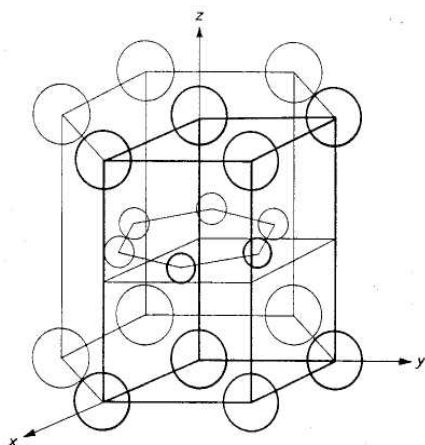


## СИНТЕЗ ДИБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Матовников А.В., Сидоров А.А., Кузнецов С.В., Андоралов В.М., Чукина Т.А.,  
Новиков В.В.

Брянский государственный университет имени академика И.Г.Петровского  
241036, Россия, Брянск, Бежицкая, 14

Дибориды редкоземельных элементов  $ReB_2$  изоморфны, имеют кристаллическую структуру  $AlB_2$ . Гексагональная структура  $ReB_2$  состоит из чередующихся слоев атомов металла и атомов бора (рис.1).



**Рис.1** Кристаллическая структура  $ReB_2$ .

Синтез  $ReB_2$  проводился при атмосферном давлении из гидридов РЗЭ.

Дибориды самария, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия и тулия синтезировались в среде аргона при температуре  $T=1200^{\circ}C$  из предварительно приготовленных гидридов металлов.

Крупнокусковой металл разделялся на части массой 5 граммов и менее, помещался в молибденовый тигель и промывался последовательно от защищающего его масляного слоя толуолом, бензолом и диэтиловым эфиром. Все растворители предварительно обезвоживались металлическим натрием и перегонялись. Тигель с металлом помещался в реакционную печь, внутреннее пространство которой обдувалось очищенным аргоном. При нагревании до  $60-100^{\circ}C$  печь вакуумировалась для удаления следов эфира. Реакционное пространство печи заполнялось аргоном при атмосферном давлении, пропущенным через трубку

заполненную крупными опилками магнезия, нагретыми до температуры  $600^{\circ}C$ , и в течение 5-15 мин. нагревалось до температуры  $800-900^{\circ}C$ . Температура контролировалась платина - платинородиевой термопарой. В дальнейшем к аргону подмешивался водород высокой чистоты. Водород получен электролизом 25% раствора NaOH на никелевых электродах. Очистка водорода происходила на платиновом катализаторе, нагреваемым до температуры около  $300^{\circ}C$  [1]. Температура печи понижалась ступенчато с шагом по  $100^{\circ}C$ . Выдержка на каждой ступени контролировалась по количеству пузырьков в гидрозатворе, заполненном вакуумным маслом ВМ-4. При температуре  $100^{\circ}C$  система охлаждалась в струе аргона.

Анализ полученного соединения проводился тремя способами:

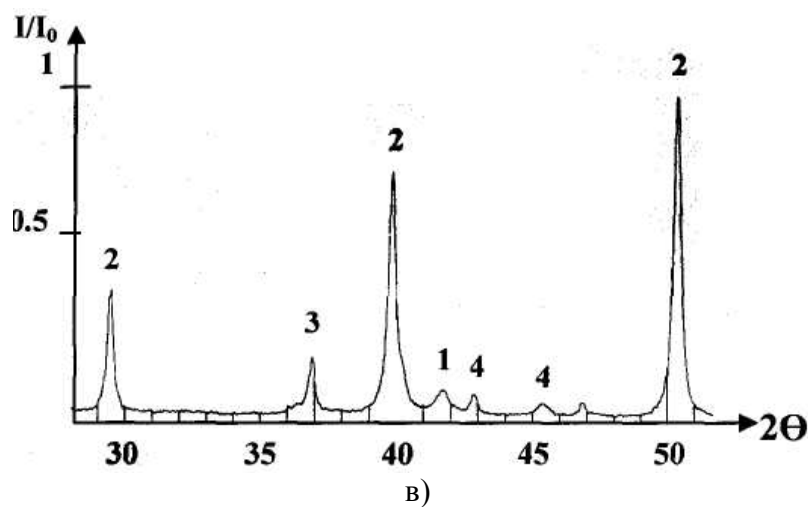
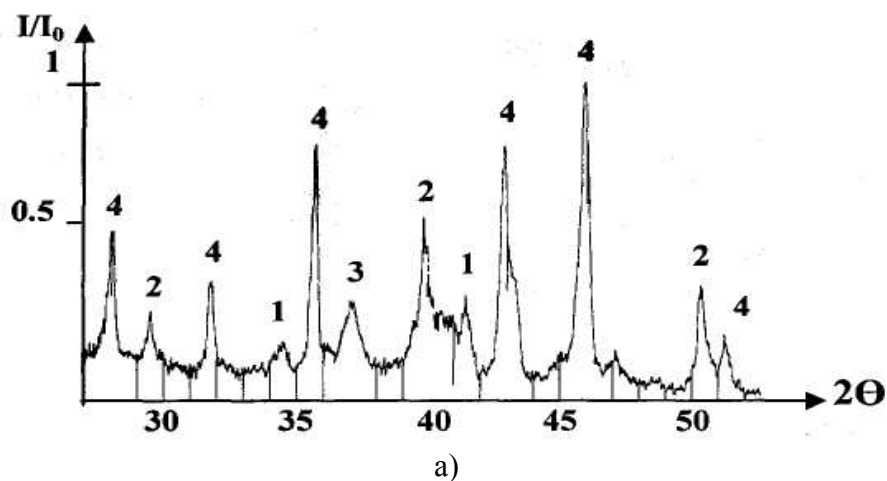
- 1) весовым (по прибавке массы) – наименее точный;
- 2) рентгенофазовым (с последующим сравнением по каталогу ASTM);
- 3) разложением гидрида в слабых растворах с измерением объема выделившегося водорода по реакции  $ReH_3 + 3HCl \rightarrow ReCl_3 + 3H_2$  и фотометрическим определением содержания металла с ПАН (пиридилазоафтолом) [2].

