

## ПЕНТАГОНАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ БОРИДА КОБАЛЬТА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ ПОЛИСТИРОЛА

© 2019 г. В. И. Николайчик<sup>1</sup>, М. А. Герцен<sup>2</sup>, А. С. Авиллов<sup>2,\*</sup>, Д. Ю. Корнилов<sup>3</sup>, С. П. Губин<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> ООО АкКоЛаб, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия

\* E-mail: avilovanatoly@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.

После доработки 20.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

С использованием комплекса структурных методов (рентгеновской и электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии) изучены морфология и структура кобальтсодержащих наночастиц ( $\text{Co}_2\text{B}$ ) на поверхности микрогранул полистирола. Установлено, что наночастицы имеют размер от 30 до 100 нм и сферическую или пентагональную форму. Показано, что структура наночастиц кластерная с размерами отдельных кластеров на уровне нескольких нанометров. Рост пентагональных наночастиц  $\text{Co}_2\text{B}$  на поверхности микрогранул может быть следствием процессов, аналогичных действующим в живой природе при образовании организмов и растений пентагональной формы.

DOI: 10.1134/S0023476119030202

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проявляется повышенный интерес к разработке комбинированных (композитных) микро- и нанообъектов как потенциальных строительных блоков композиционных наноматериалов с комплексом прогнозируемых свойств. Одним из перспективных способов создания наноматериалов является фиксирование наночастиц на поверхности сферических микрогранул [1, 2]. Будучи закрепленными на поверхности, наночастицы сохраняют основные физические характеристики и в то же время теряют способность к легкому компактированию, оставаясь доступными для взаимодействия с внешними реагентами.

Анализ литературных данных показывает, что метод химического восстановления металлов из растворов солей успешно зарекомендовал себя для синтеза различных наночастиц [3, 4]. Известны разные восстановительные методики синтеза полимерсвязанных наночастиц. Обычно восстановитель медленно прибавляют в инертной атмосфере при комнатной температуре или выше при кипячении в спиртовых, водных, спиртоводных и других средах в случае благородных металлов. Восстанавливаемое вещество можно вводить непосредственно с полимером (тогда вероятность предварительного формирования в системе мак-

ромолекулярных металлокомплексов выше) либо использовать раствор восстанавливающего агента с полимером. Одним из часто используемых восстановителей для получения металлических наночастиц является боргидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ). В литературе имеется ряд сообщений, что бор в той или иной форме входит в состав образующихся наночастиц.

В настоящей работе с помощью комплекса структурных методов исследованы морфология и строение наночастиц, осаждаемых на поверхность микрогранул полистирола из раствора хлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в присутствии  $\text{NaBH}_4$ . В [5] было установлено, что в сходных с настоящей работой условиях синтеза формировались наночастицы  $\text{Co}_2\text{B}$ , которые показали очень высокую каталитическую активность при электрохимическом разложении воды. Это имеет большую важность для водородной энергетики, одной из главных проблем которой является получение эффективных катализаторов, сочетающих свойства, необходимые для разработки промышленной электрохимической технологии получения водорода, такие как низкая стоимость, высокая эффективность и долговременная стабильность. В связи с этим дальнейшее изучение кобальтсодержащих наночастиц, в том числе в другой морфологической форме (осажденных на

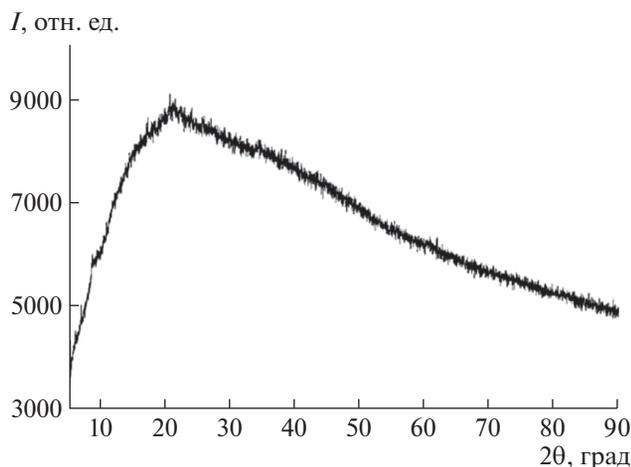


Рис. 1. Дифрактограмма образца.

