

## ХАРАКТЕРИСТИКА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ, ОСАЖДЕННЫХ НА ДИОКСИД КРЕМНИЯ

© 2024 г. П. А. Чернавский<sup>a, b</sup>, С. В. Максимов<sup>a</sup>, Г. В. Панкина<sup>a</sup>, Р. Ю. Новоторцев<sup>a</sup>,  
А. В. Шумиццев<sup>a, c</sup>, С. И. Панфилов<sup>d</sup>, А. А. Новакова<sup>d</sup>, О. Л. Елисеев<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт органической химии им. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

<sup>c</sup>Российский институт научной и технической информации (ВИНИТИ РАН), Москва, 125315, Россия

<sup>d</sup>Физический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
119991, Москва, Россия

\* e-mail: oleg@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 06.02.2024 г.

После доработки 22.02.2024 г.

Принята к публикации 29.02.2024 г.

Термолизом глюкозы, нанесенной на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , получены наночастицы кобальта, заключенные в углеродную матрицу. Измерены магнитные характеристики полученных наночастиц. Показано образование однодоменных ( $d < 20$  нм) наночастиц Со, покрытых углеродной оболочкой. Средний размер и распределение наночастиц Со по размерам зависит от количества глюкозы, взятой для приготовления. Применение относительно небольшого количества глюкозы (глюкоза/кобальт  $< 1$  моль/моль) приводит к образованию углеродных оболочек, обволакивающих наночастицы Со, которые устойчивы к окислению на воздухе до  $200^\circ\text{C}$ . Напротив, использование большего количества глюкозы приводит к образованию аморфного углеродного слоя, в который погружены частицы металла. Таким образом, полученные наночастицы более подвержены окислению, и примерно половина нанесенного кобальта окисляется в СоO в течение нескольких дней пребывания на воздухе.

**Ключевые слова:** наночастицы, углерод, кобальт, магнитные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044453724120161, **EDN:** ENJETM

Открытие наночастиц и нанокапсул с углеродным покрытием стимулировало обширные исследования их свойств и практического применения в различных областях технической химии, радиотехнике, медицине [1–4]. Суперпарамагнитные нанокомпозиты из наночастиц кобальта размером 3–5 нм с углеродным покрытием были синтезированы методом химического осаждения из паровой фазы с использованием кобальтоцена и добавлением углеродорода в качестве прекурсора [5]. Магнитные нанокапсулы с углеродным покрытием были приготовлены методом дугового разряда в атмосфере метана [6, 7]. Нанокапсулы кобальта с углеродным покрытием синтезированы методом конденсации паров  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  в атмосфере монооксида углерода. Такие наночастицы, полностью покрытые углеродом, устойчивы к кислотной эрозии и окислению [8]. Недавно методом искрового плазменного спекания были получены покрытые

углеродом наночастицы Со и Fe. Они показали высокую каталитическую активность в синтезе высших углеводородов из CO и H<sub>2</sub> [9].

Для получения металлических наночастиц, инкапсулированных в углерод со структурой ядро-оболочка, можно использовать термолиз нанесенных на поверхность органических соединений. Подходящими материалами для карбонизации являются углеводы (глюкоза, лактоза, сахароза), поскольку содержат много хорошо удаляемых O- и H-содержащих функциональных групп [10–13]. Получаемый при их термолизе углеродный материал характеризуется наличием микропор и узких мезопор, тогда как широкие мезопоры и макропоры практически отсутствуют [3].

