

УДК 546.22/.27:620.193:666.3-135

В. Л. Соложенко

LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

*vladimir.solozhenko@univ-paris13.fr

Стійкість до окиснення твердих халькогенідів бору B_6X та $B_{12}X$ ($X = S, Se$)

Стійкість до окиснення нових халькогенідів бору, орторомбічних B_6X та ромбоєдричних $B_{12}X$ ($X = S, Se$), досліджували за допомогою термічного аналізу (TG-MS). Встановлено, що на повітрі сульфіди бору залишаються стабільними до ~ 580 °C, тоді як селеніди бору починають окиснюватися вже за температури ~ 550 °C.

Ключові слова: халькогеніди бору, стійкість до окиснення, термічний аналіз.

Чотири нові халькогеніди бору – орторомбічні B_6S і B_6Se [1] та ромбоєдричні $B_{12}S$ і $B_{12}Se$ [2] – нещодавно було синтезовано шляхом прямої реакції елементів при високих тисках та високих температурах. Як впливає з експериментальних [3] і теоретичних [1] досліджень, усі ці сполуки характеризуються високою твердістю за Віккерсом (31–33 ГПа) і, отже, можуть мати прикладний інтерес. Однак у цьому плані їхня термічна та хімічна стабільність також є досить важливими. У цьому листі повідомлено про стійкість до окиснення халькогенідів бору.

Халькогеніди бору (порошки з розміром зерен від 1 до 10 мкм) було синтезовано прямими реакціями елементів в апараті високого тиску тороїдального типу за методиками, описаними в [1, 2]. Рентгеноструктурне дослідження (TEXT 3000 Inel, $CuK\alpha_1$ -випромінювання) показало, що відновлені зразки містять добре закристалізовані однофазні халькогеніди бору з параметрами решітки близькими до літературних даних [1, 2]. Стійкість до окиснення на повітрі при температурах до 1400 °C вивчали при швидкості нагріву 10 К/хв одночасно за допомогою термогравіметричного (TG) і мас-спектроскопічного (MS) аналізу з використанням термоаналізатора Netzsch STA 409 PC/PG в поєднанні з квадрупольним мас-спектрометром QMS 403 Aëolos.

Згідно з результатами термогравіметричного дослідження, обидва сульфіди бору B_6S та $B_{12}S$ залишаються стабільними на повітрі до 580 °C (початкова температура з кривих TG) (рис. 1, а). При більш високих температурах на

поверхні зразка починається окиснення, що призводить до утворення оксидів бору (B_2O_3) та сірки (SO_2). Мас-спектрометричний аналіз виділених газів виявив наявність вихідного SO_2 ($m/z = 64$) і фрагментарного іона SO^+ ($m/z = 48$) для обох сульфідів бору (рис. 2).

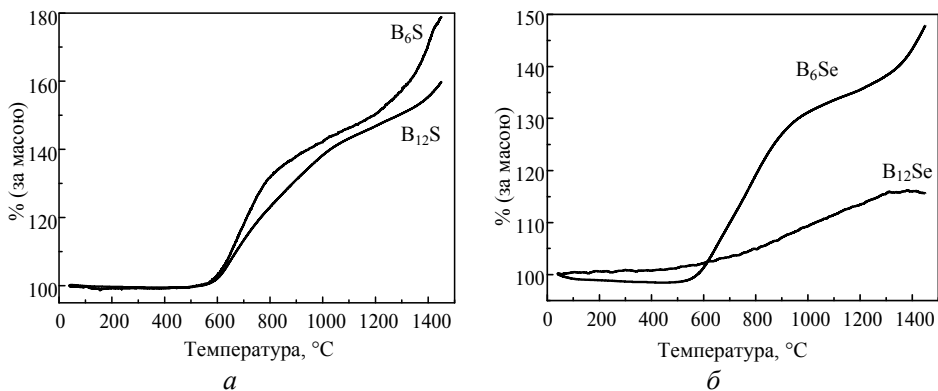


Рис. 1. Термогравіметричні дані (на повітрі) для сульфідів (а) та селенідів (б) бору.

