

اصطناع مركب بورات الحديد (III) $FeBO_3$ بطريقة الـ Sol-Gel ودراسة خصائصه البنيوية

كندة محمود*، إبراهيم أسعد اسماعيل**

ملخص

تم في هذا البحث تحضير المركب بورات الحديد (III) ($FeBO_3$) بطريقة الـ (Sol Gel) انطلاقاً من ملح نترات الحديد الثلاثي $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ وحمض البور (H_3BO_3) باستخدام حمض الستريك كمثبت، حيث قمنا بتحضير المركب وترميده عند درجات حرارة مختلفة لتحديد درجة الحرارة الأفضل للحصول على البلورات المطلوبة ومن ثم دراسة البلورات الناتجة بمطيافية الأشعة السينية (X – Ray) و جهاز التفاضل الحراري (DTA) ، ومطيافية تحت الحمراء (IR) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أظهرت النتائج تشكل المركب بدرجات حرارة أقل من 1000 درجة مئوية وبنيته البلورية من نمط الكالسيت وهو بنية رباعية ذات مجموعة تناظر فراغي R3C .

كلمات مفتاحية: Sol-Gel، بورات الحديد، $FeBO_3$ ، أكسيد مختلط.

* طالبة دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية.
** أستاذ الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية.

Preparing of iron borate FeBO_3 by sol-gel method and studying of its structural properties Kinda mahmoud*, Ibraheem Ismaeel**

Abstract

In this research, the compound iron borate (FeBO_3) was prepared by sol gel method from iron nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and boric acid (H_3BO_3) using citric acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a stabilizer, where we prepared the compound calcinated at different temperatures to determine the best temperature to obtain the required crystals then studying the crystals by X-ray spectroscopy (DTA), (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed the formation of the compound at relatively low temperatures less than 1000°C and its crystalline structure of the calcite type, which is a tetragonal structure with R3C space group.

Keywords: iron borate, FeBO_3 , sol-gel, mixed oxide.

*) PHD student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

***) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

1- مقدمة:

ظهرت في الآونة الأخيرة دراسات كثيرة تتناول مواضيع الأكاسيد المختلطة لما تتمتع به هذه المركبات من أهمية كبيرة في كافة المجالات الصناعية والتكنولوجية والطبية. حيث تبين أن الأوكسيد المشترك يظهر خصائص جديدة أكثر فعالية عن الأكاسيد المكونة له مما يجعل هذا النوع من الدراسات حقلاً خصباً لتطوير مواد جديدة بخصائص محسنة.

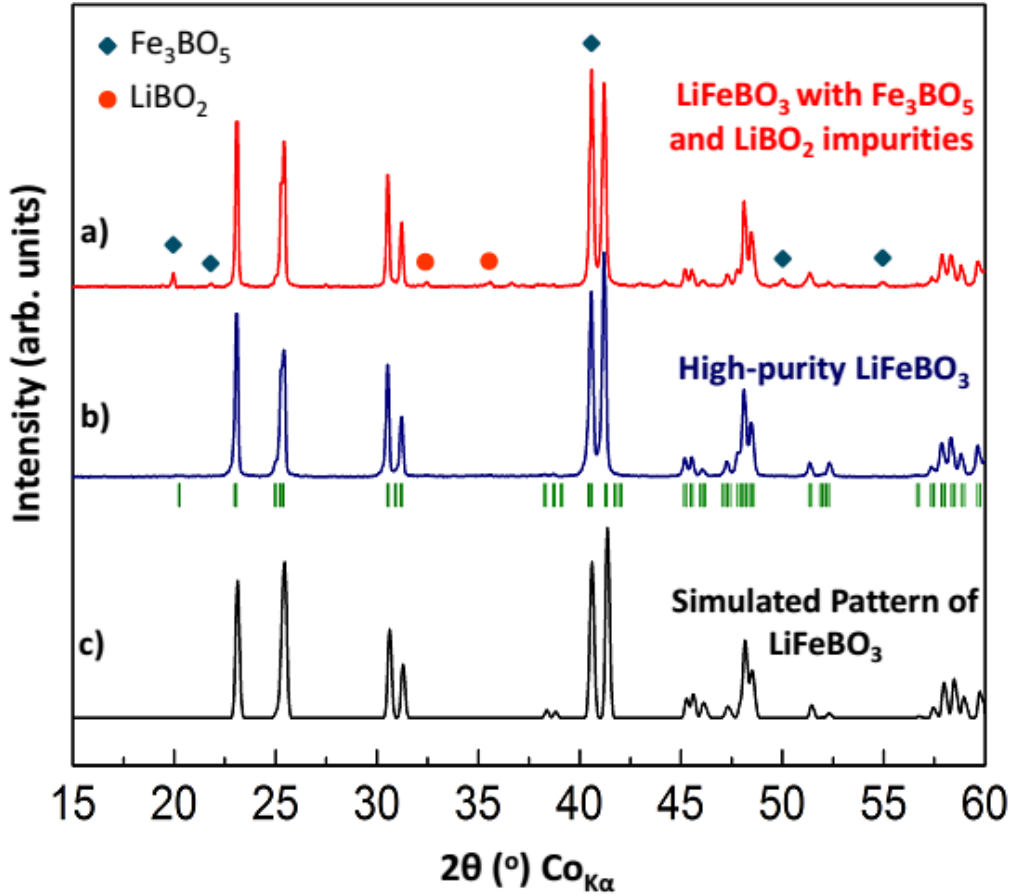
وقد وجد الباحثون أن مركب بورات الحديد يتصدر قائمة المواد الهامة في الكيمياء اللاعضوية لما يمتلك من تطبيقات هامة في كافة المجالات نذكر منها:

المجالات الطبية: يبقى السرطان من الأمراض الخطيرة التي تهدد الصحة، حيث لا تستطيع طرق العلاج أن تلبى الاحتياجات العملية بالمستوى المطلوب. لذلك يعد تطوير مواد جديدة يمكن استخدامها في علاج السرطان عملاً أساسياً للباحثين حيث استخدمت بورات الحديد بأشكال مختلفة بعد تغليفها بالبوليدوبامين (PDA) لزيادة التوافق الحيوي واستخدمت في استهداف الخلايا السرطانية [1].

المجالات الإلكترونية: تعتبر بورات الحديد من أشباه الموصلات الحرارية، مما يجعلها من أهم المركبات التي تدخل في صناعة الأجهزة الإلكترونية وأجهزة الاستشعار [2].