В настоящей работе для получения наночастиц кобальта, инкапсулированных в углеродную оболочку, был использован оксид кобальта,

нанесенный на кварцевое волокно, с использованием глюкозы в качестве источника углерода. Мы намеренно выбрали носитель с небольшой площадью поверхности, чтобы получить относительно крупные частицы оксида кобальта. Наш интерес к этим объектам обусловлен их потенциальным применением в катализе, особенно в синтезе Фишера–Тропша [9, 14–16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя применено кварцевое волокно с удельной поверхностью  $4 \text{ м}^2/\text{г}$ , используемое как теплоизолятор. Материал отожгли в токе воздуха при  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Кобальт наносили пропиткой водным раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  с последующим высушиванием на воздухе при  $90^\circ\text{C}$  и прокаливанием при  $450^\circ\text{C}$  в токе азота. Полученный  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  был использован для пропитки раствором водными растворами глюкозы с мольным соотношением  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{Co} = 0.24, 0.71, 1.25$  и  $1.67$ . После упаривания на роторном испарителе при  $80^\circ\text{C}$  были получены воздушно-сухие материалы, обозначенные далее Co-1Glu, Co-3Glu, Co-5Glu и Co-7Glu соответственно. Их прокаливали в токе аргона, поднимая температуру в темпе  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $550^\circ\text{C}$  и выдерживая затем при этой температуре 30 мин. Так были получены карбонизированные образцы Co-1C, Co-3C, Co-5C и Co-7C соответственно.

Текстурные характеристики поверхности были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе AUTOSORB-1C. Перед измерениями образец дегазировали при  $300^\circ\text{C}$  3 ч. Удельную поверхность рассчитывали с помощью метода БЭТ и метода t-plot. Поверхность по БЭТ определяли в диапазоне  $P/P_0 = 0.1–0.25$ . Общий объем пор определяли при  $P/P_0 = 0.99$ .

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе PANalytical Empyrean, в излучении  $\text{Cu K}_\alpha$ , сканирование проводили в диапазоне  $2\theta 5–100^\circ$ . Для обработки дифрактограмм использовали программу High Score Plus и базу данных ICSD. Средний размер кристаллитов оценивали по формуле Шеррера в предположении о сферичной форме частиц.

Микрофотографии образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получены на приборе JEOL JEM-2100 F с разрешением  $0.1–0.2 \text{ нм}$  при ускоряющем напряжении  $200 \text{ кВ}$ . Перед анализом образцы тщательно перетирали в агатовой ступке под слоем этанола и затем оставляли на несколько часов. Затем каплю жидкости наносили на полимерную пленку на медной сетке. Распределение частиц по размеру проводили на основе визуальных измерений с помощью программы Image-Pro Plus 6.0.

Магнитометрию проводили с помощью вибрационного магнитометра в поле  $3 \text{ кЭ}$ , подробно

**Таблица 1.** Текстурные свойства материалов на основе изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	4	137
Co-1C	15	63
Co-3C	25	26
Co-5C	55	16
Co-7C	68	15