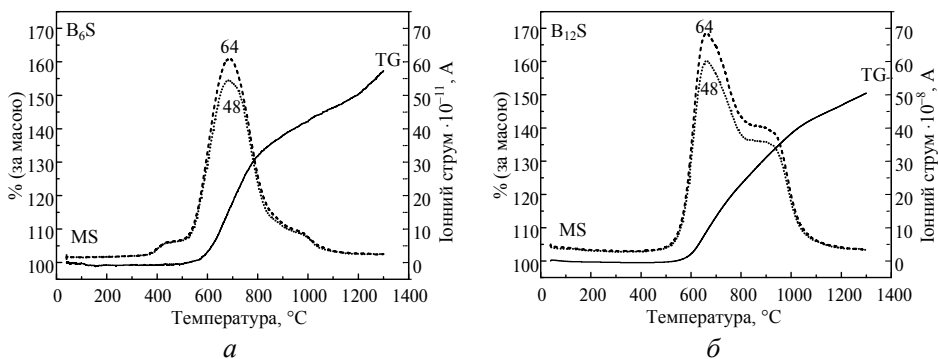


Рис. 2. Термогравіметричні криві (TG) та криві іонної детекції (MS) сульфідів B_6S (а) та $B_{12}S$ (б) бору; штрихова та штрих-пунктирна лінії відповідають відношенню маса/заряд 64 і 48.

Орторомбічний B_6Se залишається стабільним на повітрі до $550\text{ }^\circ\text{C}$ (початкова температура з кривої TG) (див. рис. 1, б). При більш високих температурах окиснення призводить до утворення оксидів бору (B_2O_3) і селену (SeO_2). Стійкість до окиснення $B_{12}Se$ помітно вище, ймовірно, через більш низький вміст селену в фазі. Мас-спектрометричний аналіз газів, що виділяються в разі селенідів бору був неможливий через високу температуру сублимації SeO_2 ($> 315\text{ }^\circ\text{C}$ [4]).

Таким чином, незважаючи на високу твердість нових халькогенідів бору, їхня відносно низька стійкість до окиснення може дещо обмежити їхнє застосування.

Автор дякує доктору В.А. Муханову за виготовлення зразків і доктору А.М. Баранову за допомогу при проведенні термоаналітичних досліджень. Ця робота була фінансово підтримана Програмою досліджень та інновацій Європейського Союзу “Горизонт 2020” у рамках проекту Flintstone2020 (грантовий договір № 689279).

V. L. Solozhenko

LSPM–CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, Villetaneuse, France

Oxidation resistance of hard boron-rich chalcogenides B_6X
and $B_{12}X$ ($X = S, Se$)

Oxidation resistance of new boron-rich chalcogenides, orthorhombic B_6X and rhombohedral $B_{12}X$ ($X = S, Se$), was studied by thermal analysis (TG-MS). It has been established that in air boron-rich sulfides remains stable up to $\sim 580^\circ\text{C}$, while boron-rich selenides start to oxidize already at $\sim 550^\circ\text{C}$.

Keywords: boron-rich chalcogenides, oxidation resistance, thermal analysis.

1. Cherednichenko K.A., Mukhanov V.A., Wang Z., Oganov A.R., Kalinko A., Dovgaliuk I., Solozhenko V.L. Discovery of new boron-rich chalcogenides: orthorhombic B_6X ($X = S, Se$). *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, art. 9277.
2. Cherednichenko K.A., Mukhanov V.A., Kalinko A., Solozhenko V.L. High-pressure synthesis of boron-rich chalcogenides $B_{12}S$ and $B_{12}Se$. arXiv:2105.04450.
3. Solozhenko V.L. Hardness of new boron-rich chalcogenides $B_{12}S$ and $B_{12}Se$. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 5.
4. Stull D.R. Vapor pressure of pure substances. Organic and inorganic compounds. *Ind. Eng. Chem.* 1947. Vol. 39, no. 4. P. 517–540.

Надійшов до редакції 30.06.21

Після доопрацювання 30.06.21

Прийнятий до опублікування 01.07.21