	0,0910
3	0,0726	0,0910

Анализ инфракрасного спектра показывает, что полоса средней интенсивности, принадлежащая валентному колебанию ν_1 молекулы тетраоксида кремния, находится при частоте 424,34 см⁻¹. По данным валентных колебаний поглощение связи $\nu(\text{Si-Cl})_s$ в инфракрасном спектре кремнийсодержащих соединений появляется на частотах менее 625 см⁻¹. Полосы, зарегистрированные на частотах 439,77 и 447,49 см⁻¹, относятся к валентным флуктуациям s-полосы $\nu(\text{Si-Cl})$. Обнаруженная полоса на частоте 503,42 см⁻¹ соответствует полосе поглощения SiCl₂. Полоса на частоте 675,09 см⁻¹ принадлежит связи SiF₆. Все соединения кремния образуют полосу поглощения в интервале 1100—900 см⁻¹, этим интервалом можно охарактеризовать обнаруженную в спектре полосу 943,19 см⁻¹. Также в интервале 980-820 см⁻¹ видна полоса поглощения связи Si-F. Асимметричное валентное колебание связи Si-Cl в молекуле SiCl₄ наблюдается при 650 см⁻¹. Вторая линия при 541 см⁻¹ принадлежит симметричному колебанию связи Si-Cl.

При частотах 655,8; 711,73; 769,6 см⁻¹ имеются три полосы, связанные с поглощением C-Cl, в молекуле CCl₄. Полосы на частоте 379,98 см⁻¹; 881,47 см⁻¹, 1232,51 см⁻¹ и 1313,52 см⁻¹ связаны с поглощением колебаний связи C-F.

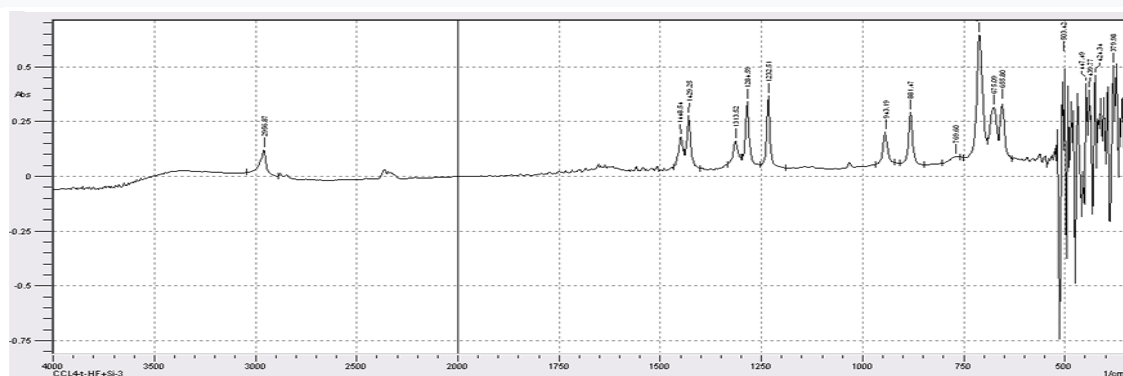


Рис. 6. Инфракрасный спектр жидкого продукта процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом

Результаты исследования инфракрасного спектра образцов подтверждают возможность протекания реакции между кремнием и четыреххлористым углеродом. В спектре образца регистрируются полосы,

характерные для связи между Si-Cl. Это указывает на то, что в результате хлорирования образовался хлорид кремния. Поскольку четыреххлористый углерод был насыщен парами HF, также были зарегистрированы полосы, характерные для связи между Si-F и C-F. Это свидетельствует о возможности частичного образования фторсодержащих соединений кремния и углерода в условиях хлорирования.

Состав сухого продукта реакции хлорирования кремния четыреххлористым углеродом после сушки изучали рентгенофазовым методом. Кристаллографию (рентгенограмму) порошка образца регистрировали на универсальном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в интервалах $2\theta = 0-60$, медном аноде и никелевом фильтре при скорости записи 2° в минуту.

Наличие элементов определяли по происхождению и положению пиков на рентгенограмме образца. Результаты измерений представлены в таблице 9.

Таблица 9.

