

УДК 546.07.271.883

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА ТАНТАЛА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМОРФНОГО БОРА С ТАНТАЛОМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. А. А. Винокуров<sup>1</sup>, Д. Ю. Ковалев<sup>2</sup>, Г. Р. Нигматуллина<sup>2</sup>, **И. И. Коробов<sup>1</sup>**,  
Н. Н. Дремова<sup>1</sup>, Г. В. Калинин<sup>1</sup>, А. В. Иванов<sup>1</sup>, С. П. Шилкин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

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

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Исследовано взаимодействие активированного механохимическим способом порошка тантала с аморфным бором, взятых в мольном соотношении 1 : 2, в ионных расплавах солей различного состава при температурах 1023 и 1073 К в атмосфере аргона. Показано, что применение ионных расплавов позволяет получать близкие к сферическим частицы TaB<sub>2</sub> (пр. гр. *R6/mmm*) со средним диаметром ~70 нм, с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.3077\text{--}0.3090$  нм и  $c = 0.3227\text{--}0.3245$  нм.

**Ключевые слова:** диборид тантала, наночастица, механохимическая активация, гидридное диспергирование, тантал, аморфный бор, ионный расплав, реактор-автоклав

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060052, **EDN:** ENWUWM

### ВВЕДЕНИЕ

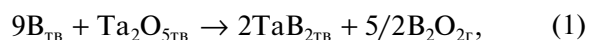
Диборид тантала (TaB<sub>2</sub>) обладает высокими значениями температуры плавления, твердости, прочности, износоустойчивости, теплопроводности, а также огнеупорностью, химической и коррозионной стойкостью, особенно в кислых средах, в силу чего находит применение в различных областях промышленности [1–4].

Перевод компактных тугоплавких боридов в нанокристаллическое состояние позволяет получать материалы с физико-химическими, механическими и другими свойствами, превосходящими таковые для микроструктурных аналогов [5]. В связи с этим актуальными становятся исследования по поиску новых эффективных методик получения нанокристаллического порошка диборида тантала.

Для синтеза высокодисперсного порошка TaB<sub>2</sub> обычно используют методы, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV, VI групп: боротермическое восстановление различных оксидов и солей тантала бором, борогидридом натрия, дибораном или карбидом бора; карботермическое восстановление оксидов тантала и бора или восстановление оксидов тантала и бора магнием или оловом; механохимический синтез;

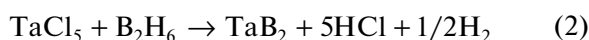
твердофазное взаимодействие пентахлорида тантала с диборидом магния [6–15].

Боротермическое восстановление оксида тантала (V) бором по реакции



является двухступенчатым: на первом этапе реакционная смесь нагревается в вакууме при 1073 К, на втором этапе, при 1823 К, удаляются оксиды бора. Частицы диборида тантала размером 0.7–0.8 мкм заметно агломерированы и содержат до 0.9 мас. % кислорода [6]. Нагрев до 973 К предварительно активированной механохимическим способом смеси оксида тантала (V) и NaBH<sub>4</sub> в аргоне приводит к получению двух видов частиц TaB<sub>2</sub>: округлых агломерированных размером ~300 нм и игольчатых — длиной до 200 нм и диаметром в несколько нанометров [7]. Восстановление оксида тантала (V) карбидом бора в вакууме при 1823–1923 К сопровождается образованием частиц диборида тантала размером ~0.7 мкм, содержащих до ~0.8 мас. % кислорода [8, 9]. Взаимодействие предварительно активированной механохимическим способом в шаровой мельнице (шаровая нагрузка 30 : 1, скорость вращения 600 об./мин) смеси оксида тантала (V) и бора с магнием в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приводит к об-

разованию частиц TaB<sub>2</sub> размером ~50 нм [10]. При замене бора в этой реакции на борную кислоту при 923 К был синтезирован диборид тантала с частицами размером ~40 нм [11]. Восстановление смеси TaCl<sub>5</sub> и бора оловом в атмосфере аргона при 1073 К сопровождается образованием наноразмерного диборида тантала, размер частиц в оригинальной работе не указан [12]. Механохимическая обработка смеси порошков тантала и бора (планетарная мельница типа АИР с центробежным ускорением 25 g, стальные барабаны со стальными шарами диаметром 9.5 мм, атмосфера аргона) приводит к получению частиц TaB<sub>2</sub> размером ≤0.1 мкм [13]. Взаимодействие паров TaCl<sub>5</sub> и B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в атмосфере аргона в интервале температур 773–1200 К по реакции



приводит к получению диборида тантала в виде пленки с размером кристаллитов 5–10 нм в зависимости от температуры реакции (2) [14]. Твердофазное взаимодействие пентахлорида тантала с диборидом магния в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 1123 К в течение 18 ч сопровождается получением порошка TaB<sub>2</sub> с размерами кристаллитов 10–35 нм [15].

