

546.07.271.882

СИНТЕЗ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИБОРИДА НИОБИЯ

© 2021 г. С. Е. Кравченко¹, Д. Ю. Ковалев², А. А. Винокуров¹,
Н. Н. Дремова¹, А. В. Иванов¹, С. П. Шилкин¹, *

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

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. академика Осипяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 03.06.2021 г.

Разработан метод синтеза нанокристаллического порошка NbB_2 со средним размером частиц 65 нм. Материал получен в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KCl и KBg при взаимодействии предварительно обработанных водородом и активированных в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение 40 мин порошков Nb и аморфного В в соотношении 1 : 2. Синтез проводили в течение 32 ч при 800 °С в среде аргона при давлении 4 МПа. Показано, что независимо от состава и природы расплава происходит образование наночастиц диборида ниобия, кристаллизующихся в гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}/m\bar{m}m$. Параметры элементарной ячейки NbB_2 составили: $a = 0.3100\text{--}0.3108$ нм, $c = 0.3278\text{--}0.3298$ нм. Методами термического анализа, рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии неполного внутреннего отражения и элементного анализа исследованы продукты окисления наночастиц NbB_2 кислородом воздуха в политермическом (до 1000 °С) режиме и в изотермических условиях при 400, 450, 500, 550 и 600 °С. При этих температурах определены константы скорости окисления наночастиц NbB_2 – 0.0013, 0.045, 0.47, 2.61, 8.83 ч^{-1} соответственно. Начало окисления зафиксировано при 310 °С. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей эффективная энергия активации реакции окисления наночастиц NbB_2 составила 220 ± 8 кДж/моль.

Ключевые слова: диборид ниобия, наночастица, высокоэнергетическая механическая обработка, ионный расплав, реактор-автоклав, окисление

DOI: 10.31857/S0002337X21100067

ВВЕДЕНИЕ

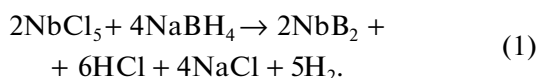
Диборид ниобия NbB_2 обладает высокой температурой плавления, термодинамической стабильностью, высокими значениями твердости, прочности, износоустойчивости, тепло- и электропроводности, химической и коррозионной инертностью, в силу чего находит применение в различных областях промышленности [1–4]. Интерес к боридам металлов IV–VI групп заметно возрос в связи с созданием на их основе материалов с наноразмерной структурой, физико-химические и механические свойства которых существенно отличаются от таковых для микрокристаллических аналогов [5].

Для синтеза наночастиц металлов V группы обычно используют методики, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV группы: высокотемпературный твердофазный

синтез из элементов, боротермическое восстановление различных оксидов и солей металлов, карботермическое восстановление оксидов металлов и бора или восстановление оксидов металлов и бора магнием, механохимический синтез, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), термолиз соответствующих боргидридов металлов или их комплексных производных, взаимодействие хлоридов переходных металлов с боргидридами щелочных металлов без стадии выделения боргидридных производных переходных металлов при повышенных температурах и давлениях [6–18].

Высокотемпературное твердофазное взаимодействие порошков ниобия и аморфного бора позволяет получать NbB_2 с высокой скоростью [6]. Однако в работе [6] не приводятся данные о чистоте и размере частиц полученного диборида

ниобия. В [7, 8] установлено, что при взаимодействии оксидов ниобия с бором при повышенных температурах в инертной атмосфере образуются наноразмерные частицы NbB_2 . Так, при 1300°C в атмосфере аргона NbO_2 реагирует с бором с образованием агломерированных наностержней NbB_2 диаметром 40 и длиной 800 нм. Ультрадисперсные частицы диборида ниобия (~50 нм) могут быть получены при 1650°C карботермическим восстановлением оксидов ниобия углеродом [9]. В [10] получены наностержни NbB_2 диаметром 50–60 и длиной до 600 нм при взаимодействии $NbCl_5$ с $NaBH_4$ в автоклаве в атмосфере аргона при температуре $550\text{--}650^\circ\text{C}$ по реакции



Наноразмерный диборид ниобия с размером частиц ~30 нм был получен при температуре 650°C взаимодействием Mg, Nb_2O_5 и H_3BO_3 в расплаве смеси безводных солей NaCl и $MgCl_2$ [11]. Нанокристаллический диборид ниобия образуется при взаимодействии $NbCl_5$ с порошками бора и олова при температуре 700°C в атмосфере азота [12]. Наночастицы NbB_2 могут быть получены в интервале температур $500\text{--}900^\circ\text{C}$ взаимодействием $NbCl_5$ с избытком $NaBH_4$ в атмосфере аргона в эвтектической смеси LiCl + KCl [13]. Порошок NbB_2 с размером частиц ~100 нм получали [14] при 800°C по реакции



Предварительно смесь порошков магния и ниобия с оксидом бора активировали механохимическим способом. Для выделения чистого NbB_2 полученный в реакции (2) продукт, содержащий оксид магния и диборид ниобия, последовательно обрабатывали соляной кислотой, водой и этиловым спиртом [14]. Достаточно крупнозернистый порошок NbB_2 с размером частиц ~200 нм может быть получен магниитермическим восстановлением смеси оксидов ниобия и бора [15].

Диборид ниобия получали также осаждением из газовой фазы, содержащей $NbCl_5$, BCl_3 и H_2 , на кварцевую подложку в виде гомогенной пленки при $950\text{--}1050^\circ\text{C}$ и кристаллов при $1050\text{--}1200^\circ\text{C}$ [16]. По данным просвечивающей электронной микроскопии наноразмерный NbB_2 с размером частиц ~37.8 нм получен при взаимодействии Nb_2O_5 с порошком Mg и $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в автоклаве при 800°C [17].

