

УДК 546.07'881'271'273'131

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИБОРИД ВАНАДИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

© 2019 г. С. Е. Кравченко, А. Г. Бурлакова, И. А. Домашнев,
А. А. Винокуров, С. П. Шилкин*

Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Н.Н. Семенова 1, Черноголовка, 142432 Россия
*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 8 ноября 2018 г.

После доработки 8 ноября 2018 г.

Принято к печати 22 ноября 2018 г.

Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионного и элементного анализа показано, что образование однофазного VB_2 со средними размерами частиц 20–35 нм происходит в температурном интервале 595–930°C при взаимодействии хлорида ванадия(III) с боргидридом натрия в мольном соотношении 1:10 в атмосфере аргона и времени контакта 14–28 ч. VB_2 со средним размером частиц ~90 нм образуется при взаимодействии порошкообразных аморфного бора и ванадия при 800°C в атмосфере аргона и времени контакта 32 ч в ионных расплавах $Na_2B_4O_7$ и KCl .

Ключевые слова: наночастицы, диборид ванадия, боргидрид натрия, хлорид ванадия(III), ионный расплав

DOI: 10.1134/S0044460X19040012

Диборид ванадия VB_2 – типичный представитель диборидов металлов V группы. В силу своих свойств (высокой температуры плавления, высоких значений твердости, прочности, износо- и ударостойкости, химической и коррозионной инертности и т. д.) VB_2 – перспективный материал для применения в высокотемпературной технике, при создании воздушных ванадиеборидных электрохимических ячеек и катализаторов жидкофазного окисления молекулярным кислородом различных органических соединений, содержащих двойную связь, например, циклооктена [1–9].

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 [10].

В этой связи актуальными становятся разработки новых эффективных методик получения диборида ванадия в наноразмерном состоянии. VB_2 получают прямым синтезом из элементов (спеканием при высоких температурах), боротермическим восстановлением различных оксидов и солей

ванадия, карботермическим восстановлением оксидов ванадия и бора, механохимическим и плазмохимическим синтезом в потоке низкотемпературной азотной плазмы [11–23].

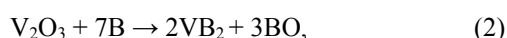
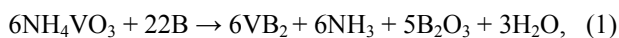
Метод спекания прост и способен обеспечить синтез боридов ванадия с высокой скоростью [11]. Однако полученный VB_2 представляет собой оплавленный спек с примесями оксидов ванадия и бора. Достаточно крупный порошок VB_2 с размером частиц <300 нм может быть получен боротермическим восстановлением NH_4VO_3 при 900–1000°C в атмосфере аргона в ионном расплаве $NaCl-KCl$ или в его отсутствие по реакции (1) [12].

Порошок диборида ванадия может быть получен восстановлением оксида ванадия V_2O_3 бором в вакууме при температуре >1500°C по реакции (2) [13] или боркарбидным способом при 1500°C в атмосфере аргона по реакции (3) [14]. Предложена механохимическая методика синтеза нанопорошка диборида ванадия в высокоэнергетической шаровой мельнице по реакции (4) [15]. После удаления хлорида лития получается порошок VB_2 с размерами частиц 15–60 нм.

Таблица 1. Результаты исследования взаимодействия VCl_3 с $NaBH_4$ ^a и порошкообразных V и B^b в ионных расплавах $Na_2B_4O_7$ и KCl

T, °C	Ионный расплав	Время, ч	Химический состав продуктов синтеза	Фазовый состав продуктов синтеза	Периоды кристаллической решетки, нм		$S_{уд}$, м ² /г
					a	c	
420	–	48	$V_{0.98}B_{3.8}Cl_{0.3}H_{2.7}O_{0.01}$	X-фаза ^b	–	–	–
495	–	40	$V_{1.01}B_{3.9}Cl_{0.4}H_{2.8}O_{0.04}$	X-фаза ^b	–	–	–
570	–	32	$V_{1.1}B_{2.9}Cl_{0.2}H_{1.8}O_{0.03}$	$VB_2^r + X$ -фаза ^b	–	–	–
595	–	28	$VB_{2.02}O_{0.03}$	VB_2^r	–	–	73.9
645	–	24	$VB_{2.03}O_{0.03}$	VB_2^r	–	–	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
800	$Na_2B_4O_7$	32	$VB_{2.01}O_{0.02}$	VB_2	0.2998	0.3045	12.5
	KCl	32	$VB_{2.02}O_{0.02}$	VB_2	0.3002	0.3039	13.1

