

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.72

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

© 2024 г. П. А. Чернавский^{a, b}, С. В. Максимов^a, Г. В. Панкина^a, Р. Ю. Новоторцев^a,
А. В. Шумицкий^{a, c}, С. И. Панфилов^d, А. А. Новакова^d, О. Л. Елисеев^{b*}

^aХимический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

^bИнститут органической химии им. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

^cРоссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ РАН), Москва, 125315, Россия

^dФизический 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 Co, покрытых углеродной оболочкой. Средний размер и распределение наночастиц Co 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 Co, которые устойчивы к окислению на воздухе до 200°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 CoO в течение нескольких дней пребывания на воздухе.

Ключевые слова: наночастицы, углерод, кобальт, магнитные свойства

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

Открытие наночастиц и нанокapsул 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 углеводорода в качестве прекурсора [5]. Магнитные нанокapsулы с углеродным покрытием были приготовлены методом дугового разряда в атмосфере метана [6, 7]. Нанокapsулы 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 Co и Fe. Они показали высокую каталитическую активность в синтезе высших углеводородов из CO и H_2 [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 м²/г, используемое как теплоизолятор. Материал отожгли в токе воздуха при 600°C в течение 2 ч. Кобальт наносили пропиткой водным раствором Co(NO₃)₂ с последующим высушиванием на воздухе при 90°C и прокаливанием при 450°C в токе азота. Полученный Co₃O₄/SiO₂ был использован для пропитки раствором водными растворами глюкозы с мольным соотношением C₆H₁₂O₆/Co = 0.24, 0.71, 1.25 и 1.67. После упаривания на ротационном испарителе при 80°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°C/мин до 550°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°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 Cu K α , сканирование проводили в диапазоне 2 θ 5–100°. 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 нм при ускоряющем напряжении 200 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 кЭ, подробно

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

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
Co ₃ O ₄ /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°C/мин до 550°C в токе воздуха или аргона. Выделяющийся при разложении материала CO₂ детектировали масс-спектрометром Aeolos QMS403C, определяя по интенсивности ионного тока скорость выделения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удельная площадь поверхности приготовленного Co₃O₄/SiO₂, составила 4 м²/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 Co₃O₄ (табл. 1).

Для детального исследования процесса карбонизации мы проводили его в магнитометрической ячейке, совмещенной с масс-спектрометром для измерения выделения CO₂. Как и ожидалось, при нагреве в токе аргона базового образца Co₃O₄/SiO₂ не было обнаружено изменений в намагниченности, что указывает на неизменное химическое состояние нанесенного оксида кобальта. Напротив, при прокаливании пропитанных глюкозой и высушенных на воздухе образцов наблюдался рост намагниченности, сопряженный с выделением CO₂. При линейном нагреве наблюдалось два пика выделения CO₂. Первый из них с максимумом при 260–270°C характеризовался широкой неправильной формой. Намагниченность образца в этом температурном диапазоне отсутствовала и возникла лишь при ~400°C, одновременно с появлением второго пика выделения CO₂. Он более интенсивный и узкий, чем первый, и сопровождается быстрым ростом намагниченности (рис. 1).

Первый пик CO₂ можно отнести к восстановлению Co₃O₄ до CoO глюкозой и продуктами ее

