

УДК. 546.07. 271.882

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА НИОБИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМОРФНОГО БОРА С НИОБИЕМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ KCl И $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

© 2021 г. С. Е. Кравченко, А. А. Винокуров, Н. Н. Дремова, С. Е. Надхина, С. П. Шилкин\*

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

Поступило в Редакцию 21 сентября 2020 г.  
После доработки 13 октября 2020 г.  
Принято к печати 15 октября 2020 г.

Синтезированы близкие к сферическим наноразмерные частицы диборида ниобия со средним диаметром 65 нм при взаимодействии аморфного бора с порошком ниобия при 1073 К в атмосфере аргона в ионных расплавах KCl и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (в автоклаве, давление аргона – 4 МПа, длительность взаимодействия – 32 ч).

**Ключевые слова:** наночастица, диборид ниобия, аморфный бор, порошок ниобия, высокоэнергетическое разрушение, гидридное диспергирование

**DOI:** 10.31857/S0044460X21020153

Диборид ниобия  $\text{NbB}_2$  обладает высокой температурой плавления, термодинамической стабильностью, высокими значениями твердости, прочности, износостойчивости, тепло- и электропроводности, химической и коррозионной инертностью, в силу чего находит применение в различных областях современной промышленности [1, 2].

Для синтеза наночастиц  $\text{NbB}_2$  обычно используют методики, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV–VI групп: высокотемпературный твердофазный синтез из элементов, боротермическое восстановление различных оксидов и солей ниобия, карботермическое восстановление оксидов ниобия и бора или восстановление оксидов ниобия и бора магнием, взаимодействие хлоридов ниобия с борогидридами щелочных металлов при повышенных температурах и давлениях, механохимический синтез, химическое осаждение из паровой фазы [3–10].

В качестве альтернативного способа получения наночастиц  $\text{NbB}_2$  в настоящей работе рассматривается так называемый бестоковый метод [11],

основанный на бестоковом переносе бора на металл в ионных расплавах различного химического состава и строения по методикам, ранее разработанным для получения наночастиц  $\text{TiB}_2$  и  $\text{VB}_2$  [12, 13]. Применение ионных расплавов в качестве реакционной среды из-за особенностей их строения и свойств позволяет получать бориды металлов в виде высокодисперсных порошков.

Нами синтезированы наночастицы  $\text{NbB}_2$  при взаимодействии аморфного бора с порошком ниобия в ионных расплавах KCl и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в атмосфере аргона с давлением 4 МПа при 1073 К и продолжительности взаимодействия 32 ч. Полученный диборид ниобия, по результатам химического и энергодисперсионного анализа, имеет состав  $\text{Nb}_{1.97-2.01}\text{O}_{0.01-0.03}$ , следов водорода и хлорид-ионов в нем не обнаружено. По данным РФА, диборид ниобия кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа  $P6/mmm$ , структурный тип  $\text{AlB}_2$ ,  $a$  0.3100–0.3104,  $c$  0.3278–0.3280 нм), параметры решетки согласуются с литературными данными.

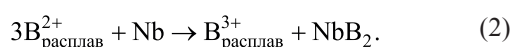
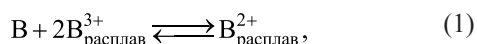
Средние диаметры ( $d$ , нм) полученных из расплавов частиц  $NbB_2$  (по данным электронно-микроскопических и рентгенографических исследований, а также по результатам измерения удельной поверхности) и области их когерентного рассеивания ( $D_{hkl}$ , нм) представлены ниже:

$NbB_2$  из  $Na_2B_4O_7$   $d \sim 65$  (электронная микроскопия),  $\sim 67$   
( $S_{уд}$  13.0 м<sup>2</sup>/г)  $D_{hkl} \sim 60$

$NbB_2$  из  $KCl$   $d \sim 64$  (электронная микроскопия),  $\sim 67$   
( $S_{уд}$  13.0 м<sup>2</sup>/г)  $D_{hkl} \sim 59$

Независимо от химического состава и природы ионного расплава средний диаметр частиц порошка  $NbB_2$  близок к 65 нм.

Наблюдаемый перенос В на Nb в ионном расплаве  $Na_2B_4O_7$  или  $KCl$ , согласно представлениям [11], можно объяснить образованием ионов низкой валентности  $B^{2+}$  по реакции (1) и их взаимодействием с ниобием с образованием  $NbB_2$  по реакции (2).



Для уточнения качественного состава поверхности наночастиц  $NbB_2$  регистрировали их рентгеновские фотоэлектронные спектры, согласно которым основной компонент порошков –  $NbB_2$ , энергия связи электронов на уровне  $Nb 3d_{5/2}$  равна 203.4 эВ и на уровне  $B 1s$  – 188.4 эВ, что согласуется с литературными данными. Наряду с линиями, характерными для диборида ниобия, присутствуют слабые линии, соответствующие оксиду бора и оксиду ниобия  $Nb_2O_5$ .

Перед проведением реакции аморфного бора с порошком ниобия в ионном расплаве предварительно получали порошок ниобия с размером частиц 10–15 мкм нагреванием коммерческого порошка ниобия с размером частиц  $\sim 45$  мкм при 1173 К в вакууме  $1.3 \times 10^{-1}$  Па и подвергали его 5 циклам гидрирования–дегидрирования [14]. Затем полученный порошок Nb и аморфный бор в стехиометрическом количестве (1:2, г-ат) смешивали и активировали в шаровой планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ниобия, шаровая загрузка 1:10, скорость вращения 400 об/мин, время обработки 40 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре.

