

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3

ОКИСЛЕНИЕ БОРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕНТОКСИДОМ ВАНАДИЯ

В. Г. Шевченко, В. Н. Красильников, Д. А. Еселевич, А. В. Конюкова,
О. Г. Резницких

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, shevchenko@ihim.uran.ru

Методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследованы особенности окисления порошков аморфного бора, модифицированных пентоксидом ванадия. Модифицирование осуществляли путем смешения порошков с ванадийсодержащими гелями — гидрогелем состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и олеогелем состава $V(ОСН_2)_2 \cdot n(НОСН_2)_2$. Установлено, что добавление к порошку аморфного бора 2 % (мас.) V_2O_5 на 200 °С снижает температуру начала его интенсивного окисления и на 25 % повышает удельное тепловыделение в процессе взаимодействия при нагревании на воздухе со скоростью 10 °С/мин. Взаимодействие бора с пентоксидом ванадия рассмотрено в рамках модели бортермального процесса.

Ключевые слова: порошки бора, модификация поверхности, пентоксид ванадия, реакционная активность.

DOI 10.15372/FGV2023.9344

EDN WAGBDQ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к бору как горючему для энергетических конденсированных систем обусловлен высокой удельной теплотой его сгорания. По энергетическим возможностям он более перспективен, чем алюминий, наиболее широко используемый в энергетических конденсированных системах. Удельная энтальпия образования оксида алюминия составляет 16 427 кДж/кг, а оксида бора — 18 297 кДж/кг [1]. Кроме того, перспективность бора по сравнению с алюминием повышается за счет снижения энергетических потерь на двухфазность потока продуктов сгорания [1]. Однако пока порошки бора не находят широкого внедрения в качестве энергетических добавок по причине относительно низкой полноты сгорания, а также высокой температуры воспламенения. Результаты экспериментальных работ по изучению состава конденсированных продуктов сгорания бора свидетельствуют о том, что в них присутствует в основном B_2O_3 и недогоревший В, что, вероятнее всего, связано с его высокой температурой плавления (2074 °С), а также в ряде случаев с недостатком окислителя (кислорода) для его полного сгорания в составе топливной смеси, поскольку требуемое количество

кислорода для полного сгорания бора составляет 2.22 кг/кг по сравнению с 0.89 кг/кг для алюминия [1].

Известно, что основным фактором, определяющим скорость окисления высокоэнергетических добавок, является наличие слоя оксида на поверхности частиц. Воспламенение порошков металлов связано с потерей оксидным слоем защитных свойств. Влияние этого слоя на энергетические характеристики смесевых составов определяется, например, теплотой и температурой фазовых превращений, а также теплофизическими свойствами оксида. Температура воспламенения, скорость горения и время пребывания частиц в камере сгорания зависят от их размеров и определяют полноту сгорания и удельный импульс топлива. В свою очередь, сам процесс воспламенения связан с потерей оксидным слоем защитных свойств.

В процессе окисления бор образует оксид B_2O_3 с температурой плавления 450 °С. Расплав B_2O_3 обладает низким поверхностным натяжением 0.0635 Н/м [2], что способствует хорошему смачиванию поверхности частиц бора и блокированию доступа кислорода [3]. Поэтому, несмотря на реальную перспективу использования бора как энергетического материала в смесевых составах топлив и обилие работ по изучению его воспламенения и горения [4–16], реализовать потенциальные возможности элемента в полной мере до сих пор не уда-

лось. Главное внимание в проведенных исследованиях было сосредоточено на обсуждении особенностей фазообразования в ходе окисления и горения порошков бора, полученных различными методами и обладающих в силу этого аморфной или поликристаллической структурой с индивидуальным набором примесей. Из числа работ, направленных на поиск путей влияния на природу поверхностного слоя B_2O_3 , следует отметить теоретические исследования [17, 18], описывающие поведение одиночной частицы бора в окислительной среде. В них показано, что стадия низкотемпературного окисления определяется стационарным состоянием оксидного слоя равномерной толщины. Воспламенение бора может быть обусловлено дестабилизацией оксидного слоя за счет эффекта Марангони, связанного с продольным поверхностным напряжением, которое нарушает симметрию в продольном направлении и вызывает разрывы пленки B_2O_3 . Автор работы [17] отмечает, что сценарии воспламенения бора могут изменяться при появлении возмущений всех видов в областях стационарных состояний.

