

УДК 546.561'271

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БИНАРНЫХ БОРИДОВ
С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИЕ. А. Малинина*, Л. В. Гоева, Г. А. Бузанов,
В. В. Авдеева**, Н. Н. Ефимов, академик РАН Н. Т. Кузнецов

Поступило 10.10.2018 г.

В работе синтезированы и охарактеризованы комплексы состава $[\text{Co}(\text{solv})_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где I: $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 6$; II: $\text{solv} = \text{N}_2\text{H}_4$, $n = 3$. Показана возможность их использования в качестве прекурсоров в синтезе бинарных боридов. Чистоту и однородность прекурсоров и продуктов их термического восстановления (в инертной атмосфере при 650 и 900 °С) устанавливали методами элементного анализа, РФА и ИК-спектроскопии; проведены магнетохимические исследования прекурсоров и продуктов их отжига. Согласно полученным данным, продукты восстановления представляют собой структурированную оксид-боридную и нитрид-боридную фазы соответственно. Магнетохимическое исследование фаз показало существенное различие в их магнитном поведении: оксид-боридная фаза характеризуется существенным ферромагнитным вкладом в общую намагниченность образца, нитрид-боридная — диамагнитным.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, бориды металлов, кобальт.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872154-158>

Бориды металлов образуют обширный класс неорганических соединений, которые отличаются тугоплавкостью, высокой химической стойкостью в различных средах (в том числе агрессивных), а также подобно металлам обладают высокой электро- и теплопроводностью, магнитными свойствами. Бориды металлов предоставляют исключительно широкие возможности для многовариантного комбинирования связей между металлами, металлом и бором, между атомами бора. Многообразие боридных фаз позволяет проводить направленное изменение физических, химических и прочностных свойств веществ и материалов, созданных на их основе. Подробное рассмотрение связи между составом и структурой боридов металлов и их свойствами является одной из основных задач современной химии и материаловедения.

Для получения боридов металлов используют синтез из элементов (бора и металлов), элемент-термическое восстановление (карботермическое, борокарботермическое или магнийтермическое), осаждение из газовой фазы, электролиз расплавленных сред [1].

Бориды металлов можно рассматривать как структуры внедрения атомов бора в кристаллические решётки исходных металлов, вследствие чего их

состав не отвечает обычным степеням окисления составляющих элементов. Наиболее распространены бориды Me_3B , Me_2B , MeB , Me_3B_4 , MeB_2 , которые содержат бор в пределах 25–67% (например, [2–5]). Тем не менее встречаются бориды с более высоким содержанием бора, например MeB_6 и MeB_{12} .

Кроме того, бориды металлов можно синтезировать исходя из комплексных соединений, содержащих бор и соответствующие металлы, термическая обработка которых может приводить к получению боридной фазы. К комплексным соединениям металлов с легко уходящими лигандами можно отнести ряд соединений общей формулы $[\text{M}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где $\text{solv} = \text{DMF}$, DMSO , $\text{M} = \text{Co}$, Ni [6–9], Zn [10], которые образуются в реакционных растворах в отсутствие конкурентоспособных органических лигандов. Изучение термического поведения комплексов $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где $\text{solv} = \text{DMF}$, DMSO , использованных в качестве прекурсоров для низкотемпературного синтеза боридов [6], показало возможность образования бинарного борида с существенным преобладанием борид-оксидной фазы в продукте термолитиза $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и полное отсутствие борида в продукте, полученном из $[\text{Co}(\text{DMSO})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

В настоящем исследовании разработан новый метод получения бинарных боридов из координационных соединений кобальта(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

Гексааквакомплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (I) получен при нейтрализации 20%-го вод-

Институт общей и неорганической химии

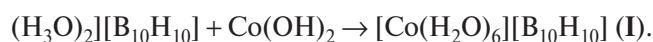
им. Н.С. Курнакова

Российской Академии наук, Москва

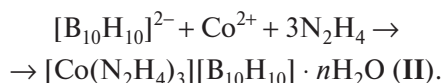
*E-mail: malinina@igic.ras.ru

**E-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

ного раствора $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ гидроксидом кобальта(II):