Значения пиков рентгенограмм порошка продукта реакции хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом

2θ	Межатомное расстояние A°	Интенсивность	Ширина	Достоверность	Компонент
28,460	15.2940	35	0.063	92.3%	В
29.310	3.1335	3956	0.075	100%	А
44.211	2.6188	35	0.056	97.9%	В
45.099	2.5546	29	0.059	95.1%	В
47.325	1.9196	1239	0.062	100%	АВ
55.323	1.8463	32	0.055	90.9%	В
56.146	1.6371	762	0.061	100%	А

В таблице компонент А представляет собой кремний, а компонент В представляет собой углерод. Как видно из таблицы, пики кремния имеют высокую интенсивность, а пики углерода имеют относительно низкую интенсивность. При значении $2\theta = 47\ 325$ показано как для углерода, так и для кремния (АВ). Это свидетельствует о наличии фазы карбида кремния. На рентгенограмме самый высокий пик углерода сформировался при значении $2\theta = 28,460$, расстояние между атомами $15,2940\ A^\circ$.

Кристаллографические данные кремния сравнивали с кристаллографическими данными картотеки Pdf Number 77-2110 и кристаллографическими данными углерода с картотеками Pdf Number 26-1080.

Наличие четких пиков на рентгенограмме свидетельствует о том, что карбид кремния и углерод, которые образуются в результате хлорирования, находятся в кристаллическом состоянии. Если пики широкие и

расплывчатые, то можно сделать вывод, что вещества находятся в состоянии высокой дисперсии.

Энергодисперсионные спектры сухих образцов продукта хлорирования кремния четыреххлористым углеродом регистрировали на электронном сканирующем микроскопе JSM-35 CF JEOL с Si(Li) детектором и аналитической системой ISIS (Oxford) при ускоряющем напряжении U-20 kU и тока 1 нА.

Результаты показали, что небольшие сферические частицы углерода, образовавшиеся в результате реакции, были рассеяны вокруг куска кремния. Тип сферических углеродных частиц имеет гексагональную структуру с пространственной границей P63mc, согласно картотеке JCPDS (PDF-2) № 26-1080.

ВЫВОДЫ

1. Основные научные результаты диссертации

1. Процесс хлорирования кремния четыреххлористым углеродом изучался в автоклавах. Показано, что при хлорировании с чистым четыреххлористым углеродом при температуре 240°C до 15% кремния вступает в реакцию. При хлорировании четыреххлористым углеродом, насыщенным парами HF, происходит полное хлорирование кремния [1-М], [5-М], [6-М], [8-М], [9-М], [19-М].

2. Было изучено влияние различных факторов, таких как температура, время хлорирования, масса кремния и объем четыреххлористого углерода, на процесс хлорирования кремния. Показано, что в автоклавах процесс хлорирования начинается при температуре выше 180°C. Степень хлорирования кремния в однокамерных автоклавах выше, чем в двухкамерных. Масса кремния почти не влияет на скорость хлорирования, а с увеличением объема четыреххлористого углерода степень хлорирования увеличивается [4-М], [5-М], [11-М].

3. Состав продуктов процесса хлорирования кремния четыреххлористым углеродом изучен методами инфракрасной спектроскопии, фазовой рентгенографии и электронной микроскопии. Установлено, что твердая фаза продукта хлорирования содержит в основном углерод и следы карбида кремния. Жидкий продукт содержит тетрахлорид кремния и следы хлорсиланов [5-М], [13-М], [14-М].

4. Количество хлора, углерода, кремния и микроэлементов в продуктах хлорирования определяли атомно-эмиссионными спектральными методами, хроматографией, фотометрией растворов и химическими методами, которые находятся в согласии с другими результатами исследования [5-М], [6-М], [7-М], [13-М].

5. Проведено термодинамическое обоснование процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом, рассчитано изменение значений свободной энергии Гиббса, энтропия и энтальпии в интервале 200-300 °С. Полученные результаты показывают, что протекание реакции между

кремнием и четыреххлористым углеродом возможен в условиях эксперимента [2-М], [5-М], [10-М], [12-М], [15-М].

2. Рекомендации по практическому применению результатов.

1. Предлагаемый способ получения хлористого кремния может быть использован для производства высокочистого хлористого кремния.