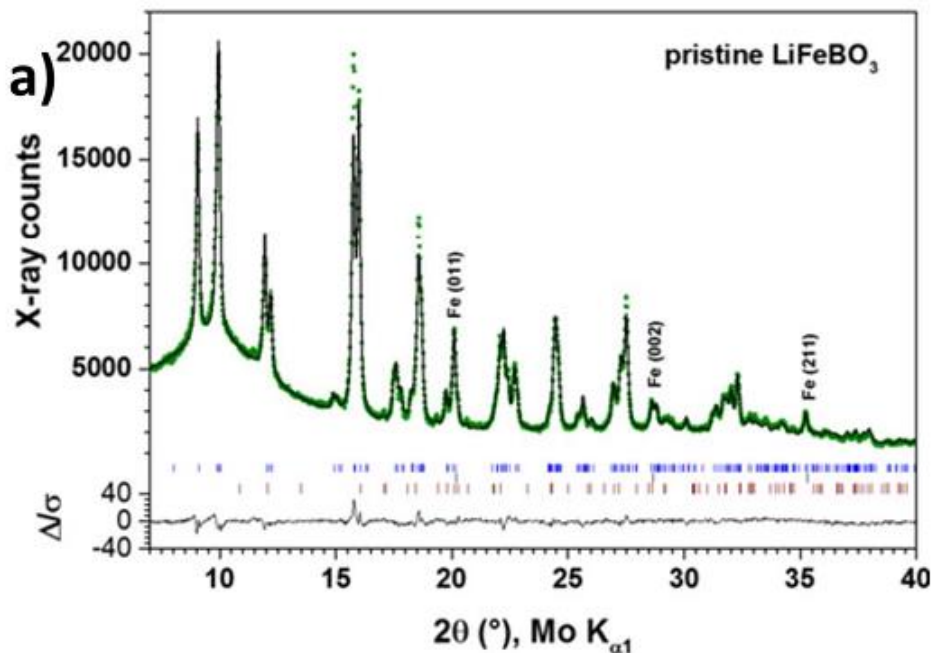
المجال الكيميائي: أثبتت بورات الحديد فعالية جيدة كمحفزات حمضية ومواد مازة ومبادلات أيونية في الصناعات الكيماوية والبتروكيماوية لأكثر من ثلاثة عقود [3].

ولذلك فقد تم تحضير مركبات بورات الحديد من المعادن بطرائق مختلفة، فقد قام الباحث (Tao. L, 2013) بتحضير بورات الحديد الثنائي والليثيوم (LiFeBO_3) المستخدمة في صناعة بطاريات الليثيوم بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أوكزالات الحديد ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) وهيدروكسيد الليثيوم (LiOH) وحمض البور (H_3BO_3) حيث مزجت هذه المكونات وطحنت بوجود الأسيتون لمدة ساعة وتركت لتجف عند الدرجة (300°C) بوجود تدفق من غاز الارغون لمدة (4 h) ثم ضغطت على شكل اقراص ورمدت عند الدرجة (600°C) لمدة (10 h) أيضاً بوجود غاز الارغون. وتم توصيف المركب الناتج باستخدام تقنية (XRD) [4] ويظهره الشكل التالي:



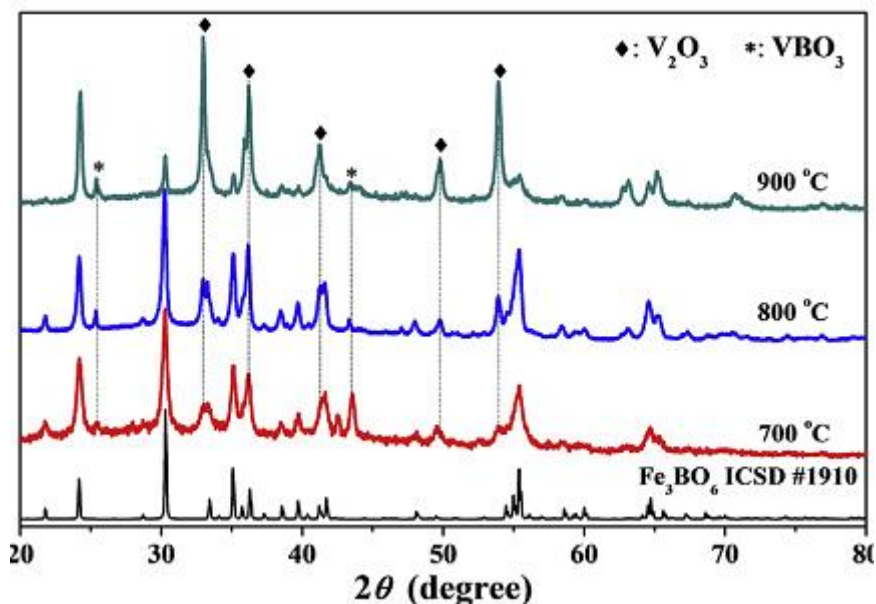
الشكل (1) مخططات XRD لمركب بورات الحديد النقية والمشابة والمحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

وفي بحث مشابه قام به (Cambaz, M.A 2015) لتحضير بورات الحديد والليثيوم بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أكسيد الحديدي (FeO) و بوريد الليثيوم (LiBO_2) حيث مزجت هذه المكونات بوجود كمية صغيرة من الكربون الغرافيتي لمدة (15 hr) ثم الترميد عند الدرجة ($600\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة ساعة واحدة فقط وتم توصيف المركب الناتج باستخدام تقنية (XRD) [5] ويظهره الشكل التالي:



الشكل (2) مخطط XRD لمركب بورات الحديد والليثيوم المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

حضرت بورات الفاناديوم (VBO_3) بطريقة الاصطناع الصلب من قبل الباحث (Zeng,X 2020) انطلاقاً مزج حمض البور مع مركبات مختلفة للفاناديوم وهي فاناديل اسيتيل اسيتونات، خماسي أكسيد الفاناديوم، فانادات الأمونيوم وبنسب مزج مختلفة ($V:B= 3:1, 3:1.1, 3:1.2, 3:1.3, 3:1.4$) وبعد المزج تم الترميد عند حرارة ($700-900\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة (10 h) بوجود تدفق من غازي الارغون والهيدروجين، وقد استخدم الباحث غاز الهيدروجين كعامل مرجع للفاناديوم لرقم أكسدة (+3). وقد تم توصيف المركبات الناتجة باستخدام تقنية (XRD) وبيئتها الشكل التالي [6]:



الشكل (3) مخططات XRD لمركب بورات الفاناديوم المحضرة بطريقة الاصطناع الصلب

وقد اخترنا طريقة الـ Sol-Gel في الاصطناع لما تتميز به هذه الطريقة من مميزات تجعلها مرغوبة في النواحي الصناعية فهي لا تحتاج لأدوات أو تجهيزات مكلفة أو درجات حرارة عالية في الاصطناع [7] وتتألف من الخطوات الرئيسية التالية:

1- **حلمة مركبات المعادن المستخدمة:** ويتم في هذه المرحلة حلمة الأملاح المعدنية وذلك عن طريق حل هذه الأملاح بالماء بوجود محلول قلوي من هيدروكسيد الأمونيوم، حيث تتشكل هيدروكسيدات المعادن المطلوبة.