Каждая из перечисленных методик имеет свои преимущества и недостатки. Одни из них обеспечивают высокую производительность, другие позволяют получать наночастицы диборида ниобия стехиометрического состава, высокой чистоты или определенного размера при невысоких

температурах, но требуют сложного аппаратурного оформления.

В качестве альтернативного способа получения наночастиц NbB_2 в настоящей работе рассматривается т.н. “бестоковый” метод [19]. В его основу положено явление “бестокового” переноса бора на металл в ионных расплавах различного химического состава и строения, например безводного тетраборнокислого натрия, хлорида или бромида калия. Это явление было успешно использовано ранее при разработке методик синтеза наночастиц VB_2 и TiB_2 [20, 21]. Кроме того, применение ионных расплавов в качестве реакционной среды при синтезе наночастиц боридов металлов IV–VI групп, в силу особенностей их строения и свойств, создает условия для получения боридов металлов в виде наноразмерных порошков. Настоящая работа является непосредственным продолжением [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Порошок ниобия с размером частиц 10–15 мкм получали следующим образом: товарный порошок ниобия с размером частиц ~45 мкм нагревали при 900°C в вакууме 0.13 Па, а затем подвергали 5 циклам гидрирование–дегидрирование по методике [23]. Остаточное содержание водорода в порошке не превышало 1.0×10^{-3} мас. %, кислорода – 3.0×10^{-3} мас. %. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода [23, 24], содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и $LaNi_5$. В работе использовали хлориды и бромиды калия квалификации “х. ч.”, аргон высокой чистоты – 99.998% (ТУ 2114-005-0024760-99). Товарный аморфный бор марки Б 99А (ТУ 1-92-154-90) с размером частиц 10–20 мкм, хлорид и бромид калия непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при температуре 300°C . Безводный тетраборнокислый натрий получали вакуумированием товарного $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ квалификации “х. ч.” в вакууме 0.13 Па при температуре 350°C .

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка проводили на дифрактометре PANalytical AERIS и на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию рентгенограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов 2θ $20^\circ\text{--}110^\circ$ с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ дифрактограмм осуществляли в программном пакете “Буревестник”. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводили по 12 рефлексам. Инструментальное уширение учитывали по

уширению линий эталона – LaB_6 (SRM 660b). Для расчета размера кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР) – использовали метод вторых моментов. Термодинамические расчеты состояния системы Nb–В–О проводили в программе АСТРА 4 [25, 26].

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 C Aeolos при линейном нагреве навески образца со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке аргона высокой чистоты или воздуха в интервале температур от 20 до 1000°C . Контроль состава воздуха осуществляли масс-спектрометром МИ-1201В.

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

ИК-спектры неполного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 и спектрометра Vertex 70V, оборудованных приставками для съемки спектров отражения.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре фирмы Specs с анализатором. Спектры возбуждали излучением MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра составлял 4×10^{-7} Па. Мощность источника – 225 Вт.

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) находили при температуре жидкого азота с использованием анализатора Quadrasorb SI. Из данных измерения $S_{\text{уд}}$ проводили оценку диаметра частиц NbV_2 в предположении их сферической формы по известной формуле $d_x = 6(\gamma S_{\text{уд}})$, где d_x – размер частиц, γ – рентгеновская плотность NbV_2 , равная $6.93\text{ г}/\text{см}^3$.

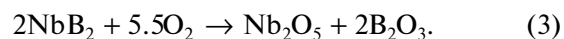
Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O – элементном анализаторе Vario Micro cube, содержание хлорид- и бромид-ионов, бора и ниобия – по стандартным аналитическим методикам, а также методом ЭДА.

Методика эксперимента. Порошок Nb и аморфный В в мольном отношении 1 : 2 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO_2 диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1 : 10, скорость

вращения 400 об./мин, время обработки 40 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре.

Полученную смесь порошков Nb (9.21 г) и В (2.16 г) вместе с $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, KCl или KBr (по 14.0 г) загружали в кварцевую ампулу, которую помещали в реактор–автоклав из нержавеющей стали. Реактор вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, далее заполняли аргоном под давлением 4 МПа. Изотермический отжиг проводили при 800°C в течение 32 ч. Температуру синтеза выбирали исходя из температур плавления KCl (776°C), KBr (734°C) и $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (742°C). Полученный спек после охлаждения измельчали и последовательно обрабатывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при температуре 50°C . Далее полученный порошок помещали в реактор, вакуумировали, а затем обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при температуре 100°C в течение 4 ч. Выгрузку порошка после охлаждения реактора проводили в атмосфере аргона.

