

УДК 546.07'881'271

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА ВАНАДИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ VCl_3 с $NaBH_4$

© 2020 г. И. И. Коробов¹, Д. Ю. Ковалев², Г. В. Калинин¹, С. В. Коновалихин²,
Н. Ю. Хоменко², А. А. Винокуров¹, А. В. Иванов¹, С. П. Шилкин¹, *

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Институт структурной макрокINETИКИ и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.01.2019 г.

После доработки 26.04.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионного и элементного анализов показано, что образование однофазного VB_2 со средним размером частиц 20–35 нм происходит в температурном интервале 595–930°C при взаимодействии хлорида ванадия(III) с борогидридом натрия в мольном соотношении 1 : 10 в атмосфере аргона в течение 14–28 ч.

Ключевые слова: наночастица, диборид ванадия, реактор-автоклав, борогидрид натрия, хлорид ванадия(III)

DOI: 10.31857/S0002337X20020062

ВВЕДЕНИЕ

Диборид ванадия VB_2 – типичный представитель диборидов металлов V группы – характеризуется высокой температурой плавления (2745°C), высокими значениями твердости, прочности, износо- и ударостойкости, вследствие чего является перспективным материалом для высокотемпературной техники, при создании воздушных ванадиевоборидных электрохимических ячеек, для получения катализаторов жидкофазного окисления молекулярным кислородом различных органических соединений, например циклооктена [1–6].

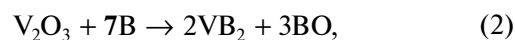
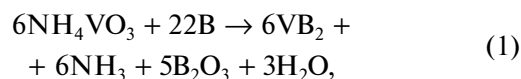
В современном материаловедении интерес к боридам металлов IV–V групп заметно возрос в связи с созданием на их основе наноразмерных материалов, физико-химические, механические и другие свойства которых существенно отличаются от микрокристаллических материалов [7]. В этой связи актуальными становятся разработки новых эффективных методов получения диборида ванадия в наноразмерном состоянии.

Цель настоящей работы – изучение возможности образования наночастиц VB_2 при твердофазном взаимодействии VCl_3 с $NaBH_4$ в интервале температур 420–930°C.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известны следующие методы получения VB_2 : прямой синтез из элементов (спекание при высоких температурах), боротермическое восстановление различных оксидов и солей ванадия, карботермическое восстановление оксидов ванадия и бора, механохимический и плазмохимический синтезы [8–20].

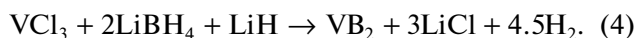
Метод спекания прост и способен обеспечить синтез борида ванадия с высокой скоростью [8], однако полученный VB_2 представляет собой оплавленный спек с примесями оксидов ванадия и бора. В работе [9] установлено, что достаточно крупный порошок VB_2 с размером частиц <300 нм может быть получен боротермическим восстановлением NH_4VO_3 при 900–1000°C в атмосфере аргона в ионном расплаве $NaCl/KCl$ или при его отсутствии:



Порошок диборида ванадия может быть получен восстановлением оксида ванадия V_2O_3 бором в вакууме при $t > 1500^\circ C$ по реакции (2) [10] или

борокарбидным способом при температуре 1500°C в атмосфере аргона по реакции (3) [11].

В работе [12] предложена механохимическая методика синтеза нанопорошка диборида ванадия в высокоэнергетической шаровой мельнице:



После удаления хлорида лития получается порошок VB_2 с размером частиц 15–60 нм.