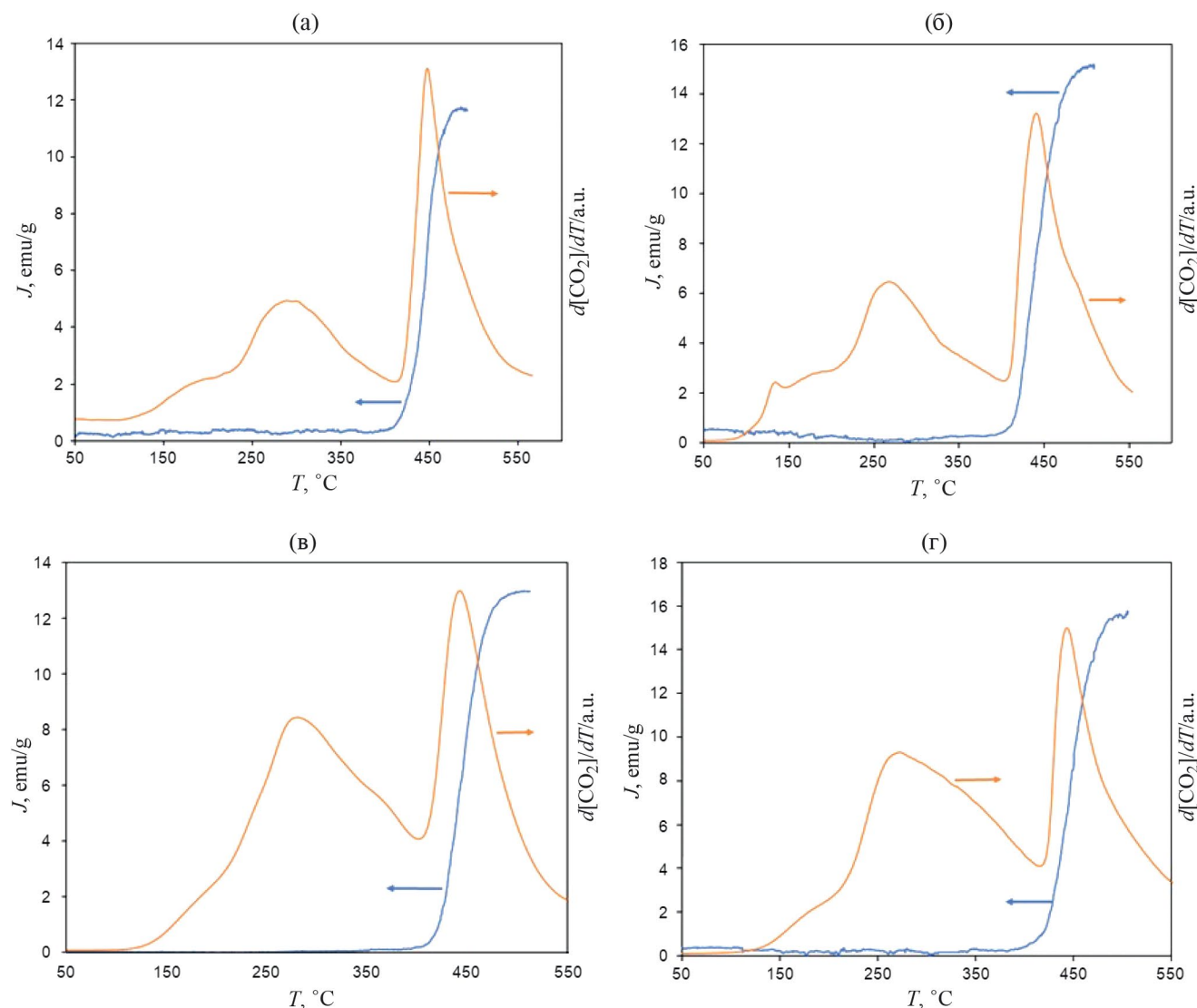
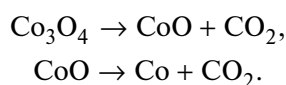


Рис. 1. Намагниченность и скорость выделения CO_2 при температурно-программированном нагреве в токе аргона образцов Co-1Glu (а), Co-3Glu (б), Co-5Glu (в) и Co-7Glu (г).

