

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-559-571>



УДК 546-386+54.31+54.057

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**«Зеленый» метод синтеза наночастиц оксида кобальта(II,III)
с улучшенной поверхностной активностью**

**Я. Абсалан¹, Р. Алабада², М.Р. Разави¹, М. Голизадех¹, О.В. Авраменко^{3,✉},
И.Н. Бычкова⁴, О.В. Ковальчукова^{3,4}**

¹Мешхедский университет им. Фирдоуси, Мешхед, 9177948974 Иран

²Университет Аль-Мутанна, Самава, 66001 Ирак

³Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, 117198 Россия

⁴Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, 115035 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: avramenko-ov@rudn.ru

Аннотация

Цели. Разработать новый «зеленый» метод синтеза наноразмерных материалов оксида кобальта(II,III) с улучшенной поверхностной активностью, используя неопасные для окружающей среды прекурсоры и растворители.

Методы. Предложен новый метод выделения наноразмерных частиц Co_3O_4 с высоко-развитой поверхностью. В качестве матриц впервые применены природные сахара — гликоген, сахароза и глюкоза. В роли экологически чистого растворителя на всех стадиях процесса используется вода. Полиморфный состав синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа. Морфологию полученных кристаллитов изучали по микрофотографиям оксидных фаз. Для измерения размера наночастиц использовалось программное обеспечение Image Pro Plus 6. Поверхностную активность выделенных образцов изучали методом Брунауэра–Эммета–Теллера и методом Ленгмюра. Для определения диаметра, объема и распределения пор применялся метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Результаты. Размеры кристаллитов синтезированных образцов составляют 23, 36 и 30 нм для матриц глюкозы, гликогена и сахарозы соответственно. Изотермы адсорбции–десорбции для образцов, полученных на основе комплексов глюкозы и сахарозы, соответствуют IV типу, что свидетельствует о сильном взаимодействии между адсорбентом и адсорбированным образцом. Изотерма для образца, выделенного на основе комплекса с гликогеном, относится к другому типу и, скорее всего, указывает на то, что этот образец почти полностью мезопористый. Радиус пор составляет 1.2–1.6 нм.

Выводы. Разработан новый «зеленый» метод синтеза наноразмерных частиц оксида кобальта(II,III) с использованием природных сахаридов и деионизированной воды. Исследованы состав, морфология, строение и поверхностная активность полученных образцов. Показано, что природные сахариды благодаря полимерной структуре их металлокомплексов и способности связывать активный углерод на поверхности наночастиц, могут быть использованы в качестве матриц при синтезе наноразмерных оксидов металлов с большой поверхностной активностью.

Ключевые слова: наночастицы оксида кобальта(II,III), синтез, поверхностная активность, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия

Для цитирования: Абсалан Я., Алабада Р., Разави М.Р., Голизадех М., Авраменко О.В., Бычкова И.Н., Ковальчукова О.В. «Зеленый» метод синтеза наночастиц оксида кобальта(II,III) с улучшенной поверхностной активностью. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(6):559–571. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-559-571>

RESEARCH ARTICLE

A green synthetic method for cobalt(II,III) oxide nanoparticles with high surface activity

Yahya Absalan¹, Rusul Alabada², Mohammad R. Razavi¹, Mostafa Gholizadeh¹, Oksana V. Avramenko^{3,✉}, Irina N. Bychkova⁴, Olga V. Kovalchukova^{3,4}

¹Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, 9177948974 Iran

²Al-Muthanna University, Al-Samawah, 66001 Iraq

³Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, 117198 Russia

⁴Kosygin Russian State University (Technology, Design, Art), Moscow, 117997 Russia

✉Corresponding author, e-mail: avramenko-ov@rudn.ru

Abstract

Objectives. To develop a new green method for the synthesis of nanosized materials of cobalt(II,III) oxide, with improved surface activity, using environmentally friendly precursors and solvents.

Methods. A green method was proposed, in order to isolate Co₃O₄ nanoparticles with high surface activity. Instead of the usual organic solvents, three different natural sugars, including glycogen, sucrose, and glucose were used for the first time as templates. Water as a green solvent was used in all the steps. The polymorphic composition of the synthesized samples was determined by means of X-ray phase analysis. The morphology of the obtained crystallites

was studied from micrographs of the oxide phases. Image Pro Plus 6 software was used to measure the size of nanoparticles. The surface activity of the isolated samples was studied using the Brunauer–Emmett–Teller method and the Langmuir method. The Barret–Joyner–Halenda method was used to determine the diameter, volume, and distribution of pores.

Results. The crystallite sizes of the samples are 23 nm, 36 nm, and 30 nm for glucose, glycogen, and sucrose templates, respectively. Adsorption–desorption isotherms for samples obtained from complexes of glucose and sucrose correspond to type IV, indicating a strong interaction between the adsorbent and the adsorbed sample. The isotherm for the sample isolated from the complex with glycogen is of a different type and most likely indicates that this sample is almost completely mesoporous. The pore radii are found in the interval 1.2–1.6 nm.

Conclusions. A new green method for the synthesis of nanosized particles of Co(II,III) oxide using natural saccharides and deionized water was developed. The composition, morphology, structure, and surface activity of the samples obtained were studied. It was shown that due to the polymeric structure of their metal complexes and the ability to bind active carbon on the surface of nanoparticles, natural saccharides can be used as matrices in the synthesis of nanosized metal oxides with high surface activity.

Keywords: nanoparticles of cobalt(II,III) oxide, synthesis, surface activity, X-ray phase analysis, Fourier transform IR spectroscopy, electron spectroscopy

For citation: Absalan Ya., Alabada R., Razavi M.R., Gholizadeh M., Avramenko O.V., Bychkova I.N., Kovalchukova O.V. A green synthetic method for cobalt(II,III) oxide nanoparticles with high surface activity. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):559–571. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-559-571>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наноразмерные материалы, благодаря своим уникальным свойствам, широко применяются в повседневной жизни и различных отраслях промышленности, таких как медицина, экология и лакокрасочная промышленность [1–4]. Однако существенным недостатком их синтеза является использование опасных для окружающей среды прекурсоров и растворителей. Поэтому актуальной задачей является поиск экологически чистого и высокоэффективного способа выделения наночастиц оксидов металлов с высокой поверхностной активностью.