2. Для производства кремния высокой чистоты целесообразно использовать хлорид кремния, полученный предлагаемым способом.

3. Данные, полученные в результате научных исследований, могут быть в дальнейшем использованы для производства безводных хлоридов других веществ.

4. Полученные результаты могут быть использованы аспирантами и соискателями в своих исследованиях.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
Статьи опубликованные соискателя в научных журналах,
рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

[1-М]. Лолаев, С.Ш. Хлорирование кремния четыреххлористым углеродом/С.Ш.Лолаев, К.М.Шеров, К.Дж.Суяров, Э.Ф.Файзуллоев// ISSN 2413-452X. Вестник таджикского национального Университета. №1/3, Душанбе 2017. -С.189-193.

[2-М]. Суяров, Қ.Дж. Термодинамикаи хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон /Қ.Ч. Суяров, С.Ш. Лолаев, Қ.М.Шеров// ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. Научный журнал, №3, Душанбе 2020. -С.189-193.

[3-М]. Шеров, Қ.М. Омӯзиши шароитҳои тоза кардани чорхлориди карбон /Қ.М. Шеров, С.Ш. Лолаев, Қ.Дж. Суяров// ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. № 3, Душанбе 2021. -С.182-190.

[4-М]. Лолаев, С.Ш. Таъсири омилҳои гуногун ба раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон / С.Ш. Лолаев // ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. № 4, Душанбе 2021. -С. 219-228.

[5-М]. Лолаев С.Ш. Таҳқиқи маҳсули реаксияи хлорондани силитсий бо чорхлориди карбон /С.Ш. Лолаев, Қ.Ч. Суяриён, Қ.М. Шеров// ISSN 2413-452X. Пайёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. №1, Душанбе 2023. -С. 230-2243.

Ихтироот:

[6-М]. Шеров К.М., Лолаев С.М., Вахобова Р.У. “Тарзи хлорондани силитсий”. Нахустпатенти № ТҶ 811 аз 23.11.2016с.

Мақолаҳои дар дигар маҷаллаҳои илмӣ, маводҳои конференсияҳои байналмиллалӣ ва ҷумҳуриявӣ нашршуда

[7-М]. Лолаев, С.Ш., Шеров К.М., Эшбеков Н.Р. Таҳлили спектралӣ маҳсули реаксияи хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон /С.Ш. Лолаев, Қ.М. Шеров, Н.Р. Эшбеков// Маводи конференсияи илмӣ “Масъалаҳои муосири илмҳои табиатшиносӣ ва гуманитарӣ иҷтимоӣ” бахшида ба 10 солагии таъсисёбии Институти илмӣ таҳқиқотии ДМТ, душанбе, 28-29 ноябри соли 2014. -С.60-62.

[8-М]. Лолаев, С.Ш. Атомно-эмиссионный анализ продуктов хлорирования кремния /С.Ш. Лолаев, Н. Эшбеков, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи Ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ устодону кормандони ДМТ бахшида ба ҷашнҳои “700-солагии Мир Сайд Али Ҳамадонӣ”, “ Соли оила ” ва “Об барои ҳаёт. Солҳои 2005-2015” Душанбе, 2015. -С. 533.

[9-М]. Лолаев, С.Ш. Хлоронидани силитсий дар автоклавҳои аналитикӣ /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров// Маводи конференсияи

ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Масоили назорати аналитикии объектҳои муҳити атроф ва масолеҳи техникӣ-29-30 ноябри соли 2013”. Душанбе. 2013.- С. 20-21.

[10-М]. Лолаев, С.Ш. Хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров// Маводи конференсияи Ҷумҳуриявӣ бахшида ба 25 солагии истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон. Душанбе 2016. -С. 578-579

[11-М]. Суяров, Қ.Ҷ. Нишондиҳандаҳои термодинамикӣ дар раванди хлоронидани силитсий бо чорхлориди карбон /Қ.Ҷ. Суяров, С.Ш. Лолаев, Э.Ф. Файзуллоев, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи Ҷумҳуриявии устодону кормандони ДМТ бахшида ба “20-солагии Рӯзи ваҳдати миллӣ” ва “Соли ҷавонон”. Душанбе, 2017.-С. 565.