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 $\sim 400^\circ\text{C}$ приводит к возникновению сильной намагниченности образца. Таким образом, на основании полученных данных установлено последовательное восстановление смешанного оксида кобальта глюкозой:



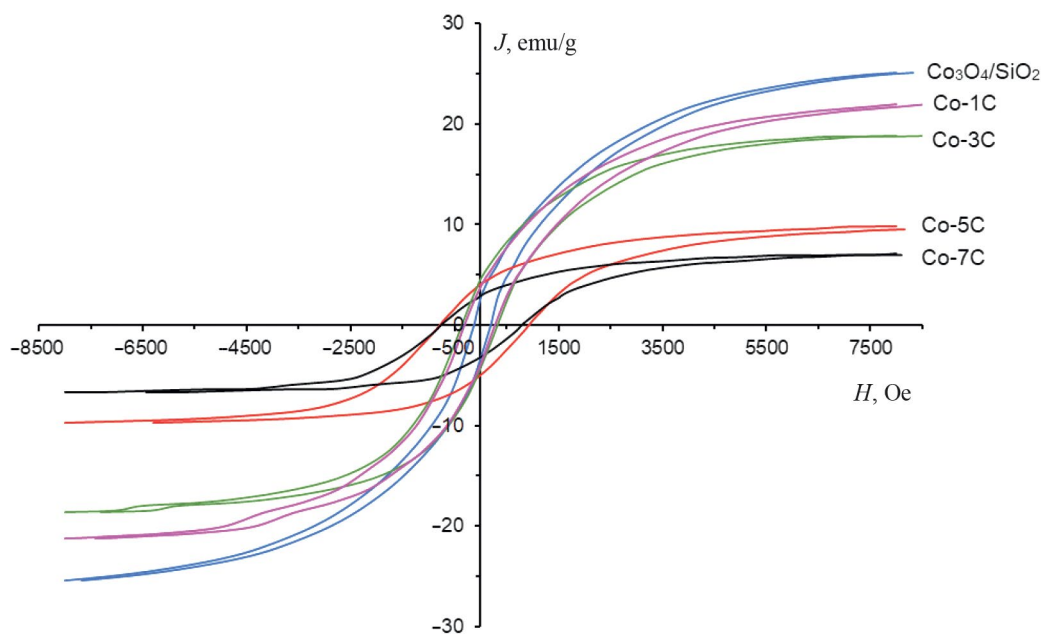
В табл. 2 приведены магнитные характеристики образцов – намагниченность насыщения,

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 эксикаторе 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 , Oe	
	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 Co_3O_4 (ICSD98-002-4210). В карбонизированных образцах Co-1C–Co-7C обнаружены частицы металлического кобальта кубической сингонии (ICSD98-062-2435) и оксида CoO (ICSD98-024-5324), а рефлексов, соответствующих смешанному оксиду Co_3O_4 , не обнаружено.

Средний размер кристаллитов был вычислен по формуле Шеррера в предположении, что наночастицы имеют сферическую форму. Размер частиц Co_3O_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 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 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 CO_2 . На рис. 4 показаны результаты измерений. Видно, что форма кривых существенно зависит от