Оксид кобальта(II,III) интересен своими специфическими свойствами. Материалы на основе Co_3O_4 обладают свойствами полупроводников *p*-типа и проявляют магнитные свойства [5, 6]. Они применяются в качестве молекулярных детекторов, электрохимических накопителей, магнитных носителей информации, преобразователей солнечной энергии и в электронной промышленности, а также

в роли каталитических систем различного назначения, включая органический синтез и очистку окружающей среды от токсичных примесей [7–14].

Наночастицы Co_3O_4 представляют собой устойчивые структуры различной морфологии [15] (стержни [16], листы [17], трубки [11, 18], кубы [19] и сферы [20, 21]). Упорядоченные структуры, выделенные гидротермальным методом, были изучены Ху и соавторами [22], показано, что наночастицы шпинели Co_3O_4 имеют более низкую кристалличность и меньший размер кристаллита.

Ранее нами были синтезированы и исследованы наночастицы оксидов 3d-металлов с использованием в качестве прекурсоров металлоорганических комплексов на основе алкил- и бензилнитрозогидроксиламинатов [23], бифенольных соединений [24–26] и полигидроксibenзойных кислот [27, 28].

В настоящей работе сообщается о новом «зеленом» методе синтеза наночастиц Co_3O_4 с использованием деионизированной воды и природных сахаридов и исследовании их поверхности.

Показано, что данный метод можно рассматривать как перспективный способ синтеза различных нанокристаллических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе сахара, гликоген и глюкоза марки ч. и гексагидрат хлорида кобальта(II) марки х.ч. приобретены в компании *Sigma-Aldrich*, США.

Методика синтез наночастиц Co_3O_4 . 10 г соответствующего сахара растворяли в 50 мл деионизированной воды и перемешивали. Одновременно во втором стакане растворяли 2.96 г гексагидрата хлорида кобальта(II) в деионизированной воде и перемешивали до получения однородного раствора. Затем раствор сахара медленно вливали в раствор соли кобальта и перемешивали при 75 °С в течение 1 ч. Раствор выдерживали при температуре 20 °С до образования геля. Полученный гель переносили в печь для предварительного прокаливания при 120 °С. Высушенный образец прокаливали при 650 °С для получения соответствующего оксида кобальта. Выходы конечных продуктов составляют 60–70%.

Элементный анализ на содержание кобальта проводили методом комплексонометрического титрования [29]. Содержание углерода определяли микрометодами [30]. Результаты элементного анализа:

Образец 1 (получен на основе комплекса с сахарозой). Найдено: Co — 73.15%; C — следы (<0.5%). Для Co_3O_4 вычислено: Co — 73.42%.

Образец 2 (получен на основе комплекса с гликогеном). Найдено: Co — 73.38%; C — не обнаружено. Для Co_3O_4 вычислено: Co — 73.42%.

Образец 3 (получен на основе комплекса с глюкозой). Найдено, %: Co — 73.18; C — следы (<0.5%). Для Co_3O_4 вычислено: Co — 73.42%.

Рентгенограммы оксидных фаз были получены на автоматическом дифрактометре GNR (*GNR Analytical Instruments Group*, Италия) в непрерывном режиме. Рабочая длина волны 1.541 Å (Cu- K_α). Расшифровка рентгенограмм проводилась с помощью программы GNR Explorer (*GNR Analytical Instruments Group*, Италия)¹.

Поверхностную активность синтезированных образцов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при 77 К на микрометрическом приборе Belsorp-mini II (*Microtrac Retsch*, Германия). Для оценки мезопористости и распределения пор по размерам использовался метод Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Чтобы подготовить и высушить материал перед измерением

и удалением паров воды, углекислого газа или других молекул, которые могут занимать объем полостей материала, образец помещали в сушильный шкаф на несколько часов при высокой температуре. Температура обезвоживания составляла 393.15 К, время обезвоживания 2 ч при давлении насыщенного водяного пара 84.737 кПа.

ПЭМ-изображения были получены с помощью микроскопа модели LEO 912AB (*Leitz-Opton*, Германия) в режиме низкого вакуума с использованием этанола в качестве диспергатора.

ИК-Фурье спектры образцов записывали на спектрометре AVATAR 370 (*Thermo Nicolet*, США) при температуре 20 °С в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} в таблетках KBr.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-50 (*Agilent Technologies Inc.*, США) в интервале длин волн 200–800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и характеристика наночастиц Co_3O_4

Схема нового «зеленого» метода синтеза наночастиц Co_3O_4 представлена на рис. 1.

Полиморфный состав всех синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа ($15^\circ < 2\theta < 80^\circ$) (рис. 2). Анализ рентгенограмм образцов, полученных с использованием различных прекурсоров, показывает, что шпинельная модификация Co_3O_4 (ICDD: 96-900-5889) высокой чистоты (пики 19.02° , 31.31° , 36.73° , 44.67° , 59.35° и 65.02°) является основной кристаллической структурой продуктов, полученных при термолитизе всех прекурсоров, причем наибольшая чистота характерна для Co_3O_4 , полученному при разложении раствора, содержащего гликоген. На основании литературных данных наличие малоинтенсивных пиков в области около 26° и 44° на рентгенограммах образцов оксида кобальта, полученного на основе глюкозы и сахарозы, может указывать на присутствие в образцах примеси углерода [31].

Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) D_c рассчитан по уравнению Шеррера (1):

$$D_c = k\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где k — коэффициент формы (приблизительно 0.9), λ — длина волны источника рентгеновского излучения (1.5406 Å), а β — ширина наблюдаемой дифракционной линии при ее половинном максимуме интенсивности (400).

¹ Explorer: G.N.R. srl – Analytical Instruments Group (gnr.it). Дата обращения: 23.05.2022. / Accessed May 23, 2022.