Содержание водорода в полученных гидридах колебалось от 2,7 до 3,1 моль/1 моль металла. Возможно, что отклонение от стехиометрии 1:3 связано с высокой компактностью металла и замедлением в связи с этим диффузии водорода вглубь металла. Полученные

гидриды имели темный сине-фиолетовый цвет и значительно превосходили по объему используемого металла, что согласуется с литературными данными [3, 4]

Полученный гидрид стехиометрически смешивался с аморфным бором, смесь перетиралась в яшмовой ступке, прессовалась при давлении 8т. Полученная таблетка помещалась в молибденовый тигель и отжигалась в атмосфере аргона в 2 этапа.

После первого этапа в течении 6-8 часов, получался образец, рентгеновский спектр которого содержал преимущественно дифракционные максимумы  $\text{ReB}_4$ , а так же  $\text{ReB}_2$  (рис. 2а).

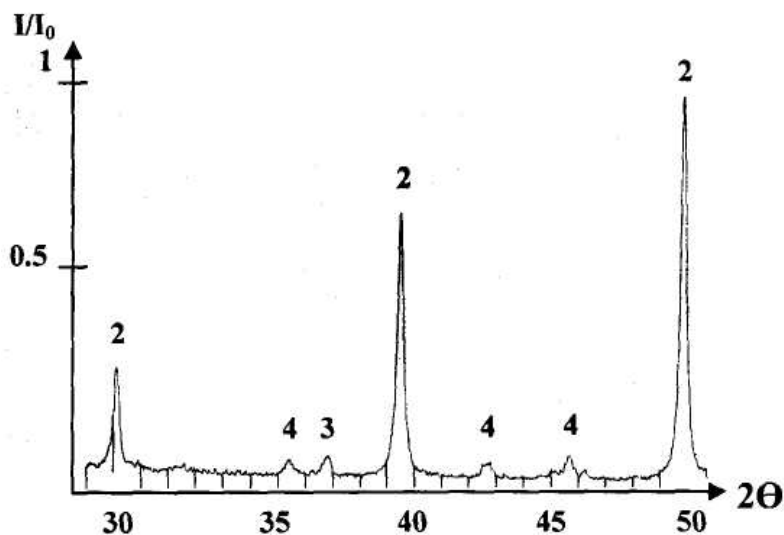


**Рис.2** Рентгенограммы образца  $\text{HoB}_2$  (1 - Re, 2 -  $\text{ReB}_2$ , 3 -  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , 4 -  $\text{ReB}_4$ )  
 а) отжиг в аргоне при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=8$  часов  
 в) отжиг в аргоне при  $T=1200^\circ\text{C}$ ,  $t=2,5$  часа.

На 2-ом этапе добавлялся  $\text{ReH}_3$  по схеме:  $\text{ReH}_3 + \text{ReB}_4 \rightarrow \text{ReB}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$ . Полученная смесь перетиралась в яшмовой ступке и опять прессовалась под давлением 8т., затем отжигалась при температуре  $T=1200^\circ\text{C}$  2,5-3 часа, в зависимости от образца. Таким образом были получены  $\text{HoB}_2$  и  $\text{DyB}_2$  (рис. 3). Gd и Sm на первом этапе вели себя аналогично Ho и

Dy, но на втором этапе полностью избавиться от  $\text{ReB}_4$  не удалось. Увеличение времени синтеза способствовало образованию тетраборида.

Диборид иттрия  $\text{YB}_2$  был получен из смеси порошка иттрия, просеянного через сито  $d=0,25$  мм, и стехиометрически добавленного бора. Таблетку поместили в молибденовый тигель и отжигали в атмосфере аргона при  $T=1200^\circ\text{C}$  в течении 2,5 часов (рис. 3).



**Рис.3** Рентгенограмма диборида иттрия  $\text{YB}_2$  (1-Re, 2- $\text{ReB}_2$ , 3- $\text{Re}_2\text{O}_3$ , 4- $\text{ReB}_4$ )

Рентгеноструктурный анализ проводился на установке Дрон-2, в  $\text{Fe K}\alpha$  излучении. Полученные рентгенограммы сравнивались с международной картотекой ASTM.

В результате работы синтезированы образцы диборидов иттрия, тербия, диспрозия, гольмия и тулия с содержанием посторонних фаз около 3%. Качество синтезированных образцов диборидов, таким образом, аналогично полученному авторами [5].

#### Список литературы

1. Б.Б.Дамаскин, О.И.Петрий. Практикум по электрохимии. Высшая школа, М., (1991), 288с.
2. Ф.Умланд, А.Янсен. Комплексные соединения в аналитической химии. Мир, М., (1975), 531с.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. под ред. Т.Я.Косолаповой, М., Металлургия, (1986), 928с.
4. Г.В.Самсонов, Т.И.Серебрякова. Бориды. Атомиздат, М., (1975), 376с.
5. M.A.Avila, S.L.Bud'ko, S.Petrovic, R.A.Ribeiro, P.C.Canfield. Cond-mat, **1**, 1, (2002).