гранулах полистирола), приобретает особый интерес.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно была приготовлена 1%-ная суспензия полистирола, содержащая гранулы полистирола с ожидаемыми размерами 0.5–1 мкм и 0.004 М раствора  $\text{NaBH}_4$ . Процедура синтеза состояла из четырех этапов. На первом этапе в 0.004 М раствора  $\text{NaBH}_4$  объемом 60 мл добавляли 2 мл 1%-ной суспензии полистирола. На втором этапе в полученную смесь по каплям добавляли 0.03 М раствора  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при постоянном перемешивании. Далее 15 мл раствора  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  доливали в полном объеме. На следующем этапе смесь отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. На четвертом, заключительном, этапе дисперсию, содержащую наночастицы на гранулах полистирола, помещали в раствор стабилизатора, представляющий собой раствор стеариновой кислоты в этиловом спирте.

Структурные исследования наноматериала проводили с помощью комплекса методов: рентгеновской и электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии.

Для проведения рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO (длина волны излучения  $\lambda = 0.1542$  нм). Образцы для исследований готовили, последовательно нанося большое количество капель раствора дисперсии на кремниевую подложку: каждую последующую каплю наносили на подложку после высыхания предыдущей. Суммарная толщина приготовленного образца составляла  $\sim 0.5$  мм, диаметр образца  $\sim 1$  мм.

Для электронно-микроскопического исследования дисперсию разбавляли этиловым спиртом до светло-серого цвета и наносили на тонкую или дырчатую углеродную пленку [6]. Аналитическое и дифракционное исследование проводилось в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FX при ускоряющем напряжении 150 кВ. Атомную структуру наночастиц наблюдали в режиме высокого разрешения в просвечивающем электронном микроскопе Tescan G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 300 кВ.

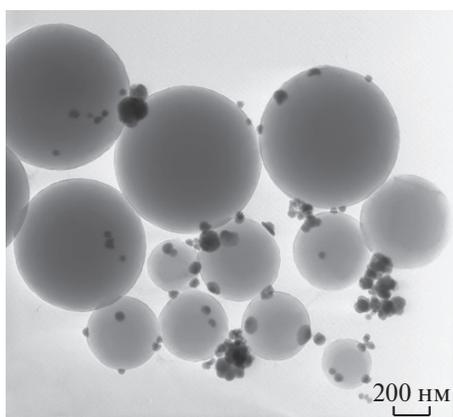
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дифрактограмма полученного образца. На кривой не наблюдаются пики какого-либо кристаллического вещества. Вид кривой соответствует рентгеноаморфной структуре, когда наблюдается только сильный фоновый сигнал, возрастающий от нулевого угла до максимума при  $2\theta \approx 20^\circ$  и спадающий при больших дифракционных углах. Это может быть объяснено тем, что объем кобальтсодержащего наноматериала, находящегося в кристаллическом состоянии, невелик по сравнению с объемом гранул рентгеноаморфного полистирола. Кроме того, полученные наночастицы имеют блочное кристаллическое строение с размером блоков несколько нанометров, что приводит к сильному уширению рентгеновских линий и их малозаметности на фоне рассеяния на рентгеноаморфном полистироле. Эти данные показывают, что применение метода рентгенофазового анализа для исследования данного образца не позволяет его охарактеризовать.

На рис. 2 представлено электронно-микроскопическое изображение полученного наноматериала. На изображении видны гранулы полистирола различного размера от 0.3 до 0.8 мкм (светлый контраст). Также видны наночастицы размерами от 30 до 100 нм с темным контрастом. Средний размер наночастиц близок к 50 нм.