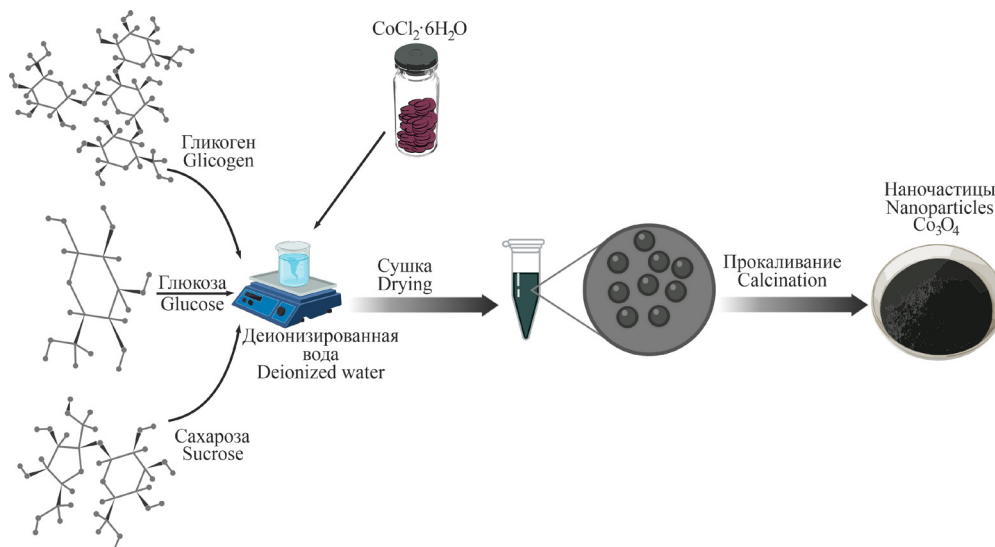


Рис. 1. Схема синтеза наночастиц Co_3O_4 .
 Fig. 1. Synthetic scheme for Co_3O_4 nanoparticles.

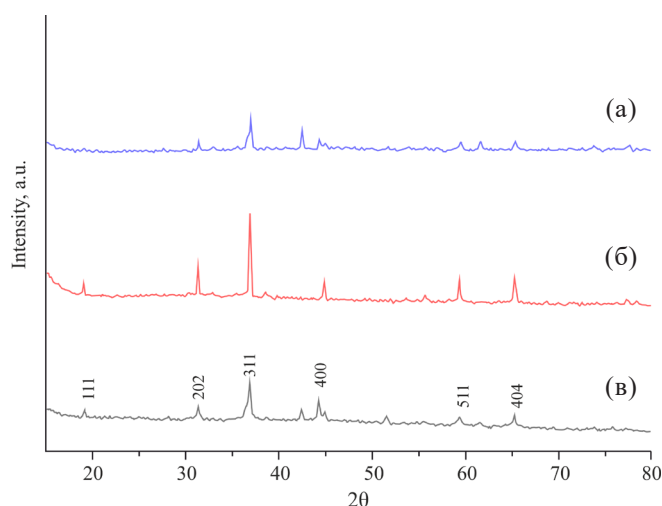


Рис. 2. Рентгенограммы оксидных фаз, полученных при прокаливании комплексов кобальта(II) с сахарозой (а), гликогеном (б) и глюкозой (в).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of oxide phases obtained by calcination of cobalt(II) complexes with sucrose (a), glycogen (b), and glucose (c).

На основании полученных результатов размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) образцов составляют 23, 36 и 30 нм для прекурсоров на основе глюкозы, гликогена и сахарозы соответственно.

Микрофотографии оксидных фаз, полученных прокаливанием кобальтовых комплексов сахарозы, гликогена и глюкозы, представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, форма наночастиц, полученная при прокаливании комплексов кобальта(II) с сахарозой, гликогеном и глюкозой, одинаковая, однако они различаются по размеру. Наибольший размер наночастиц наблюдается для продукта термолитиза комплекса с сахарозой, что соответствует результатам, полученным на основании анализа

рентгенограмм. Для измерения размера наночастиц использовалось программное обеспечение Image Pro Plus 6 (*Media Cybernetics, Inc.*, США)². Установлено, что средние размеры частиц для всех образцов лежат в пределах 5–30 нм.

Характеристика поверхности

Исследование состояния поверхности продуктов, полученных из растворов, содержащих различные сахара, проводили методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

² <https://mediacy.com/image-pro/>. Дата обращения: 05.07.2022. / Accessed July 05, 2022.

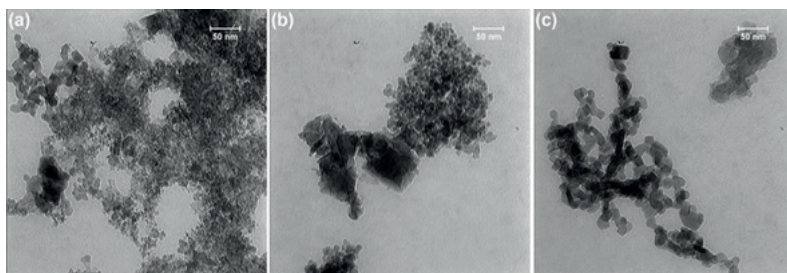


Рис. 3. Микрофотографии оксидных фаз, полученных при прокаливании комплексов кобальта(II) с сахарозой (а), гликогеном (b) и глюкозой (с).

Fig. 3. Micrographs of oxide phases obtained by calcination of cobalt(II) complexes with sucrose (a), glycogen (b), and glucose (c).

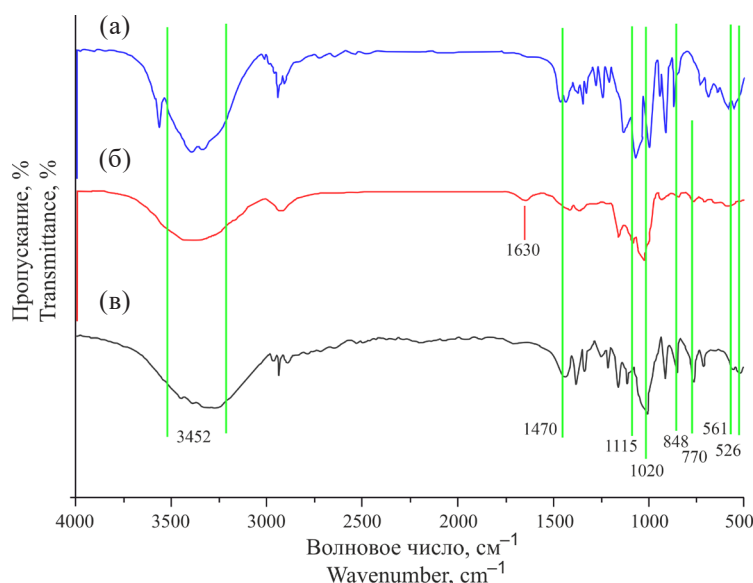


Рис. 4. ИК-спектры оксидных фаз, полученных прокаливанием комплексов кобальта сахарозы (а), гликогена (б) и глюкозы (в).