^a Мольное соотношение 1:10, давление аргона 4 МПа. ^b Мольное соотношение 1:2, 800°C, давление аргона 4 МПа, 32 ч. ^r В силу недостаточного количества рефлексов периоды кристаллической решетки X-фазы не определяли. ^r В силу недостаточного количества рефлексов (3–4) и их размытости периоды кристаллической решетки VB_2 в указанных условиях не определяли.



Изучены бориды ванадия V_3B_2 , VB, V_5B_6 , V_3B_4 , V_2B_3 , VB_2 , полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков ванадия и аморфного бора [16]. Наноразмерный борид ванадия с размером частиц ~36 нм получали методом механохимического синтеза смеси Mg, V_2O_5 и B_2O_3 в высокоэнергетической шаровой мельнице [17]. Наночастицы VB_2 размером 50–100 нм синтезированы при взаимодействии VCl_3 с $NaBH_4$ и Mg при 650°C в стальном реакторе – автоклаве [18]. 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 900°C [19]. Исследован плазменный синтез диборида ванадия с размерами частиц 46–60 нм при температурах 2000–2600 К в потоке азотной низкотемпературной плазмы из смеси оксида ванадия и аморфного бора [20]. Методом высокоэнергетического разрушения могут быть получены дисперсные порошки различных соединений, включая VB_2 [21]. Проведен высокотемпературный синтез VB_2 при твердофазном

взаимодействии VCl_3 с MgB_2 [22]. В зависимости от условий проведения реакций 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 [23].

В качестве альтернативных методик нами рассматривается возможность образования наночастиц VB_2 при твердофазном взаимодействии VCl_3 с $NaBH_4$ и «бестоковым» переносе ванадия на бор в ионных расплавах различного химического состава и строения.

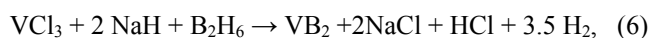
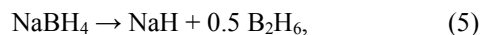
В табл. 1 представлены результаты исследования взаимодействия VCl_3 с $NaBH_4$ при мольном соотношении 1:10 в интервале температур 420–930°C при давлении аргона 4 МПа и времени контакта 14–48 ч. Как следует из этих данных, образование однофазного наноразмерного диборида ванадия наблюдается при температуре $\geq 595^\circ C$, т. е. при температуре интенсивного разложения боргидрида натрия [24]. Образовавшийся черный порошок, полученный в интервале 595–930°C, по результатам химического анализа и рентгеновского энергодисперсионного анализа, имеет состав $VB_{2.01-2.03}O_{0.01-0.03}$; следов хлора и водорода в нем не обнаружено.

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 при первоначальном давлении аргона 4 МПа и времени контакта 14–28 ч, и средний диаметр частиц, полученных при взаимодействии порошкообразных V и B при мольном соотношении 1:2 при 800°C при давлении аргона 4 МПа и времени контакта 32 ч в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KCl

$T, ^\circ\text{C}$	Ионный расплав	Средний диаметр частиц, оцененный из данных электронной микроскопии, нм	Область когерентного рассеивания D_{hkl} , нм	Средний диаметр частиц, оцененный из данных $S_{уд}$, нм
595	–	~20	–	~16
645	–	~20	–	~18
725	–	~25	~10.0	~22
850	–	~32	~9.5	~30
930	–	~35	~10.0	~33
800	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	~90	~80.0	~95
800	KCl	~90	~85.0	~90

По данным РФА, полученный порошок – диборид ванадия (гексагональная сингония, пространственная группа $R\bar{6}/mmm$, структурный тип AlB_2). Значимого количества примесных фаз не обнаружено. Параметры элементарной ячейки VB_2 (табл. 1), синтезированного в интервале температур 595–930°C, согласуются с известными для VB_2 : $a = 0.2994\text{--}0.2998$ нм, $c = 0.3048\text{--}0.3056$ нм [25].