Окисление наночастиц NbV_2 кислородом воздуха в изотермическом режиме при температурах 400, 450, 500, 550, 600 и 700°C проводили в трубчатом кварцевом реакторе диаметром 20 и длиной 300 мм (зона нагрева 150 мм), нагреваемом стандартной разъемной лабораторной электропечью. Образцы помещали в лодочку из платиновой фольги. Температуру в реакторе поддерживали с помощью терморегулятора ПТ200 с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$, датчиком служила хромель-алюмелевая термопара. Максимальное время выдержки образцов при заданных температурах составляло 6 ч. Скорость потока воздуха через реактор – 30 мл/мин. Степень превращения α – реальное увеличение массы образца NbV_2 за данный период времени, отнесенное к максимально возможному, рассчитаному исходя из реакции окисления NbV_2 :



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты исследования химического и фазового состава материала, полученного в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, KCl и KBr. По данным химического анализа и ЭДА, синтезированный продукт независимо от используемого ионного расплава имеет состав $\text{NbV}_{1.97-2.02}\text{O}_{0.01-0.03}$. Типичная дифрактограмма порошка (рис. 1) показывает, что продукт синтеза является однофазным и содержит кристаллическую фазу NbV_2 (гексагональная сингония, пр. гр. $P6/mmm$). Значимого количества примесных фаз не обнаружено. Параметры элементарной ячейки NbV_2 (табл. 1) согласуются с литературными дан-

Таблица 1. Состав и параметры ячейки NbV₂, полученного в ионных расплавах Na₂V₄O₇, KCl и KBr

Ионный расплав	Химический состав продукта*	a, нм	c, нм
Na ₂ V ₄ O ₇	NbV _{1.97} O _{0.02}	0.3100	0.3278
KCl	NbV _{2.01} O _{0.01}	0.3104	0.3295
KBr	NbV _{2.02} O _{0.03}	0.3108	0.3298

* По данным РФЭС кислород находится в поверхностных слоях наночастиц NbV₂ в виде оксидов ниобия (V) и бора [22].

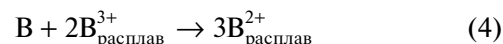
ными [27] и соответствуют дифракционной базе данных ICDD (PDF–2, card 000–35–0742).

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), наночастицы NbV₂, полученные в ионных расплавах, имеют различную форму, в основном сферическую. Средний размер частиц составил 64–67 нм (рис. 2, табл. 2). Частицы агломерированы.

В табл. 2 сопоставлены средний размер частиц NbV₂, оцененный по данным СЭМ, профильного анализа дифрактограмм и измерения удельной поверхности. Результаты, полученные разными методами, показывают, что независимо от природы ионного расплава средний размер частиц NbV₂ составляет 65 нм (табл. 2). В атмосфере аргона в температурном интервале 20–1000°C NbV₂ не испытывает превращений, связанных с

выделением, поглощением тепла или изменениями массы.

Наблюдаемое явление переноса V на Nb в ионных расплавах Na₂V₄O₇, KCl или KBr, согласно [19–21], можно объяснить образованием ионов низкой валентности V²⁺ по реакции

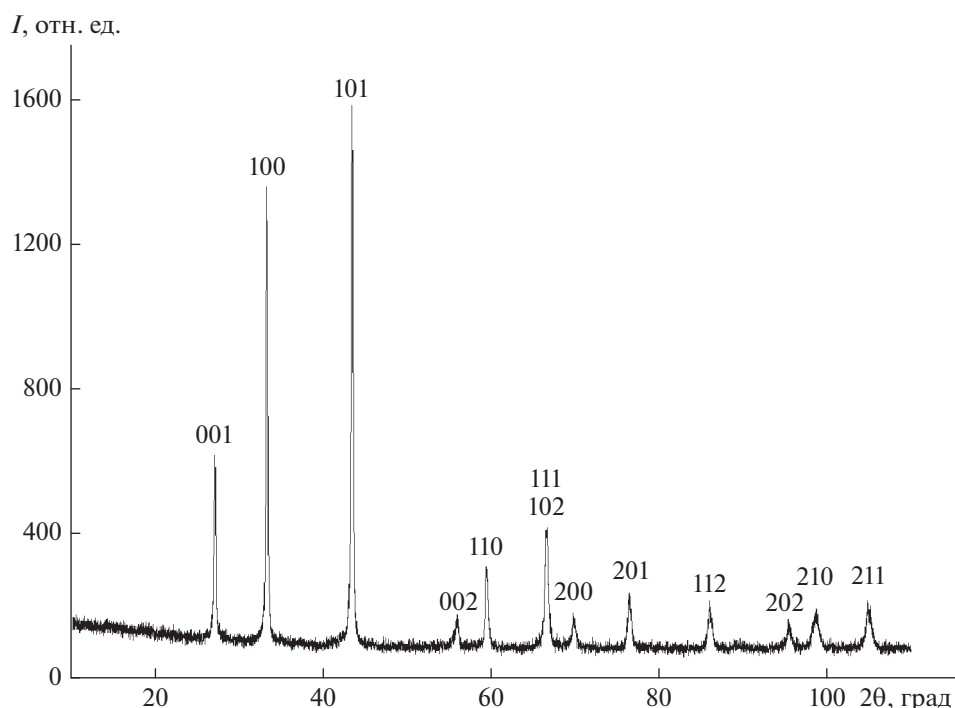


и затем их взаимодействием с ниобием с образованием NbV₂ по реакции:



Окисление наночастиц NbV₂. Для изучения реакции окисления наночастиц NbV₂ были проведены термодинамические расчеты состояния системы с исходным мольным составом Nb : V : O = 1 : 2 : 5.5 (реакция (3)) в температурном интервале 300–1000°C и атмосферном давлении. Для расчета использовали термодинамические данные NbV₂ [28]. Согласно расчетам, практически единственными равновесными продуктами в конденсированной фазе являются V₂O₃ и Nb₂O₅. Равновесные концентрации низших оксидов бора и ниобия пренебрежимо малы.

На рис. 3 приведены результаты термического анализа реакции окисления наночастиц NbV₂ в политермическом режиме в диапазоне 20–1000°C. Температура начала окисления наночастиц NbV₂ составила 310°C. За температуру начала окисления

**Рис. 1.** Дифрактограмма наночастиц NbV₂, полученных в ионном расплаве KBr.

NbV_2 была принята температура, при которой масса образца увеличивалась на 0.1 мас. %. На кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект при $574^\circ C$, связанный с образованием Nb_2O_5 и V_2O_3 по реакции (3). По данным РФА, в продуктах окисления NbV_2 обнаружен только оксид ниобия Nb_2O_5 (рис. 4ж).