В работе [13] изучены бориды ванадия следующих составов: V_3B_2 , VB , V_3B_6 , V_3B_4 , V_2B_3 , VB_2 , полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков ванадия и аморфного бора. Наноразмерный борид ванадия с размером частиц ~36 нм получали методом механохимического синтеза из смеси Mg , V_2O_5 и B_2O_3 в высокоэнергетической шаровой мельнице [14]. Авторами [15] синтезированы наночастицы VB_2 размером 50–100 нм при взаимодействии VCl_4 с NaBH_4 и Mg при температуре 650°C в стальном реакторе–автоклаве. Наночастицы VB_2 размером ~10 нм получены при взаимодействии VCl_3 с NaBH_4 в эвтектической смеси безводных хлоридов лития и натрия в кварцевом реакторе при температуре 900°C [16]. В работе [17] исследован плазменный синтез диборида ванадия с размером частиц 46–60 нм при температурах 1700–2300°C в потоке азотной низкотемпературной плазмы из смеси оксида ванадия и аморфного бора. Методом высокоэнергетического разрушения могут быть получены дисперсные порошки различных соединений, включая VB_2 [18]. В работе [19] рассмотрен высокотемпературный синтез VB_2 твердофазным взаимодействием VCl_3 с MgB_2 . В зависимости от условий взаимодействия хлоридов переходных металлов с порошками бора и олова (в запаянной ампуле в вакууме или в аргоне) в интервале температур 700–900°C получены бориды переходных металлов, включая VB_2 , в микро- и нанокристаллическом состоянии [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Борогидрид натрия с чистотой >99.3% получали перекристаллизацией технического препарата из 1N раствора NaOH и сушили в вакууме 1.33×10^{-1} Па при 100°C. В работе использовали товарный VCl_3 чистотой 99.5% и аргон высокой чистоты – 99.998% (ТУ 2114-005-0024760-99). Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов LaNi_5 и TiFe , принцип действия которого подробно описан в [21, 22].

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков VB_2 проводили на

дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов 20°–90° 2 θ с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ рентгенограмм осуществлялся в программном пакете “Буревестник”. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводили по 7 отражениям. Инструментальное уширение учитывали по уширению линий эталона – LaB_6 (SRM 660b). Для расчета размера кристаллитов D (областей когерентного рассеяния (ОКР)) использовали метод вторых моментов.

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа на термo-анализаторе Netzch STA 409 PC Luxx, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos при линейном нагреве образца со скоростью 10°C/мин в потоке аргона в интервале температур от 20 до 1000°C.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ осуществляли на комплексе, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. Микрофотографии получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (~4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует вовсе. Рентгеновский энергодисперсионный анализ осуществляли при ускоряющем напряжении ~8 кВ.

Для уточнения качественного состава поверхности порошков диборида ванадия регистрировали рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) на электронном спектрометре для химического анализа RHOIBOS 150 MCD.

Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) находили по величине адсорбции криптона при температуре жидкого азота после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме 1.33×10^{-3} Па при температуре 100°C и рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Тэллера (БЭТ). Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной 19.5×10^{-20} м². Ошибка определения не превышала ±10%.

Содержание бора, ванадия, хлора и кислорода определяли по стандартным аналитическим методикам, а также рентгеновским энергодисперсионным анализом. Содержание водорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario EL cube Elementar. Давление в системе измеряли образцовыми манометрами (МО) класса точности 0.4.

Методика эксперимента. Взаимодействие VCl_3 с NaBH_4 осуществляли следующим образом. В реактор-автоклав из нержавеющей стали в атмосфере

Таблица 1. Результаты исследования взаимодействия VCl_3 с $NaBH_4$ при мольном соотношении 1 : 10 в интервале температур 420–930°C под давлением аргона 4 МПа в течение 14–48 ч

Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Химический состав продуктов синтеза	Фазовый состав продуктов синтеза	Периоды кристаллической решетки, нм		$S_{уд}$, м ² /г
				<i>a</i>	<i>c</i>	
420	48	$V_{0.98}B_{3.8}Cl_{0.3}H_{2.7}O_{0.01}$	X-фаза*	–	–	–
495	40	$V_{1.01}B_{3.9}Cl_{0.4}H_{2.8}O_{0.04}$	X-фаза*	–	–	–
570	32	$V_{1.1}B_{2.9}Cl_{0.2}H_{1.8}O_{0.03}$	VB_2^{**} + X-фаза*	–	–	–
595	28	$VB_{2.02}O_{0.03}$	VB_2^{**}	–	–	73.9
645	24	$VB_{2.03}O_{0.03}$	VB_2^{**}	–	–	64.4
725	18	$VB_{2.01}O_{0.01}$	VB_2	0.3006	0.3046	53.2
850	16	$VB_{2.03}O_{0.02}$	VB_2	0.3002	0.3038	39.2
930	14	$VB_{2.03}O_{0.03}$	VB_2	0.2997	0.3057	36.0

* В силу недостаточного количества рефлексов (2) периоды кристаллической решетки X-фазы не определялись.

