

УДК 546.271

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТА НАТРИЯ $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ

Е. А. Малинина¹, В. К. Скачкова², И. В. Козерожец¹,
В. В. Авдеева^{1,*}, Л. В. Гоева¹, Г. А. Бузанов¹, А. Ю. Шаулов²,
академик РАН А. А. Берлин², академик РАН Н. Т. Кузнецов¹

Поступило 02.07.2018 г.

Представлен метод синтеза наноразмерного додекагидро-клозо-додекабората натрия $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Целевой продукт получен при термической обработке до 200 °С композита, который образуется при введении триэтиламмониевой соли $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ в силикатную матрицу натриевого жидкого стекла. Морфология и фазовый состав синтезированного образца изучены методами СЭМ и РФА в сравнении со стандартным образцом соли $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Согласно полученным данным, исследуемый образец представляет собой аморфный композит, на поверхности которого наблюдается образование наноразмерных кристаллов $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, жидкое натриевое стекло, термолиз.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652484141-43>

Развитие нанотехнологий способствует созданию новых материалов с уникальными свойствами, обусловленными размерностью. Наноматериалы и нанотехнологии широко применяются в микроэлектронике, оптике, медицине, биологии и многих других отраслях науки и техники. Конструкционные наноматериалы и нанокомпозиты перспективны для изготовления массивных изделий с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Современное материаловедение уделяет значительное внимание материалам на основе неорганических полимеров, которые позволяют получать термостойкие вещества и материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками. Получение термостойких неорганических полимеров является одним из направлений применения соединений с кластерными анионами бора $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) [1], которые предоставляют широкие возможности варьирования их структуры и свойств.

В работах [2–6] изучены термические, термо-механические и деформационные свойства компози-

ций на основе натриевого жидкого стекла (ЖС) и полиэдрических анионов бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Установлено, что кластерные анионы бора могут быть использованы для получения высокотеплостойких нейтронопоглощающих материалов, обладающих деформационной и термоокислительной устойчивостью до 600 °С [6, 7].

В настоящей работе впервые синтезированы наноразмерные частицы соли $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, образование которой наблюдается на поверхности силикатной матрицы натриевого жидкого стекла при введении $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и последующей термической обработке. Морфология и фазовый состав образца изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Синтез композита $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{ЖС}$ (образец I) описан в работе [6]. Соотношение исходных компонентов $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$: ЖС при получении композита составляла 60 : 40 мас.%. При смешивании компонентов наблюдали выделение триэтиламина (при взаимодействии Et_3NH^+ с NaOH). Прогрев полученной реакционной смеси при 200 °С приводил к структурированию композита и выкристаллизации соли $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ на его поверхности. Источником ионов натрия в полученном соединении является NaOH , который входит в состав натриевого жидкого стекла.

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва

² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук, Москва

*E-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Образец I изучен методами РФА¹ и СЭМ². Полученные физико-химические данные сравнивали с данными предварительно синтезированной натриевой соли $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (образец II). Для получения соли $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ к водному раствору $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ добавляли водный раствор NaOH , а полученный реакционный раствор упаривали досуха на ротонном испарителе. Синтез $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ из декаборана-14 описан в работе [8].

Согласно данным РФА, образец I является аморфным с одиночными рефлексамии, которые соответствуют наличию соли $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (рис. 1). Образец II представляет собой $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ без присутствия посторонних фаз.

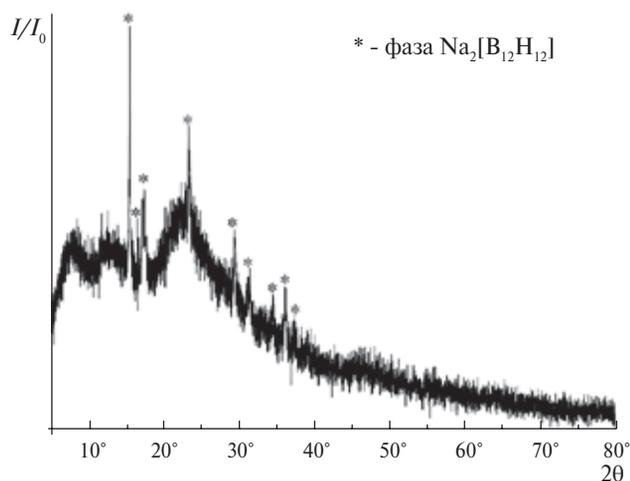


Рис. 1. Дифрактограмма образца I.