Активированную смесь порошкообразных Nb (9.21 г) и В (2.16 г) вместе с  $Na_2B_4O_7$  или  $KCl$  (по

14.0 г) в кварцевой ампуле помещали в реактор – автоклав из нержавеющей стали – в атмосфере аргона высокой чистоты. Реактор вакуумировали до остаточного давления  $1.3 \times 10^{-1}$  Па, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали 32 ч при 1073 К. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры и выгружали реакцию смесь. Спек измельчали и последовательно обрабатывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления  $1.3 \times 10^{-1}$  Па. Полученный порошок снова помещали в реактор, обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа при 373 К, вакуумировали при комнатной температуре до остаточного вакуума  $1.3 \times 10^{-1}$  Па и выгружали из реактора в атмосфере аргона. Все последующие работы с полученным таким образом диборидом ниобия, включая отбор проб на анализ, проводили в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных наночастиц  $NbB_2$  проводили на дифрактометре АДП-2 (монокроматическое  $CuK_{\alpha}$ -излучение). Погрешность определения периодов кристаллической решетки  $NbB_2$  не превышала 0.0003 нм. По порошковым дифрактограммам оценивали области когерентного рассеивания  $D_{hkl}$  в направлении, перпендикулярном плоскости  $hkl$ , по формуле Шеррера (3).

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl} \quad (3)$$

Здесь  $k$  – коэффициент анизотропии, который был принят равным 0.9;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения ( $\lambda_{CuK_{\alpha}}$  1.54178 Å),  $\theta$  – дифракционный угол,  $\beta$  – ширина дифракционного пика на половине его высоты (в радианах).

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ проводили на комплексе приборов, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа RHOIBOS 150 MCD. Удельную поверхность образцов ( $S$ ) определяли на анализаторе Quadrasorb SI. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на

основе интерметаллидов  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{TiFe}$ , принцип действия которого подробно описан [15].

Химический состав наночастиц  $\text{NbB}_2$  определяли по стандартным аналитическим методикам, а также по результатам рентгеновского энергодисперсионного анализа.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации АААА-А19-119061890019-5) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Института проблем химической физики РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. N 10. P. 7981. doi 10.1021/cr400020d
2. *Andrievski R.A., Khatchoyan A.V.* Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer Int. Publ., 2016. 107 p. doi 10.1007/978-3-319-2533-2
3. *Jha M., Ramanujachary K.V., Lofland S.T., Gupta G., Ganguli A.K.* // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 7879. doi 10.1039/c1dt10468c
4. *Gai P., Yang Z., Shi L., Chen L., Zhao A., Gu Y., Qian Y.* // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. P. 3550. doi 10.1016/j.matlet.2005.07.051
5. *Ma J., Du Y., Wu M., Li G., Feng Z., Guo M., Sun Y., Song W., Lin M., Guo X.* // J. Alloys Compds. 2009. Vol. 468. P. 473. doi 10.1016/j.jallcom.2008.01.021
6. *Jothi P.R., Yubuta K., Fokwa B.P.T.* // Adv. Mater. 2018. Vol. 30. N 14. P. 1704181-1. doi 10.1002/adma.201704181
7. *Portehault D., Devis S., Beaunier P., Gervais C., Giordano C., Sanchez C., Antonietti M.* // Angew. Chem. 2011. Vol. 50. P. 3262. doi 10.1002/ange.201006810
8. *Jafari M., Tajizadegan H., Golabgir M.H., Chami A., Torabio O.* // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2015. Vol. 50. P. 86. doi 10.1016/j.ijrmhm.2014.10.017
9. *Balci Ö., Ağaoğullari D., Öveçoğlu M.L., Duman I.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. Vol. 26. P.747. doi 10.1016/S1003-6326(16)64165-1
10. *Gupta A., Singhal V., Pandey O.P.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 736. P. 306. doi 10.1016/j.jallcom.2017.10.257
11. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
12. *Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709; *Volkova L.S., Shulga Yu.M., Shilkin S.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 5. P.819. doi 10.1134/S1070363212050027
13. *Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С. П.* // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 5. С. 481; *Kravchenko S.E., Domashnev I.A., Dremova N.N., Vinokurov A.A., Shilkin S.P.* // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. N 5. P.443. doi 10.1134/S002016851905011X
14. *Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P., Shilkin S.P.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. N 2–3. P. 111. doi 10.1016/S0360-3199(98)00070-6
15. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249.

## Synthesis of Niobium Diboride Nanoparticles Through Reaction of Amorphous Boron with Niobium in $\text{KCl}$ and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Ionic Melts

S. E. Kravchenko, A. A. Vinokurov, N. N. Dremova, S. E. Nadkhina, and S. P. Shilkin\*

*Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*  
\*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Received September 21, 2020; revised October 13, 2020; accepted October 15, 2020

Close to spherical nanosized particles of niobium diboride with an average diameter of 65 nm were synthesized through the reaction of amorphous boron with niobium powder at 1073 K in an argon atmosphere in ionic melts  $\text{KCl}$  and  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (autoclave, argon pressure of 4 MPa, 32 h).

**Keywords:** nanoparticle, niobium diboride, amorphous boron, niobium powder, high-energy destruction, hydride dispersion