2 - **تكثيف وبلورة المركبات المحلمة (نمو الجل):** وهنا يتم مزج الهيدروكسيدات مع بعضها البعض بوجود عامل استقرار (مثبت) حيث يقوم هذا المثبت على منع ترسيب الهيدروكسيدات المعدنية وتشكيل المحلول الغروي المستقر. وفي هذه المرحلة تحدث عملية التكتاف (البلورة) للهيدروكسيدات وتبدأ بالارتباط فيما بينها لتشكل شبكة ثلاثية الأبعاد من سلاسل الهيدروكسيدات المعدنية المترابطة.

وهذه هي بداية تشكل الهلام (Gel)، ومع مرور الزمن يستمر الجل بالنمو ويزداد طول السلاسل البوليميرية المتشكلة وتمتد بكافة الاتجاهات، وهذه العملية تسمى بعملية التعتيق (Ageing)، حيث تزداد ثباتية الجل وتصبح بلوراته أكثر تجانساً ويزداد تجانسه.

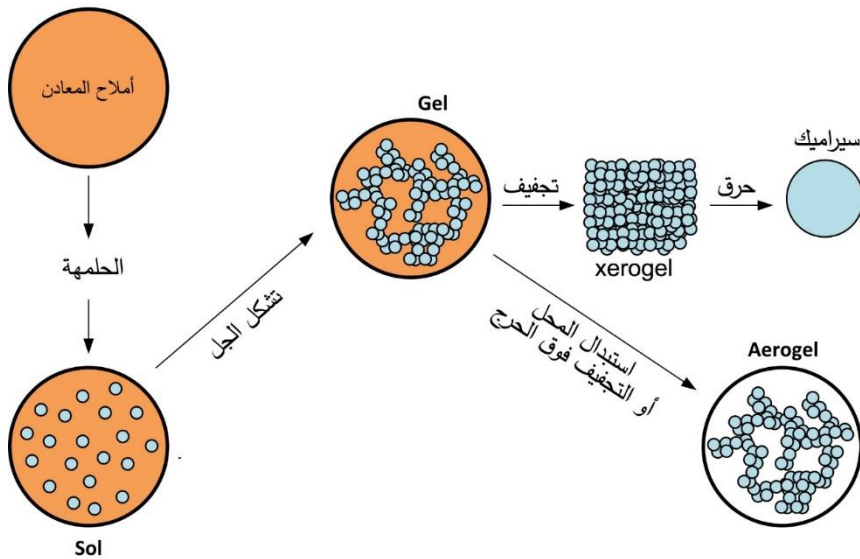
3- **التجفيف:**

وفي هذه المرحلة يتم فصل الهلام (Gel) المتشكل بالترشيح ويتم غسله بالماء المقطر ويجفف عند درجة الحرارة المناسبة وعادة ما تكون (105 °C) للمحاليل المائية.

ويجب التنويه أن عملية التجفيف لها دور أساسي في تحديد الخصائص الفيزيائية والبنوية للمركب الناتج، فعند التجفيف العادي يحدث تطاير لجزيئات المذيب من داخل مسامات الهلام المتشكل ونتيجة لقوى التوتر السطحي الكبير لجزيئات الماء يحدث انهيار لهذه المسامات وتزداد كثافة المادة الناتجة وتسمى المادة في هذه الحالة بـ (Xerogel).

4- **الحرق:** وهنا يتم حرق العينات الناتجة من عملية التجفيف عند درجة الحرارة المناسبة لتحضير الجملة، والجدير بالذكر أن درجة الحرارة اللازمة هنا تكون أخفض بكثير من الحرارة اللازمة لتحضير الجملة في طرائق أخرى، حيث أن الهيدروكسيدات تكون مرتبطة مع بعضها البعض في طريقة (Sol-gel) أما في طريقة الاصطناع الصلب مثلاً نحتاج لحرارة عالية جداً لحدوث التفاعل بين الأكاسيد الممزوجة.

يبين الشكل التالي مراحل التحضير في طريقة (Sol-gel):



الشكل (4) مخطط يوضح طريقة Sol-gel لتحضير الأكاسيد المعدنية

2- مشكلة البحث:

يعد مركب بورات الحديد $FeBO_3$ من المركبات الهامة في الصناعات اللاعضوية لما يمتلكه من تطبيقات صناعية متعددة في كافة المجالات التكنولوجية والطبية [8]. ومع ذلك كانت الدراسات حول هذه المركبات قليلة لذلك نجد من الضروري الإضاءة على خصائص هذه المركبات وكيفية تحضيرها بمرود عالي و نفاوة جيدة وخواص مناسبة لكافة التطبيقات الصناعية من ناحية حجم البلورات ومساحة السطح النوعي وغيرها من الخصائص المرغوبة في الصناعات المتعددة و كذلك أمكانية استخدامها كحفازات جديدة وبدائل أكثر كفاءة.

3- أهمية وهدف البحث:

يهدف هذا البحث الى تحضير المركب $FeBO_3$ بطريقة الـ Sol-Gel بدءاً من محاليل نترات الحديد (III) وحمض البور، واستخدام حمض الستريك كمثبت بنسبة (1:2) ومن ثم دراسة بنيته البلورية و التغيرات البنيوية التي تطرأ على الجمة اثناء الحرق في محاولة لتحضير هذا المركب وفق أفضل الصفات وبأقل التكاليف الممكنة.