На рис. 4а–4ж приведены дифрактограммы продуктов окисления наночастиц NbV_2 , полученного в ионном расплаве KBr , при температурах $400, 450, 500, 550, 600, 700^\circ C$ (изотермический режим) и $1000^\circ C$ (политермический режим). В исследованном интервале температур на дифрактограммах фиксируются только фазы Nb_2O_5 и NbV_2 . Образующаяся по реакции (3) фаза V_2O_3 , вероятно, является аморфной. При $400^\circ C$ изменения фазового состава порошка не наблюдается, хотя и происходит некоторое увеличение массы (рис. 4а). Рефлексы фазы Nb_2O_5 появляются на дифрактограммах при $450^\circ C$ (рис. 4б). При температуре выше $550^\circ C$ (рис. 4г–4ж) порошок содержит только оксидную фазу – рефлексы NbV_2 отсутствуют.

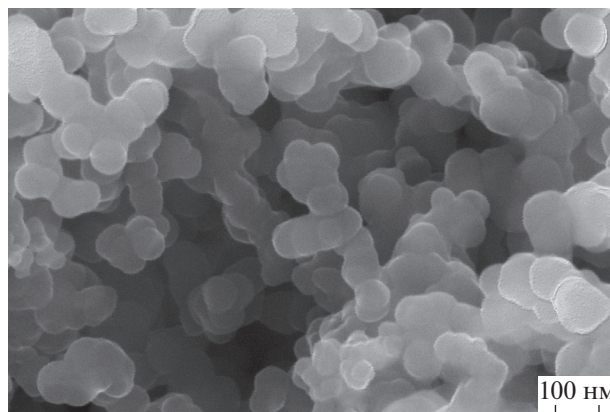


Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц NbV_2 , полученных в ионном расплаве KBr .

На рис. 5 представлен РФЭС уровня $V1s$ продуктов окисления наночастиц NbV_2 после изотермического отжига при $700^\circ C$. Положение пика $V1s$ (194.0 эВ) указывает на присутствие в продуктах окисления борного ангидрида или борной

Таблица 2. Средний размер частиц NbV_2 , полученных в ионных расплавах $Na_2V_4O_7$, KCl и KBr

Ионный расплав	Средний размер частиц, нм (СЭМ)	Размер ОКР, нм	Средний размер частиц по данным $S_{уд}$, нм
$Na_2V_4O_7$	65	60	67 ($S_{уд} = 13.0$ м ² /г)
KCl	64	59	67 ($S_{уд} = 13.0$ м ² /г)
KBr	67	57	62 ($S_{уд} = 14.0$ м ² /г)

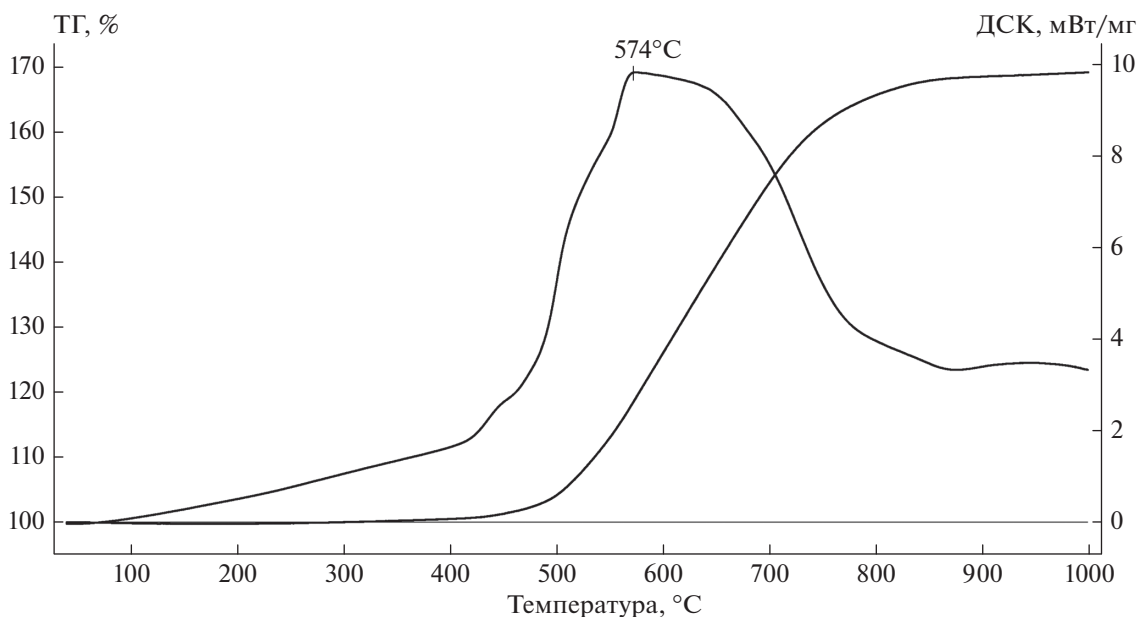


Рис. 3. Результаты термического анализа окисления наночастиц NbV_2 , полученных в ионном расплаве KBr .