Комплекс $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (II) образуется при взаимодействии водных растворов CoCl_2 и $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с 65%-м раствором гидразина гидрата при соотношении компонентов $\text{M} : [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} : \text{L} = 1 : 1 : 3$:



Соединение I выпадало в осадок в виде малорастворимой формы, соединение II выделено в результате изотермического упаривания на воздухе. Чистоту и однородность полученных соединений устанавливали методами элементного анализа¹, ИК-спектроскопии² и РФА³. Записаны и изучены термограммы I и II на воздухе и в инертной атмосфере в диапазоне температур 20–900 °С и проведены магнетохимические исследования⁴ исходных комплексов и продуктов их отжига.

Согласно данным ИК-спектров комплексов I и II, можно полагать, что в обоих случаях координационная сфера атома металла заполнена бидентатно-координированными молекулами гидразина или молекулами воды. В ИК-спектре I присутствует полоса $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ в интервале 3600–3100 cm^{-1} и полоса $\delta(\text{НОН})$, расщеплённая на два максимума при 1648 и 1597 cm^{-1} , что указывает на наличие в соединении ассоциированных и координированных молекул H_2O . В спектре II полосы $\nu(\text{NH})$ лежат в области ниже 3300 cm^{-1} (3270, 3200, 3140 и 3085 cm^{-1}), что характерно для бидентатно-циклической координации молекул гидразина. Наличие в спектре II полосы $\nu(\text{NN})$ около 960 cm^{-1} , которая отсутствует в спектре некоординированной или мостиковой молекулы гидразина, также свидетельствует в пользу

данного предположения. В I и II анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ находится во внешней сфере, однако заметно влияние либо координированных молекул гидразина, либо ассоциированных молекул воды на его состояние, поскольку в спектрах наблюдается уширенная полоса $\nu(\text{BH})$ в интервале 2480–2450 cm^{-1} (вместо двух полос $\nu(\text{BH})_{\text{ап}}$ и $\nu(\text{BH})_{\text{экв}}$, которые наблюдаются в спектрах соединений с некоординированным анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$).

С целью получения низкотемпературных бинарных боридов с возможным содержанием в них нитридной или оксидной фазы образцы I и II на основании данных, полученных при термогравиметрическом анализе, отжигали при 650 ($\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$) и 900 °С ($\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$) соответственно и изучали методами ИК-спектроскопии и РФА.

Продукт термолиты $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ представляет собой оксид-боридную фазу, однако можно отметить её структурирование. В спектре $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ в интервале 1000–1350 cm^{-1} уширенная интенсивная полоса, характерная для боратов и боридов металлов, расщеплена на три максимума при 1282 cm^{-1} , $\nu(\text{BO})$, и 1162, 1097 cm^{-1} , $\nu(\text{BB})_{\text{ВВМ}}$. По данным РФА, образец $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ рентгеноаморфен.

Согласно полученным данным ИК-спектроскопии и РФА, отжиг образца II при 900 °С приводит к полной конверсии комплекса II в бинарную фазу. ИК-спектр $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$ существенно отличается от спектра исходного комплекса II. В спектре $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$ присутствует полоса $\nu(\text{BB})$ с двумя максимумами, при 1086 и 1037 cm^{-1} ; полоса $\nu(\text{BN})$ проявляется при 781 cm^{-1} .

Согласно данным РФА, образец $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$ представляет собой слабоокристаллизованную трёхфазную смесь. На дифрактограмме присутствуют рефлексы нитрида бора BN в двух модификациях, кубической и орторомбической, с преобладанием последней, а также твёрдого раствора бориды дикобальта Co_2B (тетрагональная модификация). Фаза Co_2B окристаллизована слабо, что может быть вызвано малой диффузионной подвижностью самих компонентов и присутствием в смеси других веществ (BN), пространственно затрудняющих консолидацию кристаллитов.