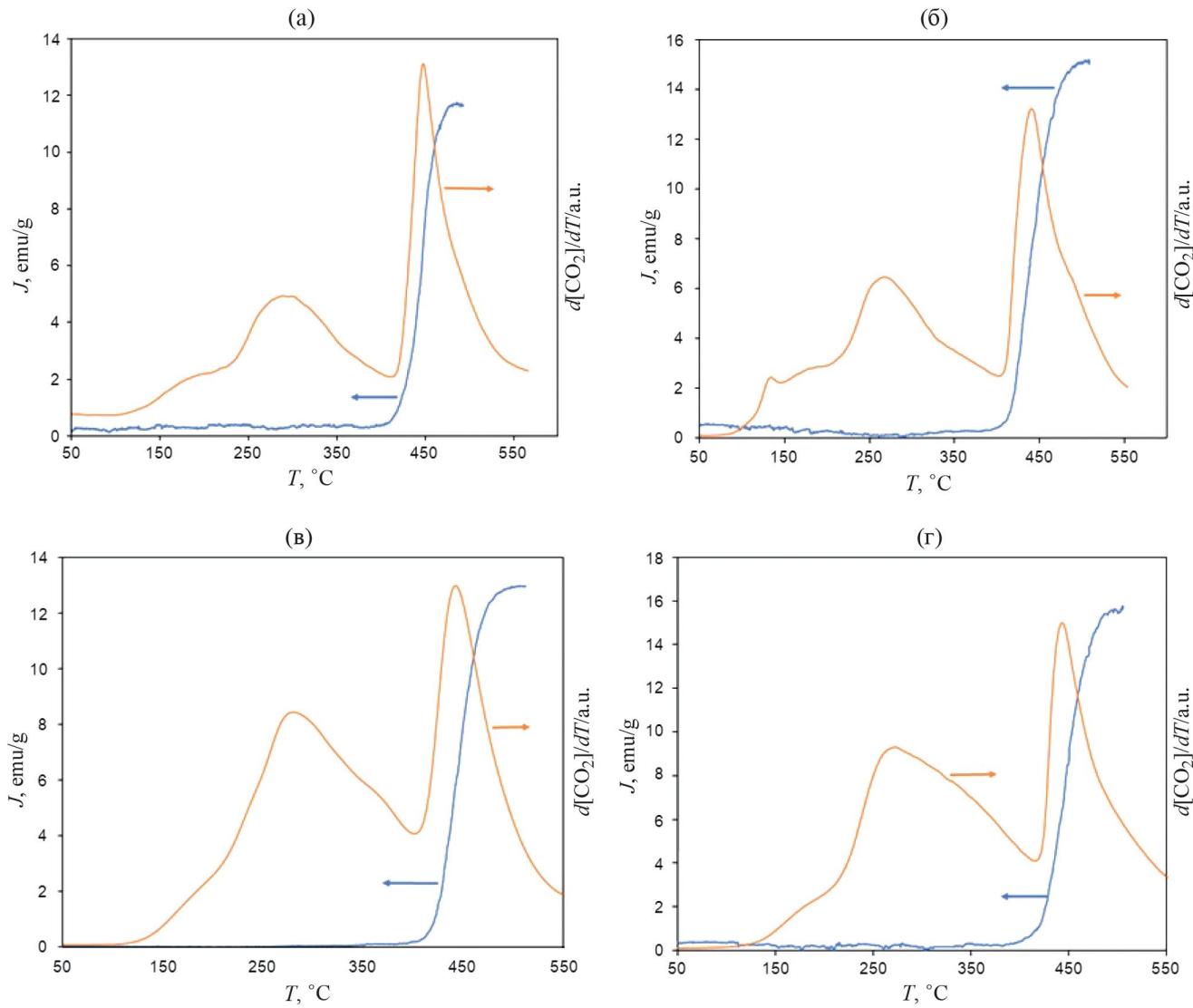
описанного в [17]. Образец исследуемого материала массой 10 мг помещали в ячейку магнитометра, представляющую собой проточный микрореактор объемом 0.3 мл. Его нагревали со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $550^\circ\text{C}$  в токе воздуха или аргона. Выделяющийся при разложении материала  $\text{CO}_2$  детектировали масс-спектрометром Aeolos QMS403C, определяя по интенсивности ионного тока скорость выделения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удельная площадь поверхности приготовленного  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , составила  $4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Пропитка раствором глюкозы с последующей термической обработкой в потоке аргона привела к увеличению площади поверхности пропорционально количеству углерода. Эти результаты свидетельствуют о формировании пористой углеродной оболочки вокруг частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (табл. 1).

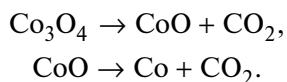
Для детального исследования процесса карбонизации мы проводили его в магнитометрической ячейке, совмещенной с масс-спектрометром для измерения выделения  $\text{CO}_2$ . Как и ожидалось, при нагреве в токе аргона базового образца  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  не было обнаружено изменений в намагниченности, что указывает на неизменное химическое состояние нанесенного оксида кобальта. Напротив, при прокаливании пропитанных глюкозой и высущенных на воздухе образцов наблюдался рост намагниченности, сопряженный с выделением  $\text{CO}_2$ . При линейном нагреве наблюдалось два пика выделения  $\text{CO}_2$ . Первый из них с максимумом при  $260–270^\circ\text{C}$  характеризовался широкой неправильной формой. Намагниченность образца в этом температурном диапазоне отсутствовала и возникала лишь при  $\sim 400^\circ\text{C}$ , одновременно с появлением второго пика выделения  $\text{CO}_2$ . Он более интенсивный и узкий, чем первый, и сопровождается быстрым ростом намагниченности (рис. 1).