4- الجزء العملي:

4-1- التجهيزات والأدوات المستخدمة:

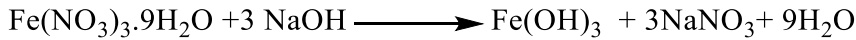
- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0.0001 gr
- أدوات زجاجية مختلفة.
- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي ومن نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة $1100^{\circ}C$.
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffractometer من طراز Philips-PW-1840 كلية العلوم -قسم الفيزياء جامعة البعث.
- جهاز طيف ما تحت الأحمر IR-Spectrometer من شركة Jasco -جامعة البعث.
- جهاز التحليل الحراري التفاضلي لدراسة السلوك الحراري للعينات DTA من نوع Chimadzu-جامعة تشرين.
- جهاز المجهر الالكتروني (SEM) -هيئة الطاقة الذرية.

- هاون خزفي لطحن العينات للحصول على مسحوق ناعم قدر الإمكان.
- نترات الحديد ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة (98%).
- حمض البور (H_3BO_3) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة (97%).
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) من انتاج شركة (Himedia) (نقاوة (99.5%).
- حمض الستريك ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) من انتاج شركة (TMmedia) (نقاوة (99.5%).

4-2- طريقة العمل:

4-2-1- تحضير هيدروكسيد الحديد:

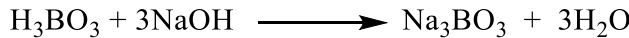
تم تحضير الهيدروكسيد بدءاً من محلول نترات الحديد (III) ومحلول هيدروكسيد الصوديوم وفق النسب السكيتيومترية للمعادلة التالية:



حيث تم تحضير محلول مائي لملح نترات الحديد الثلاثي بتركيز (0.01 M) وبحجم قدره (25 mL) وأضفنا اليه بالتنقيط البطيء ومع التحريك المستمر محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.03 M) وبحجم (25 mL)، حيث لوحظ تشكل راسب بلون أحمر قرميدي هو هيدروكسيد الحديد الثلاثي الذي يرشح ويغسل بالماء المقطر عدة مرات للتخلص من أيونات الصوديوم والنترات.

4-2-2- تحضير محلول بورات الصوديوم:

حضرنا محلول بورات الصوديوم ابتداءً من محلول حمض البور ومحلول هيدروكسيد الصوديوم وفقاً للنسب السكيتيومترية الموجودة في معادلة التفاعل التالية:

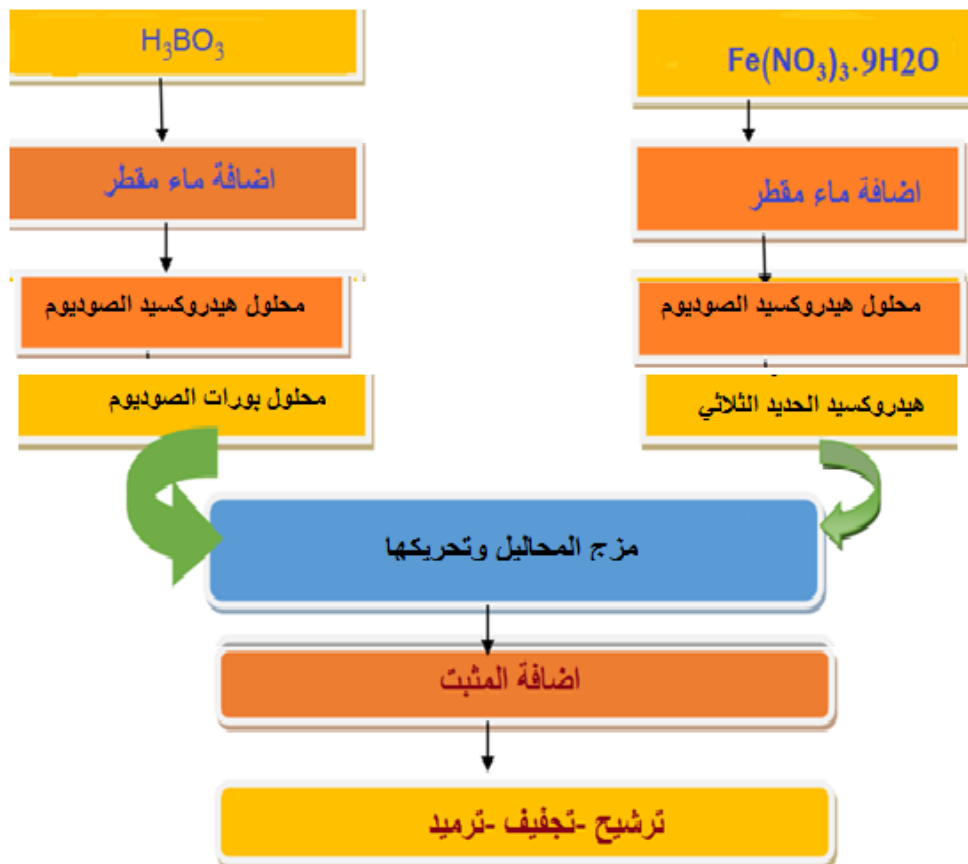


حيث حضر محلول حمض البور بتركيز (0.01 M) بحجم (25 mL) وأضيف لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر بتركيز (0.03 M) وبذات الحجم مع التحريك.

4-2-3- تحضير الجملة:

قمنا بمزج محلول بورات الصوديوم مع هيدروكسيد الحديد الثلاثي المحضر سابقاً وحررنا المزيج جيداً لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة الغرفة فحصلنا على مزيج متجانس من الجملة. ثم أضفنا 10 مل من محلول حمض الستريك للجملة وبنسبة مولية (مثبت-جملة) (1:2) وضعنا المحلول في جهاز **التشنت** عشر دقائق ومن ثم رشحنا الجل وجففناه عند الدرجة (105 °C). بعد ذلك قسمنا الناتج لأربع اقسام واحد منها لدراسة السلوك الحراري والباقي للترسيد عند درجات حرارة مختلفة.

