

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

ЯКОВЛЕВ ИЛЬЯ ВАДИМОВИЧ

**^{59}Co ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ВО ВНУТРЕННЕМ ПОЛЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА**

Специальность 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Доктор химических наук
Лапина Ольга Борисовна

Новосибирск – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Ядерный магнитный резонанс в ферромагнетиках	11
1.1.1 Магнитная восприимчивость связанной системы ядер и электронов	12
1.1.2 Доменная структура. Доменные границы. Размагничивающее поле	18
1.2 Применение метода ЯМР спектроскопии во внутреннем поле на ядрах ^{59}Co	22
1.2.1 Размагничивающее поле. Структура поля сверхтонкого взаимодействия	22
1.2.2 Спиновое эхо в ферромагнетике	24
1.2.3 Энергия магнитной анизотропии и суперпарамагнетизм.....	27
1.3 Экспериментальные наблюдения ядерного магнитного резонанса ^{59}Co во внутреннем поле образца.....	30
1.3.1 Металлический кобальт	30
1.3.2 Бинарные соединения кобальта.....	33
1.3.3 Суперпарамагнитные частицы кобальта	35
1.4 Функциональные материалы на основе наночастиц кобальта	36
1.4.1 Катализаторы синтеза Фишера-Тропша	36
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	39
2.1 ^{59}Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле образца.....	39
2.2 ^{27}Al ЯМР спектроскопия.....	41
2.3 Дополнительные методы охарактеризования образцов	42
2.4 Синтез модельных композитов Co на многостенных углеродных нанотрубках.....	42
2.5 Получение модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша на низкотемпературных переходных фазах оксида алюминия	44
2.6 Получение механохимически активированных смесей порошков кобальта и циркония.....	45
ГЛАВА 3. КОМПОЗИТЫ НАНОЧАСТИЦ Co НА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ.....	46
3.1 Влияние морфологии нанотрубок на строение нанесенных наночастиц кобальта	46

3.2 Наблюдение перехода частиц из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние	50
3.3 Заключение	59
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ ЧАСТИЦ Co В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША Co/Al_2O_3	
4.1 Катализаторы синтеза Фишера-Тропша, нанесённые на оксиды алюминия	60
4.2 Синтез дисперсных носителей модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша.....	61
4.3 Влияние фазы алюмооксидного носителя на строение нанесённых частиц кобальта.....	64
4.4 Моделирование гидроксильного покрова метастабильных фаз оксида алюминия	68
4.5 Заключение	70
ГЛАВА 5. СТРОЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И ЦИРКОНИЯ. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА СМЕСЬ	
5.1 Катализаторы и абсорбенты на основе сплавов Co и Zr	72
5.2. Исходные порошки Co и Zr.....	73
5.3. Продукт механохимической активации.....	76
5.4. Влияние обработки водородом под высоким давлением.....	81
5.5. Модель образования однодоменных частиц кобальта при водородной обработке.....	82
5.6 Заключение	84
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	85
БЛАГОДАРНОСТИ	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ВАЖНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	87
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	89

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Металлические наночастицы и композитные материалы на их основе нашли применение во множестве научно-технических областей таких как гетерогенный катализ, накопление электроэнергии, поглощение электромагнитного излучения, медицина и др. Особый интерес представляют наночастицы металлического кобальта, которые демонстрируют высокую эффективность в гетерогенном катализе в сочетании с относительно невысокой стоимостью. Функциональные свойства наночастиц кобальта зависят от множества взаимосвязанных факторов, таких как размер, форма, кристаллическая и магнитная структуры. Таким образом, исследование строения наночастиц кобальта является важной задачей при разработке и синтезе функциональных композитных материалов на их основе.

Для исследования наночастиц кобальта применяются различные физические методы, которые имеют свои преимущества и недостатки. Так, методы электронной микроскопии, дающие возможность рассмотреть наночастицы кобальта с атомарным разрешением, имеют существенный недостаток, заключающийся в их локальном характере: данные методы позволяют описать лишь малую долю частиц, составляющих образец. Широко используемый метод рентгеновской дифракции малоинформативен в применении к очень маленьким или дефектным частицам, которые часто и являются наиболее эффективными в данной области применения.

Одним из наиболее информативных методов для исследования функциональных материалов является метод (а лучше сказать, семейство методов) спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердом теле. Несмотря на свою низкую чувствительность, спектроскопия ЯМР на различных ядрах позволяет получать уникальную информацию о строении исследуемых материалов на атомарном уровне.

Особняком среди методов ЯМР стоит метод ЯМР спектроскопии на ядрах ^{59}Co во внутреннем поле образца. В отличие от классического ЯМР резонансное поглощение радиочастотного излучения в этом случае происходит в отсутствие внешнего магнитного поля за счёт наличия внутри ферромагнитных частиц кобальта локальных магнитных полей, обусловленных коллективным поведением электронных моментов. Данный метод позволяет получать разнообразную информацию о строении частиц кобальта, а именно об их кристаллической и магнитной структурах, наличии дефектов и примесных атомов, а также о размере частиц. Данный метод известен и применяется уже более 60 лет, однако из-за наличия большого количества факторов, влияющих на форму и положение резонансных линий, анализ

спектров ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле остаётся очень трудоёмкой задачей, а потенциал этого метода в применении к наночастицам кобальта изучен далеко не полностью. В связи с этим, развитие и демонстрация возможностей данного метода несомненно являются актуальной задачей, и применение данного метода для исследования реальных систем позволит получить уникальную информацию о строении присутствующих в них наночастиц кобальта.

Степень разработанности темы исследования

Как было упомянуто выше, история метода ЯМР спектроскопии на ядре ^{59}Co во внутреннем поле образца ненамного короче истории классической ЯМР спектроскопии. Начиная с открытия этого явления в 1959 году в литературе описывались исследования самых разных объектов, имеющих в своём составе кобальт в ферромагнитном состоянии, начиная с массивных частиц металлического кобальта и кобальтовых сплавов и заканчивая гетерогенными катализаторами, содержащими нанесённые наночастицы кобальта. За это время были достаточно подробно изложены теоретические основы поведения ферромагнитных частиц кобальта под воздействием внешнего радиочастотного (РЧ) излучения, начиная с основ взаимодействия РЧ магнитного поля с упорядоченными ферромагнитными структурами и заканчивая влиянием размера частиц на ЯМР спектры. Несмотря на это, зачастую, анализ экспериментальных спектров, полученных для реальных образцов, остаётся неоднозначным из-за наличия множества физических факторов, одновременно влияющих на форму и положение экспериментальных линий. Кроме того, в некоторых случаях наблюдалось плохое согласие между теорией и экспериментом. В качестве яркого примера можно привести работу по исследованию влияния размера частиц на интенсивность спектров ЯМР во внутреннем поле, где теоретически предсказанные объёмы суперпарамагнитной блокировки частиц отличались от экспериментальных значений более, чем в 15 раз. Таким образом, из-за наличия указанных выше проблем очевидна необходимость в дальнейшем развитии и уточнении метода ЯМР спектроскопии во внутреннем поле как на модельных, так и на реальных образцах.

Цели и задачи работы

С помощью модельных систем исследовать влияние на сигнал в спектрах ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца таких важных для гетерогенных катализаторов факторов как размер частиц и взаимодействие частиц активного компонента с поверхностью носителя, а также исследовать строение реального предшественника катализаторов синтеза Фишера-Тропша, полученного механохимической активацией и роль водородной обработки.

В соответствии с поставленными целями были определены задачи:

- исследовать строение модельных систем, представляющих собой наночастицы металлического кобальта, синтезированные внутри углеродных нанотрубок различного диаметра и определить оптимальный образец для исследования влияния размеров наночастиц кобальта на спектры ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле.
- применяя модель Нееля релаксации суперпарамагнитных частиц, описать зависимость интенсивности ^{59}Co ЯМР спектров оптимального модельного образца от температуры с учетом суперпарамагнитной блокировки/разблокировки частиц и данных о распределении частиц по размерам.
- исследовать строение наночастиц кобальта, нанесённых на нанодисперсные частицы метастабильных фаз оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и определить влияние типа шпинельной кристаллической поверхности алюмооксидного носителя на формирование частиц металлического кобальта с привлечением теоретических моделей этих поверхностей.
- исследовать влияние механохимической активации и последующей обработки водородом под высоким давлением на строение, дефектность и дисперсность частиц кобальта для реального предшественника катализаторов синтеза Фишера-Тропша, полученного из эквимольной смеси порошков кобальта и циркония

Научная новизна

Научная новизна данной работы состоит в определении возможностей приложения ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца для исследования строения наночастиц металлического кобальта и выявления таких факторов как размер наночастиц, их взаимодействие с носителем, взаимодействие между наночастицами при механохимической активации смеси порошков металлов (Co-Zr), изменение дисперсности наночастиц кобальта при обработке водородом. Все это удалось продемонстрировать основываясь на тщательном научном подборе модельных композитных материалов, содержащих металлический кобальт.

Впервые было получено количественное согласие между теорией суперпарамагнитной релаксации Нееля и экспериментальными данными ^{59}Co ЯМР спектров во внутреннем поле образца, полученных при различных температурах. Предложена полуэмпирическая модель зависимости взаимодействия между металлическим кобальтом и поверхностями метастабильных алюмооксидных носителей от типа их гидроксильного покрова. Ранее в литературе такое взаимодействие рассматривалось только для кристаллического корунда.

Для реального предшественника массивного катализатора синтеза Фишера-Тропша были получены уникальные данные о влиянии обработки водородом на дисперсность частиц кобальта.

Методом ^{59}Co во внутреннем поле образца впервые прямо продемонстрировано возникновение маленьких однодоменных наночастиц кобальта в механохимически активированной смеси порошков Co и Zr после обработки водородом под высоким давлением.

Теоретическая и практическая значимость работы

В данной работе было показано, что метод ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца может быть использован для объемного, а не локального описания распределения частиц по размерам, что безусловно может быть использовано для охарактеризования реальных нанесённых каталитических систем. Предложенная полуэмпирическая модель взаимодействия между частицами кобальта и поверхностью алюмооксидного носителя может быть использована при разработке нанесённых катализаторов синтеза Фишера-Тропша с требуемыми размерами и кристаллической структурой частиц активного компонента. Показано, что обработка водородом под высоким давлением может быть использована для увеличения дисперсности массивных частиц кобальта, и, следовательно, увеличения удельной поверхности катализаторов, полученных методом механохимической активации.

Методология и методы диссертационного исследования

Экспериментальное исследование композитных материалов на основе металлического кобальта проводилось методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца. Также для детального описания строения образцов были использованы и другие физические методы исследования, такие как просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, твердотельная ^{27}Al ЯМР спектроскопия и спектроскопия ферромагнитного резонанса.

Теоретическое описание температурного поведения ^{59}Co ЯМР спектров проводилось с использованием модели Нееля. На основе данных ^1H ЯМР спектроскопии были построены теоретические модели гидроксильных покровов метастабильных алюмооксидных носителей. При анализе ^{59}Co ЯМР спектров была предложена модель измельчения наночастиц кобальта при обработке водородом.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное подтверждение возможности использования метода ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца для анализа распределения частиц в образце по размерам. Определение константы суперпарамагнитной релаксации в модели Нееля.
2. Заключение о влиянии фазы метастабильного оксида алюминия на соотношение ГПУ/ГЦК упаковок металлического кобальта в нанесённых образцах $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3. Полуэмпирическая модель механизма взаимодействия наночастиц кобальта с поверхностью метастабильных оксидов алюминия в зависимости от типа гидроксильного покрова, созданная на основе данных ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца и данных ^1H ЯМР спектроскопии.
4. Заключение об увеличении дисперсности массивных наночастиц кобальта после обработки водородом механохимически активированной смеси порошков Co и Zr. Измельчение частиц кобальта водородом подтверждено данными ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца.

Публикации

Материалы диссертации были опубликованы в виде 5 статей в высокорейтинговых рецензируемых журналах, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus, рекомендованных ВАК:

1. **Yakovlev I.V.**, Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Vedyagin A.A. *Stabilizing Effect of the Carbon Shell on Phase Transformation of the Nanocrystalline Alumina Particles* //Ceramics International. – 2018. – Т. 44. – № 5. – С. 4801-4806. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.066
2. **Yakovlev I.V.**, Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Bedilo A.F. *Effect of Carbon Coating on the Thermal Stability of Nanocrystalline χ -Al₂O₃* //Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Т. 240. – С. 122135:1-5. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122135
3. **Yakovlev I.V.**, Yakushkin S.S., Kazakova M.A., Trukhan S.N., Volkova Z.N., Gerashchenko A.P., Andreev A.S., Ishchenko A.V., Martyanov O.N., Lapina O.B., d'Espinoze de Lacaillerie J-B. *Superparamagnetic Behaviour of Metallic Co Nanoparticles According to Variable Temperature Magnetic Resonance* //PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – № 4. – С. 2723-2730. DOI: 10.1039/d0cp05963c
4. **Пья Yakovlev**, Serguei Tikhov, Evgeny Gerasimov, Tatiana Kardash, Konstantin Valeev, Aleksei Salanov, Yurii Chesalov, Olga Lapina, Oleg Lomovskii, Dina Dudina *Formation of Metal-Oxide Nanocomposites with Highly Dispersed Co Particles from a Co-Zr Powder Blend by Mechanical Alloying and Hydrogen Treatment* //Materials. – 2023. – Т. 16. – С. 1074. DOI:10.3390/ma16031074
5. **Yakovlev I.V.**, Zaikovskii V.I., Kazakova M.A., Papulovskiy E.S., Lapina O.B., d'Espinoze de Lacaillerie J-B. *Crystal Plane Dependent Dispersion of Cobalt Metal on Metastable Aluminas* // Journal of Catalysis. – 2023. – Т. 421. – С. 210-220. DOI: 10.1016/j.jcat.2023.03.018

Личный вклад соискателя

Автор диссертации участвовал в постановке задач, обсуждении результатов и подготовке текста публикаций по теме диссертации. Автор лично проводил эксперименты ^{59}Co ЯМР

спектроскопии во внутреннем поле и ^{27}Al ЯМР спектроскопии и обрабатывал полученные данные.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность представленных в работе результатов определяется большим количеством вспомогательных физических методов, привлеченных к исследованию, воспроизводимостью результатов и сопоставлением с уже имеющимися литературными данными. Достоверность также подтверждается мировым научным сообществом, благодаря публикации статей в высокорейтинговых рецензируемых изданиях.