Первый пик  $\text{CO}_2$  можно отнести к восстановлению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{CoO}$  глюкозой и продуктами ее



**Рис. 1.** Намагниченность и скорость выделения CO<sub>2</sub> при температурно-программированном нагреве в токе аргона образцов Co-1Glu (а), Co-3Glu (б), Co-5Glu (в) и Co-7Glu (г).

термического разложения. Оба оксида кобальта являются антиферромагнетиками, поэтому при их взаимопревращении намагниченность не возникает. Напротив, металлический кобальт является типичным ферромагнетиком, и его появление в процессе восстановления CoO при ~400°C приводит к возникновению сильной намагниченности образца. Таким образом, на основании полученных данных установлено последовательное восстановление смешанного оксида кобалта глюкозой:



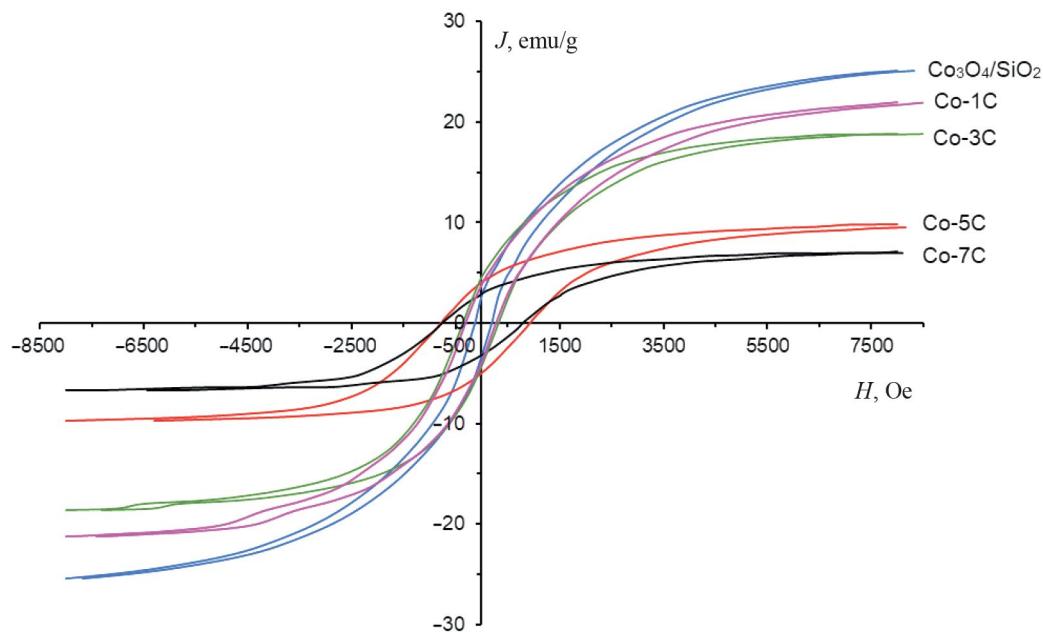
В табл. 2 приведены магнитные характеристики образцов – намагниченность насыщения,

остаточная намагниченность и коэрцитивная сила – после температурно-программированного нагрева в потоке аргона. Приготовленные таким образом образцы выдерживали в течение 5 суток в атмосфере воздуха в экссикаторе над хлоридом кальция при комнатной температуре после чего повторяли магнитные измерения. Намагниченность насыщения для менее карбонизированных образцов Co-1C и Co-3C оставалась неизменной в пределах экспериментальной погрешности. Напротив, более карбонизированные образцы Co-5C и Co-7C демонстрировали значительное падение намагниченности после стояния на воздухе. Это свидетельствует о постепенном окислении металлического кобальта в этих образцах по мере нахождения на воздухе. Также для Co-5C и Co-7C было

**Таблица 2.** Магнитные характеристики образцов после температурно-программированного нагрева в токе аргона и последующей экспозиции на воздухе.