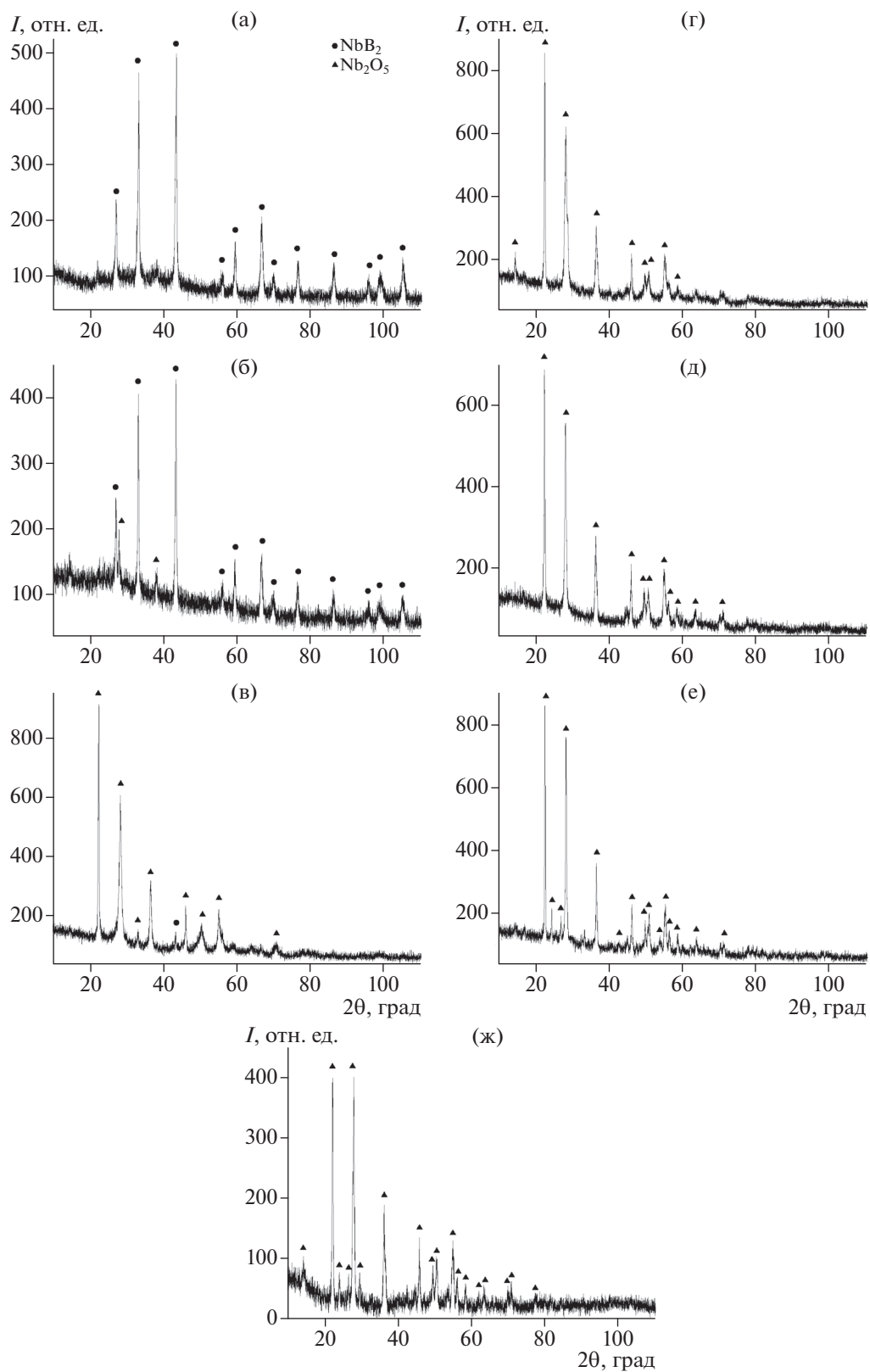


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов окисления в потоке воздуха наночастиц NbB_2 , полученных в ионном расплаве КВг, в изотермическом режиме при температурах 400 (а), 450 (б), 500 (в), 550 (г), 600 (д), 700°C (е) и в политермическом режиме после нагрева до 1000°C (ж).

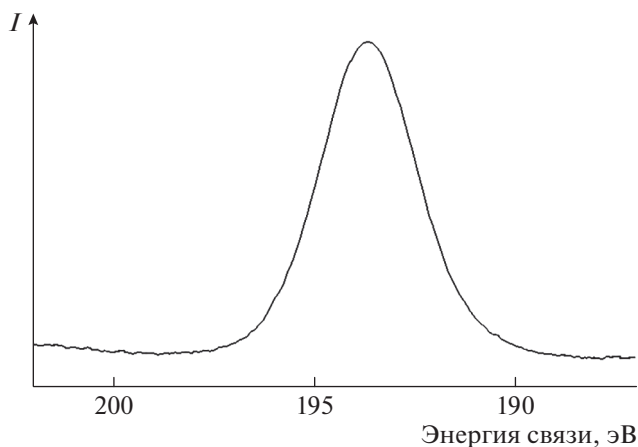


Рис. 5. РФЭС уровня В1s продуктов окисления наночастиц NbV₂ после изотермического отжига при 700°C.

кислоты [29, 30]. Результаты ИК-спектроскопии НПВО (рис. 6) свидетельствуют в пользу первого предположения. ИК-спектр продуктов окисления наночастиц NbV₂ практически идентичен спектру борного ангидрида [31], и в нем отсутствуют колебания, характерные для H₃BO₃ (3200, 1450 и 1196 см⁻¹) [32].