В последнее время рассматривают вариант интенсификации сгорания бора в ракетных и прямоточных реактивных двигателях за счет его комбинации с активными металлами и оксидами. Покрытие частицы бора тонким слоем другого металла, например титана, может способствовать ускорению воспламенения за счет реакций металла как с бором, так и с кислородом в горячей окислительной среде, а также ухудшению защитных свойств оксидных слоев покрытия из-за механических напряжений. Для снижения температуры воспламенения необходима критическая масса титана, составляющая 8 % от массы бора [19]. Покрытые железом частицы бора имеют более короткое время горения, чем частицы коммерческого порошка бора того же размера. Влияние железа на время и температуру горения бора объясняется каталитическим эффектом [20].

Эффективность покрытия частиц бора слоями оксидов металлов зависит от их собственной окислительной активности и способности влиять на транспортировку окислителя к поверхности частиц, а также проявлять каталитические свойства [5, 14, 21]. В работе [21] установлено, что из ряда тестируемых оксидов наиболее эффективными окислителями для воспламенения и горения бора являются соот-

ветственно Bi_2O_3 и CuO .

Рассмотренные выше материалы и наш собственный опыт по разработке основ активации окисления дисперсного алюминия [22–25] дают основания сделать вывод, что модифицирование поверхности частиц металлического горючего, снижающее защитные свойства слоя продуктов окисления, представляется наиболее перспективным для повышения полноты и скорости окисления энергоемких металлов. Согласно нашим предварительным исследованиям пентоксид ванадия является эффективной активирующей добавкой для инициирования окисления как дисперсного алюминия [22–25], так и аморфного бора [26]. Из данных [27–29] следует, что в системе B_2O_3 — V_2O_5 отсутствуют промежуточные соединения, система склонна к стеклообразованию и расслоению в жидкой и твердой фазах. Простой тип диаграммы фазового равновесия представляется благоприятным фактором, способствующим доставке кислорода за счет V_2O_5 в зону протекания реакции окисления бора.

В настоящей работе приведены результаты физико-химического исследования окисления порошка аморфного бора, модифицированного пентоксидом ванадия двумя различными способами. Отдельное внимание сосредоточено на изучении процессов, протекающих при нагревании модифицированных порошков на воздухе до 1200 °С.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИХ АТТЕСТАЦИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовали порошок аморфного бора ТУ 2112-024-49534204-20115 с фактическим содержанием общего В — 95.1 %, Mg — 0.9 %, Fe — 0.1 %, воды — 0.3 % и неучтенных примесей — 3.6 % (по массе). Модифицирование осуществляли путем смешения порошка бора с гидрогелем состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и олеогелем состава $V(ОСН_2)_2 \cdot n(НОСН_2)_2$, содержащими ванадий в количестве, необходимом для приготовления композиций 98 % В + 2 % V_2O_5 , которые подвергали сушке и прокаливанию при температурах 100 ÷ 350 °С, достаточных для преобразования гелей в пентоксид ванадия. Методика синтеза гидрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представлена в работе [30]. Для получения олеогеля $V(ОСН_2)_2 \cdot n(НОСН_2)_2$ использовали реакцию взаимодействия метаванадата аммония с этиленгликолем при нагревании [31].

Морфологию частиц порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM06390 LA (СЭМ), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX). Элементный анализ проводили методом атомной адсорбционной спектроскопии на приборе Perkin-Elmer методом атомной эмиссии на спектроанализаторе JY-48. Удельную поверхность частиц порошков определяли на анализаторе Gemini VII23907 («Micromeritics», USA) методом адсорбции азота. Размер частиц измеряли на лазерном анализаторе Horiba LA950 методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного излучения. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении с использованием картотеки Powder Diffraction File YCPDSDICDD (PDF2). Термогравиметрический анализ выполняли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter в алундовых тиглях в интервале температур $30 \div 1200^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздухом со скоростью 20 мл/мин. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения, демонстрирующие морфологические особенности исходного (рис. 1, *а*) и модифицированного пентоксидом ванадия порошка аморфного бора (рис. 1, *б*), приготовленного с использованием гидрогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Из рис. 1 следует, что оба порошка состоят из агрегированных частиц, причем степень агрегации модифицированного пентоксидом ванадия порошка гораздо выше. Вместе с тем наблюдаемые агрегаты состоят из частиц, размер которых не превышает 1 мкм. Измерение удельной поверхности порошков показало ее снижение от $7.8 \text{ м}^2/\text{г}$ для исходного бора до $6.5 \text{ м}^2/\text{г}$ для модифицированного. Анализ распределения частиц по размерам, выполненный на лазерном гранулометре Horiba La-950 с обработкой образцов порошков ультразвуком, выявил полимодальное распределение частиц по размерам d в обоих образцах (рис. 2). При этом мода, соответствующая более крупным частицам ($d = 5 \div 7 \text{ мкм}$), больше выражена на модифицированном образце. Более того, для этого образца