Образец	$J_s$ , emu/g		$J_r$ , emu/g		$H_c$ , Ое	
	Ar	Ar, воздух	Ar	Ar, воздух	Ar	Ar, воздух
Co-1C	15±1	15±1	4±0.5	3±0.5	360±10	290±10
Co-3C	15±1	14±1	4±0.5	4±0.5	330±10	350±10
Co-5C	16±1	10±1	4±0.5	4±0.5	360±10	800±10
Co-7C	14±1	7±1	4±0.5	3±0.5	320±10	1220±10

Обозначения:  $J_s$  – намагниченность насыщения,  $J_r$  – остаточная намагниченность,  $H_c$  – коэрцитивная сила.



**Рис. 2.** Петли гистерезиса образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и Co-1C–Co-7C.

обнаружено многократное увеличение коэрцитивной силы (табл. 2, рис. 2).

Дифрактограммы образцов представлены на рис. 3. По данным рентгенофазового анализа, в  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  единственной кристаллической фазой являются частицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ICSD98-002-4210). В карбонизированных образцах Co-1C–Co-7C обнаружены частицы металлического кобальта кубической сингонии (ICSD98-062-2435) и оксида  $\text{CoO}$  (ICSD98-024-5324), а рефлексов, соответствующих смешанному оксиду  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , не обнаружено.

Средний размер кристаллитов был вычислен по формуле Шеррера в предположении, что наночастицы имеют сферическую форму. Размер частиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  составил 32 нм, в то время как по результатам обработки микроснимков ПЭМ он равен 22.6 нм (табл. 3). Для карбонизированных образцов

средний размер кристаллитов  $\text{CoO}$  постепенно снижался с 9 до 6 нм по мере увеличения соотношения глюкоза/кобальт при их приготовлении. Интересно отметить, что в карбонизированных образцах размер кристаллитов металлического кобальта оказался в 1.5–3 раза выше, чем  $\text{CoO}$ .

По данным ПЭМ, в образцах Co-1C и Co-3C наночастицы окружены углеродной оболочкой средней толщины 4 нм. Напротив, в образцах Co-5C и Co-7C наночастицы полностью погружены в углеродную матрицу. Для выяснения роли углеродной оболочки в окислении наночастиц кобальта были проведены измерения намагниченности образца в процессе температурно-программированного окисления в токе воздуха с одновременным измерением количества выделяющегося  $\text{CO}_2$ . На рис. 4 показаны результаты измерений. Видно, что форма кривых существенно зависит от