Морфология образцов I и II изучена методом СЭМ. Согласно полученным результатам, образец I во всем диапазоне концентраций представляет собой крупные блоки с размером порядка 10–150 мкм (рис. 2). На поверхности композита присутствуют наноразмерные частицы игольчатой формы с хорошо сформированными гранями с размерами по ширине 60–100 нм и длиной до 3 мкм. В свою очередь, изучение морфологии частиц соли $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (образец II), полученной упариванием водного раствора, показывает, что в образце при-

¹ РФА проводили на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance» в ЦКП ИОНХ РАН (CuK_α -излучение) в низкофоновых кюветках с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ от 5° до 80° с шагом $0,01125^\circ$. Для получения дифрактограмм образцы I и II тщательно растирали в агатовой ступке непосредственно перед съёмкой.

² СЭМ проводили на приборе SCAN-S2 при ускоряющем напряжении 20 кВ и фокусном расстоянии 11 мм. Съёмка проводилась в режиме вторичных электронов.

сутствуют только крупные блоки с размером порядка 10–30 мкм (рис. 3). Таким образом, представленный метод предоставляет возможность синтеза нанокристаллического $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ на поверхности силикатной матрицы натриевого жидкого стекла.

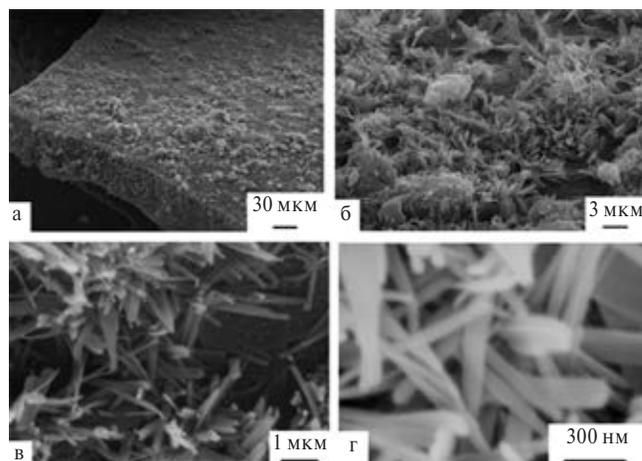


Рис. 2. Микрофотографии образца I по данным СЭМ.

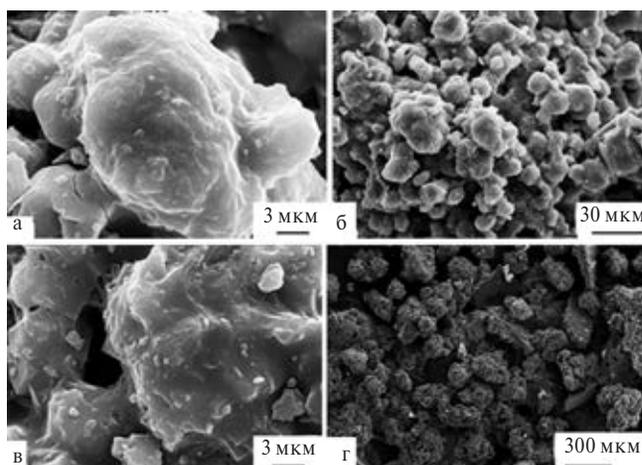


Рис. 3. Микрофотография образца II по данным СЭМ.