Для продуктов термолиты $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ и $\text{II}_{\text{аргон}}^{900}$, представляющих собой структурированные оксид-боридную и нитрид-боридную фазы соответственно, а также для исходных комплексов I и II выполнены магнетохимические исследования.

Значение эффективного магнитного момента II при температуре 300 К составляет 5,52 μ_B , что за-

¹ Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser ("Carlo Erba"). Определение содержания бора и кобальта методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

² ИК-спектры исходных соединений и продуктов термолиты записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 (НПФ АП "Люмекс"); суспензия в вазелиновом масле (Aldrich), пластинки NaCl, область 4000–400 cm^{-1} , разрешение 1 cm^{-1} .

³ Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2 θ 5–80° с шагом 0,0125°.

⁴ Магнитную восприимчивость исследовали в диапазоне температур 300–2 К на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC- и DC-намагниченности PPMS 9 фирмы "Quantum Design".

метно превышает теоретическую величину $5,20 \mu_B$, характерную для невзаимодействующих ионов Co^{2+} ($^4F_{9/2}$). При охлаждении до $T \sim 50$ К наблюдается заметный рост эффективного магнитного момента с максимумом при $T = 20$ К, $\mu = 8,1 \mu_B$. При дальнейшем понижении температуры магнитный момент снижается до $\mu = 3,5 \mu_B$ при 2 К. Такое понижение может быть связано с влиянием эффекта Зеемана (насыщения) и/или наличием антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий. Завышение значения μ при 300 К наряду с видом зависимости $\mu(T)$ (рост значения эффективного магнитного момента при $T < 50$ К) может быть связано с большим значением расщепления в нулевом поле D , которое при отрицательных значениях параметра $D < 0$ может приводить к наличию в комплексах кобальта свойств молекулярных магнетиков, обусловленных медленной релаксацией намагниченности молекулы.

С целью проверки возможного наличия медленной магнитной релаксации в комплексе **II** проведены измерения динамической магнитной восприимчивости. С целью понижения вероятности квантового туннелирования измерения проводили в постоянных магнитных полях 2500 и 5000 Э, что показало отсутствие медленной магнитной релаксации в исследуемом комплексе **II**.

Измерение магнитных свойств комплекса **I** выявило существенное отличие его магнитного поведения от комплекса **II**. Так, магнитный момент соединения **I** при $T = 300$ К равен $5,14 \mu_B$, что существенно ниже аналогичного значения для **II** и ближе к теоретическому значению для невзаимодействующих ионов Co^{2+} . Вид зависимости $\mu(T)$ носит монотонный характер; до $T = 100$ К значения μ остаются практически неизменными ($\mu = 4,95 \mu_B$ при $T = 108$ К). С понижением температуры ниже 100 К наблюдается заметное снижение величины магнитного момента с более резким спадом при 4 К и минимальным значением $3,90 \mu_B$ при $T = 2$ К.

Измерения зависимостей намагниченности M от температуры $M(T)$ для продуктов термолитза $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ и $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ с целью нивелирования влияния магнитного поля проводили в слабом магнитном поле напряжённостью 100 Э; для образца $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ график приведён на рис. 1.

Из графиков зависимости $M(T)$ видно отсутствие каких-либо магнитных переходов в интервале температур 2–300 К для обоих соединений. Удельная намагниченность образца $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ остаётся практически постоянной во всём температурном диапазоне и лишь немного возрастает от $2,38 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ при

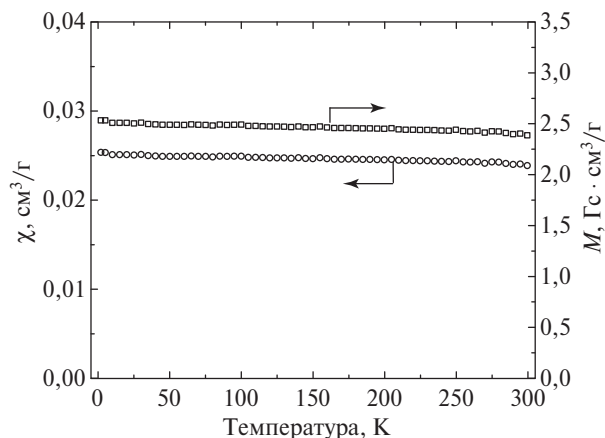


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ (○) и намагниченности M (□) образца $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ ($H = 100$ Э).