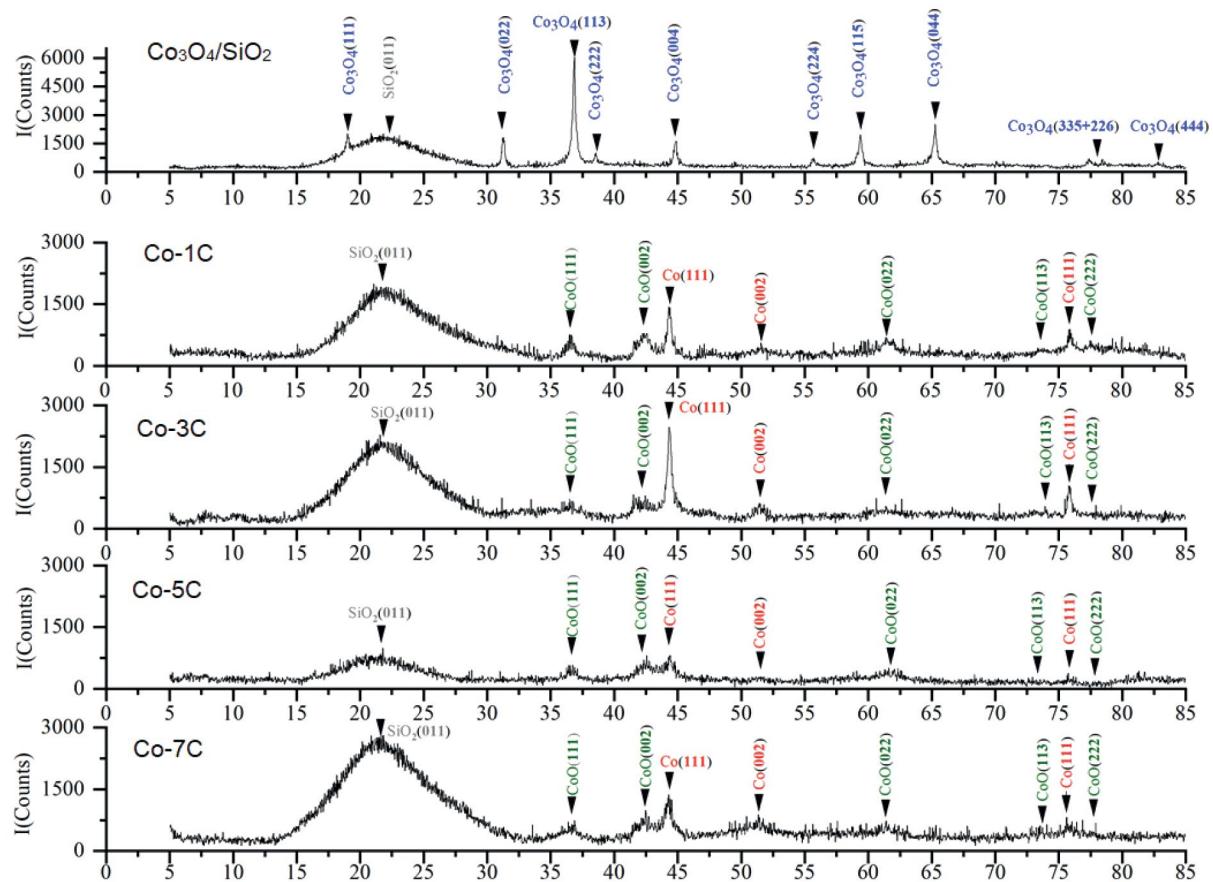


Рис. 3. Дифрактограммы образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  и  $\text{Co}-1\text{C}-\text{Co}-7\text{C}$ .