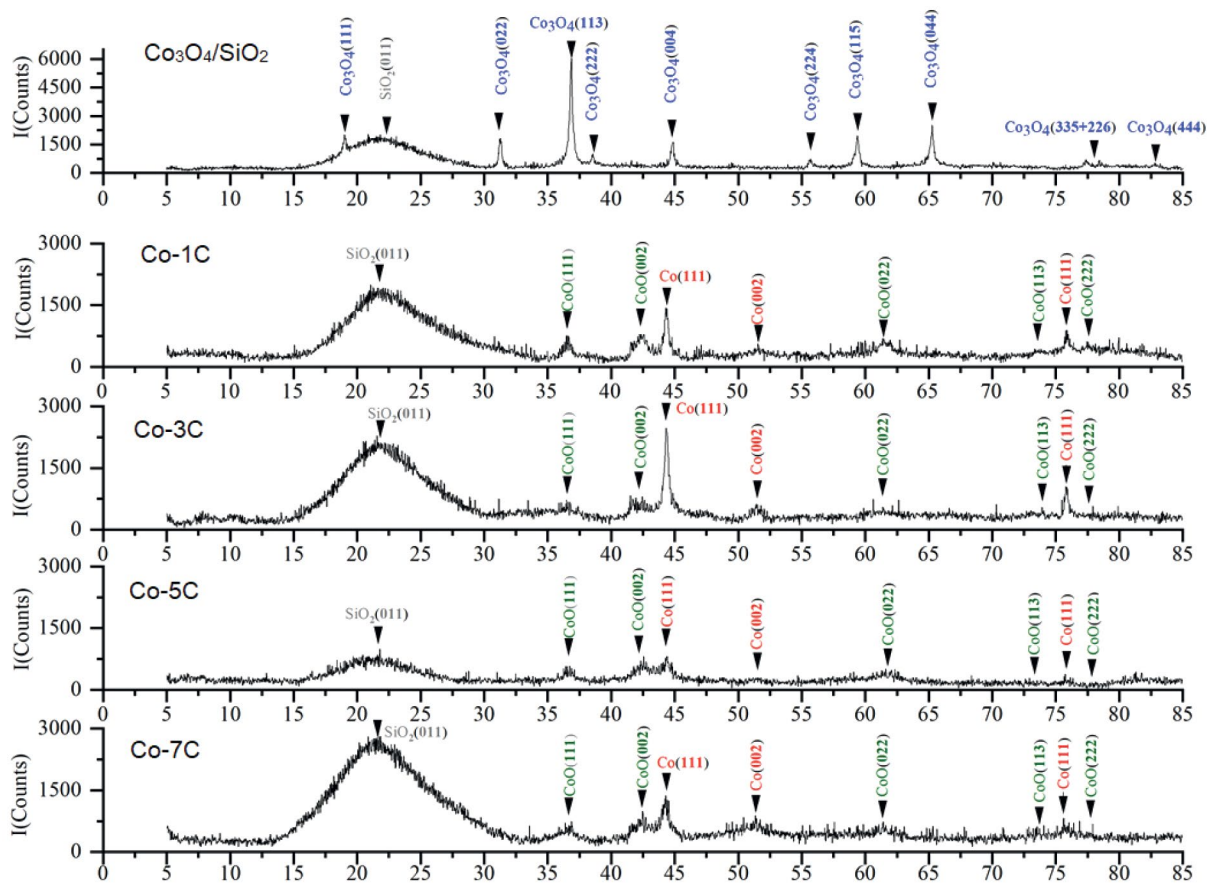


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ и Co-1C–Co-7C.

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

Образец	Рентгенофазовый анализ		Электронная микроскопия
	Co^0	Оксиды Co	
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	—	32 (Co_3O_4)	22.6
Co-1C	15	9 (CoO)	7.2
Co-3C	22	7 (CoO)	3.6
Co-5C	11	6 (CoO)	8.5
Co-7C	11	6 (CoO)	7.7

соотношения глюкоза/кобальт, взятом для приготовления соответствующих образцов. Для Co-1C намагниченность уменьшалась до нуля постепенно, что сопровождалось выделением 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 CO_2 . Для образцов Co-5C и Co-7C падению намагниченности предшествовало небольшое кратковременное ее увеличение. Возможно, это результат восстановления оксида 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