[12-М]. Лолаев, С.Ш. О проблемах хлорирования кремния четыреххлористым углеродом /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, К.Дж. Суяров, Э.Ф. Файзуллоев// Материалы Республиканский Научно-теоретической конф. профессорско-преподавательского состава ТНУ посвященной “Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов”. Душанбе, 2017. -С. 44.

[13-М]. Файзуллоев, Э.Ф. Муқоисаи термодинамикии раванди хлоронидани алюминий ва силитсий бо чорхлориди карбон /Э.Ф. Файзуллоев, С.Ш. Лолаев, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи ҷумҳуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва хунароҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ». Душанбе 2019. - С.399-400.

[14-М]. Лолаев, С.Ш. Исследование состава продуктов хлорирования кремния /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, С.С. Лаълбекова// Маводи конференсияи ҷумҳуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва хунароҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ». Душанбе 2019. -С.400-401.

[15-М]. Лолаев, С.Ш. ИК-спектроскопическое исследование продуктов хлорирования кремния /С.Ш. Лолаев, С.Ш. Гадоев, Қ.М. Шеров// Маводи конференсияи ҷумҳуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва хунароҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ». Душанбе 2019. -С.401-402.

[16-М]. Суяров, Қ.Ҷ. Татбиқи яке аз усулҳои термодинамикӣ дар таҳқиқоти илмӣ /Қ.Ҷ. Суяров, С.Ш. Лолаев, М. Сайвали. Қ.М. Шеров, Э.Ф. Файзуллоев// Маҷмӯи мақолаҳои конференсияи Ҷумҳуриявии илмию амалӣ дар мавзӯи “Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон”, бахшида ба 60 солагии факултети химия ва гиромидошти хотираи д.и.х., профессор,

Академики АИ ҶТ Нӯъмонов Ишонкул Усмонович. Душанба. 12-14 сентябри соли 2020. -С.138-141.

[17-М]. Шеров, К.М. Определение магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии /К.М. Шеров, С. Гадоев, С.Ш.Лолаев// Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Том I. Душанбе – 2020. -С.840-841.

[18-М]. Шеров, К. М. Изучение ИК-спектров хлоридов некоторых металлов / Шеров К. М., Гадоев С., Курбонова Ф. Ш., Лолаев С.Ш. Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Том I. Душанбе – 2020. -С.846-847.

[19-М]. Лолаев, С.Ш. Омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон / С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, Қ.Ҷ. Суяров, С.С. Лаълбекова// Маводи Конференсияи ҷумхурияви дар мавзуи “Пайвастиҳои комплекси ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо” бахшида ба “70 солагии хотираи узви вобастаи АИ ҶТ, д.и.х., профессор Аминҷонов Азимҷон Олимович”, Душанбе, 20-21-уми октябри соли 2021.-С.92-93.

[20-М]. Шеров, Қ.М. Таҳқиқи раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо буғҳои НҶ серкардашуда / Қ.М. Шеров, С.Ш.Лолаев, Қ.Ҷ. Суяров// Маводи Конференсияи панҷуми байналмиллалии илмию амали дар мавзуи “Масъалаҳои кимиёи физикӣ ва координатсионӣ” бахшида ба гиромидошти хотираи докторони илмҳои кимиё, профессорон Хомид Мухсионович Якубов ва Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов. Душанбе. 15-16-уми ноябри соли 2021.-С.129-134.

[21-М]. Шеров, Қ.М. Омӯзиши таркиби маҳсули хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон. / Қ.М. Шеров, С.Ш.Лолаев, Қ.Ҷ. Суяров, Э.Ф. Файзуллозода// Маводи конференсияи якуми байналмиллалӣ дар мавзӯи “Дурнамои рушди таҳқиқи химияи пайвастиҳои координатсионӣ ва истифодаи амалии онҳо” бахшида ба гиромидошти хотираи профессор Баситова Саодат Мухаммедовна, 80-уми мавлуд ва 60-солагии фаъолияти илмӣ-педагогии доктори илмҳои химия, профессор Азизкулова Онаҷон Азизкуловна. Душанбе, 30-31-уми марти соли 2022.-С. 125-129.