Fig. 4. IR spectra of oxide phases obtained by calcination of cobalt complexes of sucrose (a), glycogen (b), and glucose (c).

Согласно литературным данным, полосы 526 и 561 cm^{-1} соответствуют колебаниям связей Co^{3+}O в октаэдрическом окружении и Co^{2+}O в *s*-тетраэдрическом окружении в кристаллической решетке шпинели. Полоса 1115 cm^{-1} связана с валентными колебаниями CO связей карбонат-анионов, которые образуются вследствие адсорбции CO_2 на поверхности Co_3O_4 . Это согласуется с основными свойствами образующихся при прокаливании сахаридов оксидов кобальта(II,III). В случае Co_3O_4 , выделенного из комплекса с гликогеном, в ИК-спектре наблюдается дополнительная полоса поглощения 1630 cm^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированных на поверхности молекул воды. В оксидах кобальта, выделенных из растворов, содержащих сахарозу и глюкозу, также присутствует полоса $\delta(\text{H}_2\text{O})$, однако интенсивность ее гораздо меньше. Широкая полоса 3400 cm^{-1}

связана с валентными колебаниями OH-групп гидратированной поверхности наночастиц Co_3O_4 . Поглощение при 1470 cm^{-1} вероятно связано с валентными колебаниями OCO_2 . Наблюдаемую полосу 848 cm^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям связи Co–OH. Поглощение при 770 cm^{-1} может соответствовать $\delta(\text{OCO})$, а полоса 1020 cm^{-1} соответствует $\delta(\text{C=O})$.

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 и кривая распределения пор образцов представлены на рис. 5. Поверхностную активность выделенных образцов изучали методом БЭТ. Для определения диаметра, объема и распределения пор применялся метод БДХ. Изотермы адсорбции–десорбции для образцов, полученных на основе комплексов глюкозы и сахарозы, соответствуют IV типу, что свидетельствует о сильном взаимодействии между адсорбентом и адсорбированным образцом (рис. 5а, 5в). Изотерма для образца,

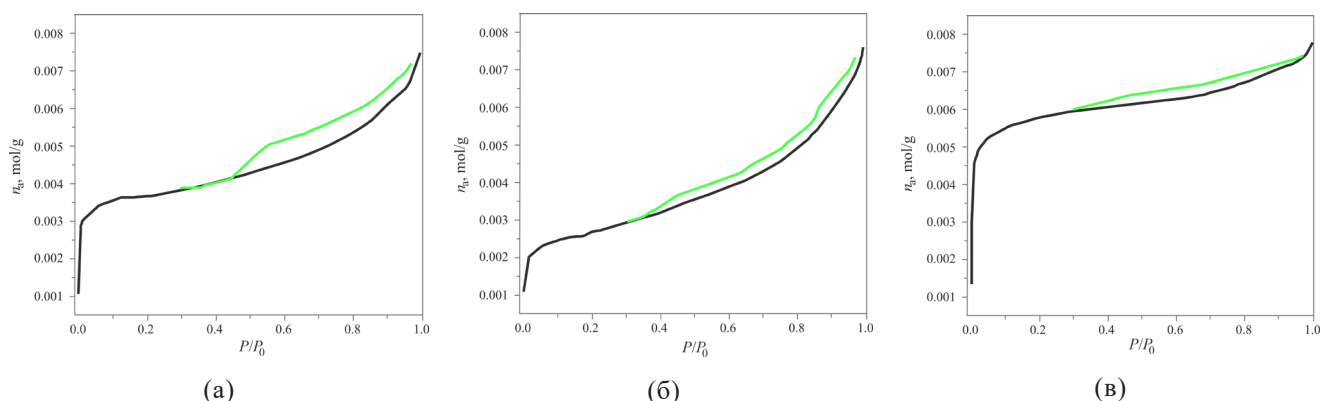


Рис. 5. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 наночастицами, выделенными из кобальтовых комплексов глюкозы (а), гликогена (б) и сахарозы (в). n_a — количество адсорбированного вещества, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; P/P_0 — относительное давление (отношение давления в системе к давлению конденсации)

Fig. 5. Adsorption–desorption isotherms of N_2 by nanoparticles isolated from cobalt complexes of glucose (a), glycogen (b), and sucrose (c). n_a is the amount of adsorbed substance, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; P/P_0 is the relative pressure (ratio of system pressure to condensation pressure).

выделенного на основе комплекса с гликогеном, относится к другому типу и, скорее всего, указывает на то, что этот образец почти полностью мезопористый.

Важной текстурной характеристикой полученного материала является распределение пор по размерам. Исходя из изотерм и значений среднего диаметра пор, пористость наноразмерных частиц

представлена мезопорами (см. таблицу). Тип IV нанопор подтверждается видом изотерм адсорбции–десорбции и ярко выраженным гистерезисом, связанным с капиллярной конденсацией азота в мезопорах.

На основании анализа изотерм адсорбции–десорбции (рис. 5) видно, что монослои образуются при относительном давлении P/P_0 , равном

Таблица. Некоторые характеристики поверхности частиц Co_3O_4
Table. Some characteristics of the surface of Co_3O_4 particles

Параметры Parameters	Глюкоза Glucose	Гликоген Glycogen	Сахароза Sucrose
Метод БЭТ / BET analysis			
$V_m, \text{cm}^3/\text{g} / V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	71.75	49.39	73.47
$a_{s,\text{БЭТ}}, \text{m}^2/\text{g} / a_{s,\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	312.27	214.96	319.78
C	6366.00	1975.80	9011.80
$V, \text{cm}^3/\text{g} / V, \text{cm}^3/\text{g}$	0.26	0.26	0.17
$d, \text{nm} / d, \text{nm}$	3.30	4.84	2.17
Метод БДХ / VJH analysis			
$V_m, \text{cm}^3/\text{g} / V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	0.16	0.21	0.06
$r_p, \text{nm} / r_p, \text{nm}$	1.64	1.64	1.21
$a_s, \text{m}^2/\text{g} / a_s, \text{m}^2/\text{g}$	79.64	119.74	41.65
Метод Лэнгмюра / Langmuir plot			
$V_m, \text{cm}^3/\text{g} / V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	65.71	45.54	69.61
$a_s, \text{m}^2/\text{g} / a_s, \text{m}^2/\text{g}$	286.00	198.20	302.98

Примечание: V_m — удельный объем пор, a_s — удельная поверхность пор, C — константа БЭТ, V — общий объем пор, d — средний диаметр пор, r_p — средний радиус пор.