** В силу недостаточного количества рефлексов (3–4) и их размытости периоды кристаллической решетки VB_2 в указанных условиях не определялись.

особо чистого аргона помещали кварцевую ампулу с трихлоридом ванадия и борогидридом натрия, взятыми в мольном соотношении 1 : 10, и вакуумировали при 1.33×10^{-1} Па в течение 5 мин, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали при заданной температуре синтеза в течение 14–48 ч. Давление в реакторе после синтеза за счет выделившегося водорода достигало 10 МПа. Затем температуру реактора доводили до комнатной, понижали давление в реакторе до атмосферного, вакуумировали и заполняли реактор аргоном. После вскрытия реактора в атмосфере аргона реакционную массу последовательно обрабатывали охлажденной до +3°C дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом и вакуумировали при 40°C в течение 5–6 ч до остаточного вакуума 1.33×10^{-1} Па. Полученный порошок помещали в реактор, обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при 100°C, затем вакуумировали при комнатной температуре до остаточного вакуума 1.33×10^{-1} Па и выгружали из реактора в атмосфере аргона. Все последующие работы с полученным таким образом диборидом ванадия, включая отбор проб на анализ, проводили в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования взаимодействия VCl_3 с $NaBH_4$ при мольном соотношении 1 : 10 в интервале температур 420–930°C под давлением аргона 4 МПа и продолжительности реакции 14–48 ч. Такой большой избыток борогидрида натрия был выбран по аналогии с синтезом диборида циркония [23].

Как следует из этих данных, образование однофазного наноразмерного диборида ванадия наблюдается при температуре интенсивного разложения борогидрида натрия $t \geq 595^\circ C$ [24]. Образовавшийся черный порошок, полученный в интервале температур 595–930°C, по результатам химического и рентгеновского энергодисперсионного анализов, имеет состав $VB_{2.01-2.03}O_{0.01-0.03}$, следов хлора и водорода в нем не обнаружено.

По данным РФА, полученный порошок является диборидом ванадия (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{6}/mmm$). Значимого количества примесных фаз не обнаружено (рис. 1). Параметры элементарной ячейки VB_2 (табл. 1), синтезированного в интервале температур 595–930°C, согласуются с известными для диборида ванадия: $a = 0.2994-2998$ нм, $c = 0.3048-3056$ нм [25].

Согласно данным РФЭС, основным компонентом порошков является VB_2 : энергия связи электронов на $2p_{3/2}$ -уровне ванадия равна 512.8 эВ и на $1s$ -уровне бора – 188.9 эВ, что удовлетворительно согласуется с данными [26, 27]. Наряду с линиями, характерными для диборида ванадия, присутствуют слабые линии, соответствующие оксидам бора (борной кислоты), ванадия и элементарному бору (191.6, 517.0, 532.5, 530.3 и 187.1 эВ). Следовательно, поверхностный слой порошка диборида ванадия глубиной до ~ 40 Å содержит незначительное количество оксидов ванадия и бора или борной кислоты с включениями элементарного бора.

Взаимодействие трихлорида ванадия с избытком $NaBH_4$ при температуре 570°C приводит к образованию смеси диборида ванадия и X-фазы. На дифрактограммах помимо уширенных дифракционных линий, относящихся к VB_2 , присутству-