Материалы диссертации были представлены в устном докладе и обсуждены на международных и российских научных конференциях: Студент и научно-технический прогресс: 55-я Международная научная студенческая конференция (2017, Новосибирск, Россия), 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference-ISMAR (2021, Осака, Япония), 19th International School-Conference “Magnetic resonance and its applications” (2022, Санкт-Петербург, Россия). Работа под соавторством соискателя была удостоена 2 места на ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ ИК СО РАН в 2022 году.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Работа соответствует пункту паспорта специальности №2 «структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях»

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы, состоящего из 184 наименований. Работа изложена на 103 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 4 таблицы.

Первая глава диссертации посвящена обзору теоретических основ ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца и особенностям поведения различных частиц под воздействием внешнего радиочастотного излучения. Также в главе даётся обзор экспериментального применения данного метода к различным формам металлического кобальта и кобальтовых сплавов. Кратко приводятся литературные данные о катализаторах синтеза Фишера-Тропша.

Во **второй главе** диссертации описываются экспериментальные методы и подходы, использованные в данной работе с фокусировкой на основной метод этой работы - ^{59}Co ЯМР спектроскопию во внутреннем поле образца. Также кратко описаны дополнительные физические методы, привлеченные в данной работе и методики синтеза исследованных образцов.

Третья глава посвящена результатам исследования строения композитных материалов вида $\text{Co}/(\text{многостенные углеродные нанотрубки})$, с использованием нанотрубок с разной морфологией. Для образца, нанесённого на трубки наименьшего диаметра, также наблюдались переходы частиц из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное при уменьшении температуры эксперимента.

В **четвертой главе** исследовалось влияние поверхности алюмооксидного носителя на строение нанесённых наночастиц металлического кобальта, для чего в начале главы описывается получение чистых нанопорошков метастабильных фаз оксида алюминия, подтверждённое методом ^{27}Al ЯМР спектроскопии. Выдвинута полуэмпирическая модель взаимодействия частиц кобальта с поверхностью оксида алюминия, которое определяется типом гидроксильного покрова поверхности.

В **пятой главе** описывается влияние механохимической обработки на взаимодействие наночастиц порошков Co и Zr и влияние последующей обработки водородом под высоким давлением на строение частиц смеси порошков Co и Zr . Методом ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле демонстрируется появление в образце маленьких однодоменных частиц после водородной обработки.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Ядерный магнитный резонанс в ферромагнетиках

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) заключается в резонансном поглощении радиочастотного излучения ядрами с ненулевым спином, помещёнными в магнитное поле. Взаимодействие ядерного спина \mathbf{S} (здесь и далее **полужирным** обозначены векторные величины) с внешним магнитным полем¹ \mathbf{B}_0 описывается Зеемановским спин-гамильтонианом:

$$\hat{H}_Z = -\hbar\gamma\mathbf{B}_0\hat{\mathbf{S}} \quad (1.1)$$

где γ – это гиромагнитное отношение ядра, неизменная величина, связанная с природой исследуемого ядра. Расщепление уровней энергии, соответствующих различным проекциям спина на выделенную ось (совпадающую с направлением внешнего магнитного поля), позволяет наблюдать магнито-дипольные переходы между ними на Ларморовской частоте:

$$\nu_L = \frac{\gamma}{2\pi}B_0 \quad (1.2)$$

В классическом варианте ЯМР эксперимента образец помещается в сильное постоянное внешнее магнитное поле с индукцией 10-20 Тл (что соответствует Ларморовским частотам в диапазоне 20-1000 МГц для различных магнитных изотопов). Информация о строении исследуемого образца извлекается из различных взаимодействий ядерного спина (химическое экранирование собственной электронной оболочкой, диполь-дипольные и квадрупольные взаимодействия), которые приводят к сдвигу резонансной частоты, называемому химическим сдвигом. В подавляющем большинстве случаев энергия взаимодействия с внешним магнитным полем на много порядков превосходит все остальные взаимодействия, а величина химического сдвига составляет 10^{-6} - 10^{-3} от Ларморовской частоты.

¹ Здесь и далее для краткости обобщённым названием «магнитное поле» будем обозначать физическую величину, называемую индукцией магнитного поля (поле \mathbf{B}), измеряемую в Тл (СИ) или Гс (СГС). Именно эта величина определяет момент силы, приложенный к магнитному моменту со стороны внешних и внутренних источников. В то же время магнитным полем часто называют и напряжённость магнитного поля (поле \mathbf{H}), которое связано исключительно с внешними источниками, такими как свободные электрические токи, и измеряется в А/м (СИ) или Э (СГС). В подавляющем большинстве случаев нас интересует именно момент силы, приложенный к магнитному моменту и вызывающий его прецессию, то есть нас интересует величина индукции магнитного поля. Величина напряжённости магнитного поля будет рассматриваться при рассмотрении размагничивающего поля, где разница между этими величинами будет заново обозначена.

Совершенно другая картина наблюдается в случае исследования магнитно-упорядоченных веществ, а именно ферромагнетиков, из-за присутствия системы сильно связанных электронных магнитных моментов, взаимодействующих с ядерными спинами. Индукция локального магнитного поля, порождаемого электронами в месте нахождения ядра, может достигать, а часто и превосходить индукцию магнитных полей, используемых в современных ЯМР спектрометрах. Так, индукция локального поля в металлическом кобальте (ГЦК упаковка), впервые рассчитанная Маршаллом [1] и измеренная в ЯМР эксперименте Госсардом и Портисом [2, 3], составляет около 21 Тл, что сравнимо по величине с самым продвинутым не-импульсным ЯМР магнитом, имеющим поле 23.5 Тл. Такая величина локального поля позволяет наблюдать ядерный магнитный резонанс в отсутствие какого-либо постоянного внешнего магнитного поля, то есть, в качестве главного взаимодействия должно рассматриваться взаимодействие ядерных магнитных моментов с локальным полем, порождаемым подсистемой связанных электронов.

1.1.1 Магнитная восприимчивость связанной системы ядер и электронов

Выкладки, использованные в данной секции, в основном соответствуют монографии [4], где подробно рассматривается воздействие внешнего переменного поля на ферромагнитные системы. В данной работе мы изложим лишь основные положения и выводы, которые непосредственно относятся к случаю ядерного магнитного резонанса в локальном поле образца в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля. Как было упомянуто выше, в случае ЯМР в локальном поле помимо подсистемы ядерных спинов должна рассматриваться также и подсистема электронных спинов, порождающая магнитное поле, испытываемое ядрами. Более того, в отличие от классического ЯМР это поле не является неизменной величиной, так как состояние электронной подсистемы меняется под воздействием внешнего радиочастотного поля, поля магнитной анизотропии и поля, порождаемого подсистемой ядер. Для описания поведения такой связанной системы пользуются системой классических Блоховских уравнений для намагниченностей ядерной (\mathbf{m}) и электронной (\mathbf{M}) подсистем:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{m}}{dt} &= \gamma_N[\mathbf{m} \times \mathbf{b}] + \mathbf{r} \\ \frac{d\mathbf{M}}{dt} &= \gamma_e[\mathbf{M} \times \mathbf{B}] + \mathbf{R}\end{aligned}\tag{1.3}$$

где γ_N и γ_e – гиромагнитные отношения ядер и электронов соответственно; \mathbf{r} и \mathbf{R} – релаксационные члены, а \mathbf{b} и \mathbf{B} – магнитные поля, воздействующие на ядерную и электронную подсистему соответственно. При этом в приближении молекулярного поля можно определить средние эффективные поля \mathbf{b}_m (порождается подсистемой электронов) и \mathbf{B}_m (порождается

подсистемой ядер) через параметр молекулярного поля λ_m (эффективную константу сверхтонкого взаимодействия):

$$\mathbf{b}_m = \lambda_m \mathbf{M}; \mathbf{B}_m = \lambda_m \mathbf{m} \quad (1.4)$$

В то же время поле, порождаемое электронной намагниченностью в месте нахождения ядра можно также назвать полем сверхтонкого взаимодействия (СТВ):

$$\mathbf{b}_m \equiv \mathbf{B}_{hf} \quad (1.5)$$

Наконец, в случае приложения внешнего переменного магнитного поля \mathbf{B}_1 на частоте ω можно выписать величины магнитных полей, воздействующих на ядерную и электронную подсистемы:

$$\mathbf{b} = \mathbf{B}_1 e^{i\omega t} + \mathbf{B}_{hf} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_a + \mathbf{B}_1 e^{i\omega t} + \lambda_m \mathbf{m} \quad (1.7)$$

Здесь также было использовано поле магнитной анизотропии \mathbf{B}_a – фиктивное магнитное поле, действующее на электронные магнитные моменты и позволяющее эффективно описать их коллективное поведение в зависимости от кристаллической структуры (магнитокристаллическая анизотропия) и формы (анизотропия формы) ферромагнитных частиц. Так, в ферромагнитных кристаллах с анизотропной кристаллической структурой (например, обладающих гексагональной симметрией) существуют оси лёгкого и трудного намагничивания, что приводит к тому, что в отсутствие внешних взаимодействий электронная намагниченность стремится выстроиться вдоль лёгкой оси.

Направления осей координат в системе уравнений (1.3) мы можем выбирать произвольно, поэтому направим ось Z вдоль поля магнитной анизотропии \mathbf{B}_a – единственного выделенного направления, задаваемого самой исследуемой системой. Тогда при решении этой системы уравнений нас будут интересовать поперечные компоненты ядерной и электронной намагниченностей, из которых можно определить поперечные магнитные восприимчивости, ответственные за поглощение внешнего излучения [5, 6]. Для удобства решения системы также можно ввести комплексные величины m_{\pm} и M_{\pm} , характеризующие поперечные компоненты намагниченностей:

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= m_x \pm im_y \\ M_{\pm} &= M_x \pm iM_y \end{aligned} \quad (1.8)$$

Решение дифференциального уравнения с гармонической правой частью также является гармонической функцией, то есть намагниченности \mathbf{m} и \mathbf{M} можно представить как функции $\mathbf{m}(0)e^{i\omega t}$ и $\mathbf{M}(0)e^{i\omega t}$ соответственно.

Наконец, в отсутствие внешнего магнитного поля \mathbf{B}_1 (такое приближение можно сделать для нахождения собственных частот системы) и с пренебрежением релаксационными членами подстановка выражений (1.4)-(1.8) в систему уравнений Блоха (1.3) приводит к системе линейных уравнений на поперечные компоненты намагниченностей m_{\pm} и M_{\pm} :

$$\begin{aligned} -\gamma_N \lambda_m m M_{\pm} + (\pm\omega + \gamma_N \lambda_m M) m_{\pm} &= 0 \\ (\pm\omega + \gamma_e (B_a + \lambda_m m)) M_{\pm} - \gamma_e \lambda_m M m_{\pm} &= 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

где m и M – равновесные значения ядерной и электронной намагниченностей соответственно. Собственные значения данной системы линейных уравнений Ω_N и Ω_e по смыслу определяют резонансные частоты ядерной подсистемы (ядерный магнитный резонанс в поле СТВ) и электронной подсистемы (так называемый ферромагнитный резонанс в поле магнитной анизотропии) соответственно:

$$\Omega_N = \left| \gamma_N B_{hf} \left(1 - \frac{B_{hf} m}{B_a M} \right) \right| \approx |\gamma_N B_{hf}| \quad (1.10)$$

$$\Omega_e = \left| \gamma_e B_a \left(1 + \frac{B_{hf} m}{B_a M} \right) \right| \approx |\gamma_e B_a| \quad (1.11)$$

Таким образом, в первом приближении частота ЯМР в ферромагнетике определяется Зеемановским взаимодействием ядерных спинов с молекулярным полем, порождаемым подсистемой электронов. Небольшая поправка к частоте ЯМР называется динамическим сдвигом частоты, но проявляется только при очень низких температурах из-за того, что ядерная намагниченность имеет зависимость $1/T$ [7–9].