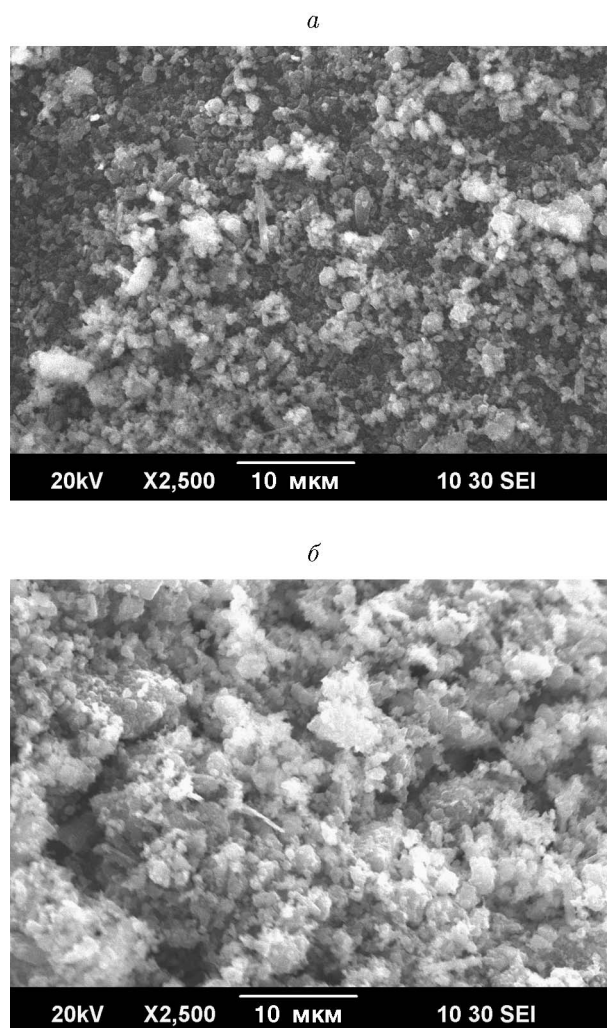


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии частиц исходного (*а*) и модифицированного пентоксидом ванадия (*б*) бора

на кривой распределения имеется максимум в районе 50 мкм.

На рис. 3 представлены кривые, полученные методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного порошка бора и модифицированного пентоксидом ванадия с использованием гидрогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника V_2O_5 , записанные при скорости нагрева на воздухе $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ для навесок образцов массой $15 \div 15.3 \text{ мг}$. Из них следует, что модифицирование порошка бора пентоксидом ванадия приводит к интенсификации процесса окисления при снижении на $\approx 200^\circ\text{C}$ температуры начала интенсивного тепловыделения и росте оцененной по кривой ДСК удельной теплоты реакции от 17267 Дж/г для В

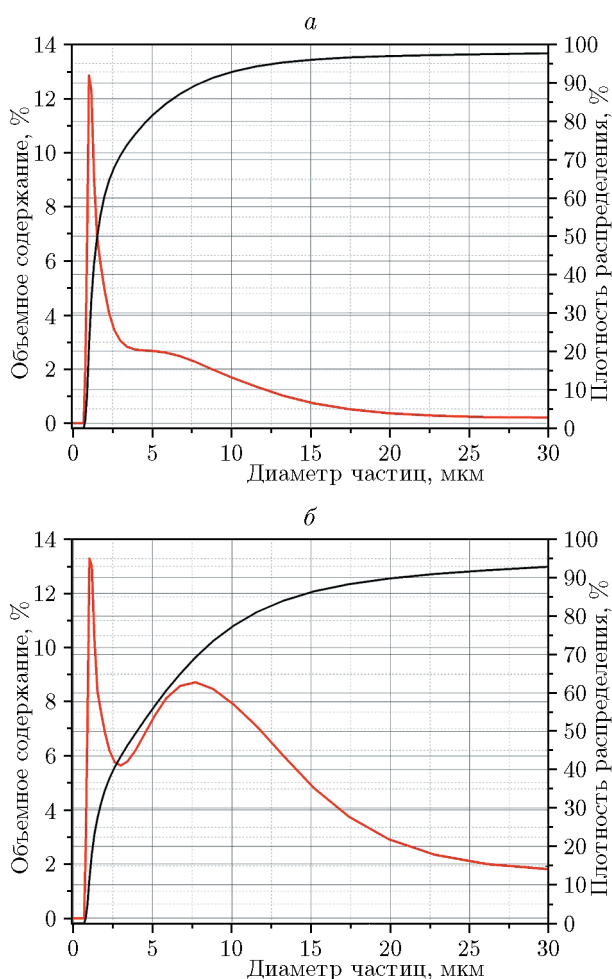


Рис. 2. Дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц по размерам в образце исходного порошка бора (а) и модифицированного гидрогелем 2 % V_2O_5 (б)