Наночастицы присутствуют как в виде скоплений вне гранул полистирола, так и в виде частиц, осажденных на гранулы. Можно предположить, что скопления наночастиц, не находящиеся в контакте с гранулами, образовались в процессе агрегации присутствующих в дисперсии наночастиц, а часть наночастиц из дисперсии осадилась на гранулы. Осажденные наночастицы представляли главный интерес исследования. Анализ изображений наночастиц выявил, что на поверхности гранул формируются в основном наночастицы сферической формы. Однако существенная доля наночастиц на поверхности гранул имела форму, близкую к пентагональной пирамиде.

Элементный анализ показал, что наночастицы содержат кобальт. На рис. 3 показана картина

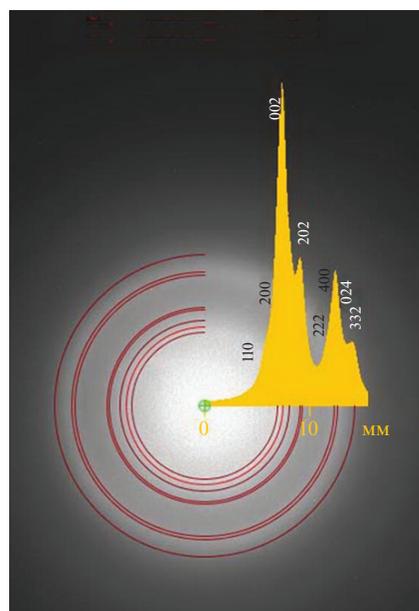


**Рис. 2.** Светлопольное электронно-микроскопическое изображение образца, включающего в себя гранулы полистирола и кобальтсодержащие наночастицы как в виде изолированных скоплений, так и в виде частиц, осажденных на поверхности гранул.

электронной дифракции для группы гранул с осажденными на них наночастицами. Электронограмма соответствует поликристаллу — наблюдается сильное размытие дифракционных колец, объясняемое малыми размерами областей когерентного рассеивания (ОКР). Анализ ширины дифракционных линий выявил, что средний размер ОКР составляет несколько нанометров, что значительно меньше, чем наблюдаемые размеры наночастиц. Это указывает на то, что наночастицы имеют блочную (кластерную) структуру. Были измерены межплоскостные расстояния, соответствующие наблюдаемым дифракционным кольцам, и сопоставлены с информацией из кристаллографической базы данных. Сопоставление позволило заключить, что основной кобальтсодержащей фазой, присутствующей в наночастицах, является тетрагональная фаза борида кобальта  $\text{Co}_2\text{B}$  (International Centre for Diffraction Data: ICDD № 25-0241, пр. гр.  $I_4/mcm$ ,  $a = 5.015$ ,  $c = 4.220 \text{ \AA}$ ).

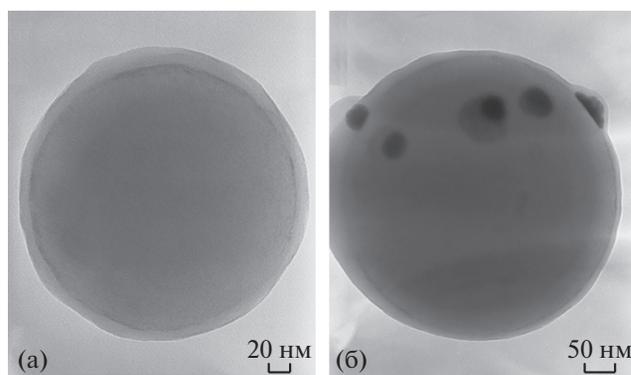
На поверхности гранул было обнаружено вещество с малой способностью к рассеянию электронов (еще меньшей, чем сам полистирол), толщина которого варьировалась от одной группы гранул к другой. На рис. 4а представлено электронно-микроскопическое изображение гранулы полистирола, которая покрыта толстым (около 20 нм) слоем вещества. Предположительно, этим веществом является стеариновая кислота (стабилизатор), в раствор которой помещался образец после отмытки дистиллированной водой. Толстым слоем стабилизатора могли быть покрыты и наночастицы, находящиеся на поверхности гранул (рис. 4б).