Note: V_m is the specific pore volume, a_s is the specific pore surface area, C is the BET constant, V is the total pore volume, d is the average pore diameter, r_p is the average pore radius.

0.076, 0.05 и 0.04, и во всех образцах сформированы полностью. Известно, что существует взаимосвязь между формой петли гистерезиса и характером распределения мезопор в соединении. Поры наночастиц, полученных при термоллизе комплексов глюкозы и гликогена, с гистерезисом типа H4, бывают щелевидными (глюкоза и гликоген) и коническими (сахароза) [32].

БЭТ-анализ образцов показывает, что выделенные наночастицы Co_3O_4 обладают большой поверхностной активностью при почти одинаковом количестве (таблица). Большая величина константы C — отношения констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации — связана, вероятно, с наноразмерами образующихся оксидов, так как для микро-размерных образцов ее значение обычно лежит в интервале от 50 до 200 [33]. Значительное различие значений V_m в случае образцов, полученных на основе глюкозы и сахарозы от такового для оксида кобальта, выделенного на основе комплекса гликогена, можно объяснить различным характером пор.

Согласно методу БДХ радиус пор у наночастиц Co_3O_4 , полученных из комплексов кобальта с глюкозой и гликогеном, одинаковый и равен 1.64 нм, а для наночастиц, выделенных из комплекса с сахарозой, он меньше и составляет 1.21 нм (рис. 6).

Поверхностная активность моно слоя наночастиц Co_3O_4 , полученная с использованием метода Лэнгмюра, согласуется с БЭТ-анализом, порядок поверхностной активности в обоих методах одинаковый (таблица). Таким образом, можно заключить, что представленный новый экологически чистый метод синтеза позволяет получать наноразмерные частицы с высокой поверхностной активностью.

Исследования спектральных характеристик фотокатализаторов является одним из наиболее важных факторов, который определяет их активность в особой области электромагнитного спектра. Для расчета ширины запрещенной зоны полученных образцов электронные спектры поглощения были записаны в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм (рис. 7). Все выделенные продукты обладают оптической плотностью в определенной области длин волн: 340 нм, 500 нм, и между 800 и 850 нм, что согласуется с опубликованными ранее данными [34].

Чтобы найти наилучшую активирующую область, для определения ширины запрещенной зоны был использован метод Тауца (2):

$$\alpha = \alpha_0(h\nu - E_g)n/h\nu \tag{2}$$

где α — коэффициент поглощения материала, α_0 — коэффициент пропорциональности, $h\nu$ — энергия падающего фотона (h — постоянная Планка, ν — частота падающего фотона), E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, n — показатель преломления. Ширина запрещенной зоны получена из графика зависимости $(ah\nu)^2$ от $h\nu$. Значение $h\nu$ в точке пересечения касательной и оси x является шириной запрещенной зоны. На основании результата были получены значения ширины запрещенной зоны, равные 1.53, 2.48 и 3.65 эВ, что иллюстрирует способность наночастиц Co_3O_4 поглощать как ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра.

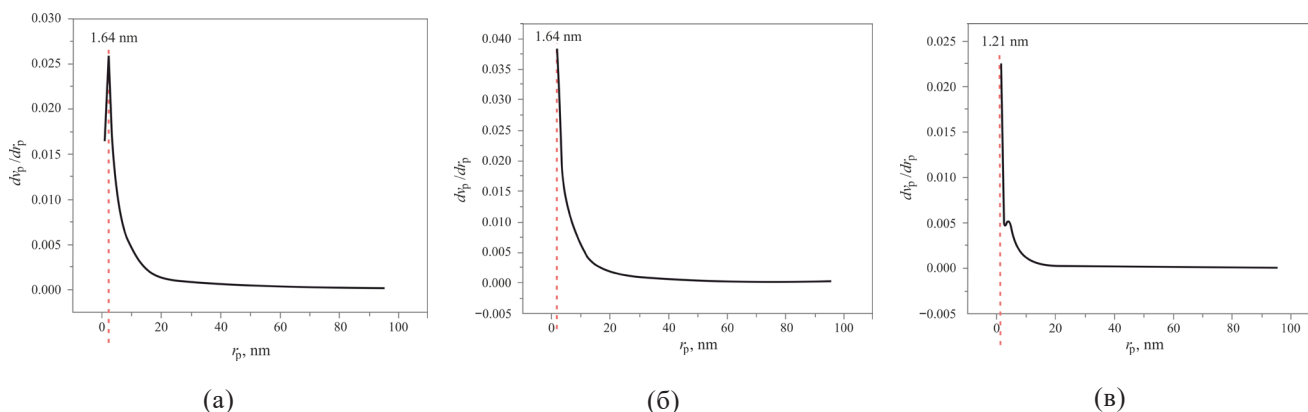


Рис. 6. БДХ-анализ наночастиц Co_3O_4 , выделенных из кобальтовых комплексов глюкозы (а), гликогена (б) и сахарозы (в), dv_p/dr_p — производная отношения удельного объема к среднему радиусу пор, r_p — радиус пор, нм.

Fig. 6. BJH analysis of Co_3O_4 nanoparticles isolated from cobalt complexes of glucose (a), glycogen (b), and sucrose (c); dv_m/dr_p is the derivative of the ratio of specific volume to average pore radius, r_p is the pore radius, nm.