По аналогии с диборидом циркония [26] сначала происходит разложение NaNH_4 по реакции (5), затем продукты разложения боргидрида натрия реагируют с хлоридом ванадия по реакции (6), причем образующийся по реакции (5) диборан в указанных условиях разлагается [27], и продукты его разложения также реагируют с VCl_3 . Итоговая схема получения VB_2 представлена реакцией (7).



Взаимодействие трихлорида ванадия с избытком NaNH_4 при 570°C приводит к образованию смеси диборида ванадия и X-фазы. На дифрактограммах, помимо уширенных дифракционных линий, относящихся к VB_2 , присутствуют две слабые размытые линии, не относящиеся к возможным известным фазам в рассматриваемой системе. При температурах ниже 570°C образования диборида ванадия не наблюдается, а на дифрактограммах фиксируются два размытых рефлекса малой интенсивности X-фазы валового состава $\text{V}_{0.98\text{--}1.01}\text{B}_{3.8\text{--}3.9}\text{Cl}_{0.3\text{--}0.4}\text{H}_{2.7\text{--}2.8}\text{O}_{0.01\text{--}0.04}$.

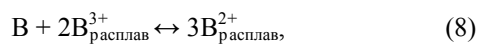
В табл. 2 представлен средний диаметр частиц VB_2 , полученных при взаимодействии VCl_3 с NaNH_4 при различных температурах. По данным сканирующей электронной микроскопии, форма частиц диборида ванадия, полученных в интервале температур 595–930°C, не осколочная, что характерно для соединений, образовавшихся в результате протекания химической реакции, а близкая к сферической. Размер частиц VB_2 , полученный из результатов электронной микроскопии, согласуется с оценкой эквивалентного диаметра частиц VB_2 из данных измерений удельной поверхности порошка, если принять плотность VB_2 5.066 г/см³ (табл. 2). С повышением температуры синтеза размеры частиц VB_2 увеличиваются. Частицы VB_2 преимущественно агрегированы. В то же время размер областей когерентного рассеивания D_{hkl} в интервале температур 595–930°C составляет ~10 нм. При температурах синтеза 595 и 645°C диборид ванадия плохо закристаллизован, а при температурах $\geq 850^\circ\text{C}$ происходит заметное спекание образцов. Следовательно, по совокупности представленных данных, оптимальной температурой синтеза является 725°C.

В табл. 1 представлены результаты исследования взаимодействия порошкообразных ванадия и бора, взятых в мольном соотношении 1:2, при 800°C, давлении аргона 4 МПа и времени контакта 32 ч в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KCl по методике, ранее разработанной для синтеза наноразмерного TiB_2 [28].

Применение ионных расплавов в качестве реакционной среды в силу особенностей их строения и свойств создает условия для получения боридов металлов в виде дисперсных порошков. По данным химического и энергодисперсионного анализа, диборид ванадия, полученный в указанных условиях, имеет состав $VB_{2.01-2.02}O_{0.02}$. По данным РФА, полученный порошкообразный диборид ванадия (гексагональная сингония, пространственная группа $P6/mmm$, структурный тип AlB_2) однофазен, значимого количества примесных фаз в нем не обнаружено. Образцы кристаллизуются с периодами решеток (табл. 1), удовлетворительно согласующимися с литературными значениями периодов кристаллической решетки для VB_2 . Анализ линий 9 рефлексов в диапазоне измерений $2\theta = 10^\circ-110^\circ$ показал, что область когерентного рассеивания D_{hkl} для частиц VB_2 , полученных в ионных расплавах $Na_2B_4O_7$ и KCl , составила ~ 80 и ~ 85 нм соответственно. Аморфная часть VB_2 проявляется в виде гало с максимумом при 20° (частично величина гало связана с подложкой, на которую наносился образец).

По данным сканирующей электронной микроскопии, порошкообразный диборид ванадия, полученный в ионных расплавах, состоит из частиц различной формы, часть из которых близка к сферической, диаметр ~ 90 нм в обоих ионных расплавах (табл. 2). Диаметр частиц VB_2 , полученных в ионных расплавах $Na_2B_4O_7$ и KCl , оцененный из результатов измерения удельной поверхности в приближении сферической формы частиц ($S_{уд} = 12.5$ и $13.1 \text{ м}^2/\text{г}$) при теоретической плотности VB_2 $5.066 \text{ г}/\text{см}^3$, составляет ~ 95 и ~ 90 нм соответственно. Как следует из этих данных, независимо от химического состава и природы ионного расплава, средний диаметр частиц порошкообразного VB_2 близок к величине ~ 90 нм.