В настоящей работе предложена новая методика получения наноразмерного порошка TaB<sub>2</sub>, основанная на явлении “бестокового” переноса бора на металл в ионных расплавах [16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные реагенты.** Порошок тантала с размером частиц 10–15 мкм получали следующим образом: товарный порошок тантала марки Та ПМ с размером частиц ~36 мкм и чистотой 99.9 мас. % нагревали при 1173 К в вакууме 0.13 Па, а затем подвергали 5 циклам гидрирование–дегидрирование по методике [17]. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi<sub>5</sub> [18]. Остаточное содержание водорода в порошке не превышало  $1.0 \times 10^{-3}$  мас. %, кислорода –  $3.5 \times 10^{-3}$  мас. %. В работе использовали хлориды и бромиды натрия и калия квалификации “х. ч.”, аргон высокой чистоты (99.998%), а также товарный аморфный бор марки Б 99А с размером частиц 10–20 мкм. Бромиды и хлориды натрия, калия и их смеси непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 573 К. Безводный тетраборнокислый натрий получали обезвоживанием товарного Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O квалификации “х. ч.” в вакууме 0.13 Па при 623 К.

**Методы анализа.** Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию рентгенограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuK<sub>α</sub> в интервале углов 2θ 20°–110° с шагом 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 рефлексов эталона – LaB<sub>6</sub> (SRM 660b). Для расчета размера кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР) – использовали метод вторых моментов.

Термическую стабильность TaB<sub>2</sub> исследовали 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 К/мин в потоке аргона высокой чистоты при температурах от 293 до 1273 К.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный анализ порошков TaB<sub>2</sub> 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. Рентгеноспектральный анализ осуществляли при ускоряющем напряжении 8 кВ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа RHOIBOS 150 MCD. Удельную поверхность образцов TaB<sub>2</sub> находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме  $1.33 \times 10^{-3}$  Па при 373 К и рассчитывали по методу БЭТ. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной  $19.5 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup> [19]. Относительная погрешность определения не превышала 10%. Из данных измерения удельной поверхности S<sub>уд</sub> проводили оценку размера частиц TaB<sub>2</sub> в предположении их сферической формы по формуле:  $d_x = 6/(\gamma S_{уд})$ , где d<sub>x</sub> – диаметр частиц, γ – рентгеновская плотность TaB<sub>2</sub>, равная 12.54 г/см<sup>3</sup>.

Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube. Содержание хлорид- и бромид-ионов, бора и тантала определяли по стандартным анали-

**Таблица 1.** Результаты и условия взаимодействия активированной смеси порошков тантала и аморфного бора в ионных расплавах

Ионный расплав	Температура реакции, К	Время реакции, ч	Давление Ar, МПа	Валовый состав продуктов реакции	Фазовый состав продуктов реакции	Параметры элементарной ячейки, нм	
						<i>a</i>	<i>c</i>
KBr	1073	20	4	TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.01</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3328 0.3077	— 0.3235
		24	4	TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.02</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3326 0.3079	— 0.3230
		28	4 1 0.5	TaB <sub>1.98</sub> O <sub>0.02</sub> TaB <sub>1.97</sub> O <sub>0.01</sub> TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.03</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3080 0.3085 0.3078	0.3227 0.3231 0.3228
50 мол. % NaCl– 50 мол. % KCl	1023	20	1	TaB <sub>1.99</sub> O <sub>0.01</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3327 0.3090	— 0.3237
		24	0.5	TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.03</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3330 0.3087	— 0.3241
		28	0.5	TaB <sub>1.99</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3089	0.3232
		32	0.5	TaB <sub>1.97</sub> O <sub>0.01</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3081	0.3229
KCl	1073	28	0.5	TaB <sub>2.02</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3084	0.3231
		32	0.5	TaB <sub>2.03</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3088	0.3240
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1073	28	0.5	TaB <sub>2.03</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3079	0.3231

тическим методикам, а также рентгеноспектральным методом.