[22-М]. Лолаев, С.Ш. Омӯзиши таркиби маҳсули реаксияи хлоронии силитсий бо усули спектроскопияи инфрасурх. /С.Ш. Лолаев, К.М. Шеров, Қ.Ҷ. Суяров// Маводи Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” бахшида ба “20- солагии омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040) Душанбе. 5-уми октябри соли 2022.-С.18-22.

[23-М]. Шеров Қ.М. Изучение процесса автоклавного хлорирования кремния четырехлористым углеродом. / К.М. Шеров, С.Ш. Лолаев, Қ.Ҷ. Суяров// Маводи Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” бахшида ба “20- солагии омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040) Душанбе. 5-уми октябри соли 2022.-С.223-230.

[24-М]. Шеров Қ.М. Омӯзиши таркиби маҳсули реаксияи хлоронии силитсий бо усули таҳлили рентгении фазавӣ. / К.М. Шеров, С.Ш. Лолаев, Қ.Ҷ. Суяров// Маводи Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Саҳми усулҳои замонавии таҳлил дар рушди илм ва истеҳсолот” бахшида ба “20- солагии омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф (солҳои 2020-2040) Душанбе. 5-уми октябри соли 2022.-С.256-261.

АННОТАТСИЯИ

диссератасияи **Лолаев Саймумин Шералиевич** дар мавзӯи «**Таҳқиқи раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон**» барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 02.00.04-химияи физикӣ

Калидвожаҳо: хлоронӣ, силитсий, чорхлориди карбон, автоклавҳо, функсияҳои термодинамикӣ, фишор, ҳарорат, чорхлориди силитсий, хлорсиланҳо, таҳқиқи ИК-спектроскопӣ.

Объекти таҳқиқот: Маҳсулоти раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон, характеристикаҳои термодинамикии раванди хлоронӣ.

Предмети таҳқиқот – омӯзиши раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон, омӯзиши таъсири ҳарорат, вақти хлоронӣ, массаи силитсий ва чорхлориди карбон, омӯзиши таркиби маҳсулоти хлоронӣ, тағйирёбии омилҳои термодинамикии раванди хлоронӣ.

Ҳадафи таҳқиқот. Асосноккунии термодинамикии реаксияи баҳамтаъсиркунии силитсий бо чорхлориди карбон, муайян кардани таъсири омилҳои гуногун ба монанди ҳарорат, муддати вақти хлоронӣ, массаҳои силитсий ва чорхлориди карбон ба раванди хлоронӣ, таҳқиқи таркиби маҳсулоти раванди хлоронӣ.

Усулҳои таҳқиқот ва асбобҳои истифодашуда. Раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо тарзи автоклавӣ омӯхта шуд. Тағйирёбии фишор ва ҳарорати дохили камераи реаксионӣ дар раванди хлоронӣ ба қайд гирифта шуд. Миқдори микропайвастаҳои моддаҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ дар таркиби моддаҳои аввала ва маҳсулоти хлоронӣ муайян карда шуд. Таркиби фазавии маҳсули хушки хлоронӣ бо дифрактометри рентгении ба қайд гирифта шуд. Андозаи зарраҳои таркиби маҳсули хушки хлоронӣ бо микроскопи электронӣ ва микрозонди электронӣ муайян карда шуд. Параметрҳои термодинамикии раванди хлоронӣ бо усулҳои химияи физикӣ омӯхта шуд.

Навгониҳои илмӣ. Аввалин маротиба раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон дар автоклавҳо омӯхта шуд, бартарии тарзи пешниҳодшуда нисбат ба дигар усулҳо муайян гардид. Таъсири омилҳои гуногун ба монанди ҳарорат, вақти хлоронӣ, массаи силитсий ва чорхлориди карбон ба раванди хлоронии силитсий муайян карда шуд. Таҳқиқоти эксперименталӣ доир ба ченкунии тағйирёбии фишор ва ҳарорат дар дохили камераи реаксионии автоклав дар раванди хлоронӣ гузаронда шуд. Раванди хлоронии силитсий бо чорхлориди карбон бо ҳисобкунии параметрҳои термодинамикӣ асоснок карда шуд.

Интишори натиҷаҳои диссертатсия. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 5 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва 18 фишурдаи мақолаҳо чоп шудааст ва 1 нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шуд.