На рис. 5а изображены две наночастицы на грануле полистирола в разных проекциях: сверху

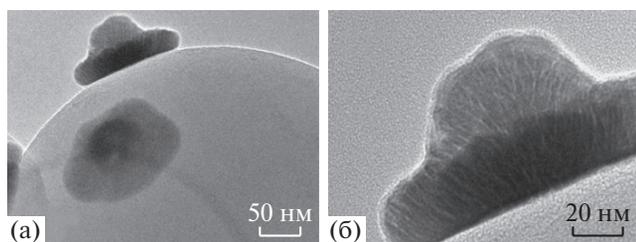


**Рис. 3.** Картина электронной дифракции от скопления микрогранул с осажденными кобальтсодержащими наночастицами.

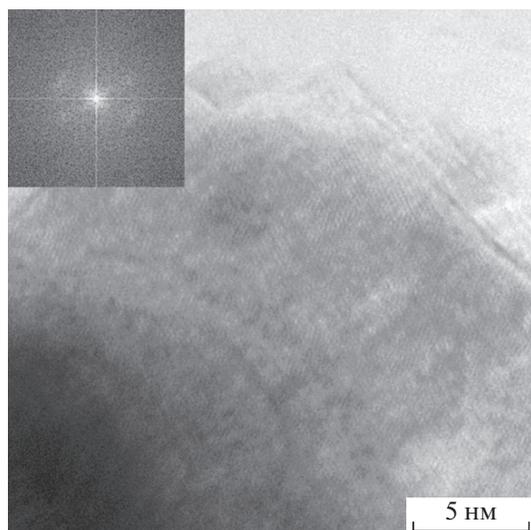
и сбоку. Частица, наблюдаемая сверху, имеет форму, близкую к пентагональной. Наличие области темного контраста на изображениях обусловлено различной толщиной материала на пути прохождения электронов. На рис. 5б представлено изображение частицы в боковой проекции, снятое с большим увеличением. Видно, что структура наночастицы неоднородна, о чем свидетельствует неоднородный контраст ее изображения. Наночастица состоит из отдельных блоков. Границы между блоками проявляются в форме линий светлого контраста. Из изображения видно, что границы между блоками ориентированы к области внутри наночастицы. Эта область



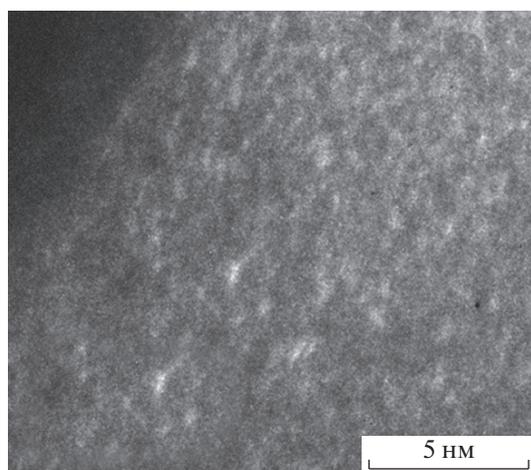
**Рис. 4.** Электронно-микроскопические изображения отдельной гранулы полистирола (а) и гранулы с осажденными наночастицами (б), покрытой толстым слоем стабилизатора.



**Рис. 5.** Изображение двух наночастиц на грануле полистирола в разных проекциях: сверху и сбоку (а). Частица, наблюдаемая сверху, имеет форму, близкую к пентагональной. Увеличенное изображение частицы в боковой проекции (б).



**Рис. 6.** Изображение высокого разрешения края кобальтсодержащей наночастицы. На вставке – фурье-преобразование изображения.



**Рис. 7.** Электронно-микроскопическое изображение наночастицы, полученное в режиме темного поля.

предположительно является центром зарождения роста наночастицы. Размеры блоков оцениваются в несколько нанометров, что совпадает с оценкой их размеров по уширению дифракционных колец на картине электронной дифракции.

На краях отдельных наночастиц удавалось наблюдать полосы контраста, соответствующие атомным плоскостям (рис. 6). Был проведен анализ межплоскостных расстояний с помощью фурье-преобразования изображения (вкладка на рис. 6) и получено согласие с данными электронной дифракции.