В определении динамического сдвига также появляется важный в дальнейшем рассмотрении множитель, который называют коэффициентом усиления и обозначают η :

$$\frac{B_{hf}}{B_a} = \eta \quad (1.12)$$

Таким образом, решение уравнений Блоха в отсутствие внешнего воздействия позволило определить собственные частоты колебаний системы. Для охарактеризования отклика системы на внешнее РЧ поле на частотах близких к Ω_N (интересует только случай ЯМР) надо вернуться к уравнениям Блоха (1.3) с учётом ненулевого поля \mathbf{B}_1 и определить полную магнитную

восприимчивость связанной системы ядер и электронов в плоскости ортогональной полю \mathbf{B}_a , т.к. именно она будет отвечать за интенсивность сигнала в ЯМР:

$$\begin{aligned} -\gamma_N \lambda_m m M_{\pm} + (\pm\omega + \gamma_N B_{hf}) m_{\pm} - \gamma_N m B_{1\pm} &= 0 \\ (\pm\omega + \gamma_e (B_a + \lambda_m m)) M_{\pm} - \gamma_e B_{hf} m_{\pm} - \gamma_e M B_{1\pm} &= 0 \end{aligned} \quad (1.13)$$

При решении системы (1.13) будем учитывать тот факт, что в случае ядерного магнитного резонанса нас интересуют только частоты ω близкие к Ω_N . То есть, мы можем пользоваться следующими условиями:

$$\omega, \gamma_N B_{hf}, \gamma_e \lambda_m m \ll \gamma_e B_a, \gamma_e B_{hf}$$

Пренебрегая малыми членами, из системы (1.13) получаем величину электронной намагниченности:

$$M_{\pm} = \frac{B_{hf} m_{\pm} + B_{1\pm} M}{B_a} \quad (1.14)$$

Подставляя (1.14) назад в систему (1.13) получаем искомую ядерную намагниченность, которая проявляет резонансный характер вблизи частоты Ω_N :

$$m_{\pm} = -(1 + \eta) \frac{\gamma_N B_{1\pm} m}{\omega - \Omega_N} \quad (1.15)$$

Из полученных выражений (1.14) и (1.15) получаем значения поперечной магнитной восприимчивости ядерной (χ_N) и электронной (χ_e) подсистем:

$$\chi_N = -\mu_0 (1 + \eta) \frac{\gamma_N m}{\omega - \Omega_N} \quad (1.16)$$

$$\chi_e = \chi_0 - \mu_0 \eta (1 + \eta) \frac{\gamma_N m}{\omega - \Omega_N} \quad (1.17)$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, а χ_0 – статическая восприимчивость электронной подсистемы, не зависящая от частоты РЧ излучения и, следовательно, не дающая вклад в резонансное поглощение:

$$\chi_0 = \mu_0 \frac{M}{B_a} \quad (1.18)$$

Суммарная же восприимчивость системы электроны-ядра получается сложением выражений (1.16) и (1.17) и равна:

$$\chi = \chi_0 - \mu_0 (1 + \eta)^2 \frac{\gamma_N m}{\omega - \Omega_N} \quad (1.19)$$

В обеих составляющих магнитной восприимчивости наблюдается резонансный характер при приближении частоты РЧ излучения к собственной частоте ЯМР, то есть, и подсистема ядер и подсистема электронов дают вклад в сигнал ЯМР. Более того, можно видеть, что оба вклада в магнитную восприимчивость зависят также от коэффициента усиления, значения которого лежат в диапазоне 10-100 в зависимости от исследуемого материала. Интересно, что в то время, как ядерная восприимчивость имеет зависимость $\sim\eta$, электронная составляющая зависит от коэффициента усиления как η^2 , то есть, основное взаимодействие РЧ излучения на частоте ЯМР происходит именно с электронной подсистемой.

Наконец, чтобы определить, какую мощность поглощает связанная система ядер и электронов на частотах, близких к Ω_N , надо в рассматриваемые уравнения Блоха вернуть релаксационные компоненты. Таким образом, функции намагниченностей будут претерпевать релаксацию к равновесным значениям с экспоненциальной зависимостью от времени. Математически такого же эффекта можно добиться, если в полученной магнитной восприимчивости к реальной резонансной частоте добавить мнимую константу релаксации Γ :

$$\Omega_N^* = \gamma_N B_{hf} + i\Gamma \quad (1.20)$$

Подставляя это комплексное значение в (1.19) получаем мнимую часть суммарной магнитной восприимчивости, которая отвечает за поглощение излучения согласно флуктуационно-диссипационной теореме [10]:

$$\chi''(\omega) = (1 + \eta)^2 \frac{\Gamma}{(\omega - \Omega_N)^2 + \Gamma^2} \gamma_N m \mu_0 \quad (1.21)$$

Откуда можно выразить поглощаемую мощность излучения как:

$$P = \omega \chi''(\omega) B_1^2 \propto \omega (1 + \eta)^2 B_1^2 \approx \omega (\eta B_1)^2 \quad (1.22)$$

Таким образом видно, что поглощаемая ферромагнетиком мощность усилена в η^2 раз по сравнению с немагнитным веществом или, что эквивалентно, ядерные спины “ощущают” в η раз более сильное переменное магнитное поле. Эффект усиления внешнего магнитного поля может быть продемонстрирован наглядно на простой векторной модели, показанной на Рисунке 1.1.

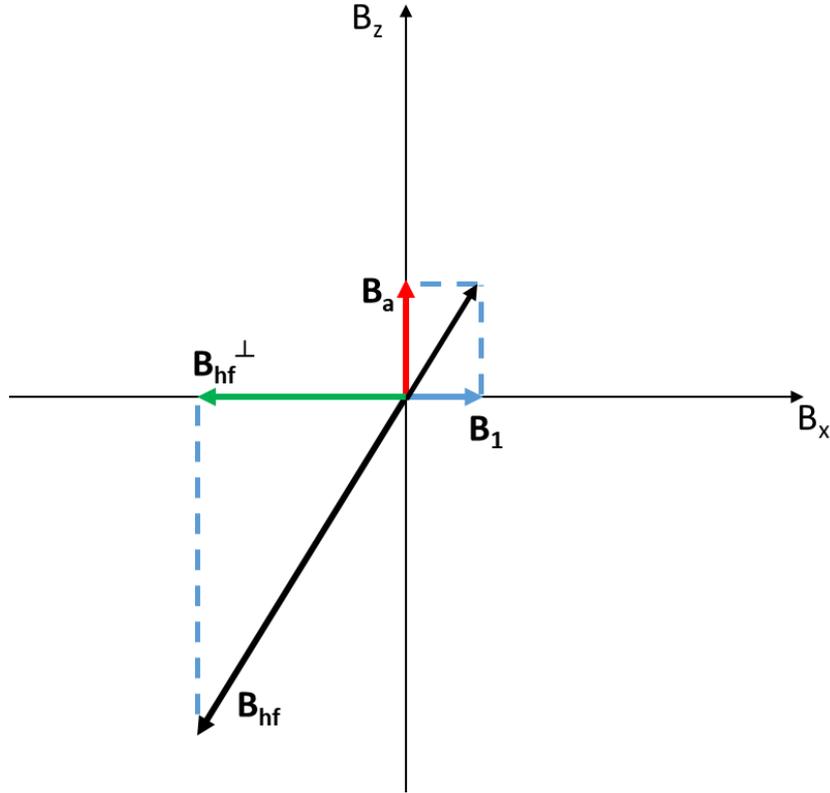


Рис. 1.1. Схематическое изображение векторной модели усиления магнитного поля внутри ферромагнетика.

Предположим, что имеется ферромагнитное вещество с одной осью лёгкого намагничивания в отсутствие внешнего магнитного поля. В полностью отрелаксированном состоянии электронная намагниченность \mathbf{M} направлена вдоль поля магнитной анизотропии \mathbf{B}_a . В то же время электронные моменты, которые и составляют эту намагниченность, порождают поле сверхтонкого взаимодействия \mathbf{B}_{hf} , которое воздействует на ядерные спины. При приложении внешнего радиочастотного магнитного поля \mathbf{B}_1 в плоскости, ортогональной оси лёгкого намагничивания, электронная намагниченность \mathbf{M} быстро выстраивается вдоль суммарного поля $\mathbf{B}_a + \mathbf{B}_1$, тем самым отклоняя поле сверхтонкого взаимодействия. Таким образом, помимо ортогонального поля \mathbf{B}_1 на ядерную подсистему действует ортогональная компонента сверхтонкого поля \mathbf{B}_{hf}^\perp , которая на несколько порядков превосходит по величине само приложенное поле \mathbf{B}_1 :

$$B_{hf}^\perp \approx B_{hf} \frac{B_1}{|\mathbf{B}_a + \mathbf{B}_1|} \approx \frac{B_{hf}}{B_a} B_1 = \eta B_1 \gg B_1 \quad (1.23)$$

При таком рассмотрении возникает точно такой же коэффициент усиления η , как и в рассмотрении Блоховских уравнений, который показывает во сколько раз поле, действующее на ядерные спины, превосходит приложенное РЧ поле. Важно отметить, что коэффициент усиления

является свойством именно исследуемого материала и не зависит от приложенного воздействия РЧ поля (при этом приложение внешнего постоянного магнитного поля уменьшает этот коэффициент [4]).

1.1.2 Доменная структура. Доменные границы. Размагничивающее поле

Надо отметить, что в приведённых выше выкладках рассматриваются области, в которых вся электронная намагниченность однородна – магнитных доменов. Магнитные домены не могут быть сколь угодно велики, так как домен по своей сути является магнитным диполем и порождает внешнее (размагничивающее) магнитное поле. Когда энергия этого магнитного поля с увеличением домена достигает некоторой критической величины, энергетически выгодным становится разбиение этого домена на несколько доменов с намагниченностями направленными таким образом, что порождаемое этой системой магнитное поле уменьшается, а в предельном случае и вовсе становится равным нулю (Рис. 1.2).

Критический размер, при котором существование единственного домена становится энергетически невыгодным зависит в первую очередь от исследуемого вещества, а также кристаллической структуры и морфологии его частиц. Так, в интересующем нас случае металлического кобальта предельный размер однодоменной сферической частицы оценивается как 70 нм, и может быть значительно больше при сильной анизотропии формы частиц [11].

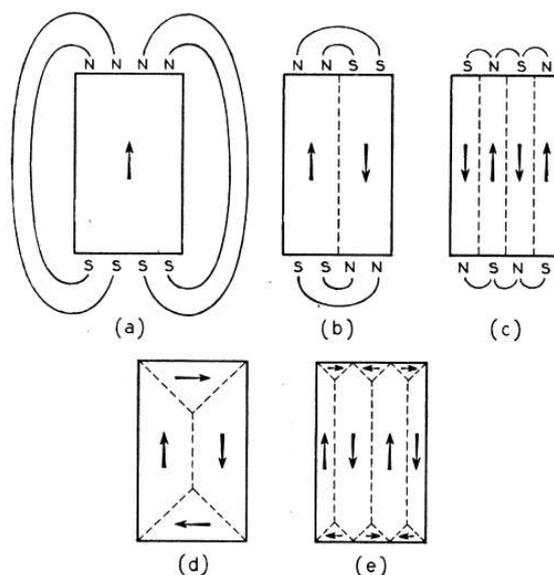


Рис. 1.2. Схема возникновения магнитных доменов. При разбиении одного домена (а) на несколько более мелких доменов с разнонаправленной намагниченностью (b, c) порождаемое частицей размагничивающее поле уменьшается. В случае возникновения т. н. замыкающих доменов (d, e) это поле становится равным нулю. Условия возникновения нескольких доменов, а также тип разбиения на домены зависят от кристаллической структуры и морфологии частиц. Рисунок взят из обзора [12].

В силу наличия обменного взаимодействия между электронами, которое приводит к выстраиванию их магнитных моментов в одном направлении, невозможен резкий переход скачком между намагниченностями доменов, так как энергия образования такого перехода была бы много больше энергии размагничивающего поля. Вместо этого между доменами существуют области, в которых намагниченность достаточно плавно изменяет своё направление – доменные границы. Именно баланс между энергией обменного взаимодействия (магнитные моменты электронов стремятся выстроиться параллельно), энергией магнитокристаллической анизотропии (магнитные моменты стремятся выстроиться вдоль определённой оси лёгкого намагничивания) и энергией размагничивающего поля определяет условия возникновения магнитных доменов. Обычно рассматривают две модели доменных границ (для удобства рассмотрим границу между доменами со строго антипараллельными намагниченностями): с поворотом намагниченности в плоскости, параллельной плоскости, разграничивающей домены – модель Блоха; с поворотом намагниченности в плоскости, ортогональной границе между доменами – модель Нееля. Данные модели представлены на Рисунке 1.3.