Таким образом, наблюдаемый перенос В на V в ионном расплаве $Na_2B_4O_7$ или KCl , согласно представлениям [29], можно объяснить образованием ионов низшей валентности B^{2+} по реакции (8) и затем их взаимодействием с ванадием с образованием VB_2 по реакции (9).



При нагревании в атмосфере аргона до 1000°C образцы диборида ванадия, полученные по обеим разработанным методикам, не испытывают

фазовых переходов, связанных с выделением либо поглощением тепла или с изменением массы.

Для уточнения качественного состава поверхности диборида ванадия регистрировали их спектры РФЭ, согласно которым, основным компонентом порошков является VB_2 : энергия связи электронов на $2p_{3/2}$ -уровне V равна $512.6-512.8$ эВ, на $1s$ -уровне В – $188.6-188.9$ эВ, что согласуется с литературными данными [30, 31]. Наряду с линиями, характерными для диборида ванадия, присутствуют слабые линии, соответствующие оксидам бора или борной кислоте, оксиду ванадия V_2O_5 и элементному бору ($191.5-191.6$, $516.8-517.0$, $532.5-532.8$, $529.7-530.3$ и $186.9-187.1$ эВ), т. е. поверхностный слой порошка диборида ванадия глубиной до ~ 40 Å содержит незначительное количество оксидов ванадия, оксида бора или борной кислоты с включениями элементного бора.

Положение пика $B1s$ при $191.5-191.6$ эВ, по данным РФЭС, соответствует B_2O_3 или H_3BO_3 [31]. Результаты ИК спектроскопии свидетельствуют в пользу первого предположения. ИК спектр НПВО практически идентичен спектру индивидуального борного ангидрида [32], и в нем отсутствуют колебания, характерные для H_3BO_3 (3200 , 1450 и 1196 см^{-1}) [33].

Таким образом, разработанные методики синтеза наноразмерного диборида ванадия позволяют получать частицы диборида ванадия с составом, близким к стехиометрическому, с малым содержанием кислорода со средним диаметром частиц $20-35$ и $85-90$ нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боргидрид натрия чистотой $>99.3\%$ получали кристаллизацией технического препарата из 1 н. раствора $NaOH$ и сушили в вакууме 1.33×10^{-2} Па при 100°C . В работе использовали коммерческий VCl_3 чистотой 99.5% и аргон высокой чистоты (99.998% , ТУ 2114-005-0024760-99), хлорид калия квалификации ХЧ. Аморфный бор марки Б 99А (ТУ 1-92-154-90) с размерами частиц $10-20$ мкм предварительно вакуумировали до остаточного давления 1.3×10^{-1} Па при 300°C . Безводный тетраборнокислый натрий получали обезвоживанием $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ квалификации ХЧ в вакууме 1.3×10^{-1} Па при 350°C .

Порошок ванадия с размерами частиц $10-15$ мкм получали активацией коммерческого

порошка ванадия (99.8%) нагреванием при 900°C в вакууме 1.3×10^{-1} Па, затем подвергали 5 циклам гидрирование–дегидрирование по методике [34]. Остаточное количество водорода в порошке не превышало $1.0 \times 10^{-3}\%$, кислорода – $3.0 \times 10^{-3}\%$. Источником водорода 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 работе [35].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре АДП-2 (монокроматическое CuK_α -излучение). Погрешность определения периодов кристаллической решетки VB_2 не превышала 0.0003 нм. Из порошковых дифрактограмм проведена оценка области когерентного рассеивания D_{hkl} по формуле Шерера (10) в направлении, перпендикулярном плоскости hkl .

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}. \quad (10)$$

Здесь k – коэффициент анизотропии, который был принят равным 0.9, λ – длина волны рентгеновского излучения [$\lambda(\text{CuK}_\alpha)$ 1.54178 Å], θ – дифракционный угол, β – ширина дифракционного пика на половине его высоты (в рад).