Кластерные анионы бора в композитах на основе жидкого натриевого стекла удерживаются за счёт вторичных связей, которые возникают между кластерными анионами бора и молекулами воды и/или силанольными группами силикатов. Введение высокой концентрации соли с кластерным анионом бора в силикатную матрицу и дальнейшая термическая обработка приводят к его частичному выведению с катионами натрия в виде наноразмерных кристаллов $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. По-видимому, равномерное распределение кластерных анионов бора в силикатной матрице и их высокое содержание приводит к образованию большого числа зародышей кристаллов $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ на поверхности композита, а температурная обработка обеспечивает быстрый рост зародышей. Скорость роста зародышей превышает скорость зародышеобразования, что и приводит к образованию наноразмерных кристаллов.

Разработанный метод предоставляет широкие возможности синтеза неорганических веществ и материалов на основе кластерных анионов бора. Методика введения добавок, содержащих кластерные анионы бора, в силикатную матрицу ЖС может быть успешно применена для известных соединений $\text{Cat}[\text{M}[\text{B}_n\text{H}_n]]$ (Cat = катион алкиламмония; $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$, $n = 10, 12$), синтез которых описан в [9]. Растворение солей, содержащих катион алкиламмония, будет происходить за счёт взаимодействия катиона с NaOH, который содержится в жидком стекле. Введение в матрицу ЖС ионов металлов различной природы и кластерных анионов бора создает возможность направленного синтеза композитов с заданными свойствами.

Кроме того, введение в ЖС солей $\text{Et}_3\text{NH}[\text{M}[\text{B}_n\text{H}_n]]$ ($\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$) при их высокой концентрации за счёт обмена катионов $(\text{Et}_3\text{NH})^+$ на ионы Na^+ или K^+ (в зависимости от природы жидкого стекла) может приводить к выделению анионных комплексов металлов с щёлочными металлами $\text{Cat}[\text{M}[\text{B}_n\text{H}_n]]$ (Cat = K^+, Na^+ ; $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$), получение которых из водных растворов значительно затруднено ввиду их высокой растворимости.

Возможность получения искоемых соединений в виде наноразмерных частиц открывает новые

перспективы использования веществ и материалов на основе соединений с кластерными анионами бора.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках гранта РФФ 14–13–01115.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plešek J. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 269–278.
2. Гоева Л. В., Скачкова В. К., Авдеева В. В. и др. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 2. С. 238–242.
3. Скачкова В. К., Гоева Л. В., Грачев А. В. и др. // Неорг. материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 554–558.
4. Скачкова В. К., Гоева Л. В., Грачев А. В. и др. // Неорг. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 803–807.
5. Скачкова В. К., Гоева Л. В., Грачев А. В. и др. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 1. С. 81–86.
6. Скачкова В. К., Гоева Л. В., Грачев А. В. и др. // Неорг. материалы, 2017. Т. 53. № 2. С. 192–197.
7. Скачкова В. К., Гоева Л. В., Грачев А. В. и др. // Бор-содержащий нейтронозащитный материал. RU2550156 C1.
8. Greenwood N. N., Morris J. H. // Proc. Chem. Soc. 1963. V. 11. P. 338.
9. Avdeeva V. V., Malinina E. A., Goeva L. V., Kuznetsov N. T. // Rus. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2148–2202.

FORMATION OF NANOSCALE SODIUM DODECAHYDRO-*CLOSO*-DODECABORATE $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ ON SILICATE MATRIX SURFACE

E. A. Malinina, V. K. Skachkova, I. V. Kozerozhets,

V. V. Avdeeva, L. V. Goeva, G.A. Buzanov, A. Yu. Shaulov,

Academician of the RAS A. A. Berlin, Academician of the RAS N. T. Kuznetsov

Received July 2, 2018

The method of nanoscaled sodium dodecahydro-*closo*-dodecaborate $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ synthesis is presented. The composite is heated to 200°C to yield the desired product, forming with the introduction of triethylammonium salt $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ into the silicate matrix of a sodium liquid glass. The morphology and phase composition of the synthesized sample are studied through SEM and X-ray diffraction methods, in comparison to those of a standard salt sample $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Based on the obtained data, the sample under study is an amorphous composite, on the surface of which nanoscale crystals of $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ form.

Keywords: boron cluster anions, liquid sodium glass, thermolysis.