يبين الشكل التالي مخطط التحضير وفق طريقة الـ Sol-Gel المتبعة:



الشكل (5) مخطط تحضير بورات الحديد وفق طريقة الـ Sol-Gel المتبعة

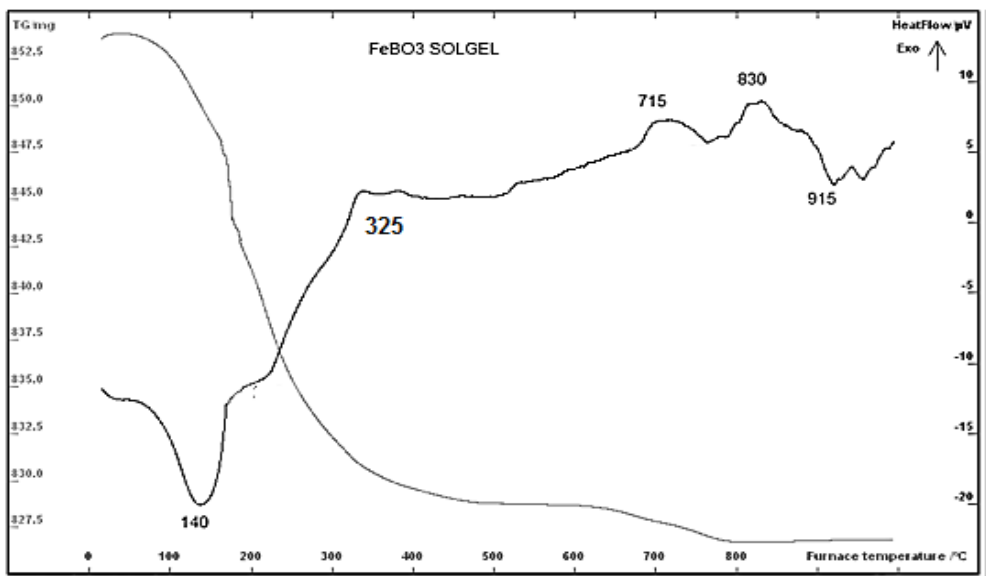
بعد ذلك تم توصيف العينات المحضرة باستخدام تقنيات IR, DTA, XRD.

5- النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة السلوك الحراري باستخدام تقنية (DTA-Tg):

يبين الشكل (7) السلوك الحراري للمركب حيث تم المسح في مجال درجات الحرارة (0-1000 °C) حيث تظهر أول قمة عند الدرجة (140 °C) وهي ماصة للحرارة تعود لخسارة الماء الفيزيائي، أما القمة الثانية وهي ماصة للحرارة أيضاً وتعود لتشكيل أوكسيد البور بنزع جزيئة ماء من هيدروكسيد البور عند الدرجة (325 °C) وهو ما يترافق بانخفاض في الوزن.

القمة الناشرة للحرارة عند الدرجة (715 °C) مع ثبات في الوزن تعود لتشكّل المركب والقمة عند الدرجة (830 °C) فهي ناشرة للحرارة وتعود لتشكّل نمط بلوري جديد للمركب، وقمة ماصة للحرارة عند الدرجة (915 °C) تعود لتفكك المركب.

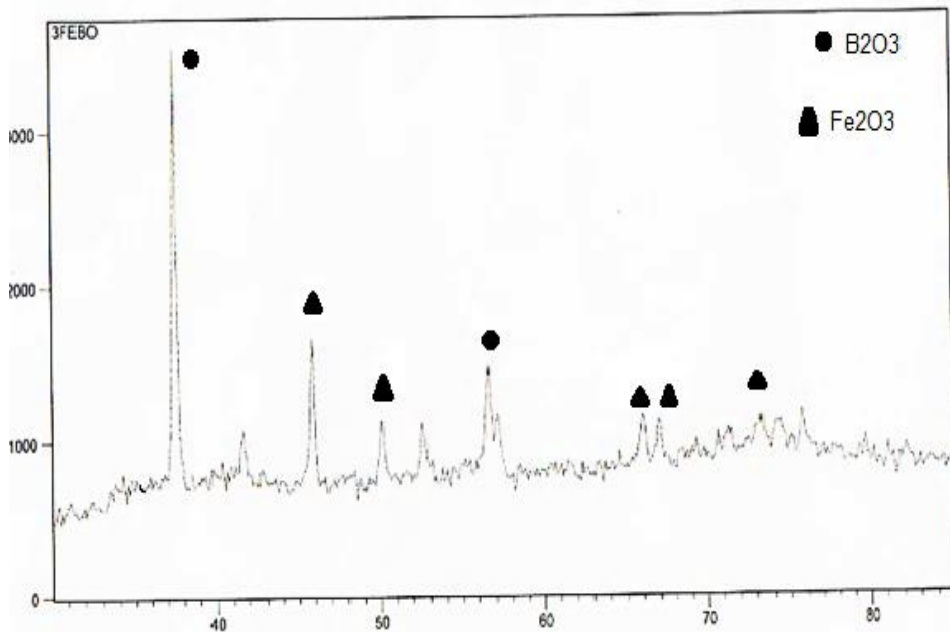


الشكل (6) مخطط التحليل الحراري التفاضلي لعينة $FeBO_3$ محضرة بطريقة السول جل

2-5- دراسة مخططات الأشعة السينية:

بعد دراسة السلوك الحراري قمنا بترميد المسحوق المحضر عند درجات حرارة مختلفة (600-800 °C) لمدة ثلاث ساعات وقمنا بمقارنة أطياف (XRD) لهذه العينات مع أطياف المركبات الأساسية المستخدمة في عملية التحضير لتبين مدى اكتمال التفاعل. حيث يفسر ظهور قمم عائدة للمواد الأولية المستخدمة في الاصطناع لوجود آثار من المواد المتفاعلة وأن التفاعل لم يتم بشكل كامل وهذا بدوره يؤثر على عملية التبلور من حيث سرعة نمو البلورة وشكلها.