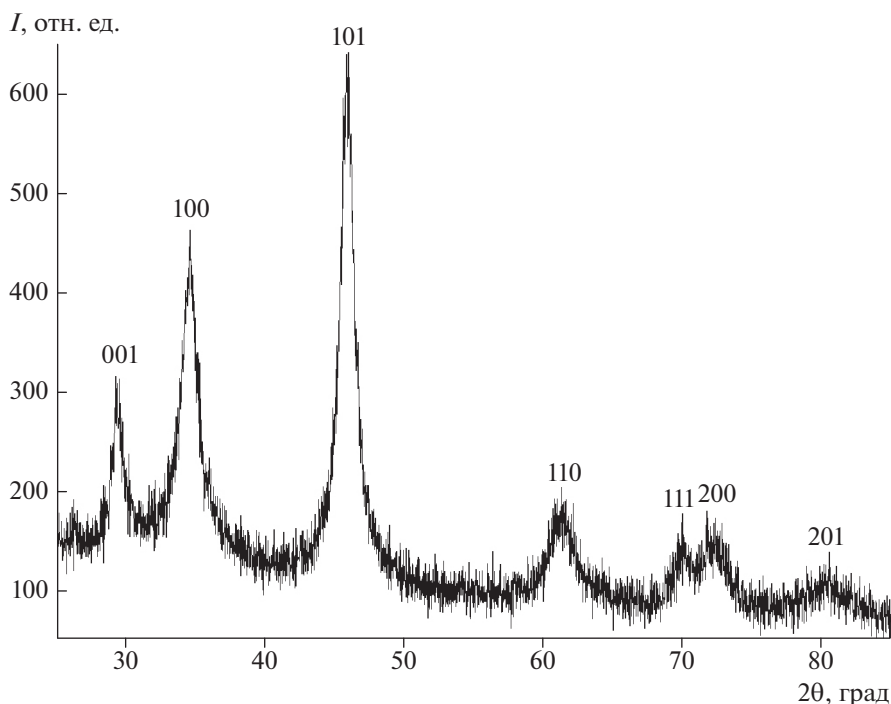


Рис. 1. Дифрактограмма наночастиц порошка VB_2 , полученного взаимодействием VCl_3 с NaNH_4 при 725°C .

ют две слабые размытые линии, не относящиеся к возможным известным фазам в рассматриваемой системе.

При температурах ниже 570°C образование диборида ванадия не наблюдается, а на дифрактограммах фиксируются два размытых рефлекса X -фазы валового состава $\text{V}_{0.98-1.01}\text{B}_{3.8-3.9}\text{Cl}_{0.3-0.4}\text{H}_{2.7-2.8}\text{O}_{0.01-0.04}$.

В табл. 2 представлен средний диаметр частиц VB_2 , полученных взаимодействием VCl_3 с NaNH_4 при различных температурах, а на рис. 2 – электронные микрофотографии частиц порошка VB_2 , полученных при 595 (а), 725 (б) и 930°C (в).

По данным сканирующей электронной микроскопии, форма частиц диборида ванадия, синтези-

рованных в интервале температур 595 – 930°C , близка к сферической, что характерно для соединений, полученных в результате прохождения химической реакции.

Размер частиц VB_2 , по данным электронной микроскопии, хорошо согласуется с результатами определения эквивалентного диаметра частиц VB_2 по измерению удельной поверхности порошка методом БЭТ (табл. 2). С повышением температуры синтеза размеры частиц VB_2 увеличиваются. Полученные нанопорошки VB_2 преимущественно агрегированы, а размер ОКР D в интервале температур 595 – 930°C составляет ~ 10 нм. При температурах синтеза 595 и 645°C диборид ванадия характеризуется низкой степенью кристаллично-

Таблица 2. Средний диаметр частиц VB_2 , полученных при взаимодействии VCl_3 с NaNH_4 при мольном соотношении $1 : 10$ в интервале температур 595 – 930°C под первоначальным давлением аргона 4 МПа в течение 14 – 28 ч

Температура взаимодействия, $^\circ\text{C}$	Средний диаметр частиц, оцененный из данных электронной микроскопии, нм	ОКР D , нм	Средний диаметр частиц, оцененный из $S_{\text{уд}}$, нм
595	~ 20	\sim	~ 16
645	~ 20	\sim	~ 18
725	~ 25	~ 10	~ 22
850	~ 32	~ 9.5	~ 30
930	~ 35	~ 10	~ 33