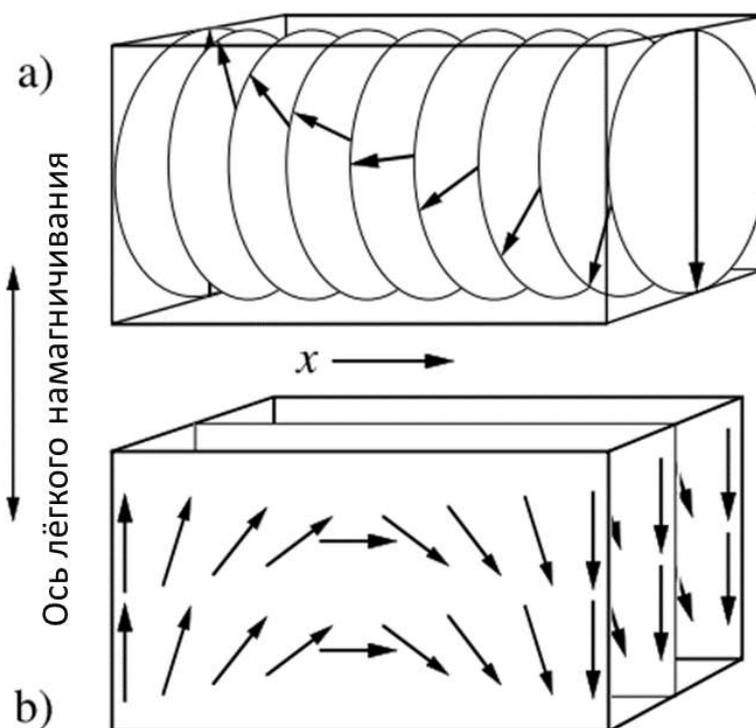


Рис. 1.3. Модели доменных границ с поворотом намагниченности на 180° . Модель Блоха (a) показывает оптимальный путь поворота намагниченности, в то время как модель Нееля (b) является менее энергетически выгодной, но может встречаться в тонких плёнках. Рисунок адаптирован из обзора [13].

В отсутствие внешнего магнитного поля многодоменная ферромагнитная частица стремится иметь нулевую полную намагниченность, благодаря чему минимизируется энергия размагничивающего поля. Под воздействием внешнего магнитного поля ферромагнетик приобретает суммарную намагниченность, направленную вдоль приложенного магнитного поля. Намагниченность может возникать либо за счет поворота намагниченностей отдельных доменов по направлению внешнего поля, либо за счет роста доменов, намагниченность которых была направлена в этом направлении. Последний механизм считается более энергетически выгодным, особенно в материалах с большой магнитной анизотропией [12]. Для наглядности проиллюстрируем его на простом примере частицы, состоящей из двух антипараллельных доменов, которую поместили в магнитное поле, параллельное одному из доменов (Рисунок 1.4).

Такое движение доменной границы оказывает сильное влияние при приложении внешнего РЧ поля во время ЯМР эксперимента. В то время как отклонение намагниченности от равновесного состояния под действием РЧ поля сравнительно мало внутри домена, смещение доменной границы вызывает отклонение намагниченности на произвольный угол до 180° . В таком случае поперечное магнитное поле, действующее на ядерные моменты может достигать величины V_{hf} . Данный эффект точно так же можно проиллюстрировать на простой двухдоменной частице, как и в случае с механизмом намагниченности (Рисунок 1.5).

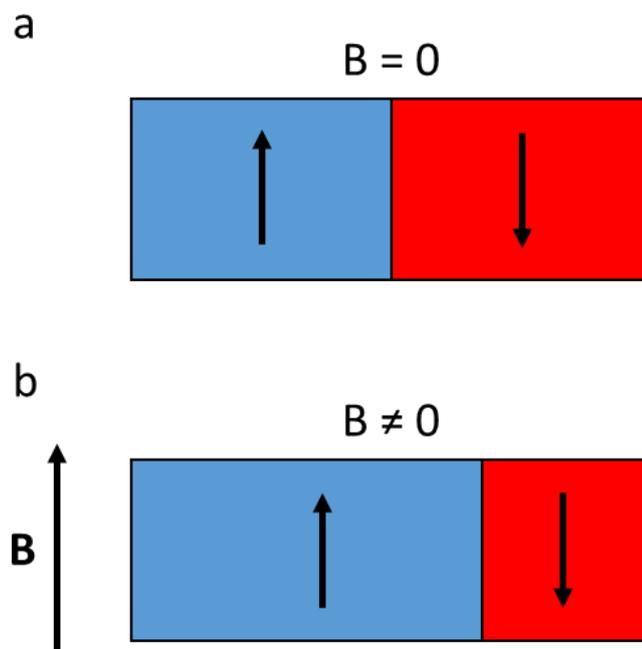


Рис. 1.4. Механизм намагничивания ферромагнитной частицы. В отсутствие магнитного поля (a) доменная граница расположена таким образом, чтобы размагничивающие поля доменов компенсировали друг друга. В присутствии внешнего магнитного поля \mathbf{B} (b) доменная граница сдвигается так, чтобы появилась суммарная намагниченность частицы по направлению магнитного поля.

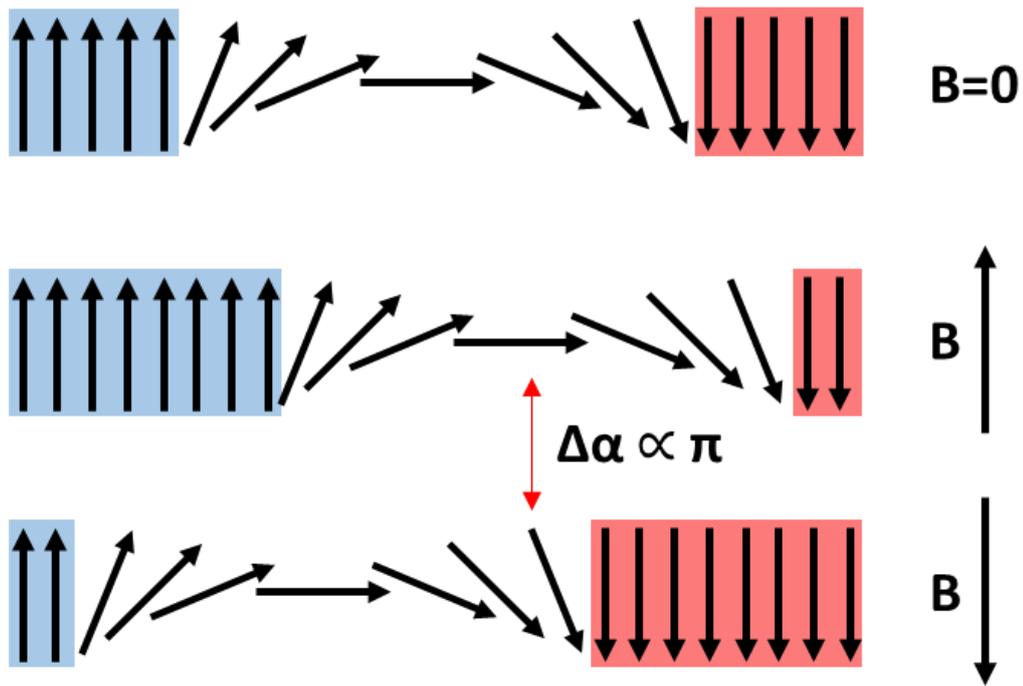


Рис. 1.5. Иллюстрация механизма вращения электронного магнитного момента при движении доменной границы в двухдоменной частице. Видно, что отклонение электронного магнитного момента (а вместе с ним и локального магнитного поля) в доменной границе уже нельзя считать малым по сравнению с магнитным доменом.

Периодическое движение доменных границ под воздействием внешнего радиочастотного магнитного поля вызывает значительные осцилляции локального поля электронов на такой же частоте, что приводит к поглощению радиочастотного излучения, мощность которого можно написать с использованием уже выведенной выше формулы. В данном случае требуется лишь заменить коэффициент усиления η доменов на коэффициент усиления доменных границ, который согласно экспериментальным данным в случае металлического кобальта оказывается равен $(1-2) \cdot 10^3$ [3]. В этой же работе авторы попытались теоретически обосновать полученную величину, оценив коэффициент усиления для доменных границ исходя из геометрических и магнитных параметров частицы как:

$$\eta \cong \frac{\pi D H_{hf}}{NM\delta} \quad (1.24)$$

где D – характерный размер домена, H_{hf} – сверхтонкое поле, N – размагничивающий фактор, M – равновесная электронная намагниченность, δ – толщина доменной стенки. Авторы получили значение, близкое к экспериментальному, однако на практике использовать формулу (1.24) достаточно затруднительно из-за трудно оцениваемых геометрических параметров D и δ .

Исходя из модели молекулярного поля, удалось в первом приближении определить зависимость частоты ЯМР в ферромагнитных материалах от сверхтонкого поля, а также получить зависимость поглощаемой мощности радиочастотного излучения от коэффициента усиления – два основных теоретических отличия ЯМР в ферромагнетиках от классического ЯМР. Далее следует рассмотреть особенности применения метода ЯМР во внутреннем поле образца уже конкретно для интересующих нас ядер ^{59}Co с использованием современных импульсных Фурье-спектрометров.

1.2 Применение метода ЯМР спектроскопии во внутреннем поле на ядрах ^{59}Co

Главный вопрос, связанный с практическим применением метода ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца – это то, какую информацию о ферромагнитных образцах можно получить с помощью данного метода. Как было показано выше, частота ядерного магнитного резонанса в ферромагнетике в отсутствие внешних магнитных полей зависит только от поля сверхтонкого взаимодействия, которое испытывает на себе ядро. Таким образом, частота ЯМР, регистрируемая в эксперименте, будет говорить о величине сверхтонкого поля (или его распределении) внутри образца. Следовательно, важно понимать, какие вклады существуют в сверхтонкое поле, и как они связаны со строением исследуемого образца. Также, кроме сверхтонкого поля на ядерные магнитные моменты действует и размагничивающее поле, порождаемое намагниченностью частицы, при условии, что у неё присутствуют магнитные полюса (т. е. в отсутствие внешнего магнитного поля размагничивающее поле присутствует только в однодоменных частицах).

1.2.1 Размагничивающее поле. Структура поля сверхтонкого взаимодействия

Полное поле, действующее на ядерные магнитные моменты можно разбить на вклады от сверхтонкого и размагничивающего полей:

$$\mathbf{B}_{total} = \mathbf{B}_{dem} + \mathbf{B}_{hf} \quad (1.25)$$

Величина размагничивающего поля находится в задаче из классической электродинамики по нахождению распределения полей \mathbf{B} и \mathbf{H} для сферической однородно намагниченной частицы (Рисунок 1.6, [14]). В результате рассмотрения этой задачи получается, что напряженность магнитного поля \mathbf{H}_i внутри самой частицы всегда направлена против намагниченности и равна:

$$\mathbf{H}_i = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{M} = \mathbf{H}_{dem} = \frac{\mathbf{B}_{dem}}{\mu_0} \quad (1.26)$$

В случае частицы произвольной формы величина размагничивающего поля анизотропна и задаётся как:

$$\mathbf{B}_{dem} = -N_d \mathbf{M} \quad (1.27)$$

где N_d – это так называемый размагничивающий фактор, который зависит исключительно от геометрии частицы. Как было сказано выше, размагничивающий фактор для шара равен $4\pi/3$, для бесконечного цилиндра в поперечном направлении он равен 2π , для бесконечной плоскости он равен 4π .

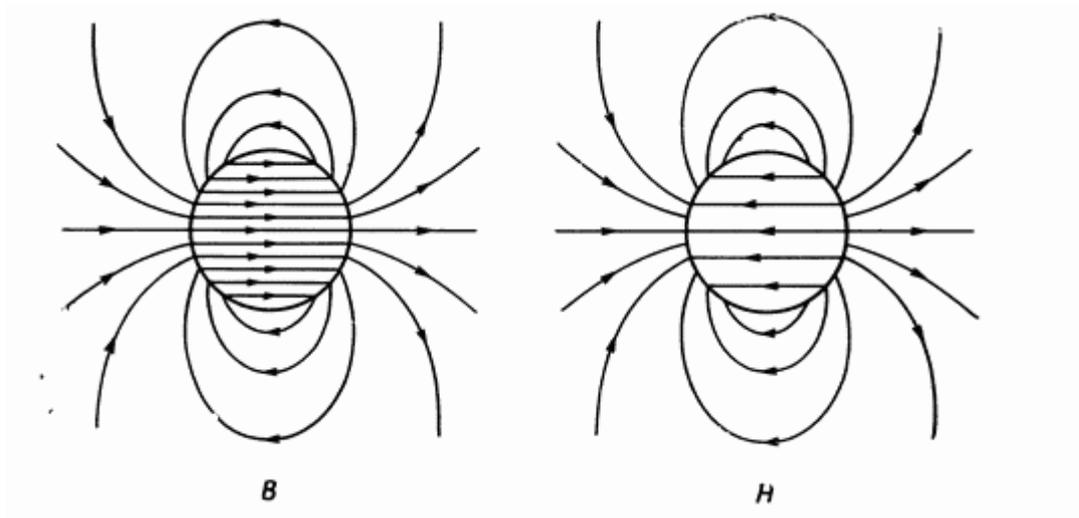


Рис. 1.6. Распределение полей \mathbf{B} и \mathbf{H} внутри однородно намагниченной сферической частицы. Индукция магнитного поля \mathbf{B} направлена параллельно намагниченности, а напряжённость магнитного поля \mathbf{H} направлена антипараллельно намагниченности. Рисунок взят из [14].

Для металлического кобальта намагниченность насыщения M равна 1446 Гс, что приводит к теоретическому вкладу размагничивающего поля сферической частицы около 6 кГс.