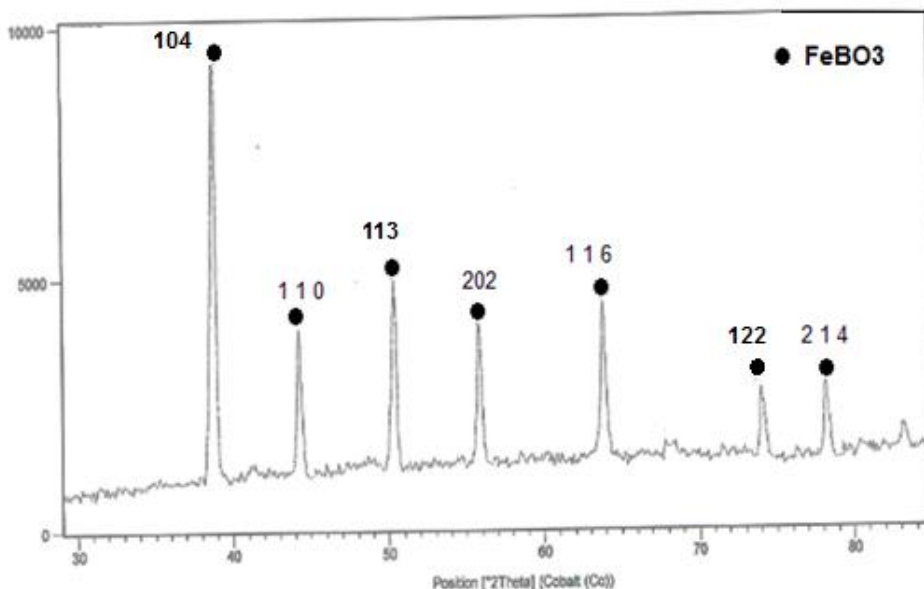
نلاحظ من المخطط في الشكل (7) للعينة المرمدة عند الدرجة (600 °C) ولمدة (3 h) وجود قمم تعود للأكاسيد الأولية فقط وبالتالي يمكن القول أن المركب لم يتشكل عند هذه الدرجة وأن المركب المطلوب يحتاج لدرجات حرارة أعلى.



الشكل (7) مخطط (XRD) الإصطناع غير مكتمل في الجملة $(Fe_2O_3-B_2O_3)$ عند الدرجة $(600\text{ }^\circ\text{C})$

يظهر مخطط (XRD) للعينة المرمدة عند الدرجة $(700\text{ }^\circ\text{C})$ لمدة 3 ساعات قمم واضحة وحادة تعود للمركب بورات الحديد بعد مقارنتها بالبطاقة المرجعية للمركب ذات الرقم (JCPDSNo21-0423) والتي أظهرت تبلور المركب وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي لمجموعة التناظر R3C وبناء عليه حسبت قرائن ميلر [9]. وقمنا بحساب قيم البعد بين المستويات البلورية d وحساب الثوابت وفقاً لمعادلات نمط التبلور الرباعي القائم:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$



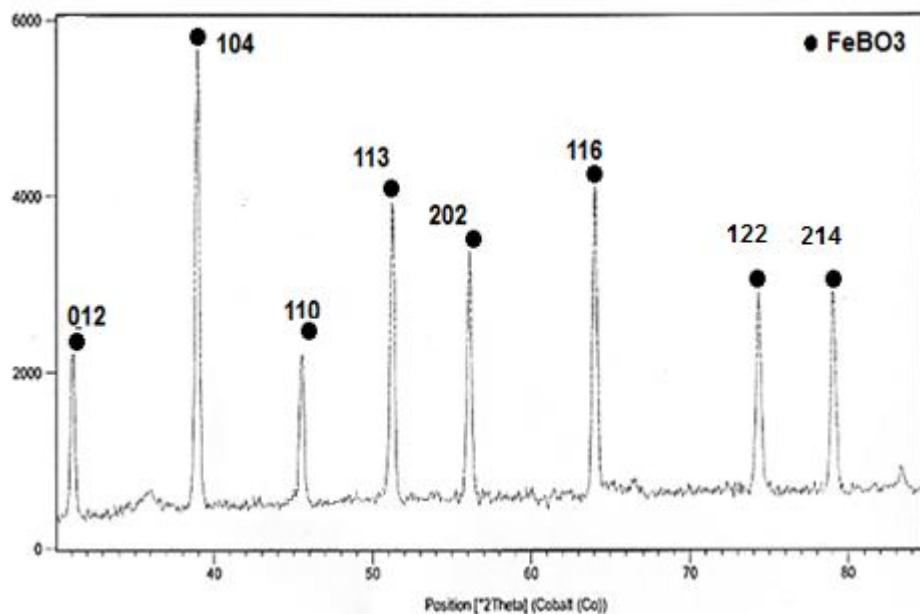
الشكل (8) مخطط (XRD) لعينة بورات الحديد المرمدة عند الدرجة (700 °C)

بينما يبين الجدول التالي القيم التي قمنا بحسابها:

الجدول (1) الحسابات البنوية لمركب بورات الحديد المحضر عند الدرجة (700 °C)

PEAK	2 Θ	Θ	h	k	l	d	a	
1	38.94	19.47	1	0	4	2.908408	4.343	
2	45.56	22.78	1	1	0	2.522135	4.566	
3	50.83	25.415	1	1	3	2.257576	4.535	
4	55.22	27.61	2	0	2	2.091793	4.343	
5	64.85	32.425	1	1	6	1.806903	4.546	
6	74.31	37.155	1	2	2	1.606136	4.687	
7	79.69	39.845	2	1	4	1.513281	4.671	
a=b = 4.527Å⁰ , c=15.6Å⁰								

بينما يظهر مخطط (XRD) للعينة المرمدة عند الدرجة (800 °C) لمدة 3 ساعات تحسن في شدة القمم العائدة للمركب مما يدل على تحسن عملية التبلور للمركب بارتفاع درجة الحرارة الى هذه الدرجة وهو ما يتفق مع الدراسات السابقة .

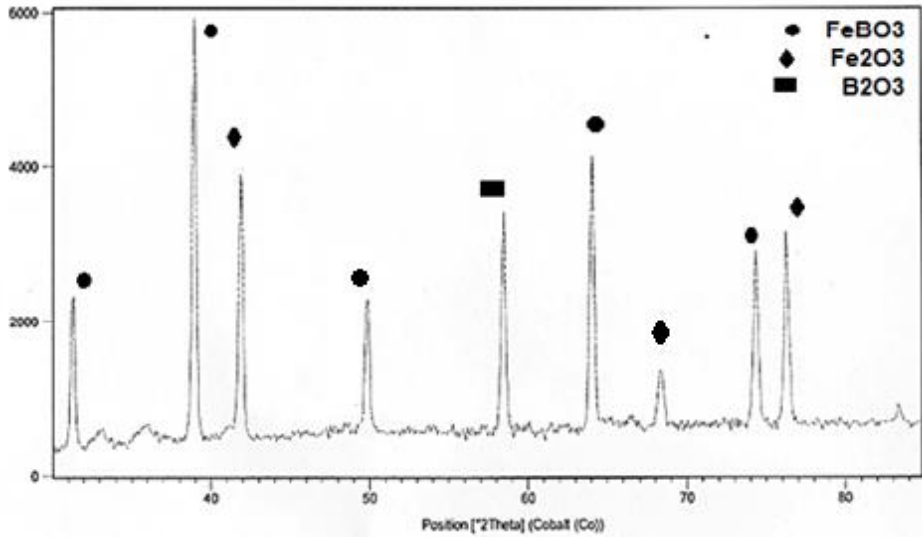


الشكل (9) مخطط (XRD) لعينة بورات الحديد المرمدة عند الدرجة (800 °C)