**Таблица 3.** Средний размеры частиц кобальта (нм) по данным рентгенофазового анализа и ПЭМ.

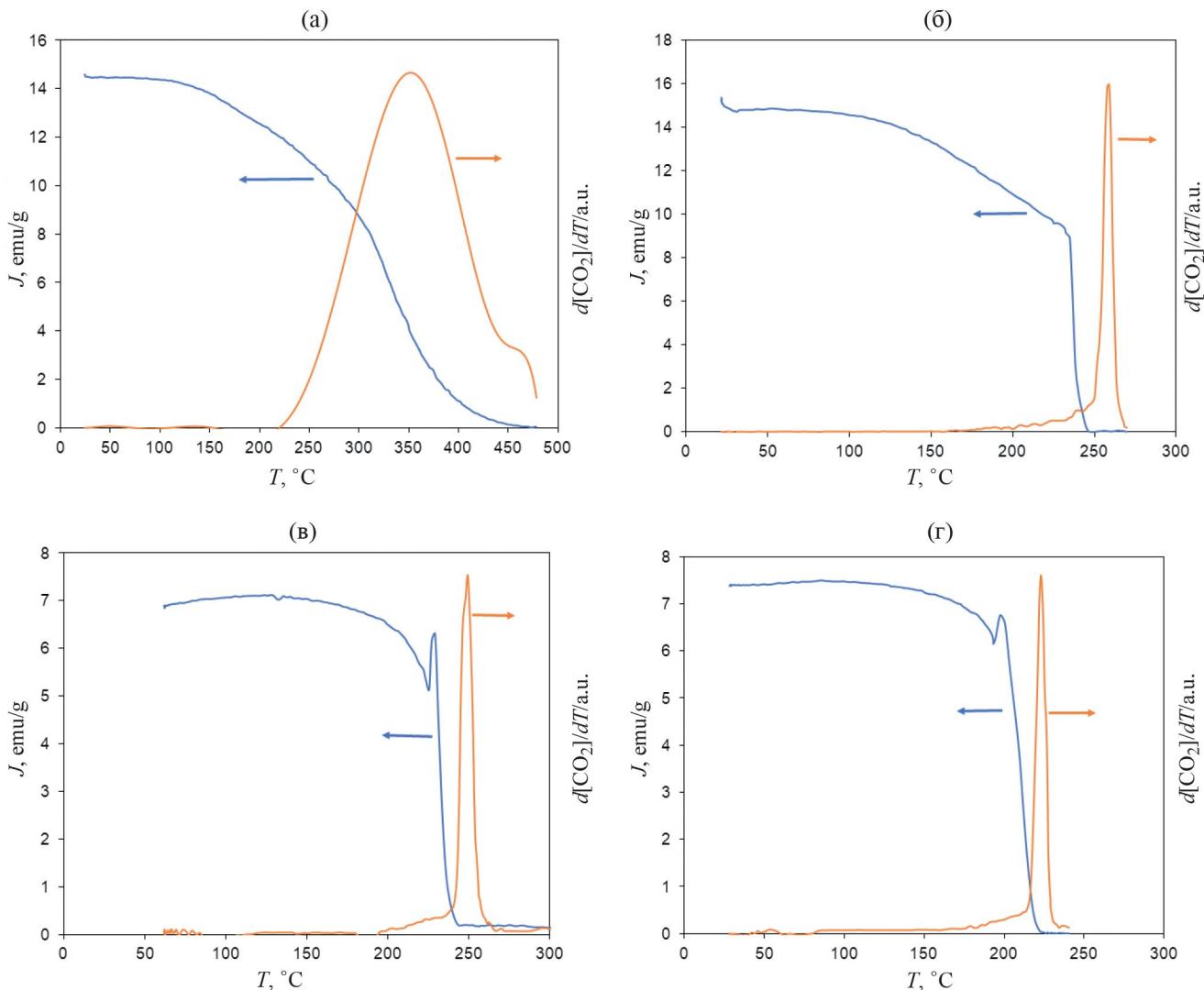
Образец	Рентгенофазовый анализ		Электронная микроскопия
	$\text{Co}^0$	Оксиды Со	
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	—	32 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )	22.6
Co-1C	15	9 ( $\text{CoO}$ )	7.2
Co-3C	22	7 ( $\text{CoO}$ )	3.6
Co-5C	11	6 ( $\text{CoO}$ )	8.5
Co-7C	11	6 ( $\text{CoO}$ )	7.7

соотношения глюкоза/кобальт, взятым для приготовления соответствующих образцов. Для Co-1C намагниченность уменьшалась до нуля постепенно, что сопровождалось выделением  $\text{CO}_2$  в широком диапазоне температур 220–480°C. Для прочих образцов наблюдалось более медленное снижение намагниченности при начальных температурах и затем резкое ее падение намагниченности

при 210–240°C. При падении намагниченности до нуля наблюдался интенсивный узкий пик выделения  $\text{CO}_2$ . Для образцов Co-5C и Co-7C падению намагниченности предшествовало небольшое кратковременное ее увеличение. Возможно, это результат восстановления оксида  $\text{CoO}$  до металлического кобальта монооксидом углерода — продуктом неполного окисления углеродного покрытия.

Как правило, намагниченность снижается под воздействием двух факторов — рост температуры как таковой и окисление металлического кобальта. Как известно, зависимость намагниченности металлического кобальта от температуры относительно слабая, по крайней мере, до 400°C. Таким образом, наблюдаемое снижение намагниченности в ходе температурно-программируемого окисления в токе воздуха следует отнести в основном к постепенному окислению кобальта.