В поле сверхтонкого взаимодействия (взаимодействие ядерного магнитного момента с электронами внутри одного иона), которое в приближении молекулярного поля ранее записывали как $\lambda_m \mathbf{M}$, выделяют несколько различных вкладов [15, 16]:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_{hf,dip} + \mathbf{B}_{hf,orb} + \mathbf{B}_{hf,con} \quad (1.28)$$

где $\mathbf{B}_{hf,dip}$ – вклад за счет дипольного взаимодействия с 3d-электронами, равный нулю для кубической симметрии, $\mathbf{B}_{hf,orb}$ – вклад от всех незамороженных орбитальных моментов электронов, $\mathbf{B}_{hf,con}$ – контактное Ферми-взаимодействие. Первые два вклада являются анизотропными, в то время как контактное Ферми-взаимодействие изотропно и дополнительно может быть разделено на вклады от разных оболочек s-электронов: s-электроны внутренних

оболочек атома взаимодействуют с его остальными электронами, что включает их поляризацию d-электронами; s-электроны проводимости могут поляризоваться как собственной электронной оболочкой атома, так и за счёт взаимодействия с моментами ближайших соседей атома. Последнее взаимодействие очень важно, так как наличие в локальном окружении атома кобальта других атомов (например, в случаях твердых растворов, сплавов или интерметаллидов) может значительно изменять локальное поле, действующее на ядерный магнитный момент.

Детальное рассмотрение структуры поля СТВ V_{hf} проводилось в пионерских работах [1, 16] совместно с оценкой различных вкладов по величине. Без приведения детальных формул для всех этих взаимодействий нужно отметить, что индукция сверхтонкого поля от Ферми-контактного взаимодействия $V_{hf,con}$ даёт самый большой вклад и составляет около 200 кГц. Кроме того, суммарное поле СТВ направлено антипараллельно магнитному моменту (т. е. λ_m имеет отрицательный знак).

Как было показано выше, важным отличием метода ЯМР на ядрах ^{59}Co во внутреннем поле образца от классического ЯМР является наличие коэффициента усиления, который может варьироваться в значительных пределах в зависимости от доменной структуры и в зависимости от полей сверхтонкого взаимодействия кристаллической анизотропии. Причем в подавляющем большинстве случаев коэффициент усиления является величиной неизвестной. В такой ситуации извлечение количественной информации из спектров ЯМР во внутреннем поле образца является нетривиальной задачей. Для корректировки спектров по коэффициенту усиления применяют метод развёртки по величине индукции радиочастотного магнитного поля (или, что эквивалентно, по мощности РЧ излучения), введённый в распространение Panissod [17]. Необходимость такого подхода вытекает из рассмотрения интенсивности спинового эха в ферромагнитных материалах.

1.2.2 Спиновое эхо в ферромагнетике

В современной ЯМР спектроскопии запись спектров осуществляется путём Фурье-преобразования так называемого спада свободной индукции (ССИ). ССИ возникает сразу после того, как к системе ядерных спинов в магнитном поле прикладывается импульс радиочастотного поля на частоте, близкой к Ларморовской. В силу наличия неоднородностей магнитного поля часто вместо одного импульса, отклоняющего намагниченность образца в плоскость, ортогональную внешнему постоянному магнитному полю, применяют последовательности спинового эха, которые позволяют рефокусировать намагниченность в ортогональной плоскости без влияния неоднородностей поля. В случае твердых тел, где присутствует сильное дипольное

взаимодействие, а также в случае ядер с ненулевым квадрупольным моментом используется последовательность твердотельного (квадрупольного) эха [18]:

$$\theta_X - \tau - \theta_Y - \tau - I(t) \quad (1.29)$$

где θ – угол отклонения намагниченности от равновесного состояния в ортогональную плоскость, τ – задержка между импульсами. Запись интенсивности спектра $I(\omega)$ начинается после прохождения времени 2τ после первого импульса. Угол отклонения намагниченности θ под действием РЧ поля B_1 в течение времени t_1 равен:

$$\theta = \gamma_N B_1 t_1 \quad (1.30)$$

Как показал Хан, впервые исследовавший и описавший математически твердотельное эхо, интенсивность эха в момент времени 2τ (максимум эха) равна [19]:

$$I(2\tau) = I_0 \sin(\gamma_N B_1 t_1) \sin^2 \left(\frac{\gamma_N B_1 t_1}{2} \right) \quad (1.31)$$

Данное рассмотрение касалось только диамагнитных материалов. Как было показано выше, в первом приближении переход к случаю ферромагнетика может быть достигнут заменой:

$$B_1 \rightarrow \eta B_1$$

Однако интенсивность твердотельного эха в ферромагнетике имеет гораздо более сложную зависимость по сравнению с диамагнетиками. Основным отличием является то, что в случае классического ЯМР намагниченность образца в равновесии выстроена вдоль внешнего магнитного поля (лабораторная ось Z) и облучается РЧ полем в ортогональной плоскости XY . В случае же ферромагнетика равновесная намагниченность выстроена вдоль поля магнитной анизотропии, что в случае идеального поликристаллического образца приводит к тому, что в образце равновесные намагниченности частиц имеют равновероятные направления, никак не привязанные к лабораторным координатам. Было показано, что экспериментальная зависимость интенсивности спинового эха поликристаллического ферромагнетика от амплитуды РЧ импульса имеет логнормальное распределение [20]:

$$I(B_1, \omega) = \eta I_0(\omega) \exp \left(\frac{-\log^2 \left(\frac{B_1}{B_{opt}} \right)}{2\sigma^2} \right) \quad (1.32)$$

где $I_0(\omega)$ – “реальная” интенсивность сигнала, B_{opt} – амплитуда РЧ поля, при которой наблюдаемая интенсивность $I(B_1, \omega)$ принимает максимальное значение, а σ – некоторая ширина распределения. Также в зависимости наблюдаемой интенсивности на конкретной частоте от

амплитуды РЧ могут встречаться несколько логнормальных мод, если на этой частоте вклад в сигнал дают несколько типов частиц.

Ещё одной особенностью ЯМР спектров ферромагнитных соединений кобальта является их большая протяжённость в частотном диапазоне. Максимальная ширина частотной развёртки современных импульсных ЯМР спектрометров составляет 1-2 МГц, чего вполне достаточно для записи спектров диамагнитных непроводящих соединений и большинства проводящих соединений или соединений с парамагнетиком. Спектры же ^{59}Co ЯМР ферромагнитных соединений обычно протянуты в диапазоне 200-240 МГц, а в случае сплавов или интерметаллидов этот диапазон может достигать 200 МГц. В связи с этим спектры ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца обычно записывают пошагово с изменением несущей частоты на 0.5-1 МГц на каждом шаге.

Логнормальная зависимость интенсивности спинового эха в ферромагнетиках, а также большая ширина спектров и определяют алгоритм записи ^{59}Co ЯМР спектров во внутреннем поле образца, введенный Panissod [21]. При записи интенсивности спектра на каждом шаге по несущей частоте производится также развёртка по мощности РЧ поля (имеет квадратичную зависимость от амплитуды). Как было сказано выше, амплитуда РЧ поля, при которой достигается максимум интенсивности, называется оптимальной. На этой амплитуде экспоненциальный член в выражении для интенсивности спектра обращается в единицу. Для того, чтобы из наблюдаемой интенсивности получить “реальную”, осталось избавиться от неизвестного коэффициента усиления. Определить его можно по полученному ранее оптимальному магнитному полю, так как “ощущаемое” ядрами поле B_{hf}^{\perp} в η раз усилено по сравнению с экспериментально контролируемым РЧ полем B_{opt} . Таким образом, из этого двумерного эксперимента извлекается зависимость оптимального поля (коэффициента усиления) от частоты и “реальная” интенсивность спектра ЯМР:

$$I_0(\omega) = \frac{1}{\eta} I(B_{opt}, \omega) = \frac{B_{opt}}{B_{hf}} I(B_{opt}, \omega) \quad (1.33)$$

в свою очередь известно, что максимальная интенсивность спинового эха достигается тогда, когда угол поворота ядерной намагниченности составляет $\pi/2$, то есть, в одинаковых экспериментальных условиях для каждой несущей частоты поле B_{hf}^{\perp} является некоторой константой:

$$\theta = \pi/2 = \gamma B_{hf} t \rightarrow B_{hf} = const \quad (1.34)$$

Таким образом, эксперименты спинового эха ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца позволяют получать количественную информацию о кристаллическом и магнитном строении частиц, составляющих образец. Величина локального поля (напрямую связанная с резонансной частотой в эксперименте ЯМР), действующего на ядерный магнитный момент кобальта, зависит от нескольких факторов, и в первую очередь она определяется Ферми-контактным взаимодействием, задающим базовую величину около 200 кГс. Анизотропные вклады в сверхтонкое поле позволяют разделять ГЦК и ГПУ упаковки за счет больших анизотропных вкладов в случае последней. В случае наличия в ближайшем окружении атома кобальта примесных атомов величина Ферми-контактной составляющей локального поля изменяется, что позволяет исследовать строение сплавов, твердых растворов и интерметаллидов. Наконец, если частица настолько мала, что разбиение на магнитные домены становится энергетически невыгодным, она порождает собственное размагничивающее магнитное поле, которое приводит к сдвигу резонансной частоты для однодоменных частиц. Еще один важный эффект, называемый суперпарамагнетизмом, наблюдается при дальнейшем уменьшении размеров однодоменных частиц, когда явление ядерного магнитного резонанса во внутреннем поле ферромагнетика совсем не наблюдается.

1.2.3 Энергия магнитной анизотропии и суперпарамагнетизм

Как было сказано выше, в ферромагнитных кристаллах существуют направления, вдоль которых намагничивание частицы более выгодно энергетически – оси лёгкого намагничивания. Такое поведение обусловлено магнитной анизотропией, источники которой детально обсуждаются, например, в книге [22]. Основным вкладом в магнитную анизотропию является магнитокристаллическая анизотропия, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием электронов. Благодаря этому вкладу магнитные моменты электронов стремятся выстроиться вдоль осей лёгкого намагничивания (их может быть несколько). В простейшем случае одноосной анизотропии можно ввести зависимость энергии магнитной анизотропии от угла между намагниченностью и осью лёгкого намагничивания θ :

$$E = V(K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + \dots) \quad (1.35)$$

где V – объем частицы, а K_i – константы магнитной анизотропии. Часто данное разложение рассматривается до члена K_2 , а то и вовсе только с учётом константы K_1 . Ярким примером одноосного магнетика является ГПУ упаковка кобальта, которая имеет ось симметрии шестого порядка, которая и является осью лёгкого намагничивания. Величина VK_1 по сути представляет собой энергетический барьер для переворота намагниченности из состояния параллельного оси

лёгкого намагничивания в антипараллельное состояние. Для более изотропных кубических структур (таких как ГЦК упаковка кобальта), имеющих большее количество осей намагничивания, зависимость энергии магнитной анизотропии принимает гораздо более сложный вид.

Ещё один вклад в общую магнитную анизотропию даёт анизотропия формы, обусловленная наличием размагничивающего поля. Очевидно, что для сферической частицы эта анизотропия будет равна нулю, в то время как для сильно вытянутой частицы намагниченность, направленная вдоль вытянутой оси частицы, будет создавать более слабое размагничивающее поле по сравнению с поперечными направлениями [23, 24].

Существуют и другие источники магнитной анизотропии, однако они должны рассматриваться лишь в достаточно экзотических случаях. Обычно эффект магнитной анизотропии у частицы выражают в виде некоторого эффективного энергетического барьера, который надо преодолеть, чтобы изменить направление намагниченности частицы:

$$E = K_{eff}V \quad (1.36)$$

Наличие такого барьера обуславливает стабильность намагниченности ферромагнитной частицы, которая может сохраняться в течение долгого времени.

Тем не менее, часто такой барьер не является непреодолимым, и более того, для его преодоления, связанного с изменением намагниченности частицы может хватать энергии тепловых флуктуаций. Простейшая модель таких флуктуаций была предложена в виде Аррениусовской зависимости Неелем [25]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \quad (1.37)$$

где τ – время между температурными скачками намагниченности, τ_0 – характерное время релаксации намагниченности, некоторый не до конца известный параметр, обычно задаваемый в диапазоне 10^{-10} - 10^{-12} с. Наличие таких флуктуаций оказывает влияние на регистрацию спектров ЯМР (а также и других магнитно-резонансных и магнитных методов).

Ферромагнитная частица даст вклад в сигнал ^{59}Co ЯМР только в том случае, если в течение времени эксперимента будет сохраняться её намагниченность. В противном случае сигнал от частицы, претерпевающей быстрые случайные скачки намагниченности, будет усредняться до нуля – частица станет суперпарамагнитной. Такое необходимое условие приводит к тому, что все частицы образца можно разделить на наблюдаемые и ненаблюдаемые при

заданной температуре, причём критический пограничный объем частицы можно определить из уравнения (1.37) следующим образом:

$$V_{crit} = \frac{k_B T}{K_{Eff}} \ln(\tau_m / \tau_0) \quad (1.38)$$

где эффективную константу магнитной анизотропии K_{Eff} часто для оценки берут как $5 \cdot 10^6$ эрг*см⁻³, а характерное время ЯМР эксперимента составляет десятки микросекунд (определяется временем релаксации намагниченности и мертвым временем спектрометра). Точно так же из формулы (1.37) можно определить температуру, при которой частица заданного объема будет переходить из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние – так называемую температуру блокировки T_B :

$$T_B = \frac{VK_{Eff}}{k_B \ln(\tau_m / \tau_0)} \quad (1.39)$$

Использование критического объема в данном случае представляется более удобным, так как константа K_{Eff} сама по себе зависит от температуры [26, 27]. Поведение константы τ_0 с температурой изучалось не очень подробно, однако было показано, что она изменяется в зависимости от температуры [28]. На практике критический линейный размер частицы составляет около 10 нм при температурах около 77 К [29] в ЯМР. В случае исследования переходов ферромагнетик-суперпарамагнетик всегда важно учитывать метод, которым исследуются частицы, и влияние термических флуктуаций в каждом конкретном случае. Так, в случае спектроскопии ферромагнитного резонанса время измерения значительно сокращается, а сигнал от суперпарамагнитных частиц не исчезает, а наоборот значительно суживается.