ИК спектры неполного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне от 500 до 4000 cm^{-1} получены с использованием Фурье спектрометров PerkinElmer Spectrum 100 и Vertex 70V, оборудованных приставками для съемки спектров отражения. Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx, сопряженным с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos при линейном нагреве образца со скоростью 10 град/мин в потоке аргона в интервале температур от 20 до 1000°C. Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ (ЭДА) проводили на комплексе, состоящем из растрового 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. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистри-

ровали на электронном спектрометре для химического анализа RHOIBOS 150 MCD. Для измерения удельной поверхности использовали анализатор Quadrasorb SI. Содержание бора, ванадия, хлора и кислорода определяли по стандартным аналитическим методикам, а также методом рентгеновского энергодисперсионного анализа. 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. а. В реактор-автоклав из нержавеющей стали в атмосфере особо чистого аргона помещали кварцевую ампулу с навесками трихлорида ванадия и борогидрида натрия, взятыми в мольном соотношении 1:10. Затем реактор-автоклав вакуумировали 5 мин при комнатной температуре при 1.33×10^{-2} Па, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали при заданной температуре 14–48 ч. Давление в реакторе после протекания реакции за счет выделившегося водорода достигало 10 МПа. 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 5–6 ч при 40°C до остаточного давления 1.33×10^{-1} Па. Далее полученный порошок снова помещали в реактор, обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при 100°C, затем вакуумировали при комнатной температуре до остаточного давления 1.33×10^{-1} Па и выгружали из реактора в атмосфере аргона.

б. Перемешивали порошкообразные V и B, взятые в соотношении 1:2 (0.71 г V, 0.3 г B), с 0.7 г тетраборнокислого натрия или хлорида калия 8 ч в вибрационной мельнице (емкость барабана 50 cm^3 , шары из ванадия, шаровая загрузка 1:1, амплитуда колебаний 10 мм, частота 28 Гц) в атмосфере аргона при комнатной температуре до полной гомогенизации смеси. Навеску полученной смеси в корундовом тигле помещали в стальной реактор-автоклав. Реактор вакуумировали до остаточного давления 1.3×10^{-1} Па, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали заданное время при 800°C. Температуру реактора доводили до комнатной и выгружали реакционную смесь. Спек измельчали и последовательно

обрабатывали охлажденной до 3°C дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 1.3×10^{-1} Па. Полученный порошок снова помещали в реактор, обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при 100°C, вакуумировали при комнатной температуре до остаточного давления 1.33×10^{-1} Па и выгружали из реактора в атмосфере аргона.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 0089-2019-0007) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.
2. Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 10. P. 7981. doi 10.1021/cr400020d
3. Gidikova N. // Mater. Sci. Eng. (A). 2000. Vol. 278. P. 181. doi 10.1016/S0921-5093(99)00596-1
4. Смирнягина Н.Н., Сизов И.Г., Семенов А.П., Ванданов А.Г. // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 2. С. 63.
5. Григорьев О.Н., Ковальчук В.В., Запорожец О.Н., Бега Н.Д., Галанов В.А., Прилуцкий Э.В., Котенко В.А., Кутрань Т.Н., Дордиенко Н.А. // Порошковая металлургия. 2006. № 1–2. С. 59; Grigoryev O.N., Kovalchuk V.V., Zaporozhets O.N., Bega N.D., Galanov V.A., Prilutskii E.V., Kotenko V.A., Kutran' T.N., Dordienko N. A. // Powder Metallurgy. Met. Ceram. 2006. N 1–2. P. 47. doi 10.1007/s11106-006-0041-x
6. Trach Yu. B., Schulze B., Macota O.I., Bulgakova L.V. // J. Mol. Catal. (A). 2006. Vol. 258. P. 292. doi 10.1016/j.molcata.2006.05.069
7. Lefler M., Stuart J., Parkey J., Licht S. // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. N 5. P. A781. doi 10.1149/2.0031606jes
8. Licht S., Ghosh S., Wang B., Jiang D., Hettige C., Lau J., Asercion J. // ECS Trans. 2011. Vol. 35. N 33. P. 21. doi 10.1149/1.3655434
9. Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Деметьев В.А. // Неорг. матер. 1996. Т. 32. № 11. С. 1365; Prokhorov A.M., Lyakishev N.P., Burkhanov G.S., Dementev V.A. // Inorg. Mater. 1996. Vol. 32. N 11. P. 1195.
10. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extrem Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer Int. Publ., 2016. 107 p. doi 10.1007/978-3-319-25331-2
11. Леваишов 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.
12. Wei Y., Huang Zh., Zhou L., Ran S. // Int. J. Mater. Res. 2015. Vol. 9. P. 1. doi 10.3139/146.111286
13. Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G. // J. Less-Common Metals. 1968. Vol. 15. P. 259. doi 10.1016/0022-5088(68)90184-7
14. Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Крутская Т.М., Попов М.В., Нецкина О.В., Никулина А.А., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С. // ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 9. С. 1121; Krutskii Yu.L., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Popov M. V., Netskina O.V., Nikulina A.A., Cherkasova N.Yu., Kvashina T.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90. N 9. P. 1379. doi 10.1134/S1070427217090014
15. Kim J. W., Shim J.H., Ahn J.P., Cho Y.W., Kim J.H., Oh K.H. // Mater. Lett. 2008. Vol. 62. P. 2461. doi 10.1016/j.matlet.2007.12.022
16. Yeh C.L., Wang H.J. // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 3257. doi 10.1016/j.jallcom.2010.12.004
17. Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Davoodi D., Beykzadeh A.A., Salahshour S. // Ceramics Int. 2016. Vol. 42. P. 1812. doi 10.1016/j.ceramint.2015.09.144
18. Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J., Qian Y. // Mater. Lett. 2004. Vol. 58. P. 2890. doi 10.1016/j.matlet.2004.05.013
19. Portehault D., Devis S., Beaunier P., Gervais C., Giordano C., Sanchez C., Antonietti M. // Angew. Chem. 2011. Bd 50. S. 3262. doi 10.1002/anie.201006810
20. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Ширяева Л.С., Терентьева М.А. // Изв. вузов. Сер. Черная металлургия. 2011. № 10. С. 12; Nozdrin I.V., Galevskii G.V., Shiryayeva L.S., Terent'eva M.A. // Steel Transl. 2011. Vol. 41. N 10. P. 799. doi 10.3103/S0967091211100147
21. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. М.: Наука, Новосибирск, 1989. 306 с.
22. Rao L., Gillan E.G., Kaner R.B. // J. Mater. Res. 1995. Vol. 10. N 2. P. 353. doi 10.1557/JMR.1995.0353
23. Jothi P.R., Yubuta K., Fokwa B.P.T. // Adv. Mater. 2018. Vol. 30. N 14. P. 1704181. doi 10.1002/adma.20170418