300 К до $2,53 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ при 2 К. Такое поведение зависимости $M(T)$ свидетельствует о том, что вещество находится в ферромагнитном состоянии в указанном интервале температур. При этом фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние наблюдается при $T > 300$ К. Факт ферромагнитного состояния $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$ подтверждается результатами измерений полевой зависимости намагниченности при 300 К, которая достигает насыщения при $H \sim 10$ кЭ, при этом наблюдается гистерезис намагниченности с величиной коэрцитивной силы $H_c = 110$ Э (рис. 2).

В то же время измерения магнитных свойств соединения $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ показало отсутствие магнитных фазовых переходов в интервале 2–300 К. Абсолютные величины намагниченности образца в интервале $T = 20$ –300 К, равные $\sim 0,006 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ (против $\sim 2,45 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ для $\text{I}_{\text{аргон}}^{650}$), свидетельствуют о нахождении ионов Co в диамагнитном и/или частично низкоспиновом состоянии. Этот факт подтверждает рост удельной намагниченности образца $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ при температурах ниже $T \sim 20$ К, который обусловлен наличием небольшого количества ($< 1\%$) парамагнитной примеси в образце (предположительно высокоспиновый Co^{2+}), температурный ход зависимости $\mu(T)$ которого подчиняется закону Кюри—Вейса. Для соединения $\Pi_{\text{аргон}}^{900}$ насыщение ферромагнитной составляющей образца происходит в поле $\sim 0,5$ Э. При увеличении напряжённости поля наблюдаются отрицательные значения тангенса угла наклона касательной $\mu(H)$, что однозначно свидетельствует об относительно большом диамагнитном вкладе в общую намагниченность образца.

Одним из направлений использования боридов, активно развивающихся в последнее время, является

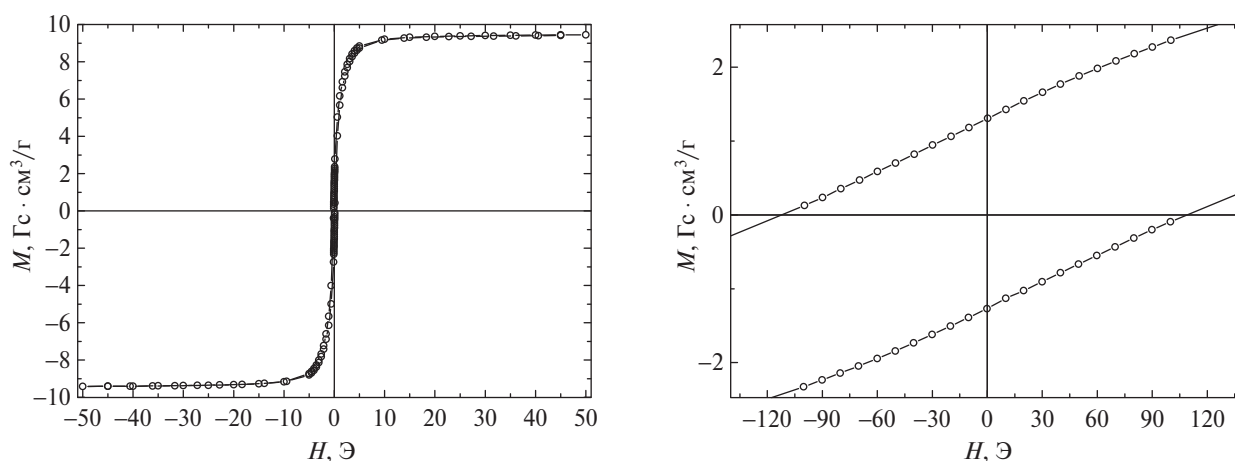


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности образца $\Gamma_{\text{аргон}}^{650}$ при $T = 300$ К. Слева — область малых магнитных полей.