Итого, теоретически в экспериментах ЯМР ⁵⁹Со во внутреннем поле образца можно получить информацию о кристаллической структуре частиц, входящих в образец, а также информацию об их магнитной структуре (одно- или много-доменность) по значению резонансной частоты. Зависимость коэффициента усиления, получаемая естественным образом при проведении эксперимента с развёртками по частоте и амплитуде РЧ поля, также содержит в себе информацию о магнитной структуре частиц образца. И наконец, эффект блокировки частиц в ферромагнитное состояние из суперпарамагнитного может помочь определить размеры частиц, дающих вклад в интенсивность сигнала при разных температурах. В следующем разделе рассмотрим, как данные зависимости и эффекты наблюдались в реальных экспериментальных спектрах ⁵⁹Со ЯМР во внутреннем поле образца.

1.3 Экспериментальные наблюдения ядерного магнитного резонанса ^{59}Co во внутреннем поле образца

1.3.1 Металлический кобальт

Впервые спектр ЯМР на ядрах ^{59}Co во внутреннем поле образца наблюдали Госсард и Портис в 1959 году [2]. Спектр был получен при комнатной температуре для относительно крупных (5-10 мкм в диаметре) частиц металлического кобальта, имеющих ГЦК упаковку. Спектр представлял собой одну линию шириной на полувысоте около 0.5 МГц, центрированную на частоте 213.1 МГц (Рис. 1.7). Это наблюдение позволило получить первую экспериментальную оценку локального магнитного поля в месте нахождения ядра кобальта $B_{loc} = 213400$ Гс, достаточно точно совпавшую с теоретическими предсказаниями, опубликованными Маршаллом годом ранее [1].

Так как размер исследованных частиц намного превышал предел разбиения на домены, указанный выше (около 70 нм), сигнал на 213.1 МГц относят к многодоменным частицам ГЦК кобальта, причем основной вклад в данный сигнал дают доменные границы за счет большого коэффициента усиления [30–36].

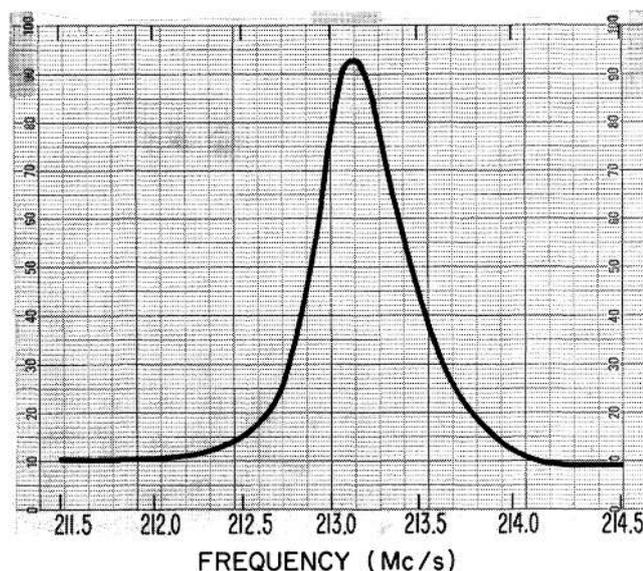


Рис. 1.7. Первый спектр ЯМР во внутреннем поле на ядре ^{59}Co , записанный для частиц металлического кобальта с ГЦК структурой. Рисунок взят из [2].

Госсард и Портис также впервые исследовали температурную зависимость резонансной частоты сигнала многодоменных частиц ГЦК Co [3]. При понижении температуры резонансная

частота возрастала с температурной зависимостью, которая приблизительно совпадала с поведением спонтанной намагниченности, выведенной Стонером [37]:

$$\nu(T) = \nu(0) \sqrt{\left(1 - \left(\frac{T}{\theta}\right)^2\right)} \quad (1.40)$$

где θ – это температура Кюри (1400 К для кобальта), а $\nu(0) = 217.2$ МГц - это экстраполированное к нулевой температуре значение резонансной частоты, которое в работе Госсарда и Портиса дало наилучшее совпадение с экспериментальной кривой.

В работе [36] Андреев показал, что приведённая выше зависимость работает только при температурах значительно ниже температуры Кюри. При более высоких температурах поведение резонансной частоты гораздо точнее описывается в теории спиновых волн [38]:

$$\frac{\nu(0) - \nu(T)}{\nu(0)} = a_{3/2} \left(\frac{T}{\theta}\right)^{3/2} + a_{5/2} \left(\frac{T}{\theta}\right)^{5/2} + \dots \quad (1.41)$$

которая в первом приближении при низких температурах даёт закон трёх вторых Блоха [39].

Сигнал от ГПУ упаковки металлического кобальта впервые наблюдали в 1960 году [40]. При комнатной температуре частота этого резонанса составила около 221.5 МГц, а параметр частоты при нулевой температуре составил 228 МГц. При дальнейшем исследовании частиц металлического кобальта с ГПУ упаковкой в спектре был обнаружен второй пик на 214 МГц (Рис. 1.8) [41]. Авторы показали, что наличие двух сигналов в спектре ГПУ кобальта вызвано значительной магнитной анизотропией. При этом, сигнал на 221.5 МГц связан с атомами Со, находящимися в центре доменной границы (электронная намагниченность перпендикулярна оси лёгкого намагничивания), а сигнал на 214 МГц вызван атомами на краю доменной границы (намагниченность направлена вдоль оси лёгкого намагничивания). Эти две линии также наблюдались и в других работах, где было подтверждено их происхождение [42–47]. В температурном поведении линии от атомов на краю доменной границы были обнаружены значительные отклонения от закона трёх вторых даже вблизи низких температур, связанные с поворотом оси лёгкого намагничивания от оси шестого порядка в ортогональную плоскость [48].

Впервые сигнал от маленьких однодоменных частиц ГЦК Со наблюдали всё те же Госсард и Портис [49]. Для получения наночастиц размером 10-15 нм (меньше критического размера для образования нескольких магнитных доменов) они пользовались методом нанесения частиц на гамма-оксид алюминия с последующим восстановлением в токе водорода. Для данного образца они наблюдали единственную линию с резонансной частотой 216.85 МГц при комнатной

температуре. Такое увеличение частоты и, следовательно, локального поля согласуется с наличием у однодоменных частиц размагничивающего поля, направленного против намагниченности (то есть, параллельно полю СВ). В то время как теоретически предсказанный сдвиг локального поля должен составлять 6 кГц, реально наблюдаемый сдвиг составил 3.75 кГц. Авторы объяснили такое расхождение наличием межчастичных дипольных взаимодействий, которые стремятся выстраивать магнитные моменты частиц таким образом, чтобы уменьшить магнитную энергию системы.

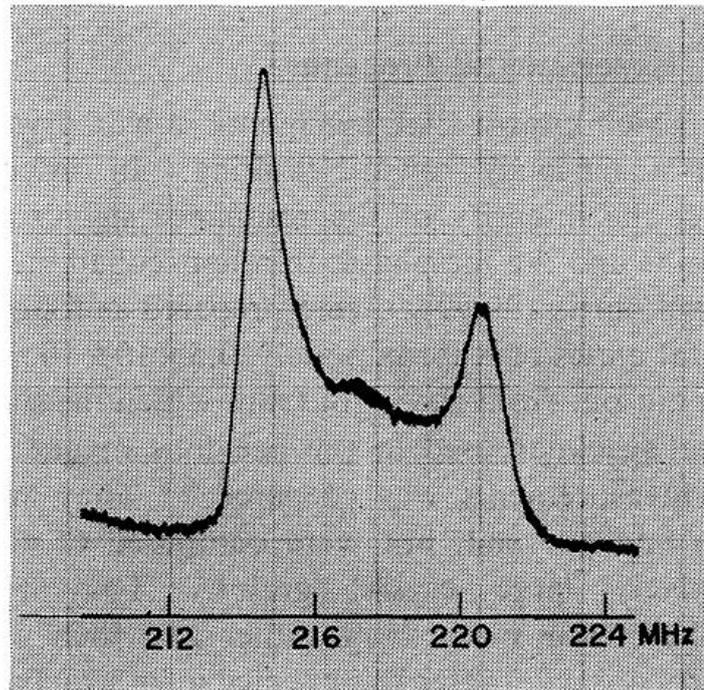


Рис. 1.8. Спектр ЯМР во внутреннем поле на ядре ^{59}Co , записанный для частиц металлического кобальта с ГПУ упаковкой. Сигнал на 214 МГц происходит от краёв доменных границ, а сигнал на 221.5 МГц – от их центров Рисунок взят из [41].

Температурное поведение однодоменных частиц ГЦК Со, нанесенных на карбид кремния было исследовано в работе [36]. Было показано, что с понижением температуры резонансная частота от однодоменных частиц Со ведёт себя согласно с теорией спиновых волн с точностью до члена $T^{5/2}$, причем экстраполированная частота резонанса при 0 К составляет около 220 МГц. В других работах, где исследовались однодоменные частицы Со при пониженных температурах (4-77 К) сигнал ЯМР во внутреннем поле образца наблюдали в диапазоне 219-220 МГц [29, 50, 51].

Наблюдение сигналов от однодоменных частиц металлического Со с ГПУ упаковкой затруднено по сравнению с однодоменными ГЦК частицами, так как из экспериментальной практики ГЦК структура является стабильной при комнатной температуре для наночастиц с

размерами менее 100 нм. Кроме того, в силу большой анизотропии этой структуры резонансный сигнал от однодоменных ГПУ частиц значительно уширен, что затрудняет его наблюдение. Принятым отнесением для сигнала от однодоменных частиц ГПУ кобальта является широкая линия неправильной формы, протянутая от 218 до 225 МГц [29, 52, 53].

Стоит отметить, что, несмотря на то, что ядро ^{59}Co обладает спином $7/2$, на экспериментальных спектрах ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле не наблюдается каких-либо эффектов, связанных с взаимодействием между квадрупольным электрическим моментом ядра и тензором градиентов электрических полей. Это может быть связано как с большим уширением сигналов, связанным с неоднородностями локального поля в ферромагнитных частицах, так и с высокой симметрией исследуемых упаковок кобальта (ГЦК, ГПУ), которая приводит к уменьшению амплитуды квадрупольного взаимодействия.

1.3.2 Бинарные соединения кобальта

Как было указано выше, в поле сверхтонкого взаимодействия ядра кобальта с электронами присутствует член, зависящий от поляризации электронов проводимости ближайшими соседями атома кобальта. Наличие этого члена приводит к тому, что замещение атомов кобальта в локальном окружении исследуемого ядра кобальта на примесные атомы значительно изменяет локальное поле на этом ядре. Причем, изменение локального поля чаще всего происходит в сторону уменьшения, а общий сдвиг резонансной линии при замещении нескольких атомов с хорошей точностью является линейно-аддитивным. Замещение атомов может происходить в разных бинарных соединениях кобальта – сплавах, твёрдых растворах, интерметаллидах, многослойных соединениях.

Хорошо изученными с точки зрения ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца являются бинарные системы кобальт-железо, где по множеству экспериментальных данных замена одного атома кобальта на один атом железа приводит к положительному сдвигу резонансной частоты на 10.7 ± 0.5 МГц (Рис. 1.9). При этом исследовались такие объекты как: массивные сплавы [54–61], тонкие плёнки [21, 62, 63], многослойные плёнки [64–66], сверхрешетки [67] и наночастицы [68]. В случаях образцов с высоким разбавлением кобальта в железе основной линией в спектре становилась линия с резонансной частотой около 200 МГц, соответствующая ОЦК упаковке кобальта. Такая упаковка является нестабильной для чистого кобальта, однако часто наблюдается в сплавах с железом из-за того, что у последнего именно эта упаковка является стабильной.