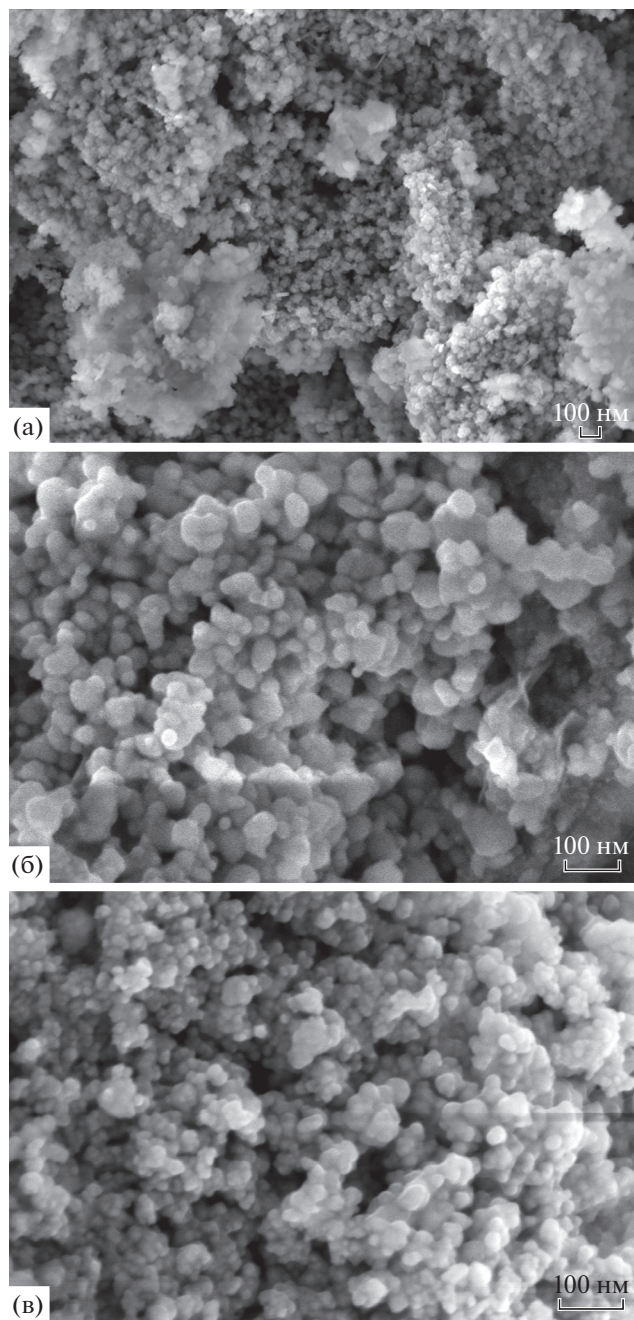


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночастиц порошка VB_2 , полученного взаимодействием VCl_3 с NaBH_4 при 595 (а), 725 (б) и 930°C (в).

сти, а при $t \geq 850^\circ\text{C}$ наблюдается спекание образцов. Следовательно, по совокупности представленных данных, оптимальной температурой синтеза является температура 725°C .

При нагревании в атмосфере аргона до 1000°C образцы диборида ванадия стабильны и не испытывают превращений, связанных с выделением или поглощением тепла или изменением массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, РФЭС, энергодисперсионного и элементного анализов показано, что образование однофазного VB_2 со средним размером частиц 20–35 нм происходит в температурном интервале $595\text{--}930^\circ\text{C}$. Установлено, что при взаимодействии VCl_3 с NaBH_4 в мольном соотношении 1 : 10 в атмосфере аргона в течение 14–28 ч оптимальная температура синтеза составляет 725°C .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0007 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.* Высокотемпературные бориды. Челябинск: Metallurgy, 1991. 368с.
2. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C.* Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065. <https://doi.org/10.1021/cr400020d>
3. *Trach Yu.B., Bulgakova L.V., Macota O.I., Suprun W.Ya., Schulze B., Stank C.B.W.* Vanadium Diboride Catalyzed Oxidation of Cyclooctene by Molecular Oxygen: Kinetic Study // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009. V. 302. P. 124–128. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.12.008>
4. *Lefler M., Stuart J., Parkey J., Licht S.* Higher Capacity, Improved Conductive Matrix VB_2 Air Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 5. P. A781–A784. <https://doi.org/10.1149/2.0031606jes>
5. *Licht S., Ghosh S., Wang B., Jiang D., Hettige C., Lau J., Asercion J.* An 11 Electron Redox Couple for Anodic Charge Storage: VB_2 // *ECS Transactions.* 2011. V. 35. № 33. P. 21–29. <https://doi.org/10.1149/1.3655434>
6. *Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Дементьев В.А.* Высококачественные бориды переходных металлов – перспективные материалы современной техники // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32. № 11. С. 1365–1371.
7. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Switzerland: Springer Int. Publ., 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
8. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: ИД МИСиС, 2011. 377 с.
9. *Wei Y., Huang Zh., Zhou L., Ran S.* Novel Borothermal Synthesis of VB_2 Powders // *Int. J. Mater. Res.* 2015. V. 9. P. 1–3. <https://doi.org/10.3139/146.111286>