Наблюдаемая динамика процесса окисления связана с тем, что наночастицы металла покрыты углеродной оболочкой, которая препятствует их окислению. Оно становится возможным только после выгорания углеродной оболочки. Следует отметить, что начальная намагниченность образцов



**Рис. 4.** Намагниченность и скорость выделения  $\text{CO}_2$  при температурно-программированном нагреве в токе воздуха для образцов Co-1C (а), Co-3C (б), Co-5C (в) и Co-7C (г).

Co-5C и Co-7C после выдержки на воздухе относительно низкая. Это объясняется тем, что значительный вклад в намагниченность дают мельчайшие частицы Co, которые в процессе воздействия воздуха преимущественно окисляются. Если предположить, что намагниченность пропорциональна массе металлического кобальта, то образцы Co-5C и Co-7C теряют до половины своей исходной массы Co в процессе окисления мелких частиц воздухом. Таким образом, только относительно крупные частицы кобальта, заключенные в углеродную оболочку, не окисляются в ходе эксперимента.

Таким образом, окисление нанесенных на кремнезем наночастиц кобальта в значительной степени зависит от количества углерода в образцах. Хотя образцы Co-1C и Co-3C содержат относительно небольшие частицы кобальта, они

менее подвержены окислению на воздухе. В этих образцах углерод, полученный из глюкозы, образует стабильную оболочку вокруг металлических наночастиц, эффективно защищая их от окисления. Предположительно, увеличение количества глюкозы выше некоторого порогового значения приводит к образованию аморфного углерода на поверхности кремнезема в процессе термолиза глюкозы. Этот аморфный углерод менее эффективно защищает частицы кобальта от окисления на воздухе.

Таким образом, средний размер наночастиц кобальта, инкапсулированных в углеродную матрицу, зависит от количества глюкозы, взятой для их приготовления. Показано, что использование относительно небольшого количества глюкозы (мольное соотношение глюкоза/кобальт < 1) приводит

к образованию углеродных оболочек толщиной ~4 нм, обволакивающих наночастицы Со. Приготовленные таким образом наночастицы устойчивы к окислению на воздухе при температуре до 200°C. Напротив, увеличение мольного соотношения глюкозы/кобальт до > 1 для карбонизации приводит к образованию аморфного углеродного слоя, в который погружены частицы металла. Такие образцы более восприимчивы к окислению, и примерно половина кобальта окисляется в СоO за несколько дней пребывания на воздухе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sattler K.D. (Ed.) Carbon Nanomaterials Sourcebook. Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, and Nanocomposites. CRC Press, 2021. 753 p.
2. Li H., Wu A., Cao T., Huang H. // New Carbon Materials. 2022. V. 37. No 4. P. 695.
3. Toyoda M., Inagaki M. // Carbon. 2023. V. 124. 118373
4. Zeng S., Wang M., Feng W., et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 2472.
5. Jaumann T., Ibrahim E.M.M., Hampel S., et al. Chemical Vapor Deposition. 2013. V. 19. P. 228.
6. Dong X.L., Zhang Z.D., Xiao Q.F., et al. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1915.
7. Dong X.L., Zhang Z.D., Jin S.R., Kim B.K. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 6701.
8. Wang Z.H., Choi C.J., Kim B.K., et al. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1751.
9. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maksimov S.V et al. // J. Catal. 2020. V. 389. P. 270.
10. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books, 2006.
11. Yu J.-S., Yoon S.B., Chai G.S. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1442.
12. Shuttleworth P.S., Budarin V., White R.J., et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 9351.
13. Myronyuk I.F., Mandzyuk V.I., Sachko V.M., Gun'ko V.M. // Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11. P. 508.
14. Fu T., Li Z. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 3.
15. Chen Y., Wei J., Duyar M.S., et al. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2337.
16. Borshch V.N., Zhuk S. Ya., Pugacheva E.V., et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 55.
17. Чернавский П.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А., и др. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 119.