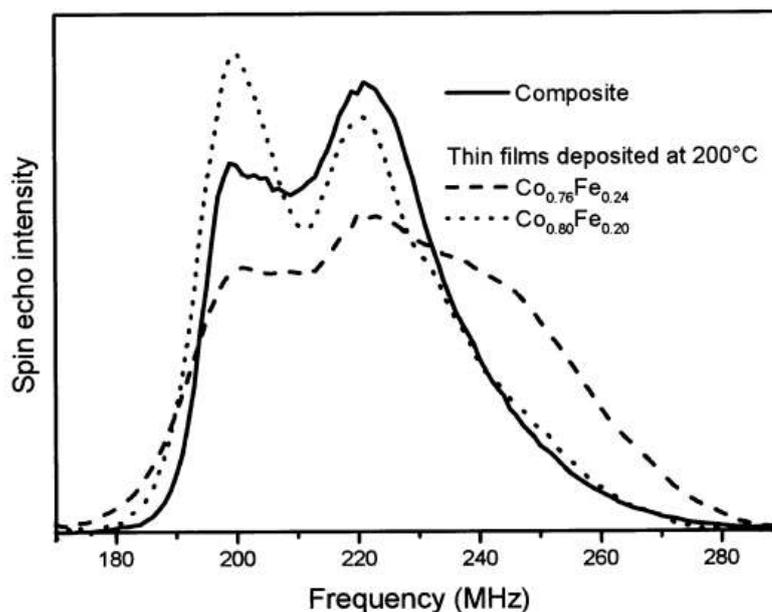


Рис. 1.9. Сплошная линия - спектр ЯМР во внутреннем поле на ядре ^{59}Co , записанный для композита Co-Fe, полученного осаждением из раствора. Пунктирной и штриховой линиями показаны спектры тонких пленок, полученных с помощью молекулярно-лучевого осаждения с различным соотношением Co:Fe. Основной пик металлического кобальта с ОЦК упаковкой расположен на частоте 200 МГц. Замещение двух атомов кобальта на два атома железа приводит к положительному сдвигу частоты на величину около 20 МГц. Наблюдаются также сигналы, затяннутые в область более высоких частот, соответствующие большей степени замещения кобальта на железо. Рисунок адаптирован из [69].

Помимо сплавов кобальта с железом были изучены его сплавы и с другими металлами, такими как: хром [70–75], никель [74, 76–79], марганец [71, 74, 79–82], медь [69, 74, 75, 82–85], ванадий [71, 78, 79, 86], алюминий [74, 78, 87, 88], титан [71, 78, 79] и др. Во всех этих случаях, в отличие от железа, частота резонанса уменьшается. Так, в работе [88] был получен ^{59}Co ЯМР спектр во внутреннем поле керамометалла с составом CoAlO/CoAl , где помимо сигнала от металлического кобальта наблюдались и сигналы в низкочастотной области, приписанные сплаву кобальт-алюминий (Рис. 1.10).

Кроме бинарных сплавов кобальта с другими металлами исследовались также и более сложные сплавы (например, сплавы Гейслера [89–95]), а также соединения кобальта, представляющие собой интерстициальный раствор, такие как карбиды кобальта [96–99]. В сплавах Гейслера также наблюдают сателлитные линии с резонансной частотой, зависящей от типа и числа ближайших соседей, замещающих атомы кобальта. Внедрение атомов углерода в решётку кобальта значительно искажает её, снижая локальное поле на ядрах кобальта, что приводит к значительному уменьшению Ларморовской частоты сигналов, характерных для карбидов кобальта Co_2C и Co_3C .

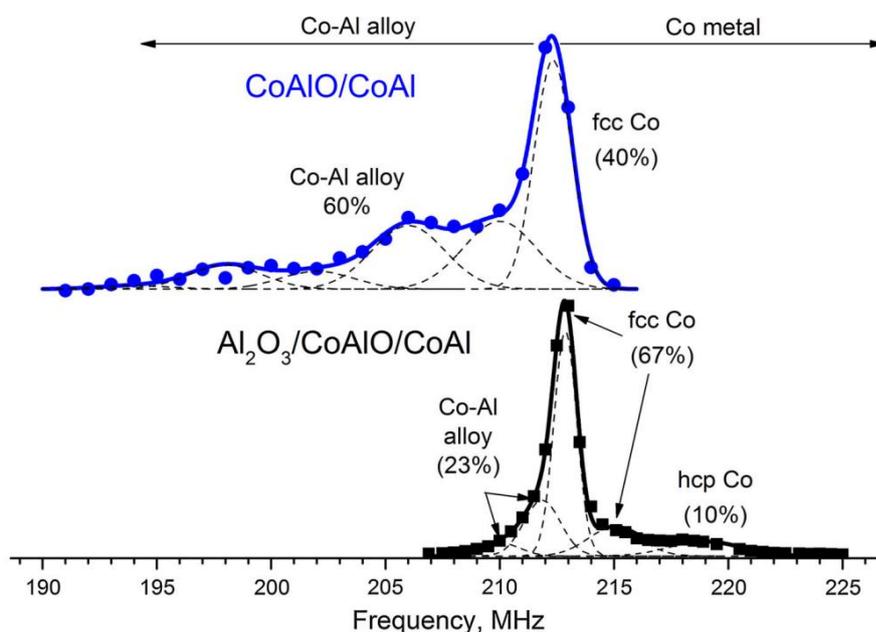


Рис. 1.10. Синяя линия - спектр ЯМР во внутреннем поле на ядре ^{59}Co , записанный для керамометалла CoAlO/CoAl . В спектре наблюдается интенсивный сигнал в низкочастотной области, говорящий о наличии сплава Co-Al . На спектре образца, полученного с добавлением гиббсита (черный) общая интенсивность линий от сплава гораздо меньше. Рисунок взят из [88].

1.3.3 Суперпарамагнитные частицы кобальта

При анализе ^{59}Co ЯМР спектров во внутреннем поле наночастиц кобальта размером менее 100 нм нужно учитывать не только возможный переход из многодоменного в однодоменное состояние, но и такое явление как суперпарамагнетизм. Экспериментально оно должно проявляться в дополнительном увеличении интенсивности спектра при понижении температуры (помимо роста ядерной намагниченности по закону Больцмана) за счет перехода частиц из ненаблюдаемого суперпарамагнитного состояния в наблюдаемое ферромагнитное состояние. Такое увеличение интенсивности отмечалось в нескольких работах, посвященных исследованию наночастиц металлического кобальта [100–102] и обсуждалось с точки зрения суперпарамагнитного перехода, однако, какие-либо оценки критических размеров/температур не приводились. И только в работе [51] впервые были исследованы температурные границы блокировки наночастиц кобальта разных размеров в ферромагнитное состояние на образцах Co/SiC , используемых в качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша. В дальнейших публикациях [29, 103] было приведено более подробное рассмотрение зависимости температуры блокировки от размеров частиц, а также проведены теоретические расчёты с использованием зависимости, предложенной Неелем. Экспериментальное значение критического размера частиц, при котором происходит переход в ферромагнитное состояние, получали путём анализа ЯМР спектров, полученных при разных температурах и распределения частиц по линейному размеру,

полученное с помощью ПЭМ высокого разрешения. Разница между теоретически предсказанными и экспериментально обнаруженными критическими размерами составила 2.5 раза, что показало, что оценка размеров частиц во всем объеме образца с помощью метода ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца принципиально возможна, но требует дополнительного уточнения расчётных параметров.

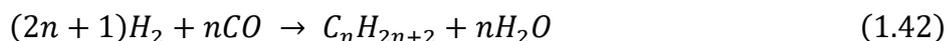
Таким образом, применение метода ЯМР спектроскопии на ядрах ^{59}Co во внутреннем поле образца хорошо описано в литературе для образцов массивного металлического кобальта, а также для бинарных сплавов. Хорошо известны резонансные частоты, соответствующие ГЦК и ГПУ упаковкам кобальта как внутри доменов, так и внутри доменных границ. В экспериментах были получены резонансные частоты однодоменных частиц кобальта, сдвинутые за счет наличия размагничивающего поля. Температурное поведение однодоменных частиц на границе перехода суперпарамагнетик-ферромагнетик изучено слабее в первую очередь из-за отсутствия подходящих образцов с узким распределением частиц по размеру, а также из-за присутствия в теоретической модели двух неточно определенных параметров – эффективной константы магнитной анизотропии (которая зависит в том числе и от формы частиц) и временной константы суперпарамагнитной релаксации τ_0 , оцениваемой в достаточно широких пределах. Другие же факторы, влияющие на ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле образца, такие как фактор формы частиц, межчастичное взаимодействие и электрическое квадрупольное взаимодействие изучены гораздо слабее. Основной сложностью применения данного метода является большое количество влияющих на положение и форму линий факторов, которые в отличие от классического ЯМР гораздо сложнее исключить экспериментально (как например, исключаются дипольные взаимодействия с помощью вращения под магическим углом с частотами, превышающими частоту диполь-дипольного взаимодействия в 2-3 раза). В связи с этим гораздо сильнее приходится полагаться на синтез модельных образцов, которые помогают установить влияние отдельных факторов. При этом, такие соединения могут являться модельными не только для исследования применимости метода, но и для различных функциональных применений, два из которых рассматривались в данной работе.

1.4 Функциональные материалы на основе наночастиц кобальта

1.4.1 Катализаторы синтеза Фишера-Тропша

В 1920-х годах немецкие химики Франц Фишер и Ганс Тропш разработали процесс преобразования смеси угарного газа и водорода в линейные алканы на нанесенных катализаторах

[104, 105]. Основные продукты синтеза Фишера-Тропша (СФТ) – линейные алканы и алкены – получаются в реакциях полимеризации углеродных цепочек:



Данные реакции протекают при температурах 423-523 К (низкотемпературный СФТ) или 523-623 К (высокотемпературный СФТ) при относительно низком давлении реагентов (около 1 атм) в присутствии гетерогенных катализаторов [106]. В зависимости от температуры и выбранного катализатора в процессе СФТ можно получать различные синтетические топлива, такие как бензин, керосин или дизель.

В качестве исходного сырья для получения смеси CO и H₂ (синтез-газ, сингаз) могут использоваться различные источники углерода, такие как природный газ (процесс газ-в-жидкость, ГВЖ), уголь (процесс сжигания угля), биомасса (процесс биомасса-в-жидкость, БВЖ) и другие. В последнее время процесс БВЖ рассматривается в качестве “зелёного” подхода к использованию уже имеющейся топливной инфраструктуры наземного и воздушного транспорта с нулевым углеродным следом [107]. На сегодняшний день в мире открыто более 10 заводов, работающих по процессу Фишера-Тропша. Подавляющее большинство этих заводов расположено в Африке (компания Sasol) и в Китае, в качестве исходного сырья чаще используется природный газ, а затем уголь. В Европе действует несколько маленьких коммерческих и пилотных проектов по переработке биомассы в жидкое топливо [108].

В качестве катализаторов на практике чаще всего используются нанесенные железные и кобальтовые частицы. Оба этих металла демонстрируют высокую активность в СФТ, что делает частицы железа привлекательными с финансовой точки зрения. Однако, железо также обладает высокой активностью в реакции сдвига водяного газа и большей селективностью к более легким углеводородам. Таким образом, использование железа предпочтительно для исходных смесей с бедным соотношением H₂/CO, а также для синтеза лёгких топлив (бензин). Для синтеза же тяжелого топлива (керосин и дизель) гораздо лучше подходят наночастицы кобальта, которые не проявляют активность в реакции сдвига водяного газа, а также имеют высокую селективность к C₅₊ углеводородам.

Основное преимущество нанесённых катализаторов заключается в их высокой удельной поверхности, однако, они также обладают и существенными недостатками, такими как низкая механическая прочность и низкая теплопроводность, способствующая локальным перегревам. Альтернативой нанесённым системам могут служить керамометаллы, представляющие собой

металлические частицы, распределенные в керамической матрице. В работах [109–111] была продемонстрирована высокая активность в синтезе Фишера-Тропша Fe-Zr катализаторов, синтезированных методом механохимической активации и внедрения в матрицу оксида алюминия. Таким образом, механохимически активированные керамометаллы на основе кобальта также могут проявлять высокие активность и селективность к длинным углеводородам.

Каталитические свойства (активность, селективность, устойчивость к зауглероживанию) наночастиц кобальта в СФТ зависят от множества факторов. Помимо базовых геометрических соображений о повышении удельной активности с ростом удельной поверхности частиц (то есть, уменьшением их размера) существуют также и ограничения по размеру снизу. Так, большое количество каталитических экспериментов показывает, что наночастицы кобальта размером меньше 4-10 нм (по разным данным) проявляют гораздо меньшую активность, а их селективность сдвигается в сторону C_H_4 [112–117]. Такой эффект может быть связан с тем, что наибольшую активность и селективность к C_{5+} углеводородам проявляют частицы кобальта с ГПУ упаковкой [118–123], а более стабильной для однодоменных частиц является ГЦК упаковка.

Зависимость каталитических свойств наночастиц кобальта от их морфологии и кристаллической структуры делает ЯМР спектроскопию во внутреннем поле образца на ядре ^{59}Co перспективным методом для исследования особенностей синтеза кобальтовых катализаторов СФТ. Одним из основных преимуществ этого метода является то, что он позволяет получать информацию обо всём объеме образца в отличие от локальных микроскопических методов. При этом в ^{59}Co ЯМР спектрах потенциально содержится огромный объем данных о кристаллическом и магнитном строении частиц, а также об их морфологии. Однако, большое количество факторов, влияющих на форму и положение ЯМР спектра, затрудняют его анализ, то есть, для использования этого метода необходимы проработка систематического подхода и накопление данных о модельных образцах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

2.1 ^{59}Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле образца

Спектры ЯМР во внутреннем поле образцов на ядра ^{59}Co записывались на 400 МГц импульсном Фурье-спектрометре Bruker Avance 400 (Bruker, Германия) и на 500 МГц импульсном Фурье-спектрометре Bruker Avance III (Bruker, Германия). Запись спектров производилась вне магнитов спектрометров на самодельном датчике с рабочим диапазоном частот 150-300 МГц. Для проведения низкотемпературных экспериментов датчик помещался в гелиевый криостат (Oxford Technologies, Великобритания) с возможностью стабилизации температуры в пределах 4.2 - 300 К с точностью 0.1 К.