Морфология продуктов окисления наночастиц NbV₂ при разной температуре приведена на рис. 7. По сравнению с исходным порошком (рис. 2) заметно изменение морфологии наночастиц в зависимости от температуры нагрева в по-

токе воздуха. По данным РФА, ЭДА и химического анализа, в продуктах окисления азотсодержащие производные ниобия и бора отсутствуют.

При полном окислении NbV₂ по реакции (3) расчетное увеличение массы образцов составляет 76.86%. В политермическом режиме изменение массы образцов было значительно меньше (рис. 3). Это может быть связано как с диффузионным торможением окисления продуктами реакции, так и с летучестью оксида бора, температуры плавления и кипения которого составляют ~450 и ~2250°C соответственно. В выделяющейся газовой фазе, по данным масс-спектрометрии, заметное количество V₂O₃ обнаруживается при температурах более 700°C.

На рис. 8 представлены кинетические кривые реакции окисления наночастиц NbV₂ при различных температурах. Кинетические кривые описываются уравнением Авраами–Ерофеева

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k\tau,$$

где α – степень превращения, k – константа скорости, τ – время. Величина n составила 1/2, что характерно для гетерогенных процессов газ–твердое тело. Кинетические кривые характеризуются явно выраженной нелинейностью: после резкого изменения массы в начальный период времени в дальнейшем наблюдается “торможение” реакции окисления наночастиц NbV₂.

На величину рассчитанной степени превращения при температурах более 600°C заметное влияние оказывает испарение образовавшегося V₂O₃. После 1–2 ч выдержки масса образца определяет-

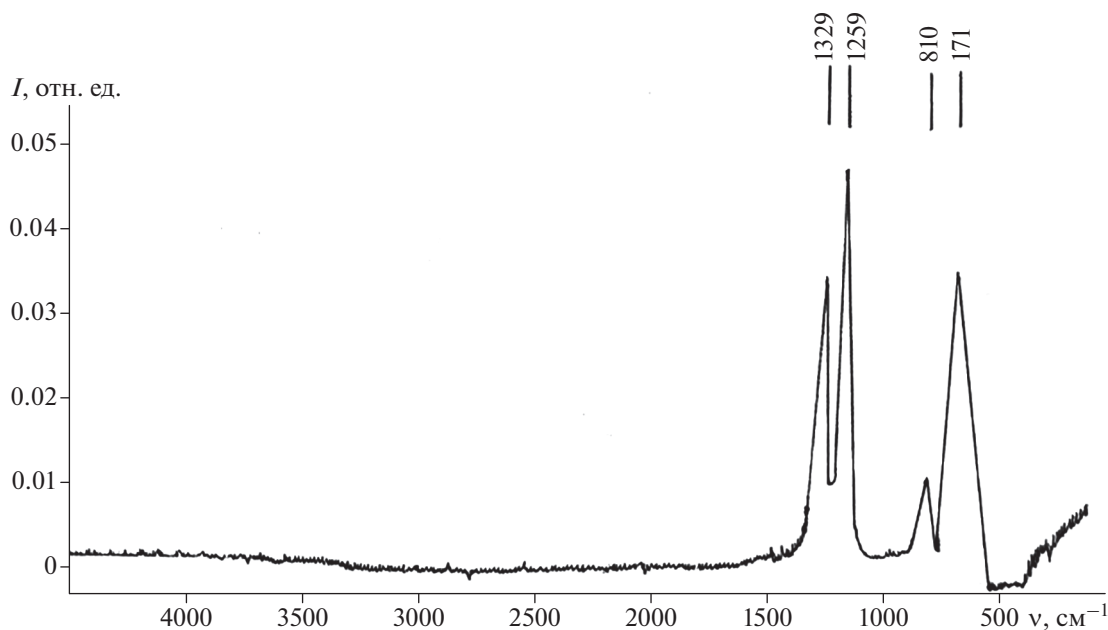


Рис. 6. ИК-спектр НПВО продуктов окисления наночастиц NbV₂ после изотермического отжига при 700°C.