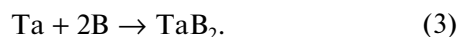
**Методика эксперимента.** Активированный порошок тантала после обработки водородом и аморфный бор в мольном отношении 1 : 2 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO<sub>2</sub> диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1 : 10, скорость вращения 400 об./мин, время обработки 20 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полученную смесь порошков Ta (9.04 г) и B (1.08 г) вместе с навесками KCl, KBr, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 50 мол. % NaCl + 50 мол. % KCl (по 14.0 г) загружали в кварцевую ампулу, которую помещали в реактор-автоклав из нержавеющей стали с внутренним диаметром 30 мм, длиной 200 мм. Реактор вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, заполняли аргоном и проводили изотермический отжиг, режимы которого приведены в табл. 1.

Температуру синтеза выбирали исходя из температур плавления ионных расплавов: она должна быть несколько выше температур их плавления. Давление аргона в реакторе должно обеспечить от-

сутствие контакта расплава с воздухом. Полученный спек после охлаждения измельчали и затем последовательно обрабатывали охлажденной до 277 К дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 323 К. Порошок после охлаждения реактора выгружали в атмосфере аргона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты расчета термодинамических параметров реакции (3) в температурном интервале 623–1173 К:



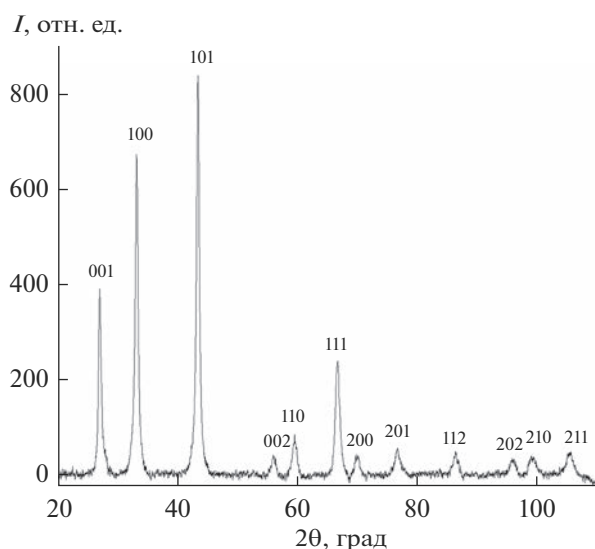
Как следует из этих данных, в рассматриваемом интервале температур указанное взаимодействие характеризуется высокой термодинамической вероятностью образования диборида тантала. Реакция является экзотермической. Расчеты изменения энергии Гиббса указывают на то, что реакция в данном температурном интервале энергетически выгодна, а повышение температуры способ-

**Таблица 2.** Результаты расчета термодинамических параметров реакции (3) в температурном интервале 673–1173 К

$T, \text{ К}$	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль К)	$\Delta G,$ 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

стствует ее протеканию. Термодинамические функции (температурная зависимость энтальпии и энтропии) для  $\text{TaV}_2$  взяты из работы [20], а для Ta и В – из справочника [21].

Выделенный из реакционной смеси диборид тантала по результатам химического и рентгено-спектрального анализов имеет валовый состав  $\text{TaV}_{1.97-2.03}\text{O}_{0.01-0.03}$ . Следов водорода, бромид- и хлорид-ионов не обнаружено. РФА продуктов синтеза после отмывки от солей показывает, что однофазный порошок  $\text{TaV}_2$  получен для всех используемых расплавов только при времени взаимодействия  $\geq 28$  ч (рис. 1, табл. 1). При меньшей