до $21\,570 (\pm 3 \div 5 \text{ \%})$ Дж/г для $B + 2 \text{ \% } V_2O_5$. Погрешность определения удельного теплоты деления при использовании указанного выше программного обеспечения составляет $3 \div 5 \text{ \%}$. Следует также отметить, что результаты термогравиметрического анализа использованного аморфного бора хорошо коррелируют с данными [15].

Аналогичный эффект оказывает модифицирование порошка бора с использованием в качестве источника V_2O_5 олеогеля $V(OCH_2)_2 \cdot n(НОСН_2)_2$. Представленные на рис. 4 кривые ТГ и ДСК образцов, полученных смешением порошка аморфного бора с ванадийсодержащими гелями $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и $V(OCH_2)_2 \cdot n(НОСН_2)_2$, показывают, что характер окисления модифицированных порош-

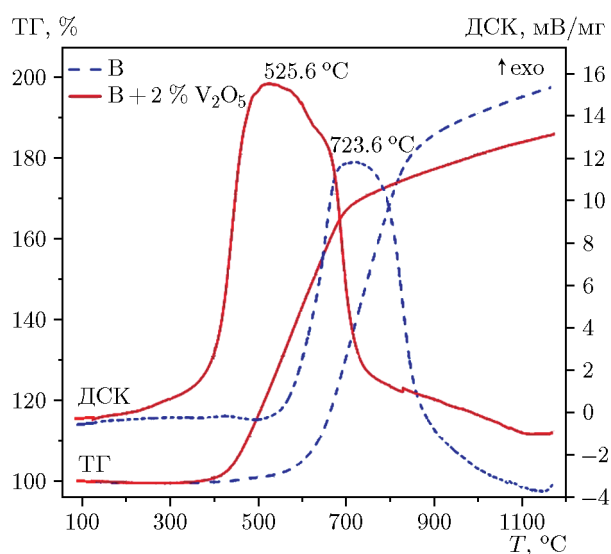
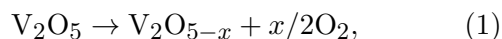


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК образцов исходного бора и модифицированного гидрогелем 2 % V_2O_5

ков не зависит от способа приготовления, поскольку в результате термообработки гели превращаются в пентоксид ванадия [23–25, 30, 31].

На рис. 5 представлены дифрактограммы продуктов окисления исходного и модифицированного пентоксидом ванадия порошка аморфного бора после нагревания на воздухе со скоростью 10 °C/мин до 1000 °C . Согласно данным рентгеновского полнопрофильного анализа с использованием метода Ритвелда в продуктах окисления исходного и модифицированного бора в практически равных количествах присутствуют фазы B_2O_3 , H_3BO_3 и B . Присутствие борной кислоты объясняется высокой гигроскопичностью B_2O_3 [32], а отсутствие соединений ванадия, скорее всего, связано с их переходом в стеклообразное состояние [33]. Существующий изначально и появляющийся в ходе процесса окисления бора оксид B_2O_3 совместно с V_2O_5 образует расплавы, которые легко превращаются в стекла при охлаждении [33]. Вследствие введения пентоксида ванадия расплав оксида бора приобретает способность переносить электроны и транспортировать кислород, что происходит за счет образования мостиков $-V(IV)-O-V(V)- \leftrightarrow V(V)-O-V(IV)$. Возникновение ванадия (IV) в расплаве вызвано диссоциацией согласно реакции [33]



где x увеличивается с повышением температуры. Учитывая это свойство V_2O_5 , его взаимо-