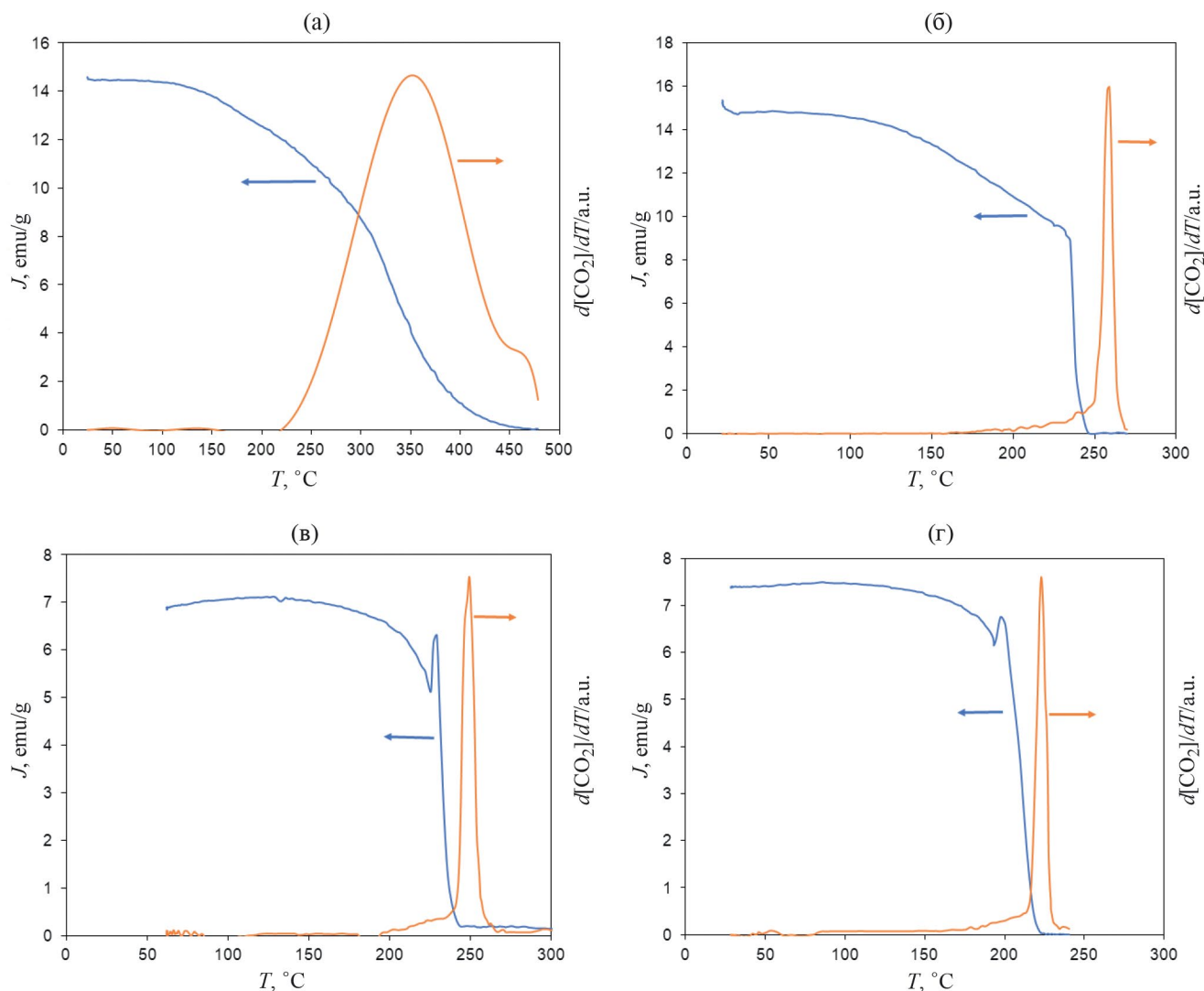


Рис. 4. Намагниченность и скорость выделения CO_2 при температурно-программированном нагреве в токе воздуха для образцов Co-1C (а), Co-3C (б), Co-5C (в) и Co-7C (г).

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 термолитиза глюкозы. Этот аморфный углерод менее эффективно защищает частицы кобальта от окисления на воздухе.

Таким образом, средний размер наночастиц кобальта, инкапсулированных в углеродную матрицу, зависят 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 Co. Приготовленные таким образом наночастицы устойчивы к окислению на воздухе при температуре до 200°C. Напротив, увеличение мольного соотношения глюкоза/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 CoO 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.* // Mendelev Comm. 2023. V. 33. P. 55.
17. *Чернавский П.А., Лукин Б.С., Захарян Р.А., и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 119.