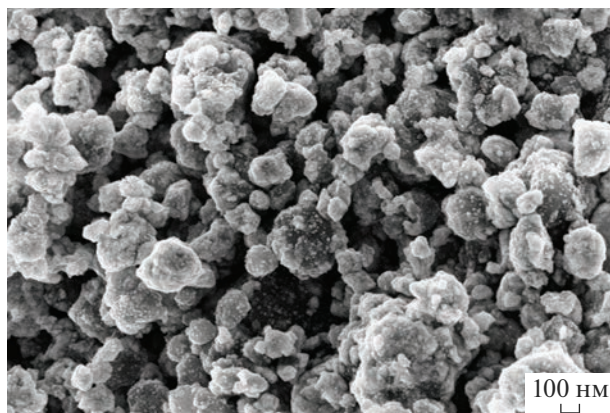


**Рис. 1.** Дифрактограмма наночастиц  $\text{TaV}_2$ , полученных в ионном расплаве  $\text{KBg}$ .

длительности взаимодействия (20 и 24 ч) в составе порошка наряду с основной фазой  $\text{TaV}_2$  присутствует Ta. Параметры элементарной ячейки  $\text{TaV}_2$  (пр. гр.  $R\bar{6}/mmm$ ) близки к данным дифракционной базы ICDD (PDF-2, card #000-75-1047). Обнаруженное небольшое количество кислорода в порошке  $\text{TaV}_2$  по данным РФЭС находится в поверхностных слоях наночастиц в виде оксида бора или борной кислоты ( $\text{B1s} - 192.3$  эВ) и пентаоксида тантала ( $\text{O1s} - 530.7$  эВ). Эти значения согласуются с данными [22–24] для  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{H}_3\text{VO}_3$ ),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{TaV}_2$ .

Давление аргона, применяемого в качестве защитной среды при проведении реакции (3) в ионных расплавах, не влияет на фазовый и химический составы полученного продукта. Параметр элементарной ячейки Ta ( $0.3326-0.3330$  нм), входящего в состав продукта, синтезированного за время менее 28 ч, несколько выше известного параметра ячейки Ta ( $0.33058$  нм) (PDF-2, card #000-04-0788).

На рис. 2 представлена характерная микрофотография наночастиц  $\text{TaV}_2$ . По данным СЭМ, форма частиц диборида тантала близка к сферической, что характерно для соединений, полученных в результате химической реакции. Частицы заметно агломерированы. Данные СЭМ и оценка эквивалентного диаметра частиц  $\text{TaV}_2$ , полученная из результатов измерений удельной поверхности, дают близкие значения средних размеров частиц. В табл. 3 сопоставлены средние диаметры частиц  $\text{TaV}_2$ , оцененные из данных электронно-микроскопических исследований, профильного анализа дифрактограмм, а также по результатам измерения удельной поверхности. Как следует из этих данных, независимо от химического состава и природы ионного расплава средний диаметр частиц порошка  $\text{TaV}_2$  близок к 70 нм. Размер ОКР  $\text{TaV}_2$  оказался в 2 раза ниже ( $\sim 33-35$  нм), т.е. частицы порошка  $\text{TaV}_2$  состоят из нескольких кристаллитов.

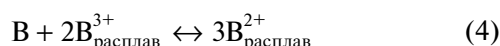


**Рис. 2.** Электронная микрофотография наночастиц  $\text{TaV}_2$ , полученных в ионном расплаве  $\text{KBg}$ .

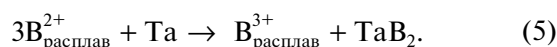
**Таблица 3.** Средний диаметр частиц, полученных при взаимодействии Ta и B в мольном соотношении 1 : 2 при температурах 1023–1073 К, давлении аргона 0.5 МПа и времени взаимодействия 28 ч в ионных расплавах

Ионный расплав	Средний диаметр частиц, по данным СЭМ, нм	Размер ОКР, нм	Эквивалентный диаметр частиц, по данным $S_{уд}$ , нм
КВr	~68	~34	~71 ( $S_{уд} = 6.7 \text{ м}^2/\text{г}$ )
50 мол. % NaCl–50 мол. % KCl	~69	~34	~74 ( $S_{уд} = 6.5 \text{ м}^2/\text{г}$ )
KCl	~73	~33	~76 ( $S_{уд} = 6.3 \text{ м}^2/\text{г}$ )
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	~70	~35	~74 ( $S_{уд} = 6.5 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Таким образом, наблюдаемое явление переноса B на Ta в ионных расплавах KCl, KBr,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и 50 мол. % NaCl–50 мол. % KCl, согласно данным [16, 25–28], можно объяснить образованием ионов низшей валентности  $\text{B}^{2+}$  по реакции



и затем их взаимодействием с Ta с образованием  $\text{TaB}_2$  по реакции



При нагревании в атмосфере аргона наноразмерный диборид тантала, полученный взаимодействием тантала с аморфным бором в указанных ионных расплавах, термически стабилен до 1273 К и не испытывает фазовых превращений, связанных с выделением либо поглощением тепла или с изменением массы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ионных расплавов различного химического состава в качестве среды для синтеза  $\text{TaB}_2$  из порошков Ta и B в атмосфере аргона позволяет получать близкие к сферическим наночастицы диборида тантала со средним размером ~70 нм.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках тем Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер АААА-А19-119061890019-5 и ИСМАН РАН тема FFSZ-2022-0009 (рег. номер 1021071612847-0-1.4.3).