Для наблюдения ОКР был проведен электронно-микроскопический эксперимент в режиме темного поля, когда изображение формирует дифрагированный пучок. На рис. 7 представлено темнопольное изображение участка наночастицы, которое выявляет ее неоднородную структуру. Виден контраст от множества изолированных друг от друга светлых областей нанометрового размера, которые находятся в отражающем положении относительно падающего электронного пучка. Области темного контраста, которые разориентированы относительно отражающего положения, также присутствуют на изображении.

В целом на основе полученных данных можно предположить, что структура наночастиц формируется из совокупности большого количества разориентированных друг относительно друга кристаллических блоков (кластеров) размером до нескольких нанометров.

Образование наночастиц, форма которых подразумевает отсутствие дальнего кристаллического порядка и запрещена в традиционной кристаллографии (в частности, пентагональная симметрия), — известный феномен. Наночастицы пентагональной формы наблюдались практически для всех металлов с ГЦК-решеткой. В то же время таких частиц не было обнаружено, в частности, в случае металлов с ОЦК-решеткой. Природа пентагональной симметрии, а также других запрещенных видов симметрии (икосаэдрической, декаэдрической) формы наночастиц материалов, которые характеризуются дальним порядком кристаллической структуры, связана с тем, что такие наночастицы образованы множественными двойниками, периодическое чередование которых и дает нетрадиционную симметрию формы [7–9].

Образование пентагональных наночастиц объясняется особенностями кинетики зарождения. Вследствие малой энергии границ между периодическими двойниками пентагональные частицы имеют высокую степень термодинамической устойчивости. Поэтому они легко образуются и квазистабильны в широком интервале параметров синтеза наночастиц. Пентагональные наночастицы обычно имеют размер до 100 нм,

при превышении критического размера единственная пентагональная ось начинает расщепляться на несколько осей.

Обнаруженный в настоящей работе феномен образования наночастиц  $\text{Co}_2\text{V}$  пентагональной формы принципиально отличен от описанного выше и ранее не был описан в литературе. Во-первых, размер кристаллитов, составляющих наночастицы  $\text{Co}_2\text{V}$ , на порядок величины (в десятки раз) меньше размера самих наночастиц, в то время как для пентагональных наночастиц, описанных в литературе, размер двойников составляет около половины размера наночастиц. Во-вторых, малые кристаллиты (кластеры) в наночастицах  $\text{Co}_2\text{V}$  не находятся в строго заданном кристаллографическом соотношении между собой, как множественные двойники в пентагональных наночастицах с ГЦК-решеткой (или родственной с ней решеткой алмаза). В этом случае границами двойников являются плоскости типа  $\{111\}$ , угол между которыми близок к  $72^\circ$ . Их пятикратное чередование и дает полный угол  $360^\circ$  (для ОЦК-металлов границы двойников располагаются по плоскостям типа  $\{110\}$ , угол между которыми  $0^\circ$  или  $60^\circ$ , что объясняет отсутствие пентагональных наночастиц этих металлов). И, наконец, кристаллическая решетка  $\text{Co}_2\text{V}$  не является близкородственной производной ГЦК-решетки. Следовательно, формирование пентагональных наночастиц  $\text{Co}_2\text{V}$  на поверхности микрогранул обусловлено другой природой, не связанной со множественным коррелированным двойникованием.

Хорошо известно, что пентагональная форма симметрии широко представлена в живой природе [10]. Отмечается [11], что одно из фундаментальных отличий живой природы от неживой заключается в том, что среди представителей живой природы часто встречаются объекты, обладающие простейшей (пентагональной) симметрией из числа запрещенных для традиционного кристаллического состояния видов симметрии. Очевидно, что пентагональная симметрия в живой природе не обусловлена множественным двойникованием. Теории построения форм живых организмов не существует, но мотивы формирования пентагональной и других запрещенных видов симметрии их форм издавна были предметом анализа исследователей [10]. В частности, предполагается, что живые существа формируются в условиях экономии материи, которая используется для их роста, а также принимают такую форму, которая обеспечивает им наименьшее сопротивление окружающей среде. В неживой природе главенствующим мотивом является переход из менее устойчивого энергетического состояния в более устойчивое.