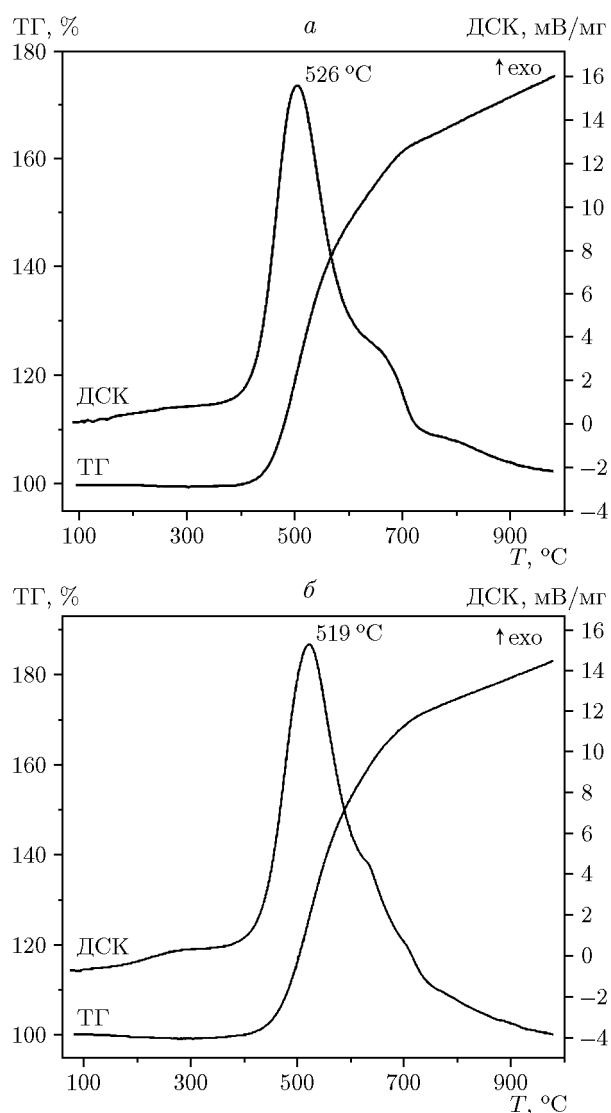
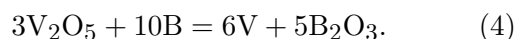
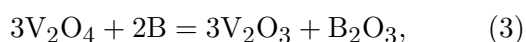
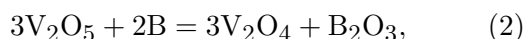


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК образцов бора, модифицированного гидрогелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (а) и олеогелем $V(OCH_2)_2 \cdot n(HOCH_2)_2$ (б)

действие с бором при нагревании может быть представлено в виде следующих гипотетических реакций, являющихся составляющими общего бортермального процесса:



Согласно [34] при дальнейшем развитии бортермального процесса с повышением температуры вплоть до $1500^\circ C$ происходит образование диборида ванадия:

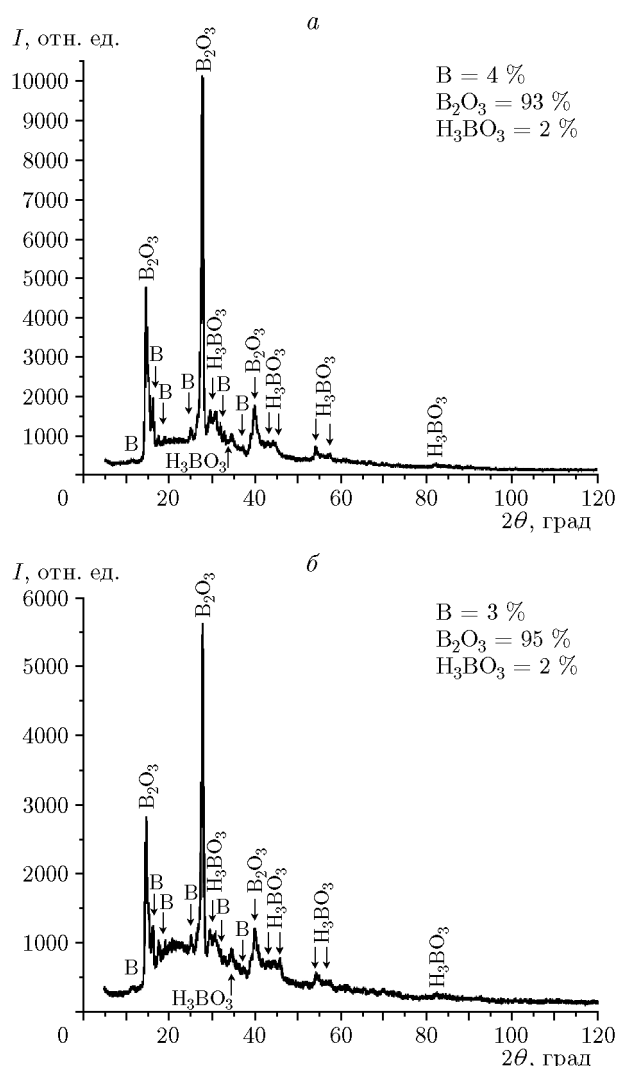
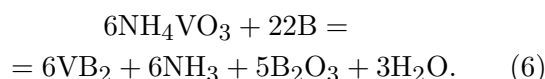