Использовалось оборудование АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН и ЦКП ИСМАН РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Metallurgy, 1991. 368 с.
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. Demirskyi D., Vasylykiv O. Consolidation and Grain Growth of Tantalum Diboride During Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16396–16400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.059>
4. Sani E., Mercatelli L., Meucci M., Balbo A., Musa C., Licheri R., Orrö R., Cao G. Optical Properties of Dense Zirconium and Tantalum Diborides for Solar Thermal Absorbers // Renewable Energy. 2016. V. 91. P. 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.068>
5. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
6. Guo W.M., Zeng L.Y., Su G.K., Li H., Lin H.T., Wu S.H. Synthesis of  $\text{TaB}_2$  Powders by Borothermal Reduction // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 6. P. 2368–2372. <https://doi.org/10.1111/jace.14824>
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. Zoli L., Galizia P., Silvestroni L., Sciti D. Synthesis of Group IV and V Metal Diboride Nanocrystals via Borothermal Reduction with Sodium Borohydride // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 2627–2637. <https://doi.org/10.1111/jace.15401>
9. You Y., Tan D.W., Guo W.M., Wu S.H., Lin H.T., Luo Z.  $\text{TaB}_2$  Powders Synthesis by Reduction of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  with  $\text{B}_4\text{C}$  // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 897–900. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.193>
10. Jalaly M., Gotor F.J. A new Combustion Route for Synthesis of  $\text{TaB}_2$  Nanoparticles // Ceram. Int. 2018. V. 44.

- P. 1142–1146.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.074>
11. *Ma J., Du Y.* A Convenient Inorganic Solvent Thermal Route to Nanocrystalline Tantalum Diboride // *Chem. Lett.* 2008. V. 37. № 5. P. 510–511.  
<https://doi.org/10.1246/cl.2008.510>
  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. *Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера В.Е., Васильковская М.А., Уварова И.В.* Особенности формирования диборидов переходных металлов  $\text{IV–VI}$  в процессе механохимического синтеза // *Порошковая металлургия.* 2014. № 9/10. С. 24–32.
  14. *Randich E.* Low Temperature Chemical Vapor Deposition of  $\text{TaB}_2$  // *Thin Solid Films.* 1980. V. 72. P. 517–522.
  15. *Rao L., Grillon 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.
  16. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
  17. *Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В.* Взаимодействие сплавов на разрезе  $\text{CeFe}_2\text{–LaFe}_2$  с азотом в присутствии водорода // *Журн. общ. химии.* 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961–966.
  18. *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.
  19. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
  20. *Болгар А.С., Блиндер А.В.* Термодинамические характеристики диборидов гафния и тантала в широкой области температур // *Порошковая металлургия.* 1989. № 2. С. 60–64.
  21. *Donald R. Burgess, Jr.* Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69/ Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 20899.  
<https://doi.org/10.18434/T4D303>
  22. *Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г.* Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.* 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.
  23. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д. и Сиха М.П. М.: Мир, 1987. 598 с.
  24. *Attanassova E., Tyuliev G., Paskoleva A., Spassov D., Kostov K.* XPS Study of  $\text{N}_2$  Annealing Effect on Thermal  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Layers on Si // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 225. P. 86–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.09.040>
  25. *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.
  26. *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  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{KCl}$  // *Неорганич. материалы.* 2019. Т. 55. № 5. С. 481–485.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19050117>
  27. *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  $\text{KCl}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 2. С. 326–328.
  28. *Кравченко С.Е., Ковалев Д.Ю., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Ивано А.В., Шилкин С.П.* Синтез и термоокислительная устойчивость наноразмерного диборида ниобия // *Неорганич. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1063–1072.  
<https://doi.org/10.1134/S0002016852110006X>