24. Дымова Т.Н., Елисеева Н.Г., Михеева В.И. // ЖНХ. 1967. Т. 12. № 9. С. 2317.
25. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
26. Chen L., Gu Y., Yang Z., Shi L., Ma J., Qian Y. // Scripta Mater. 2004. Vol. 50. P. 959. doi 10.1016/j.scriptamat.2004.01.01
27. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. 520 с.
28. Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709. Volkova L.S., Shulga Y.M., Shilkin S.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 5. P. 819. doi 10.1134/S1070363212050027
29. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
30. Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т. 15. № 4. С. 672.
31. 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. // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. N 14. P. 5106. doi 10.1021/acs.chemmater.5b01856
32. Сидоров Т.А., Соболев Н.Н. // Оптика и спектроскопия. 1958. Т. 4. Вып. 1. С. 9.
33. Bethell D.E., Sheppard N. // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. P. 9. doi 10.1039/TF9555100009
34. Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Говоркова Л.В., Мозгина Н.Г. // ЖОХ. 1984. Т. 54. Вып. 3. С. 491.
35. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249.

Nanosized Vanadium Diboride: Synthesis, Structure, and Properties

S. E. Kravchenko, A. G. Burlakova, I. A. Domashnev, A. A. Vinokurov, and S. P. Shilkin*

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. N.N. Semanova 1, Chernogolovka, 142432 Russia
*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Received November 8, 2018; revised November 8, 2018; accepted November 22, 2018

X-ray, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive and elemental analysis showed that the formation of single-phase VB_2 with average particle sizes of 20–35 nm occurs in the temperature range of 595–930°C when vanadium(III) chloride interacts with sodium borohydride in molar a ratio of 1:10 in an argon atmosphere and a contact time of 14–28 h. VB_2 with an average particle size of ~90 nm is formed by the interaction of powdered amorphous boron and vanadium at 800°C in an argon atmosphere and contact time of 32 h in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and KCl ionic melts.

Keywords: nanoparticles, vanadium diboride, sodium borohydride, vanadium(III) chloride, ionic melt