Можно предположить, что формирование пентагональных наночастиц  $\text{Co}_2\text{V}$  на поверхности микрогранул является следствием процессов, аналогичных действующим в живой природе. Так, гидрофобное свойство поверхности микрогранул полистирола можно рассматривать как аналог сопротивления окружающей среде, и в условиях малого поступления химических веществ в локальную зону роста наночастицы (аналог ограниченности материального ресурса в живой природе) это может приводить к формированию пентагональной формы. Косвенным свидетельством этого является следующее. Обнаружено, что на поверхности микрогранул также присутствуют (в преобладающем количестве) наночастицы сферической формы, очевидным мотивом роста которых является уменьшение собственной удельной поверхностной энергии. Такие наночастицы могут образовываться в том случае, если микрогранулы покрыты толстым слоем стабилизатора, что уменьшает взаимодействие наночастиц с поверхностью микрогранул, т.е. снижает гидрофобное свойство микрогранул. Формирование наночастиц различной формы в одном образце может быть следствием разной степени покрытия микрогранул слоем стабилизатора, что наблюдалось в настоящем исследовании.

Существенную роль поверхности гранул полистирола в формировании на ней пентагональных наночастиц  $\text{Co}_2\text{V}$  подтверждают данные [5]. В этой работе в близких условиях синтеза, но без использования полистирола также были получены наночастицы  $\text{Co}_2\text{V}$ , однако авторы не обнаружили наночастиц пентагональной морфологии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее считалось, что осаждение наночастиц восстановленного металла на поверхности полимерных гранул невозможно из-за гидрофобных свойств полистирола. В настоящей работе получены кобальтсодержащие наночастицы на поверхности гранул полистирола ( $0.3\text{--}0.8$  мкм) методом химического восстановления металла из раствора его соли ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) посредством  $\text{NaBH}_4$  без предварительной подготовки поверхности гранул.

С помощью комплекса структурных методов показано, что кристаллическая структура наночастиц соответствует структуре бориды кобальта  $\text{Co}_2\text{V}$ . Это свидетельствует о том, что восстановитель вошел в состав синтезируемых наночастиц. Обнаружено, что на поверхности микрогранул формируются как сферические наночастицы, так и наночастицы необычной пентагональной формы — “шапка Мономаха”. Наночастицы имеют размер от 30 до 100 нм, в основном  $\sim 50$  нм. Струк-

тура наночастиц является блочно-кристаллической с размерами блоков несколько нанометров.

Ранее литературе не сообщалось о возможности существования наночастиц пентагональной формы, состоящих из большого количества разориентированных друг относительно друга кристаллитов (кластеров) размерами до нескольких нанометров. Мотив формирования пентагональных наночастиц, вероятно, обусловлен определенным сочетанием параметров, влияющих на их рост, и может быть аналогичен мотиву образования пентагональной формы организмов и растений, встречающейся в живой природе.

Исследование выполнено в рамках Госзадания № 075-00475-19-00 (ИПТМ РАН) в части электронно-микроскопических исследований и элементного анализа и при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Госзаданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части подготовки образцов и электронно-дифракционного изучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 10. С. 1.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 5. С. 1.
3. Еришов Б.Г. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 14. № 3. С. 20.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
5. Masa J., Weide P., Peeters D. et al. // Adv. En. Mater. 2016. V. 6. 1502313.
6. Николайчик В.И., Ковальчук М.Н., Запорожец М.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2011. Т. 75. № 9. С. 1332.
7. Hofmeister H. // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 33. № 1. P. 3.
8. Gryaznov V.G., Heydenreich J., Kaprelov A.M. et al. // J. Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. № 9. P. 1091.
9. Marks L.D., Peng L. // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. V. 28. P. 053001.
10. Fivefold symmetry / Ed. Hargittai I. Singapore: World Scientific Pub Co., 1992. 580 p.
11. Шубников А.В., Копцик В.А. Симметрия в науке и искусстве. М.: Ижевск: Институт компьютерных технологий, 2004. 560 с.