

# ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА НИОБИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕНТАХЛОРИДА НИОБИЯ С БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. А. А. Винокуров, Н. Н. Дремова, С. Е. Надхина, А. В. Иванов, 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 15 октября 2021 г.  
После доработки 10 ноября 2021 г.  
Принято к печати 15 ноября 2021 г.

Получены близкие к сферическим наночастицы диборида ниобия со средним диаметром ~17 нм, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии в пространственной группе  $P6/mmm$ , при взаимодействии  $NbCl_5$  с  $NaBH_4$  в ионных расплавах галогенидов щелочных металлов при 1073 К под давлением аргона 4 МПа при времени взаимодействия 15 ч в реакторе-автоклаве.

**Ключевые слова:** наночастицы диборида ниобия, пентахлорид ниобия, боргидрид натрия, ионный расплав галогенидов щелочных металлов, реактор-автоклав

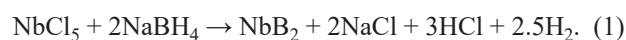
**DOI:** 10.31857/S0044460X22020184

Диборид ниобия имеет высокие значения температуры плавления, твердости, прочности, износоустойчивости, тепло- и электропроводности с химической и коррозионной инертностью, в силу чего находит применение в различных областях промышленности [1–3]. Создание боридных материалов в наноструктурном состоянии значительно расширяет сферу их применения и стимулирует разработку новых методик синтеза наноразмерных тугоплавких боридов [4, 5].

Для синтеза наночастиц  $NbB_2$  обычно используют методики, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV, VI групп: высокотемпературный твердофазный синтез из элементов или «бестоковый» метод синтеза при взаимодействии бора и ниобия в ионных расплавах, боротермическое восстановление различных оксидов и солей ниобия, карботермическое вос-

становление оксидов ниобия и бора или восстановление оксидов ниобия и бора магнием, термолит 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, механохимический синтез, химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [6–19].

В качестве альтернативного способа получения наночастиц  $NbB_2$  в настоящей работе рассматривается реакция (1).



В интервале температур 673–1173 К реакция (1) характеризуется высокой термодинамической вероятностью протекания с образованием диборида

ниобия (табл. 1). Реакция (1) является экзотермической. Расчеты изменения энергии Гиббса говорят о том, что реакция (1) в данном температурном интервале энергетически выгодна, а повышение температуры способствует ее протеканию. Термодинамические данные  $\text{NbB}_2$  взяты из работы [20], данные остальных веществ – из справочника NIST Chemistry Webbook [21].

Нами получены наночастицы диборида ниобия взаимодействием пентахлорида ниобия с боргидридом натрия по реакции (1) в ионных расплавах галогенидов щелочных металлов под давлением аргона 4 МПа при температуре 1073 К и времени взаимодействия 15 ч по реакции (1). Температура проведения реакции (1) (1073 К) должна быть несколько выше температур плавления  $\text{KCl}$  (1049 К) и  $\text{KBr}$  (1007 К). Давление аргона в реакторе над расплавом реагентов (4 МПа) должно гарантировать отсутствие контакта расплава со следами кислорода и азота воздуха, поэтому эти параметры были выбраны по аналогии с синтезом  $\text{NbB}_2$  в ионных расплавах по реакции (2) [16, 17].



Полученные наночастицы диборида ниобия по результатам химического и энерго-дисперсионного анализов имеют состав  $\text{NbB}_{1.99-2.02}\text{O}_{0.01-0.02}$ , следов водорода и галогенид-ионов в нем не обнаружено. Результаты РФА свидетельствуют о том, что полученные образцы не содержат заметного количества примесных фаз (рис. 1). Диборид ниобия кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа  $P6/mmm$ ) с периодами решетки:  $a$  0.3107–0.3115 нм и  $c$  0.3277–0.3290 нм, что согласуется с литературными данными [22].

В табл. 2 сопоставлены средние диаметры частиц  $\text{NbB}_2$ , оцененные из данных электронно-микроскопических и рентгенографических исследований, а также по результатам измерения удельной поверхности. Как следует из этих данных, независимо от химического состава ионного расплава средний диаметр частиц порошка  $\text{NbB}_2$  близок к ~17 нм, причем частицы диборида ниобия заметно агломерированы.