الجدول (2) الحسابات البنيوية لمركب بورات الحديد المحضر عند الدرجة (800 °C)

PEAK	2 Θ	i/i ₀	Θ	h	k	l	d	a
1	29.59	35	14.795	0	1	2	3.792664	4.410
2	38.74	100	19.37	1	0	4	2.920096	4.129
3	45.96	35	22.98	1	1	0	2.480727	4.191
4	50.83	50	25.415	1	1	3	2.256673	4.714
5	55.92	35	27.96	2	0	2	2.06567	4.810
6	64.15	40	32.075	1	1	6	1.823818	4.194
7	74.21	25	37.105	1	2	2	1.605397	4.138
8	79.09	25	39.545	2	1	4	1.521163	4.563
$a=b = 4.393A^0$, $c=15.6A^0$								

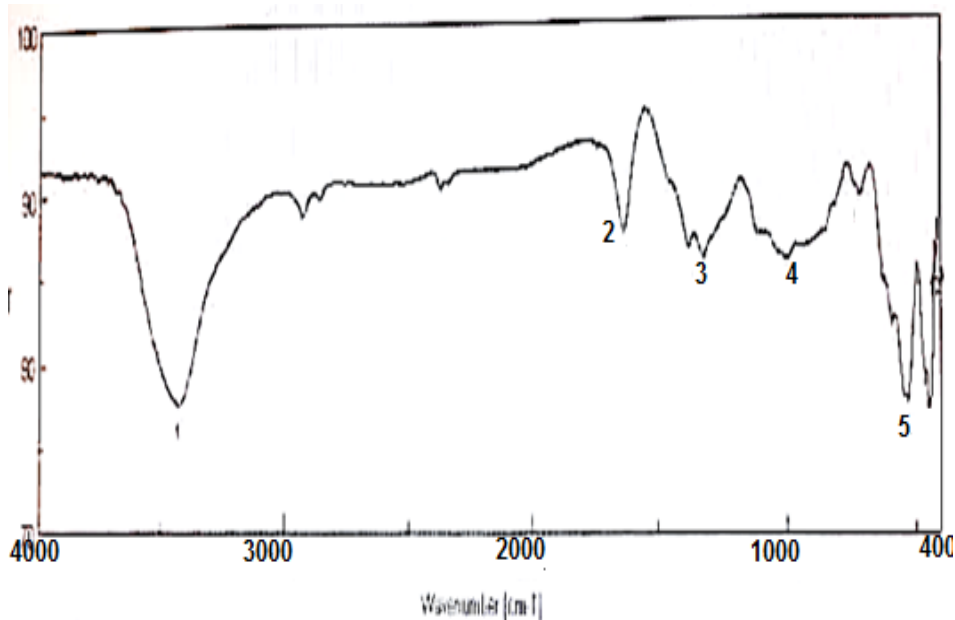
أما عند رفع درجة الحرارة الى (900 °C) نلاحظ من مخطط (XRD) اختفاء بعض القمم التي تعود للمركب، وظهور عدة قمم بشدات مختلفة تعود لأوكسيد البور وأوكسيد الحديد وهو ما يدل على بدء تفكك المركب عند هذه الدرجة وهو ما يتفق مع نتائج الدراسات السابقة [10].



الشكل (10) مخطط (XRD) لعينة بورات الحديد المرمدة عند الدرجة (900 °C)

3-5- دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء:

تم تسجيل طيف (IR) للجملة المحضرة بورات الحديد والمرمدة عند درجة التشكل (700 °C) ويظهر الشكل التالي الطيف الناتج:



الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب بورات الحديد المتشكل عند الدرجة (700 °C)

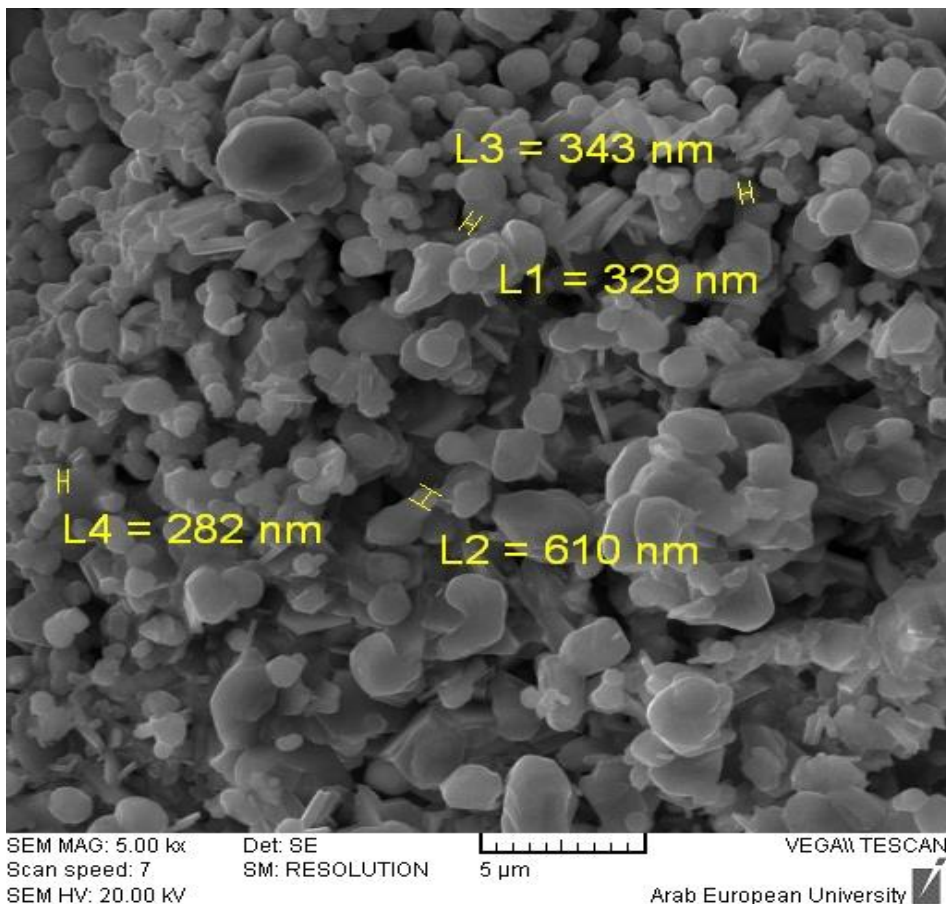
ويبين الجدول التالي عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية الموافقة لكل منها:

الجدول (3) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب بورات الحديد

العدد الموجي cm^{-1}	نمط الاهتزاز	عصابة الإمتصاص
3400	امتطاط الرابطة O-H	1
1660	حني جزيئات الماء في الشبكة البلورية	2
1200-1400	امتطاط الروابط في وحدات BO_3	3-4
600-400	امتطاط الروابط Fe-O في وحدات FeO_6	5

5-4 نتائج المجهر الماسح الإلكتروني:

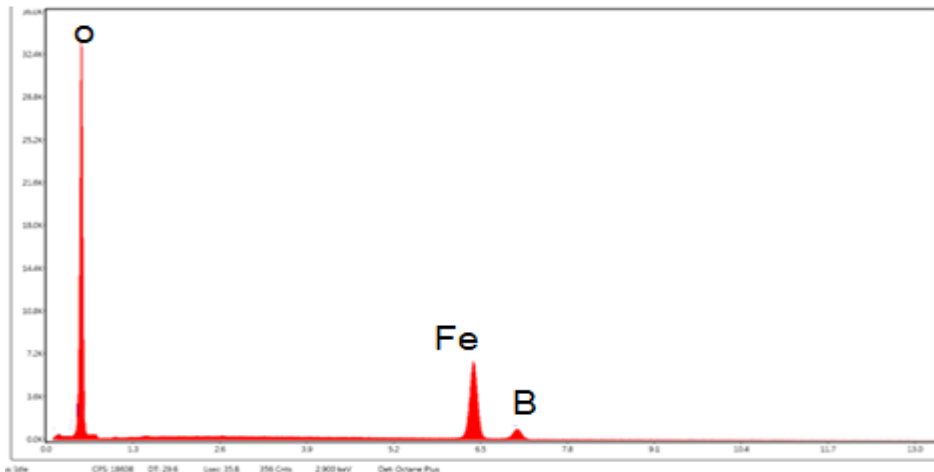
قمنا بدراسة المسحوق بتقنية المجهر الإلكتروني الماسح وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها شكل كروي للحبيبات تتراوح أقطارها ما بين (282nm-610nm) والشكل التالي يبين صورة المركب تحت المجهر:



N-ALkafri & A Obaid

الشكل (12) صورة المجهر الإلكتروني الماسح لعينة بورات الحديد المحضرة عند الدرجة (700C⁰)

وفي الشكل (13) مخطط Edx المرافق لبيانات المجهر الإلكتروني مخطط تظهر نسبة العناصر الموجودة في العينات ويظهر العناصر الأساسية في المركب ويظهر النسبة الأكبر لعنصر الأوكسجين O ثم الحديد Fe ثم البور B.



الشكل (13) مخطط EDX لنسبة لعناصر الموجودة في المركب

6-الإستنتاجات:

تم تحضير المركب بورات الحديد $FeBO_3$ بطريقة الـ SOL-GEL ابتداء من المواد الأولية نترات الحديد الثلاثي وحمض البور وحمض الستريك كمثبت بنسبة مولية (2:1) جملة-مثبت ودراسة بنيته البلورية بتقنية التحليل الحراري التفاضلي وحيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح أظهرت النتائج تشكل المركب عند درجة حرارة (700 °C) وتوافق نتائج كل من مخططات DTA والـ X-ray تم حساب البعد البلوري d من مخططات X-ray ومعادلات نمط التبلور الرباعي التي ينتمي إليها المركب وأظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح شكل الحبيبات الكروي وحددت أقطارها النانوية ونسبة العناصر في العينة.

المراجع:

1. Okan icten, The Design of Gold Decorated Iron Borates (Fe_3BO_6 and FeBO_3) for Photothermal Therapy and Boron Carriers, European Journal of Inorganic Chemistry, April 2021.
2. R.A.P.Ribeiro A.CamiloJr. S.R.de Lazaro, Electronic structure and magnetism of new ilmenite compounds for spintronic devices: FeBO_3 (B = Ti, Hf, Zr, Si, Ge, Sn), Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 394, 15 November 2015, Pages 463-469.
3. Swapan, K.Das Mahasweta,Nandi Saurav,Giri AsimBhaumik, A new mesoporous FeBO_3 material having dominant surface magnetism, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 117, Issues 1–2, 1 January 2009, Pages 362-367.
4. Tao L, Rouse G, Chotard JN, Dupont L. Preparation, Structure and Electrochemistry of LiFeBO_3 : a Cathode Material for Li-ion Battery. J Mater Chem A. 2013;(207890):1–31.
5. Cambaz MA, Reddy MA, Vinayan BP, Witte R, Herald A, Mu X, et al. Mechanical milling assisted synthesis and electrochemical performance of high capacity LiFeBO_3 for lithium batteries Mechanical milling assisted synthesis and electrochemical performance of high capacity LiFeBO_3 for lithium batteries. Page 1 21 ACS Appl Mater Interfaces. 2015;(Dec 2015):1–21.
6. Zeng X, Kuang Q, Fan Q, Dong Y, Zhao Y, Chen S, et al. Electrochimica Acta Synthesis , structure , and electrochemical performance of V_3BO_6 nanocomposite : A new vanadium borate as high-rate anode for Li-ion batteries. Electrochim Acta [Internet]. 2020;335:1–10. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135661>
7. M. Sales, K. Valentin, J. Alarcon, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 41.
8. Swapan, K.Das Mahasweta,Nandi Saurav,GiriAsim

- Bhaumik, A new mesoporous $FeBO_3$ material having dominant surface magnetism, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 117, Issues 1–2, 1 January 2009, Pages 362-367.
9. A Zamkovskaya, E Maksimova, I Nauhatsky and M Shapoval, X-ray diffraction investigations of the thermal expansion of iron borate $FeBO_3$ crystals, Journal of Physics: Conference Series 929 (2017) 012030.
10. J.C.Joubert T.Shirk W.B.White RustomRoy ,Stability, infrared spectrum and magnetic properties of $FeBO_3$, Materials Research Bulletin, Volume 3, Issue 8, August 1968, Pages 671-676.