АННОТАЦИЯ

диссертации Лолаева Саймумина Шералиевича на тему «**Исследование процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом**» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-Физическая химия

Ключевые слова: хлор, кремний, четыреххлористый углерод, автоклавы, термодинамические функции, давление, температура, четыреххлористый кремний, ИК-спектроскопическое исследование.

Объект исследования: Продукты хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом, термодинамические характеристики процесса хлорирования

Предмет исследования - изучение процесса хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом, изучение влияния температуры, времени хлорирования, массы кремния и четыреххлористого углерода, изучение состава продуктов хлорирования, изменения термодинамических факторов процесса хлорирования.

Цель исследования. Термодинамическое обоснование реакции кремния с четыреххлористым углеродом, определение влияния различных факторов, таких как температура, время хлорирования, массы кремния и четыреххлористого углерода на процесс хлорирования, изучение состава продуктов хлорирования.

Используемые методы и инструменты исследования. Процесс хлорирования кремния с четыреххлористым углеродом проводили в автоклаве. Регистрировались изменения давления и температуры внутри реакционной камеры в процессе хлорирования. Определено количество микропримесей неорганических и органических веществ в составе сырья и продуктов хлорирования. Фазовый состав сухого продукта хлорирования регистрировали с помощью рентгеновского дифрактометра. Размер частиц сухого продукта хлорирования определяли с помощью электронной микроскопии и электронного микронзонда. Термодинамические параметры процесса хлорирования изучались методами физической химии.

Научная новизна исследования. Впервые исследован процесс хлорирования кремния четыреххлористым углеродом в автоклавах и определены преимущества предлагаемого метода перед другими методами. Было определено влияние различных факторов, таких как температура, время хлорирования, масса кремния и соотношение четыреххлористого углерода, на процесс хлорирования кремния. Были проведены исследования по измерению давления и температуры внутри реакционной камеры автоклава в процессе хлорирования. Процесс хлорирования обоснован расчетом термодинамических параметров.

Публикация результатов диссертации. По результатам исследований опубликовано 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 18 тезисов докладов., получен малый патент РТ

ANNOTATION

dissertation of **Lolaev Saymumin Sheralievich** on the theme **"Research of the process of chlorination of silicon with carbon tetrachloride"** for the degree of candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.04-Physical chemistry

Key words: chlorine, silicon, carbon tetrachloride, autoclaves, thermodynamic functions, pressure, temperature, silicon tetrachloride, IR spectroscopy.

Object of study: Silicon chlorination product with carbon tetrachloride, thermodynamic characteristics of the chlorination process

The subject of research is the study of the process of chlorination of silicon with carbon tetrachloride, the study of the effect of temperature, chlorination time, the mass of silicon and carbon tetrachloride, the study of the composition of chlorination products, changes in thermodynamic factors of the chlorination process.

Purpose of the study. Thermodynamic substantiation of the reaction of silicon with carbon tetrachloride, determination of the influence of various factors, such as temperature, chlorination time, mass of silicon and carbon tetrachloride on the chlorination process, study of the composition of chlorination products.

Used methods and research tools. The process of chlorination of silicon with carbon tetrachloride was carried out in an autoclave. Changes in pressure and temperature inside the reaction chamber during chlorination were recorded. The amount of microimpurities of inorganic and organic substances in the composition of raw materials and chlorination products was determined. The phase composition of the dry chlorination product was recorded using an X-ray diffractometer. The particle size of the dry chlorination product was determined using electron microscopy and an electron microprobe. The thermodynamic parameters of the chlorination process were studied by the methods of physical chemistry.

Scientific novelty of the research. The process of chlorination of silicon with carbon tetrachloride in autoclaves was studied for the first time and the advantages of the proposed method over other methods were determined. The influence of various factors, such as temperature, chlorination time, silicon mass and carbon tetrachloride ratio, on the silicon chlorination process was determined. Studies have been carried out to measure the pressure and temperature inside the reaction chamber of the autoclave during the chlorination process. The chlorination process is substantiated by the calculation of thermodynamic parameters.

Publication of the results of the dissertation. Based on the results of the research, 5 articles were published in journals recommended by the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan, a patent of the Republic of Tajikistan and 18 abstracts were received.