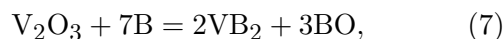
Рис. 5. Дифрактограммы исходного (а) и модифицированного (б) бора, нагретого до $1000^\circ C$



Однако авторы работы [35] синтезировали VB_2 путем нагревания смеси метаванадата аммония и бора в аргоне при $900 \div 1000^\circ C$:



Была также реализована реакция:



которую проводили в вакууме при $1500^\circ C$ [36]. Другие методы низкотемпературного синтеза VB_2 , основанные на окислительно-восстановительных реакциях, описаны в работе [37].

Опираясь на изложенное выше, можно заключить, что именно окислительно-восстановительный механизм является основой эффекта активации бора при введении небольших количеств пентоксида ванадия. Взаимодействие V_2O_5 с бором по типу реакций (2)–(4) может происходить ниже точки его плавления, на что указывает смещение максимума на кривой ДСК в зону низких температур (см. рис. 3, 4).

По результатам рентгенофазового анализа продуктов окисления отмечено (см. рис. 5) практически равное количество фаз в случае окисления как чистого, так и модифицированного бора. Изменение массы образцов и в том и в другом случае не превышает 100 %, что не соответствует полному окислению исходных навесок. В работе [15] проведен сравнительный анализ порошков бора, полученных различными методами, и параметров окисления в процессе нагревания со скоростью 10 °С/мин до 1100 °С. Отмечается, что тепловыделение и полнота окисления определяются суперпозицией кинетических закономерностей процесса окисления бора и испарения его оксидов. Несмотря на имеющиеся в литературе сведения о наличии в процессе окисления бора газообразных продуктов (B_2O_2 , BO_2) [5, 20], вклад их в общую картину взаимодействия в исследуемом температурном интервале определить не представляется возможным. При аттестации продуктов окисления после нагревания до 1000 °С и выше применение обычного рентгенофазового анализа затруднено вследствие возможности образования стеклообразных фаз на основе B_2O_3 и оксидов ванадия [33].

Таким образом, модифицирование аморфного бора пентоксидом ванадия в условиях проведенного эксперимента оказывает значительное влияние на интенсивность его окисления. Это согласуется с ярко выраженным свойством ванадия менять степень окисления в окислительно-восстановительных реакциях [38], а также с его способностью повышать перенос электронов и транспорт кислорода в расплаве оксида бора [33]. Учитывая это, а также результаты анализа в обзоре [39] имеющихся в литературе сведений по вопросам воспламенения и горения бора, есть основание утверждать, что имеется возможность воздействовать на процесс окисления бора на начальном (низкотемпературном) участке воспламенения и горения за счет повышения эффектив-

ности доставки окислителя через защитный слой расплава B_2O_3 непосредственно к поверхности частиц окисляемого бора. Несмотря на различие фазовых состояний продуктов окисления В (жидкий B_2O_3) и Al (твердый Al_2O_3), закономерности превращения обоих элементов в контакте с V_2O_5 имеют общие причины, обусловленные уникальными свойствами пентоксида ванадия [23, 24, 38]. Представляет интерес дальнейшее исследование поведения модифицированного пентоксидом ванадия порошка в высокотемпературной области, а также процессов фазообразования непосредственно в ходе нагревания в воздушной среде с использованием источника синхротронного излучения.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано влияние пентоксида ванадия на окисление аморфного порошка бора при нагревании на воздухе.
2. Проведено тестирование двух видов модифицированных пентоксидом ванадия порошков бора, полученных разными методами.
3. Установлено, что добавка 2 % (мас.) V_2O_5 вызывает смещение начальной фазы активного взаимодействия бора с кислородом воздуха приблизительно на 200 °С в низкотемпературную область.
4. Показано, что основу механизма активации окисления модифицированного бора могут составлять окислительно-восстановительные реакции с участием пентоксида ванадия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (№ 123020600007-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аликин В. Н., Вахрушев А. В., Голубчиков В. Б., Ермилов А. С., Липанов А. М., Серебренников С. Ю. Твердые топлива реактивных двигателей. — М.: Машиностроение, 2011.
2. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978.