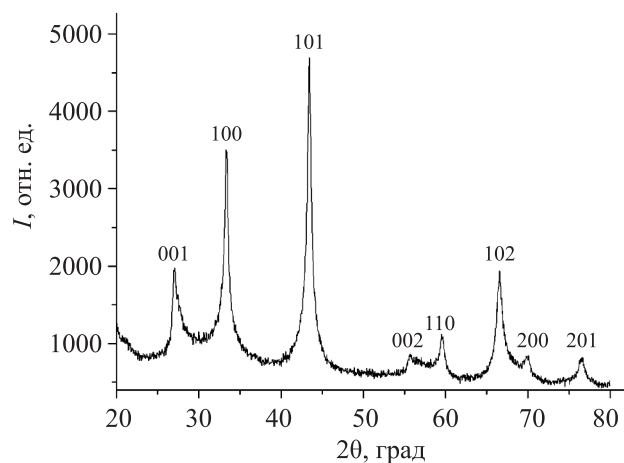
Для уточнения качественного состава поверхности наночастиц  $\text{NbB}_2$  регистрировали их рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС), со-

**Таблица 1.** Результаты расчета термодинамических параметров реакции (1) в температурном интервале 673–1173 К

$T, \text{K}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль} \cdot \text{K)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
673	-119.8	547.7	-488.4
723	-123.4	542.4	-515.6
773	-126.8	538.0	-542.6
823	-185.7	465.5	-568.9
873	-186.4	465.0	-592.3
923	-187.0	464.4	-615.7
973	-187.7	463.9	-639.1
1023	-188.2	463.5	-662.4
1073	-188.7	463.2	-685.7
1123	-189.0	463.0	-708.9
1173	-189.2	462.8	-732.1

гласно которым основным компонентом порошков является  $\text{NbB}_2$ : энергия связи электронов на уровне  $\text{Nb } 3d_{5/2}$  равна 203.6 эВ и на  $\text{V } 1s$  уровне – 188.1 эВ, что согласуется с литературными данными [9, 16, 17]. Наряду с линиями, характерными для диборида ниобия, присутствуют слабые линии, соответствующие оксиду бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  и оксиду ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Таким образом, применение ионных расплавов в реакции  $\text{NbCl}_5$  с  $\text{NaNH}_4$  позволяет получать близкие к сферическим наночастицы  $\text{NbB}_2$  меньшего размера в более мягких условиях, чем в известных методиках.



**Рис. 1.** Дифрактограмма наночастиц  $\text{NbB}_2$  размером ~17 нм, полученных в ионном расплаве  $\text{KBr}$ .

**Таблица 2.** Средний диаметр частиц NbV<sub>2</sub>, полученных при взаимодействии NbCl<sub>5</sub> с NaBH<sub>4</sub> в ионных расплавах галогенидов щелочных металлов при 1073 К под давлением аргона 4 МПа при времени взаимодействия 15 ч

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
KBr	~17	~10	~19.2 ( $S_{уд}$ 45.2 м <sup>2</sup> /г)
KCl	~16	~9	~18.8 ( $S_{уд}$ 46.1 м <sup>2</sup> /г)
NaCl-KCl	~18	~10	~19.4 ( $S_{уд}$ 44.7 м <sup>2</sup> /г)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боргидрид натрия с чистотой >99.5% получали перекристаллизацией технического препарата из 1N раствора NaOH и сушили при  $1.33 \times 10^{-1}$  Па и 373 К. В работе использовали NbCl<sub>5</sub> квалификации ХЧ, 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<sub>5</sub> и TiFe, принцип действия которого подробно описан в работе [23].

Взаимодействие NbCl<sub>5</sub> с NaBH<sub>4</sub> в соответствующем ионном расплаве осуществляли следующим образом: сначала реакционную смесь активировали при комнатной температуре в шаровой планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ниобия, шаровая загрузка 1:10, скорость вращения – 400 об/мин, время обработки – 2 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем активированную смесь порошкообразных NbCl<sub>5</sub> (3.3 г) и NaBH<sub>4</sub> (1.1 г) вместе с KCl, KBr или этвектической смесью 50 мол% NaCl–50 мол% KCl (по 15 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 15 ч при 1073 К. Реактор охлаждали до комнатной температуры и выгружали реакционную смесь. Спек измельчали и последовательно обрабатывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления  $1.3 \times 10^{-1}$  Па. После этого полученный порошок снова помещали в реактор и обрабатывали водородом в проточном режиме под давлением 5 МПа

при 373 К, вакуумировали при комнатной температуре до остаточного давления  $1.3 \times 10^{-1}$  Па, заполняли аргоном и выгружали из реактора в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных наночастиц NbV<sub>2</sub> проводили на дифрактометре АДП-2 (монохроматическое CuK<sub>α</sub>-излучение). Погрешность определения периодов кристаллической решетки NbV<sub>2</sub> не превышала 0.0003 нм. Из порошковых дифрактограмм проведена оценка области когерентного рассеивания  $D_{hkl}$  по формуле Шерера (3) (в направлении, перпендикулярном плоскости  $hkl$ ).

$$D_{hkl} = k\lambda\beta_{hkl} \cdot \cos\theta_{hkl}$$

где  $k$  – коэффициент анизотропии, который в нашем случае был принят равным 0.9,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (для  $\lambda_{CuK\alpha}$  1.54178 Å),  $\theta$  – дифракционный угол,  $\beta$  – ширина дифракционного пика на половине его высоты (рад).

Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский энергодисперсионный анализ осуществляли на комплексе приборов, состоящем из растрового сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA x-sight. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа RHOIBOS 150 MCD. Удельную поверхность образцов ( $S_{уд}$ ) определяли на анализаторе Quadrasorb SI. Из данных измерения удельной поверхности  $S_{уд}$  проводили оценку размера частиц NbV<sub>2</sub> в предположении их сферической формы по формуле (4).

$$d_x = 6/\gamma \cdot S_{уд}$$

где  $d_x$  – размер частиц,  $\gamma$  – рентгеновская плотность  $\text{NbB}_2$ .

Содержание бора, ниобия, хлорид- и борид-ионов 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.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Винокуров Александр Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7235-2991>

Шилкин Сергей Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2349-9441>

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (№ государственной регистрации 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. 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. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 252 с.
4. Albert B., Hillebrecht H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. N 46. P. 8640. doi 10.1002/anie.200903246
5. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. *Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications.* Berlin: Springer Int. Publ., 2016. 107 p. doi 10.1007/978-3-319-25331-2
6. Matsudaira T., Itoh H., Naka S. // *J. Less-Common Met.* 1989. Vol. 155. N 2. P. 207. doi 10.1016/0022-5088(89)90229-4
7. Jha M., Ramanujachary K.V., Lofland S.T., Gupta G., Ganguli A.K. // *J. Dalton Trans.* 2011. Vol. 40. P. 7879. doi 10.1039/c1dt10468c
8. Maeda H., Yoshikawa T., Kusakabe K., Morooka S. // *J. Alloys Compd.* 1994. Vol. 215. P. 127. doi 10.1016/0925-8388(94)90829-X
9. 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
10. Ma J., Du Y., Wu M., Li G., Feng Z., Guo M., Sun Y., Song W., Lin M., Guo X. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 468. P. 473. doi 10.1016/j.jallcom.2008.01.021
11. Palani R. Jothi, Kunio Yubuta, Boniface P.T. Fokwa. // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30. N 14. P. 1704181. doi 10.1002/adma.201704181
12. 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
13. 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.jirmhm.2014.10.017
14. Balci Ö., Ağaoğulları D., Övecoglu M.L., Duman I. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2016. Vol. 26. P.747. doi 10.1016/S1003-6326(16)64165-1
15. Gupta A., Singhal V., Pandey O.P. // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 736. P. 306. doi 10.1016/j.jallcom.2017.10.257
16. Кравченко С.Е., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Надхина С.Е., Шилкин С.П. // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 2. С. 326; Kravchenko S.E., Vinokurov A.A., Dremova N.N., Shilkin S.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. N 2. P. 302. doi 10.1134/S1070363221020195
17. Кравченко С.Е., Ковалев Д.Ю., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Иванов А.В., Шилкин С.П. // *Неорг. матер.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1063; Kravchenko S.E., Kovalev D.Yu., Vinokurov A.A., Dremova N.N., Ivanov A.V., Shilkin S.P. // *Inorg. Mater.* 2021. Vol. 57. N 10. P. 1005. doi 10.1134/S002016852110006X
18. Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П. // *ЖНХ.* 2011. Т. 56. № 4. С. 546; Kravchenko S.E., Torbov V.I., Shilkin S.P. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. N 4. P. 506. doi 10.1134/S0036023611040164
19. Andrievski R.A., Kravchenko S.E., Shilkin S.P. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 10. P. 198.

20. Болгар А.С., Сербова М.И., Фесенко В.В., Серебрякова Т.И., Исаева Л.П. // Теплофизика высоких температур. 1980. Т. 18. № 6. С. 1180.
21. Burgess D.R., Jr. Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
23. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249.

## Formation of Niobium Diboride Nanoparticles by the Reaction of Niobium Pentachloride with Sodium Borohydride in Alkali Metal Halogenides Ionic Melts

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

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

Received October 15, 2021; revised November 10, 2021; accepted November 15, 2021

Close to spherical niobium diboride nanoparticles with an average diameter of ~17 nm, crystallizing in a hexagonal system in the space group  $P6/mmm$ , were obtained by reacting  $NbCl_5$  with  $NaBH_4$  in ionic melts of alkali metal halides at 1073 K under an argon pressure of 4 MPa at within 15 h in autoclave.

**Keywords:** niobium diboride nanoparticles, niobium pentachloride, sodium borohydride, alkali metal halides ionic melts, autoclave