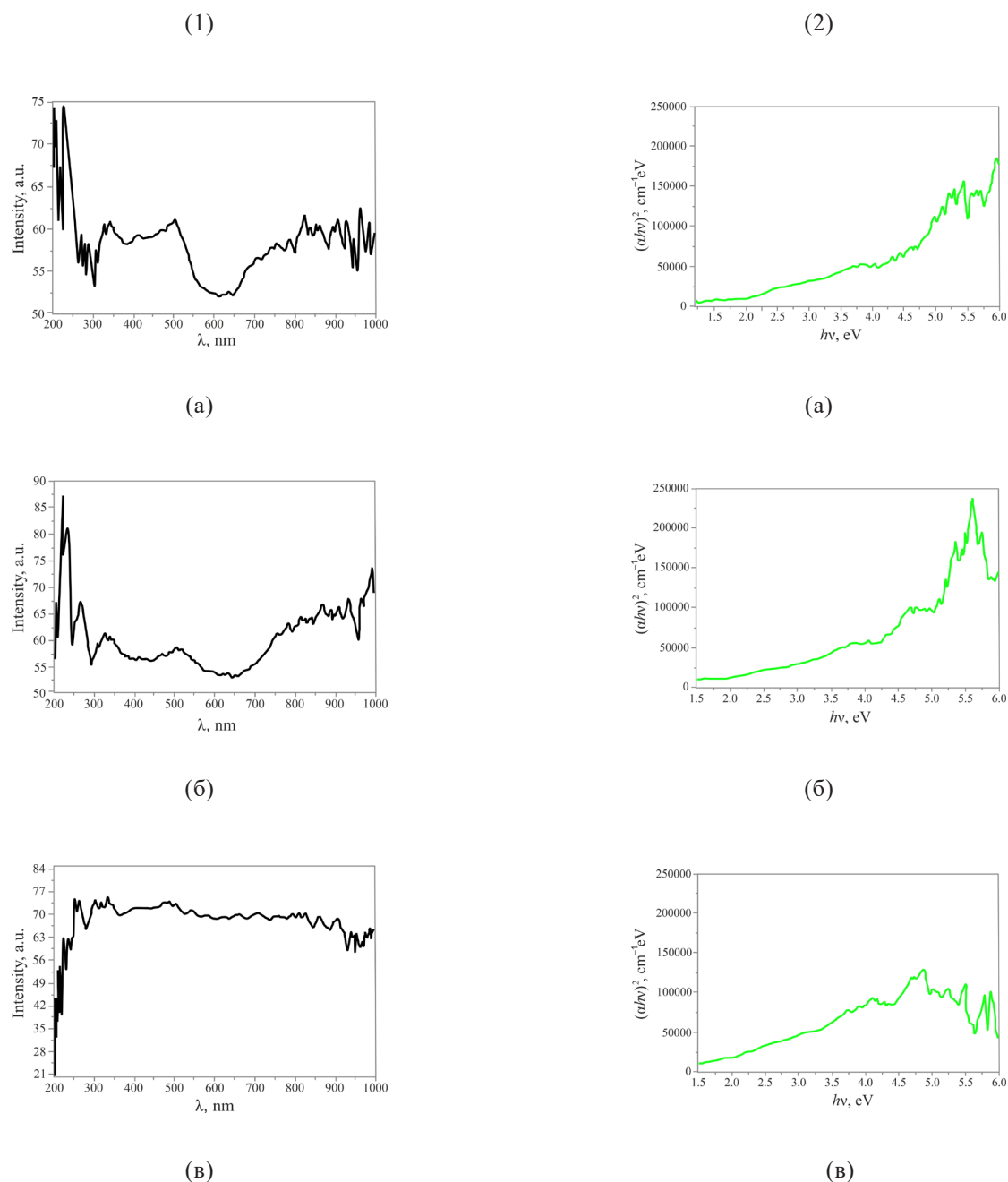


Рис. 7. Электронные спектры поглощения (1) и ширина запрещенной зоны (2) наночастиц Co_3O_4 , выделенных из кобальтовых комплексов глюкозы (а), гликогена (б) и сахарозы (в), $(\alpha h\nu)^2$ — квадрат коэффициента поглощения, $\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}$; $h\nu$ — энергия падающего фотона, eV .

Fig. 7. Electronic absorption spectra (1) and band gap (2) of Co_3O_4 nanoparticles isolated from cobalt complexes of glucose (a), glycogen (b), and sucrose (c); $(\alpha h\nu)^2$ is the absorption coefficient squared, $\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}$; $h\nu$ is the photon energy, eV .

Выделенные предлагаемым методом синтеза наночастицы Co_3O_4 обладают высокой поверхностной активностью, превышающей таковую для наночастиц, полученных другими способами. Возможной причиной является реакция горения природных сахаров при прокаливании, которая приводит к образованию углерода и его возможному связыванию с кобальтом с образованием карбида, сигналы которого наблюдаются на

рентгенограммах. Константа БЭТ (C) (см. таблицу), экспоненциально связанная с энергией адсорбции монослоя, очень высока (>200), что также иллюстрирует наличие активного углерода на поверхности наночастиц. Показано, что природный сахарид с большим количеством углерода в его молекулярной структуре обеспечивает большую поверхностную активность синтезированных наночастиц оксида кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый «зеленый» метод синтеза наноразмерных частиц Co_3O_4 с использованием природных сахаридов и деионизированной воды. Экспериментально доказано, что природные сахара из-за полимерной структуры их металло-комплексов и способности инкорпорировать углерод на поверхности наночастиц могут быть использованы в качестве матриц при синтезе наночастиц оксидов металлов с большой поверхностной активностью. Кроме того, природные сахара благодаря экологичности и низкой себестоимости являются хорошей заменой классическим органическим соединениям, используемым в ранее разработанных методах синтеза наночастиц.

Благодарности

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН, Россия, и Исследовательского совета Мешихедского университета имени Фирдоуси, Иран.

Acknowledgments

This study was supported by the RUDN University Strategic Academic Leadership Program, Russia, and the Research Council of Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

Вклад авторов

Я. Абсалан – планирование и управление исследованиями, методология исследований, проведение исследований, анализ материалов исследований, написание текста статьи;

Р. Алабада – проведение исследований, анализ материалов исследований, выделение наночастиц;

М.Р. Разави – проведение исследований, анализ материалов исследований, изучение спектральных характеристик;

М. Голизадех – проведение исследований, анализ материалов исследований, изучение поверхности наночастиц;

О.В. Авраменко – анализ материалов исследований, редактирование статьи, автор-корреспондент;

И.Н. Бычкова – проведение исследований, валидация продуктов исследований;

О.В. Ковальчук – формулировка научной концепции работы, общее руководство, анализ материалов исследований, авторский надзор, рецензирование и редактирование статьи, научное консультирование.