3. **King M. K.** Boron ignition and combustion in air-augmented rocket afterburners // *Combust. Sci. Technol.* — 1972. — V. 5, N 1. — P. 155–164. — DOI: 10.1080/00102207208952516.
4. **Dreizin E. L., Keil D. G., Felder W., Vicenzi E. P.** Phase changes in boron ignition and combustion // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 119, N 3. — P. 272–290. — DOI: 10.1016/S0010-2180(99)00066-8.
5. **Liu T., Chen X., Han A. J., Ye M. Q., Zhang S. T.** Preparation and properties of boron-based nano-B/CuO thermite // *KnE Mater. Sci.* — 2016. — V. 1, N 1. — P. 95–102. — DOI: 10.18502/kms.v1i1.569.
6. **Talley C. P.** Combustion of elemental boron // *Aero Space Eng.* — 1959. — V. 18. — P. 37–41.
7. **Mačević A., McKenzie Semple J.** Combustion of boron particles at atmospheric pressure // *Combust. Sci. Technol.* — 1969. — V. 1, N 3. — P. 181–191. — DOI: 10.1080/00102206908952199.
8. **Григорьев А. И., Григорьева И. Д., Сигимов В. И.** О кинетике окисления бора // *Физика горения и взрыва.* — 1976. — Т. 12, № 1. — С. 52–56.
9. **Jain A., Anthonysamy S., Ananthasivan K., et al.** Characterization of electrodeposited elemental boron // *Mater. Charact.* — 2008. — V. 59, N 7. — P. 890–900. — DOI: 10.1016/j.matchar.2007.07.008.
10. **Karmakar S., Wang N., Acharya S., Doolye K. M.** Effects of rare-earth oxide catalysts on the ignition and combustion characteristics of boron nanoparticles // *Combust. Flame.* — 2013. — V. 160, N 12. — P. 3004–3014. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.06.030.
11. **Yang W., Ao W., Zhou J., Liu J., Cen K., Wang Y.** Impacts of particle size and pressure on reactivity of boron oxidation // *J. Propul. Power.* — 2013. — V. 29, N 5. — P. 1207–1213. — DOI: 10.2514/1.B34785.
12. **Никольский Б. Е., Патратий Н. Л., Фролов Ю. В.** О горении борсодержащих конденсированных систем // *Физика горения и взрыва.* — 1992. — Т. 28, № 1. — С. 51–53.
13. **Воспламенение и горение порошкообразных металлов** / под ред. Д. А. Ягодникова. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009.
14. **Xi J., Liu J., Wang Y., et al.** Metal oxides as catalysts for boron oxidation // *J. Propul. Power.* — 2014. — V. 30, N 1. — P. 47–53. — DOI: 10.2514/1.B35037.
15. **Пивкина А. Н., Муравьев Н. В., Моногаров К. А., Мееров Д. Б., Фоменков И. В., Скрылева Е. А., Пресняков М. Ю., Васильев А. Л., Шишов Н. И., Милёхин Ю. М.** Сравнительный анализ порошков бора, полученных различными методами. I. Микроструктура и параметры окисления при нагревании // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 4. — С. 73–83. — DOI: 10.15372/FGV20180409. — EDN: XRLJOH.
16. **Коротких А. Г., Сорокин И. В., Архипов В. А.** Лазерное зажигание порошковых систем на основе алюминия и бора // *Физика горения и взрыва.* — 2022. — Т. 58, № 4. — С. 32–40. — DOI: 10.15372/FGV20220404. — EDN: VRQLTR.
17. **Майнкё Д.** Воспламенение металлической частицы и неустойчивость оксидного слоя // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 2. — С. 39–52. — EDN: ZNBDCU.
18. **Meinköhn D.** Liquid oxide surface layers in metal combustion // *Combust. Theory Model.* — 2004. — V. 8, N 2. — P. 315–338. — DOI: 10.1088/1364-7830/8/2/007.
19. **Rosenband V., Natan B., Gany A.** Ignition of boron particles coated by a thin titanium film // *J. Propul. Power.* — 1995. — V. 11, N 6. — P. 1125–1131. — DOI: 10.2514/3.23950.
20. **Chintersingh K. L., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Boron doped with iron: Preparation and combustion in air // *Combust. Flame.* — 2019. — V. 200. — P. 286–295. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.11.031.
21. **Huang S., Deng S., Jiang Y., Zheng X.** Experimental effective metal oxides to enhance boron combustion // *Combust. Flame.* — 2019. — V. 205. — P. 278–285. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.04.018.
22. **Кононенко В. И., Шевченко В. Г.** Физико-химия активации дисперсных систем на основе алюминия. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
23. **Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Красильников В. Н.** Влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на окисление порошка алюминия // *Хим. физика.* — 2014. — Т. 33, № 10. — С. 10–17. — DOI: 10.7868/S0207401X14100112. — EDN: SNWTRP.
24. **Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Анчаров А. И., Толочко Б. П.** Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4 // *Физика горения и взрыва.* — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 70–76. — DOI: 10.15372/FGV20150508. — EDN: SLNDEL.
25. **Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Попов Н. А., Красильников В. Н., Винокуров З. С., Анчаров А. И., Толочко Б. П.** Окисление порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 1. — С. 65–71. — DOI: 10.15372/FGV20180109. — EDN: YTIJSM.
26. **Пат. РФ № 2784154 С1.** Горючее как компонент энергетических конденсированных систем и способ его получения / Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А., Конюкова А. В. — Заявл. 23.03.2022; опубл. 23.11.2022.