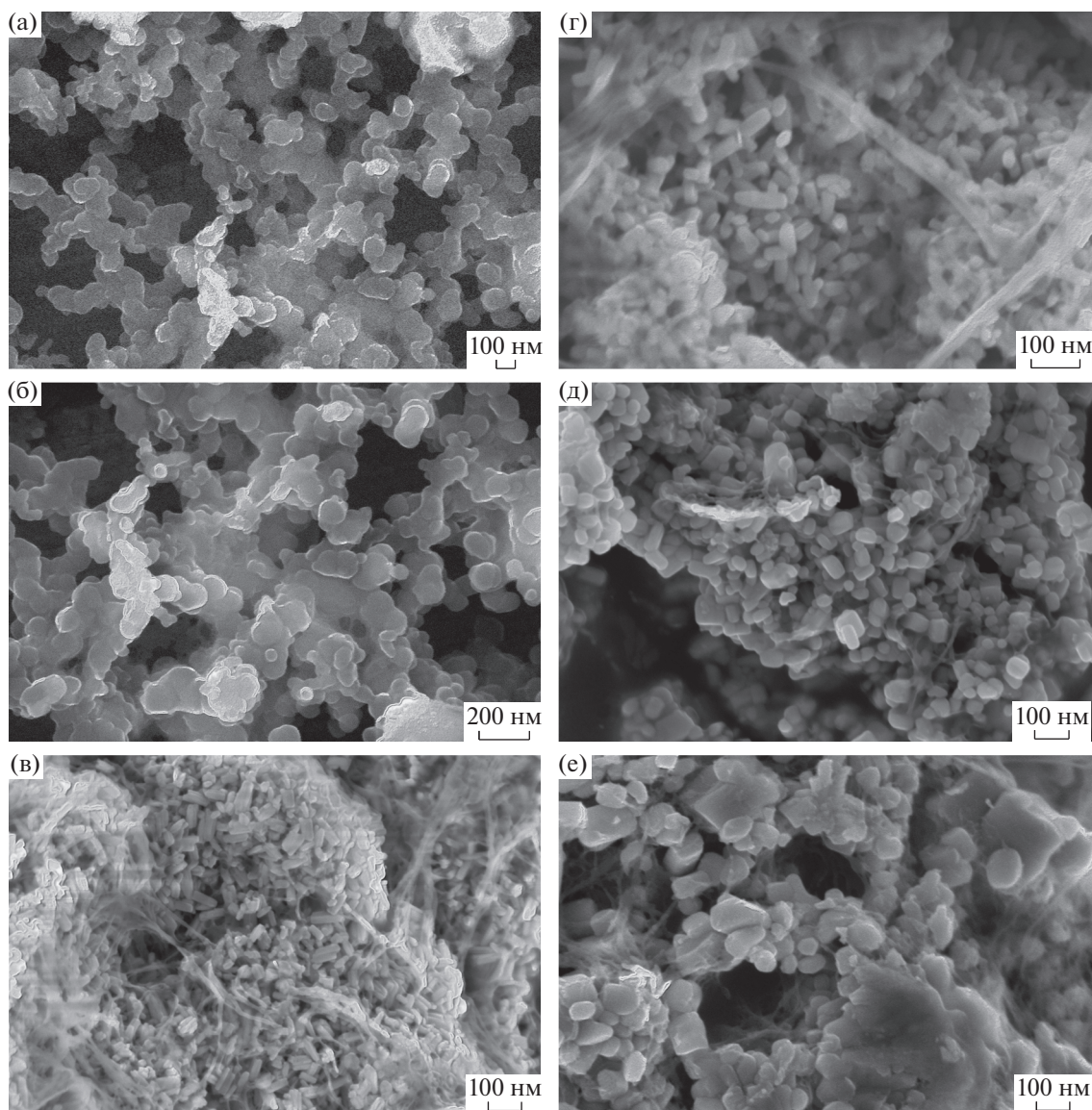


Рис. 7. Морфология наночастиц, полученных в ионном расплаве KBr и окисленных при температурах 400 (а), 450 (б), 500 (в), 550 (г), 600 (д) и 700°С (е).

ся одновременным образованием продуктов реакции окисления (рост массы) и испарением V_2O_5 (уменьшение массы). Последний процесс начинает преобладать с ростом температуры и времени и приводит к кажущемуся снижению расчетной степени превращения. Поэтому константы скорости реакции окисления наночастиц NbV_2 определяли по наклону начальных участков кинетических кривых. При температурах 400, 450, 500, 550, 600°С константы скорости реакции окисления NbV_2 составили 0.0013, 0.045, 0.47, 2.61, 8.83 $ч^{-1}$ соответственно. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей в температурном диапазоне 400–600°С эффективная энергия ак-

тивации реакции окисления NbV_2 составила 220 ± 8 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие предварительно обработанных водородом и активированных в высокоэнергетической планетарной мельнице в течение 40 мин порошков Nb и V (1 : 2) при температуре 800°С, давлении аргона 4 МПа и времени взаимодействия 32 ч в ионных расплавах $Na_2V_4O_{17}$, KCl и KBr. Показано, что независимо от состава и природы расплава происходит образование однофазного наноразмерного NbV_2 со средним размером частиц ~ 65 нм. Полученный

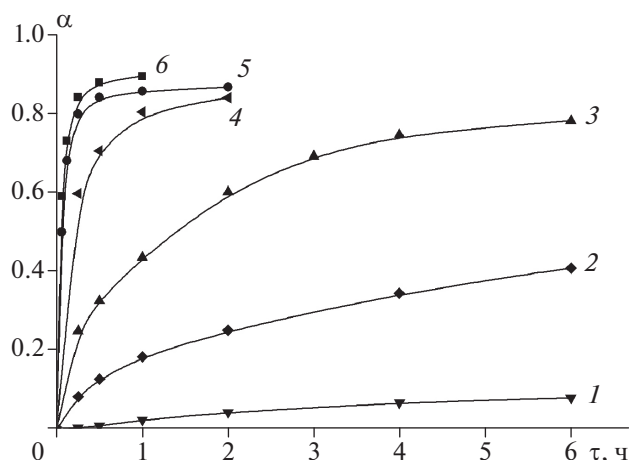


Рис. 8. Зависимости степени превращения α от времени окисления наночастиц NbB_2 при температурах 400 (1), 450 (2), 500 (3), 550 (4), 600 (5) и 700 °C (6).

NbB_2 имеет гексагональную сингонию, пр. гр. $P6/mmm$, с параметрами элементарной ячейки: $a = 0.3100\text{--}0.3108$ нм и $c = 0.3278\text{--}0.3298$ нм.