Authors' contributions

Y. Absalan – planning and conducting research, research methodology, conducting research, analyzing research materials, writing the manuscript;

R. Alabada – conducting research, analyzing research materials, obtaining nanoparticles;

M.R. Razavi – conducting research, analyzing research materials, study of spectral characteristics;

M. Gholizadeh – conducting research, analyzing research materials, study of the surface of nanoparticles;

O.V. Avramenko – analyzing research materials, article editing, corresponding author;

I.N. Bychkova – conducting research, validation of research products;

O.V. Kovalchukova – formulation of the scientific concept, general management, analyzing research materials, author's supervision, reviewing and editing the article, scientific consulting.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Sindhvani S., Chan W.C.W. Nanotechnology for modern medicine: next step towards clinical translation. *J. Intern. Med.* 2021;290(3):486–498. <https://doi.org/10.1111/joim.13254>

2. Cao Y., Li S., Chen J. Modeling better *in vitro* models for the prediction of nanoparticle toxicity: a review. *Toxicol. Mech. Methods.* 2021;31(1):1–17. <https://doi.org/10.1080/15376516.2020.1828521>

3. Hsu J.C., Nieves L.M., Betzer O., Sadan T., Noël P.B., Popovtzer R., Cormode D.P. Nanoparticle contrast agents for X-ray imaging applications. *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* 2020;12(2):e1642. <https://doi.org/10.1002/wnan.1642>

4. Temizel-Sekeryan S., Hicks A.L. Global environmental impacts of silver nanoparticle production methods supported by life cycle assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* 2020;156:104676. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104676>

5. Makhlof S.A. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2002;246(1–2):184–190. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00050-1)
6. Wang R.M., Liu C.M., Zhang H.Z., Chen C.P., Guo L., Xu H.B., Yang S.H. Porous nanotubes of Co_3O_4 : Synthesis, characterization, and magnetic properties. *Appl. Phys. Lett.* 2004;85:2080–2082. <https://doi.org/10.1063/1.1789577>
7. Rashad M., Rüsing M., Berth G., Lischka K., Pawlis A. CuO and Co_3O_4 nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy. *J. Nanomater.* 2013;2013:Article ID 714853. <https://doi.org/10.1155/2013/714853>
8. Lanje A.S., Ningthoujam R.S., Sharma S.J., Pode R.B., Vatsa R.K. Luminescence properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ nanoparticles. *Int. J. Nanotechnol.* 2010;7(9–12):979–988. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2010.034703>
9. Duan X., Huang Y., Agarwal R., Lieber C.M. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature.* 2003;421:241–245. <https://doi.org/10.1038/nature01353>
10. Seo Hee J.U., Hong S.K., Jang H.C., Kang Y.C. Fine size cobalt oxide powders prepared by spray pyrolysis using two types of spray generators. *J. Ceramic Soc. Japan.* 2007;115(1344):507–510. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.115.507>
11. Lou X.W., Deng D., Lee J.Y., Feng J., Archer L.A. Self-supported formation of needlelike Co_3O_4 nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes. *Adv. Mater.* 2008;20(2):258–262. <https://doi.org/10.1002/adma.200702412>
12. Li Y.G., Tan B., Wu Y.Y. Mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability. *Nano Lett.* 2008;8(1):265–270. <https://doi.org/10.1021/nl0725906>
13. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* 1989;89(8):1861–1873. <https://doi.org/10.1021/cr00098a010>
14. Hagfeldt A., Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.* 1995;95(1):49–68. <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>
15. Zhu X., Bai B., Zhou B., Ji S. Co_3O_4 nanoparticles with different morphologies for catalytic removal of ethyl acetate. *Catal. Commun.* 2021;156:106320. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106320>
16. Nguyen H., El-Safty S.A. Meso- and macroporous Co_3O_4 nanorods for effective VOC gas sensors. *J. Phys. Chem. C.* 2011;115(17):8466–8474. <https://doi.org/10.1021/jp1116189>
17. Li L.L., Chu Y., Liu Y., Song J.L., Wang D., Du X.W. A facile hydrothermal route to synthesize novel Co_3O_4 nanoplates. *Mater. Lett.* 2008;62(10–11):1507–1510. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.012>
18. Li W.Y., Xu L.N., Chen J. Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors. *Adv. Funct. Mater.* 2005;15(5):851–857. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400429>
19. Xu R., Hua C.Z. Mechanistic investigation on salt-mediated formation of free-standing Co_3O_4 nanocubes at 95°C. *J. Phys. Chem. B.* 2003;107(4):926–930. <https://doi.org/10.1021/jp021094x>
20. Sun X.M., Li Y.D. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004;43(5):597–601. <https://doi.org/10.1002/anie.200352386>
21. Sun X.M., Liu J.F., Li Y.D. Use of carbonaceous polysaccharide microspheres as templates for fabricating metal oxide hollow spheres. *Chem. Eur. J.* 2006;12(7):2039–2047. <https://doi.org/10.1002/chem.200500660>
22. Hu L.H., Peng Q., Li Y.D. Selective synthesis of Co_3O_4 nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion. *J. Amer. Chem. Soc.* 2008;130(48):16136–16137. <https://doi.org/10.1021/ja806400e>
23. Ковальчукова О.В., Бостанабад А.Ш., Лобанов Н.Н., Рудакова Т.А., Страшнов П.В., Скаржевский Ю.А., Зюзин И.Н. Алкил- и бензилнитрозогидроксиламинаты меди(II) как прекурсоры для синтеза микро- и наноразмерных оксидов меди(I) различной морфологии. *Неорган. материалы.* 2014;50(11):1183–1188. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14110098>
- [Kovalchukova O.V., Bostanabad A.Sh., Lobanov N.N., et al. Copper(II) alkyl- and benzylnitrosohydroxylamines as precursors for the synthesis of copper(I) oxide micro- and nanoparticles of various morphologies. *Inorg. Mater.* 2014;50(11):1093–1098. <https://doi.org/10.1134/S0020168514110090>]
24. Absalan Y., Fortalnova E.A., Lobanov N.N., Dobrokhotova E.V., Kovalchukova O.V. Ti (IV) complexes with some diphenols as precursors for TiO_2 nano-sized catalysts. *J. Organomet. Chem.* 2018;859:80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.002>
25. Absalan Y., Kovalchukova O.V., Bratchikova I.G., Lobanov N.N. Novel synthesis method for photo-catalytic system based on some 3d-metal titanates. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017;28(23):18207–18219. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7769-6>
26. Absalan Y., Ryabov M.A., Kovalchukova O.V. Thermal decomposition of bimetallic titanium complexes: A new method for synthesizing doped titanium nano-sized catalysts and photocatalytic application. *Mater. Sci. Eng. C.* 2019;97:813–826. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.077>
27. Absalan Y., Gholizadeh M., Butusov L., Bratchikova I., Kopylov V., Kovalchukova O. Titania nanotubes (TNTs) prepared through the complex compound of gallic acid with titanium; examining photocatalytic degradation of the obtained TNTs. *Arab. J. Chem.* 2020;13(10):7274–7288. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.02.023>
28. Алабада Р., Авраменко О.В., Исаева Н.Ю., Ковальчукова О.В., Абсалан Я. Комплексные соединения переходных металлов с гидроксидароматическими карбоновыми кислотами как прекурсоры для синтеза наноразмерных оксидов металлов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2020;(5):934–940. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2851-2>
- [Alabada R., Avramenko O.V., Absalan Y., et al. Complex compounds of transition metals with hydroxyaromatic carboxylic acids as precursors for the synthesis of nanosized metal oxides. *Rus. Chem. Bul.* 2020;69(5):934–940. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2851-2>]
29. Шварценбах Г., Флашка Г. *Комплексонометрическое титрование*. М.: Химия; 1970. 360 с.
- [Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye (Complexometric Titration)*. Moscow: Khimiya; 1970. 360 p. (in Russ.)]
30. Климова В.А. *Основные микрометоды анализа органических соединений*. М.: Химия; 1975. 224 с.
- [Klimova V.A. *Osnovnyye mikrometody analiza organicheskikh soedinenii (Basic Micromethods for the Analysis of Organic Compounds)*. Moscow: Khimiya; 1975. 224 p. (in Russ.)]
31. Chernyak S.A., Suslova E.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Maslakov K.I., Savilov S.V., Lunin V.V. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* 2016;523:221–229. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.012>