27. **Nádor B.** Phase diagram of the system vanadium pentoxide — boron trioxide // *Nature*. — 1960. — V. 188. — P. 139–140. — DOI: 10.1038/188139a0.
28. **Iordanova R., Dimitriev Y., Kashchieva E., Klissurski D.** Glasses in the B_2O_3 — V_2O_5 system obtained by fast quenching // *Ceram. Silik.* — 2001. — V. 45, N 3. — P. 115–118.
29. **Sharma B. K., Dube D. C., Mansingh A.** Preparation and characterization of V_2O_5 — B_2O_3 glasses // *J. Non-Crystal. Solids*. — 1984. — V. 65, N 1. — P. 39–51. — DOI: 10.1016/0022-3093(84)90353-3.
30. **Пат. РФ № 2509790 C1.** Способ активации порошка алюминия / Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Конюкова А. В., Красильников В. Н. — Заявл. 05.12.2012; опубл. 20.03.14.
31. **Shevchenko V., Eselevich D., Krasilnikov V., et al.** Investigation of influence $NH_4VO_3 + HOCH_2CH_2OH$ oxidation of ASD-4 powder // *Phys. Procedia*. — 2016. — V. 84. — P. 330–336. — DOI: 10.1016/j.phpro.2016.11.056.
32. **Ремн Г.** Курс неорганической химии: пер. с нем. 11-го изд. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — Т. 1.
33. **Khan G. A., Hogarth C. A.** Electrical conduction through MIM structures of evaporated V_2O_5 and V_2O_5/B_2O_3 amorphous thin films // *J. Mater. Sci.* — 1990. — V. 25. — P. 5014–5018. — DOI: 10.1007/BF00580123.
34. **Novoselov E. S., Danilovich D. P., Nesmelov D. D.** One-step synthesis of VB_2 powder by epoxy-assisted borothermal reduction of V_2O_5 // *Mendelev Commun.* — 2023. — V. 33, N 1. — P. 138–140. — DOI: 11.1016/j.mencom.2023.01.044.
35. **Wei Y., Huang Z., Zhou L., Ran S.** Novel borothermal synthesis of VB_2 powders // *Int. J. Mater. Res.* — 2015. — V. 106, N 11. — P. 1206–1208. — DOI: 10.3139/146.111286.
36. **Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G.** On the borothermic preparation of some vanadium, niobium and tantalum borides // *J. Less Common Met.* — 1968. — V. 15, N 3. — P. 259–267. — DOI: 10.1016/0022-5088(68)90184-7.
37. **Кравченко С. Е., Бурлакова А. Г., Домашнев И. А., Винокуров А. А., Шилкин С. П.** Наноразмерный диборид ванадия: синтез, структура, свойства // *Журн. общ. химии*. — 2019. — Т. 89, № 4. — С. 497–503. — DOI: 10.1134/S0044460X19040012. — EDN: ZAZDXV.
38. **Hu P., Hu P., Vu T. D., et al.** Vanadium oxide: phase diagrams, structures, synthesis, and applications // *Chem. Rev.* — 2023. — V. 123, N 8. — P. 4353–4415. — DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00546.
39. **Han L., Wang R., Chen W., et al.** Preparation and combustion mechanism of boron-based high-energy fuels // *Catalysts*. — 2023. — V. 13, N 2. — 378. — DOI: 10.3390/catal13020378.

Поступила в редакцию 12.04.2023.

После доработки 10.07.2023.

Принята к публикации 23.08.2023.