10. *Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G.* On the Boro-thermic Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides // *J. Less-Common Mets.* 1968. V. 15. P. 259–267.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90184-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90184-7)
11. *Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Крутская Т.М., Попов М.В., Нецкина О.В., Никулина А.А., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С.* Синтез высокодисперсного диборида ванадия с использованием нановолокнистого углерода // *Журн. прикл. химии.* 2017. Т. 90. Вып. 9. С. 1121–1127.
12. *Kim J.W., Shim J.H., Ahn J.P., Cho Y.W., Kim J.H., Oh K.H.* Mechanochemical Synthesis and Characterization of TiB_2 and VB_2 // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 2461–2464.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.12.022>
13. *Yeh C.L., Wang H.J.* Combustion Synthesis of Vanadium Borides // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 3257–3261.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.004>
14. *Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Davoodi D., Beykzadeh A.A., Salahshour S.* Fast Mechanochemical Combustion Synthesis of Nanostructured Vanadium Boride by a Magnesiothermic Reaction // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 1812–1816.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.144>
15. *Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y.* Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Vanadium Diboride // *Mater. Lett.* 2004. V. 58. P. 2890–2892.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.013>
16. *Portehaut D., Devis S., Beaunier P., Gervais C., Giordano C., Sanchez C., Antonietti M.* A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals // *Angew. Chem.* 2011. V. 50. P. 3262–3265.
<https://doi.org/10.1002/anie.201006810>
17. *Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Ширяева Л.С., Терентьева М.А.* // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 2011. № 10. С. 12–17.
18. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1989. 306 с.
19. *Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B.* Rapid Synthesis of Transition – Metal Borides by Solid – State Metathesis // *J. Mater. Res.* 1995. V. 10. № 2. P. 353–361.
20. *Palani R. Jothi, Kunio Yubuta, Boniface P.T. Fokwa.* A Simple, General Synthetic Route toward Nanoscale Transition Metal Borides // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 14. P. 1704181-1–1704181-6.
<https://doi.org/10.1002/adma.201704181>
21. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // *Журн. общ. химии.* 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1252.
22. *Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Говоркова Л.В., Мозгина Н.Г.* О взаимодействии интерметаллических соединений ScT_2 , где Т – Fe, Co, Ni с азотом в присутствии водорода // *Журн. общ. химии.* 1984. Т. 54. Вып. 3. С. 491–495.
23. *Кравченко С.Е., Бурлакова А.Г., Домашнев И.А., Надхина С.Е., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С.П.* Образование наночастиц диборида циркония при взаимодействии тетраоксида циркония с борогидридом натрия // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 8. С. 817–821.
<https://doi.org/10.1134/S002016851708009X>
24. *Дьмова Т.Н., Елусеева Н.Г., Михеева В.И.* Термографическое изучение гидридобората натрия и некоторых родственных веществ // *Журн. неорган. химии.* 1967. Т. 12. № 9. С. 2317–2320.
25. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П.* Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
26. *Алешин В.Г., Харламов А.И., Чудинов М.Г.* Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.
27. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Simon F., Oschatz M., Schmidt M., Cardoso-Gil., Lorenz T., Baburin I.A., Joswig J.-O., Eychmüller A.* Effect Surface Properties on the Microstructure, Thermal, and Colloidal Stability of VB_2 Nanoparticles // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 14. P. 5106–5115.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01856>