Методами физико-химического анализа исследованы продукты окисления наночастиц NbB_2 кислородом воздуха в политермическом (до 1000 °C) режиме и в изотермических условиях при 400, 450, 500, 550 и 600 °C. При этих температурах определены константы скорости окисления наночастиц NbB_2 : 0.0013, 0.045, 0.47, 2.61, 8.83 ч^{-1} соответственно. Начало окисления зафиксировано при 310 °C. Оцененная из температурной зависимости констант скоростей окисления эффективная энергия активации реакции окисления наночастиц NbB_2 в температурном интервале 400–600 °C составила 220 ± 8 кДж/моль.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 и Государственного задания ИСМАН тема 44.1 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и ЦКП ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Metallurgy, 1991. 368 с.
2. Careno 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. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск: Metallurgy, 1989. 367 с.
4. Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Деметьев В.А. Высокочистые бориды переходных металлов – перспективные материалы современной техники // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1365–1371.
5. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-2533-2>
6. Matsudaira T., Itoh H., Naka S. Synthesis of Niobium Boride Powder by Solid – State Reaction between Niobium and Amorphous Boron // J. Less-Common Met. 1989. V. 155. № 2. P. 207–214. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90229-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90229-4)
7. Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G. On the Borothermal Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides // J. Less-Common Met. 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)
8. Jha M., Ramanujachary K.V., Lofland S.T., Gupta G., Ganguli. Novel Borothermal Process for the Synthesis of Nanocrystalline Oxides and Borides of Niobium // J. Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 7879–7888. <https://doi.org/10.1039/c1dt10468c>
9. Maeda H., Yoshikawa T., Kusakabe K., Morooka S. Synthesis of Ultrafine NbB_2 Powder by Rapid Carbothermal Reduction in a Vertical Tubular Reactor // J. Alloys Compd. 1994. V. 215. P. 127–334. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90829-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90829-X)
10. Gai P., Yang Z., Shi L., Chen L., Zhao A., Gu Y., Qian Y. Low Temperature Synthesis of NbB_2 Nanorods by a Solid – State Reaction Route // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 3550–3552. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.051>
11. Ma J., Du Y., Wu M., Li G., Feng Z., Guo M., Sun Y., Song W., Lin M., Guo X. A Simple Inorganic – Solvent Route to Nanocrystalline Niobium Diboride // J. Alloys Compd. 2009. V. 468. P. 473–476. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.021>
12. 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>
13. Portehault 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/ange.201006810>
14. Jafari M., Tajizadegan H., Golabgir M.H., Chami A., Torabio O. Investigation on Mechanochemical Behavior of $\text{Al/Mg-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}$ System Reactive Mixtures to Synthesize Niobium Diboride // J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 50. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2014.10.017>
15. Balci Ö., Ağaogullari D., Övecoglu M.L., Duman I. Synthesis of Niobium Borides by Powder Metallurgy Methods using Nb_2O_5 , B_2O_3 and Mg Blends // Trans.

- Nonferrous Met. Soc. China. 2016. V. 26. P. 747–758. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64165-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64165-1)
16. *Motojima S., Sugiyama K., Takahashi Y.* Chemical Vapor Deposition of Niobium Diboride (NbB_2) // *Journal of Crystal Growth*. 1975. V. 30. P. 233–239. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90094-9)
17. *Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П.* Наноразмерный диборид циркония: синтез, свойства // *Журн. неорган. Химии*. 2011. Т. 56. № 4. С. 546–549. <https://doi.org/10.1134/S0036023611040164>
18. *Gupta A., Singhal V., Pandey O.P.* Facile in-situ Synthesis of NbB_2 Nanoparticles at Low Temperature // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 736. P. 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.257>
19. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
20. *Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида ванадия взаимодействием аморфного бора с ванадием в ионных расплавах KCl и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 5. С. 481–485. <https://doi.org/10.1134/S002016851905011X>
21. *Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П.* Синтез наноразмерного диборида титана в расплаве безводного тетраборнокислого натрия // *Журн. общ. химии*. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709–712. <https://doi.org/10.1134/S1070363212050027>
22. *Кравченко С.Е., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Надхина С.Е., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида ниобия взаимодействием аморфного бора с ниобием в ионных расплавах KCl и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Журн. общ. химии*. 2021. Т. 91. № 2. С. 326–328. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21020153>
23. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // *Журн. общ. химии*. 1996. Т. 66. В. 8. С. 1249–1252.
24. *Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P.* Synthesis of the Tetragonal Titanium Dihydride in Ultradispersed State // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1999. V. 24. № 2–3. P. 111–114. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00070-6)
25. *Трусов Б.Г.* Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация: Дис... докт. техн. наук. М.: МГТУ, 1984. 292 с.
26. *Синярев Г.Б., Васолин Н.А., Трусов Б.Г., Мусеев Г.К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.
27. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П.* Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
28. *Болгар А.С., Сербова М.И., Фесенко В.В., Серебрякова Т.И., Исаева Л.П.* Высокотемпературная энтальпия и теплоемкость диборида ниобия // *Теплофизика высоких температур*. 1980. Т. 18. № 6. С. 1180–1183.
29. *Joyner D.J., Hercules D.M.* Chemical Bonding and Electronic Structure of B_2O_3 , H_3BO_3 , and BN : ESCA, Auger, SIMS and SXS Study // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 2. P. 1095–1108. <https://doi.org/10.1063/1.439251>
30. *Ong C.W., Huang H., Zheng B., Kwok R.W.M., Hui Y.Y., Lau W.M.* X-ray Photoemission Spectroscopy of Non-metallic Materials: Electronic Structures of Boron and B_xO_y // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 7. P. 3527–3534. <https://doi.org/10.1063/1.1651321>
31. *Сидоров Т.А., Соболев Н.Н.* Инфракрасный и комбинационный спектры борного ангидрида. III. Интерпретация колебательного спектра борного ангидрида и расчет изотопического эффекта // *Оптика и спектроскопия*. 1958. Т. 4. Вып. 1. С. 9–16.
32. *Bethell D.E., Sheppard N.* The Infrared Spectrum and Structure of Boric Oxide // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 9–15.