получение высокодисперсных составляющих компонентной базы для создания ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов на основе карбида кремния и борида гафния [11–15].

Таким образом, в работе показана возможность получения бинарных боридов методом термического восстановления комплексов-прекурсоров состава $[\text{Co}(\text{solv})_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, где I: $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 6$; II: $\text{solv} = \text{N}_2\text{H}_4$, $n = 3$. Продукты восстановления представляют собой структурированную оксид-боридную и нитрид-боридную фазы соответственно. Магнетохимическое поведение образцов различно: оксид-боридная фаза характеризуется существенным ферромагнитным вкладом в общую намагниченность образца, нитрид-боридная — диамагнитным.

Следует отметить, что соединения бора обладают способностью поглощать нейтроны, что позволяет их использовать для изготовления регулирующих стержней реакторов, а также биологической защиты от нейтронного излучения.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках гранта РНФ 14–13–01115.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boron and Refractory Borides / V.I. Matkovich. Ed. B.; Heidelberg; N.Y.: Springer Verlag, 1977.
2. Korchagin M.A., Dudina D.V., Bokhonov B.B., et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13 592. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2290-8>
3. Gostishchev V.V., Astapov I.A., Seredyuk A.V., et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 419. <https://doi.org/10.1134/S0020168516040051>

4. Forsthoefel K., Sneddon L.G. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 6043. <https://doi.org/10.1023/B: JMSC.0000041700.54302.0d>
5. Kravchenko S.E., Burlakova A.G., Korobov I.I., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 429. <https://doi.org/10.1134/S0036023616040112>
6. Авдеева В.В., Полякова И.Н., Вологжанина А.В. и др. // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 9. С. 1182–1191.
7. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V., et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 451. P. 129. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2016.07.016>
8. Гоева Л.В., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 8. С. 1015–1020.
9. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1673. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
10. Малинина Е.А., Короленко С.Е., Гоева Л.В., Бузанов Г.А., Авдеева В.В., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 12. С. 1543.
11. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н., Папинов Е.К., Шичалин О.О., Колесников А.Ф., Авраменко В.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 4. С. 393.
12. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Папинов Е.К., Гридасова Е.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 11. С. 3.
13. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Папинов Е.К., Шичалин О.О., Тальских К.Ю., Гридасова Е.А., Авраменко В.А., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 11. С. 1465.
14. Косяков В.И., Шестаков В.А., Косинова М.Л. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 6. С. 777.
15. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 10. С. 1329.

NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF BINARY BORIDES WITH DESIRED PROPERTIES

**E. A. Malinina, L. V. Goeva, G. A. Buzanov, V. V. Avdeeva,
N. N. Efimov, Academician of the RAS N. T. Kuznetsov**

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

Received October 10, 2018

In this work, complexes $[\text{Co}(\text{solv})_n][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (I: $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, $n = 6$; II: $\text{solv} = \text{N}_2\text{H}_4$, $n = 3$) have been synthesized and characterized. The possibility of their use as precursors in the synthesis of binary borides is shown. The purity and homogeneity of the precursors and the products of their thermal reduction (in an inert atmosphere at 650 and 900 °C) has been established by the methods of elemental analysis, X-ray powder diffraction, and IR spectroscopy; magnetochemical studies of precursors and their annealing products have been carried out. According to the data obtained, the reduction products are structured oxide-boride and nitride-boride phases, respectively. Magnetochemical study of the phases showed a significant difference in their magnetic behavior: the oxide-boride phase is characterized by a significant ferromagnetic contribution to the total magnetization of the sample, and the nitride-boride phase is diamagnetic.

Keywords: boron cluster anions, borides of metals, cobalt.