32. Shrestha S., Wang B., Dutta P. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020;279:102162. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102162>

33. Sathyamurthy R., Kabeel A.E., Balasubramanian M., Devarajan M., Sharshir S.W., Manokar A.M. Experimental study on enhancing the yield from stepped solar still coated using fumed silica nanoparticle in black paint. *Mater. Lett.* 2020;272:127873. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127873>

34. Arani R.P., Sathyamurthy R., Chamkha A., Kabeel A.E., Deverajan M., Kamalakannan K., Balasubramanian M., Manokar A.M., Essa F., Saravanan A. Effect of fins and silicon dioxide nanoparticle black paint on the absorber plate for augmenting yield from tubular solar still. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021;28(26):35102–35112. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13126-y>

Об авторах:

Абсалан Яхья, к.х.н., научный сотрудник, Мешхедский университет им. Фирдоуси (9177948974, Иран, Мешхед, провинция Разави Хорасан). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57195604436, ResearcherID C-1074-2019, <https://orcid.org/0000-0003-2738-9645>

Алабада Русул, к.х.н., ассистент, Университет Аль-Мутанна, (66001, Ирак, Самава, провинция Аль-Мутанна). E-mail: ms.rusul@mail.ru. Scopus Author ID 56600857900, <https://orcid.org/0000-0001-7274-6803>

Разави Мохаммад Реза, студент, Мешхедский университет им. Фирдоуси, (9177948974, Иран, Мешхед, Разави Хорасан). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57448976600.

Голизадех Мостафа, к.х.н., научный сотрудник, Мешхедский университет им. Фирдоуси, (9177948974, Иран, Мешхед, Разави Хорасан). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 55907553300, ResearcherID E-8281-2017, <https://orcid.org/0000-0002-9947-2248>

Авраменко Оксана Владимировна, к.х.н., доцент кафедры общей химии, ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы» (РУДН) (117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6). E-mail: avramenko-ov@rudn.ru. Scopus Author ID 6603223708, ResearcherID E-6124-2018, SPIN-код РИНЦ 9740-7682, <https://orcid.org/0000-0003-2286-0565>

Ковальчукова Ольга Владимировна, д.х.н., заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (115035, Россия, Москва, ул. Садовническая, д. 33). E-mail: kovalchukova-ov@rguk.ru. Scopus Author ID 6602446862, ResearcherID E-5904-2014, SPIN-код РИНЦ 7508-4053, <https://orcid.org/0000-0002-6684-5829>

Бычкова Ирина Николаевна, к.т.н., директор Института химических технологий и промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (115035, Россия, Москва, ул. Садовническая, д. 33). E-mail: bychkova-in@rguk.ru

About the authors:

Yahya Absalan, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Ferdowsi University of Mashhad (Razavi Khorasan Province, Mashhad, 9177948974, Iran). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57195604436, ResearcherID C-1074-2019, <https://orcid.org/0000-0003-2738-9645>

Rusul Alabada, Cand. Sci. (Chem.), Assistant, Al-Muthanna University (Al-Muthanna Province, Al-Samawah, 66001, Iraq). E-mail: ms.rusul@mail.ru. Scopus Author ID 56600857900, <https://orcid.org/0000-0001-7274-6803>

Mohammad Reza Razavi, Student, Ferdowsi University of Mashhad, (Razavi Khorasan Province, Mashhad, 9177948974, Iran). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 57448976600.

Mostafa Gholizadeh, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Ferdowsi University of Mashhad, (Razavi Khorasan Province, Mashhad, 9177948974, Iran). E-mail: yahyaabsalan2014@gmail.com. Scopus Author ID 55907553300, ResearcherID E-8281-2017, <https://orcid.org/0000-0002-9947-2248>

Oksana V. Avramenko, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General Chemistry, Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University) (6, Miklukho-Maklaya Ul., Moscow, 117198, Russia). E-mail: avramenko-ov@rudn.ru. Scopus Author ID 6603223708, ResearcherID E-6124-2018, RSCI SPIN-code 9740-7682, <https://orcid.org/0000-0003-2286-0565>

Olga V. Kovalchukova, Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Kosygin State University of Russia (33, Sadovnicheskaya ul., Moscow, 117997, Russia). E-mail: kovalchukova-ov@rguk.ru. Scopus Author ID 6602446862, ResearcherID E-5904-2014, RSCI SPIN-code 7508-4053, <https://orcid.org/0000-0002-6684-5829>

Irina N. Bychkova, Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Chemical Technology and Industrial Ecology, Kosygin State University of Russia (33, Sadovnicheskaya ul., Moscow, 117997, Russia). E-mail: bychkova-in@rguk.ru

*Поступила: 10.04.2023; получена после доработки: 03.05.2023; принята к опубликованию: 14.11.2023.
The article was submitted: April 10, 2023; approved after reviewing: May 03, 2023; accepted for publication: November 14, 2023.*