Спектры ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца имеют ширину на 1-2 порядка больше частотной развертки, доступной для импульсных ЯМР спектрометров. Также присутствует и ограничение по максимально короткой длине импульса, что не позволяет равномерно возбуждать широкие линии. В связи с этим запись спектров осуществлялась пошагово на наборе несущих частот, покрывающем диапазон, в котором амплитуда сигнала была ненулевой. Шаг несущей частоты для всех образцов составил 0.5 МГц, что позволило получать спектры с достаточным разрешением (ширина на полувысоте узкой линии доменных границ ГЦК кобальта обычно лежит в диапазоне 2-5 МГц). Подстройка резонансной частоты и добротности датчика осуществлялась с помощью автоматизированной системы.

Запись спектров осуществлялась с помощью последовательности твердотельного эха:

$$\theta - \tau - \theta \quad (2.1)$$

где длина РЧ импульса θ была выбрана равной 0.5 мкс для равномерного возбуждения сигнала в пределах частотной развёртки спектрометра 1 МГц и с учётом добротности датчика на частотах 200-250 МГц. Задержка между импульсами τ обычно составляла около 8 мкс для наблюдения сигнала эха вне “мёртвого” времени спектрометра, которое определяется переходными колебательными процессами в радиочастотном контуре после выключения РЧ импульса. Так как времена задержки и времена поперечной релаксации T_2 намагниченности в образцах были одного порядка (T_2 обычно лежит в диапазоне 10-20 мкс при комнатной температуре для ферромагнитных кобальтовых образцов), для получения количественной интенсивности сигнала время релаксации T_2 измерялось в одной или нескольких точках в каждом эксперименте. Короткое время продольной релаксации T_1 (десятки мс) позволило записывать сигналы спинового эха с частотой 30 экспериментов в секунду.

Как было сказано выше, амплитуда сигнала спинового эха в ферромагнетике усилена в η раз по сравнению с сигналом диамагнитных соединений, причём значения этого коэффициента усиления на различных частотах могут значительно различаться в зависимости от магнитной и кристаллической структуры образца. Таким образом, для получения количественной информации из спектра ЯМР необходимо выполнять коррекцию по коэффициенту усиления. С этой целью развертка в эксперименте происходила как по частоте, так и по мощности РЧ излучения [21]. Мощность РЧ импульса, при которой достигается максимальная амплитуда спектра на каждом частотном шаге называется оптимальной. В свою очередь, эта мощность пропорциональна квадрату амплитуды оптимального магнитного поля, то есть обратно пропорциональна квадрату коэффициента усиления:

$$P_{opt} \propto B_{opt}^2 \propto \frac{1}{\eta^2} \quad (2.2)$$

Инструментальный параметр PL, с помощью которого задаётся мощность РЧ импульса на спектрометре Bruker, представляет собой следующую логарифмическую характеристику, измеряемую в децибелах по мощности:

$$PL = -6 - 10 \lg \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.3)$$

где P_0 – это максимальная мощность передатчика (обычно, 300-400 Вт). Из выражений (2.2) и (2.3) можно выразить величину, пропорциональную величине оптимального магнитного поля:

$$B_{opt} \propto P_{opt}^{1/2} \propto 10^{-0.05 PL_{opt}} \propto \frac{1}{\eta} \quad (2.4)$$

где PL_{opt} – это значение параметра PL, при котором была достигнута максимальная амплитуда сигнала спинового эха. Таким образом, для корректировки спектра по коэффициенту усиления достаточно умножить оптимальный спектр на калибровочную кривую, зависящую исключительно от экспериментально контролируемого параметра. При этом, в данной работе при записи спектров параметр PL варьировался в пределах 4-24 Дб с шагом в 2 Дб, что соответствует варьированию мощности РЧ излучения от 0.1 до 0.001 от максимальной.

Благодаря тому, что при записи ЯМР спектров используется квадратурное детектирование, вещественная и мнимая составляющие сигнала с приёмной катушки можно фазировались так, чтобы после Фурье-преобразования получался чистый сигнал поглощения. После получения спектра поглощения от сигнала эха в каждой точке двумерной развертки по несущей частоте и мощности можно применять различные методы “сборки” итогового спектра. Нами применялся метод, который проявил себя наиболее устойчивым образом к наличию в

спектрах искажений формы линии и радиочастотных всплесков: сигнал поглощения интегрировался в некотором симметричном диапазоне вокруг своего максимума, и величина этого интеграла записывалась в качестве интенсивности ЯМР спектра исследуемого образца на данной частоте и мощности РЧ импульсов.

Таким образом, эксперимент ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца состоял из следующих шагов:

1. Запись сигналов спинового эха во временной области во всех точках развертки по частоте и мощности РЧ импульсов
2. Получение сигналов поглощения в частотной области путем преобразования Фурье, фазирования и исправления базовой линии
3. Формирование полных спектров образца, полученных при разных мощностях РЧ импульса, путём интегрирования отдельных эхо-спектров
4. Построение оптимального спектра и калибровочной кривой оптимального поля $B_1^{\text{opt}}(\omega)$ в произвольных единицах
5. Построение скорректированного по коэффициенту усиления спектра путем умножения оптимального спектра на калибровочную кривую
6. При необходимости - дополнительная корректировка интенсивности спектра на поперечную релаксацию и Больцмановский фактор

2.2 ^{27}Al ЯМР спектроскопия

Перед синтезом образцов, нанесенных на метастабильные фазы оксида алюминия, для носителей записывались классические ^{27}Al ЯМР спектры на спектрометре Bruker Avance 400 (Bruker, Германия) в поле постоянного магнита с индукцией 9.4 Тл (соответствует Ларморовской частоте ядра ^{27}Al 104.31 МГц). Для записи спектра порошковые образцы помещались в 4 мм ротор из диоксида циркония и вращались под магическим углом с частотой 14 кГц. Спектры записывались при комнатной температуре с помощью простой одноимпульсной последовательности с длиной $\pi/6$ импульса 0.5 мкс. В качестве эталона для определения химического сдвига использовался 1 М водный раствор хлорида алюминия (химический сдвиг принят за ноль). Соотношение количества центров с различной координацией, а также их ЯМР параметров определялось с помощью симулирования спектров в программе Dmfit [124] с использованием моделей, учитывающих квадрупольное взаимодействие и распределение квадрупольных параметров (модель Czjzek Simple [125, 126]).

2.3 Дополнительные методы охарактеризования образцов

Для контроля морфологии исследуемых частиц записывались снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Эксперименты выполнялись на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (Jeol, Япония) с ускоряющим потенциалом 200 кВ и пространственным разрешением 0.194 нм. Снимки ПЭМ обрабатывались с помощью программного обеспечения FIJI [127].

Снимки элементного картирования и высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей электронной микроскопии (HAADF-STEM, high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) записывались на сканирующем просвечивающем электронном микроскопе JEM-2200FS (Jeol, Япония). Изображения сканирующей электронной микроскопии записывались с помощью микроскопа JSM-6460 LV (Jeol, Япония).

Порошковые рентгеновские дифрактограммы записывались на дифрактометре STOE STADI MP (STOE, Германия) с использованием линии излучения MoK α ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$). Запись велась в просвечивающем режиме, порошковые образцы помещались между двумя тонкими плёнками. Сигнал записывался в диапазоне угла 2θ от 3° до 50° . Анализ фаз, входящих в образец, проводился с использованием данных базы ICDD PDF-2 (2009).

Удельная поверхность и пористость образцов исследовались по методу БЭТ-адсорбции азота при температуре 77 К на установке ASAP-2400 (Micrometrics, Канада).

Химический состав образцов определялся с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа на установке ARL Perform'X (Thermo Scientific, США).

Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) записывались в X-диапазоне на спектрометре EleXsys 500 (Bruker, США), оборудованном высокотемпературным резонатором ER4114HT. Запись велась в режиме непрерывной развертки с модуляцией амплитудой 4 Э и частотой 100 кГц. Образец помещался в 2 мм кварцевую трубку для уменьшения влияния проводимости на добротность резонатора, что позволило производить количественные измерения.

2.4 Синтез модельных композитов Со на многостенных углеродных нанотрубках

Разные типы многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ 1-3) были получены методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (метод CCVD) путем пиролиза этилена на поверхности Fe-Co катализаторов при температуре 953 К. Структурные характеристики и морфологию МУНТ варьировали путём использования Fe-Co катализаторов с различным

содержанием активного компонента (30-40 масс. %) и на различных носителях (Al_2O_3 и CaCO_3). Основные характеристики МУНТ (1-3) представлены в таблице 2.1 и на рисунке 2.1. Эти характеристики контролировались статистическим анализом ПЭМ изображений. Площадь поверхности МУНТ определяли методом адсорбции азота с расчётом суммарной доступной поверхности методом БЭТ. Полученные нанотрубки обрабатывались концентрированной азотной кислотой для создания дополнительных карбоксильных дефектов, упрощающих нанесение металлических наночастиц.

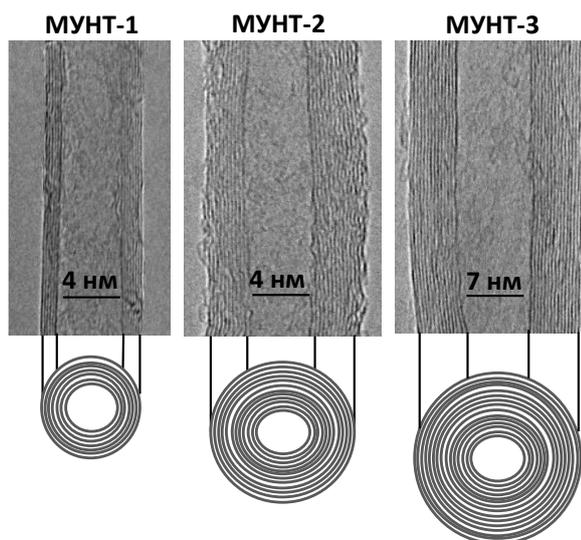


Рис. 2.1. Сверху: ПЭМ изображения образцов МУНТ-1, МУНТ-2 и МУНТ-3 в продольном сечении. Снизу: схематичное представление поперечного разреза МУНТ.

Основной особенностью каждого типа МУНТ является их индивидуальная структура. Образцы МУНТ-1 и МУНТ-2 имеют одинаковый внутренний размер канала (4 нм), но разное количество стенок 5-7 и 12-15, соответственно. Образец МУНТ-3 имеет больший размер внутреннего канала 7 нм, а также и большее количество стенок, равное 15-20. Основным отличием образца МУНТ-3 является также и то, что даже при небольшом механическом воздействии происходит разлом МУНТ-3 по длине, за счёт чего, возможно, появление дополнительного доступа к внутренним каналам.

Таблица 2.1. Основные структурные характеристики МУНТ-1, МУНТ-2 и МУНТ-3.

Образец	МУНТ-1	МУНТ-2	МУНТ-3
Состав катализатора	30% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$
Средний внешний диаметр, нм	7,2	9,4	18,6

Средний внутренний диаметр, нм	3,9	4,3	6,9
Количество стенок	5-7	12-15	15-20
Средняя длина, микрон	5-10	3-5	3-5
Площадь поверхности, м ² /г	390	305	130
Объёмная плотность, г/см ³	0.2-0.4	0.2-0.4	0.1-0.3

Модификацию МУНТ наночастицами металлического кобальта проводили с использованием метода пропитки по влагоёмкости водными растворами нитрата Со(II) (Co(NO₃)₂*6H₂O (XЧ). Образцы после пропитки просушивали при комнатной температуре в течение 12 часов, а далее при температуре 383 К в течение 4-х часов. Порции полученных образцов прокаливали в токе аргона (200 мл/мин) при заданной температуре в течение 4-х часов. Далее прокалённые образцы восстанавливали в токе водорода при температуре 673 К. Были получены образцы с содержанием наночастиц Со от 3 до 5 масс.%. Полученные образцы были обозначены следующим образом: X Со/МУНТ (1-3), где X обозначает содержание наночастиц Со в масс. %; МУНТ (1-3).

2.5 Получение модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша на низкотемпературных переходных фазах оксида алюминия

Метастабильные модификации оксида алюминия γ -Al₂O₃ (удельная поверхность 200 м²/г) и χ -Al₂O₃ (удельная поверхность 150 м²/г) были получены путем прокалики коммерческих псевдобёмита (γ -AlO(OH)) и гиббсита (α -Al(OH)₃) при температуре 923 К в течение 6 часов. Наличие в образце определенной метастабильной фазы определялось с помощью метода ²⁷Al ЯМР спектроскопии по отношению интенсивностей линий, соответствующих тетраэдрической и октаэдрической координациям алюминия. Порции образцов отдельно прокаливались до более высоких температур для проведения ²⁷Al ЯМР экспериментов для установления границ температурной стабильности переходных фаз и исключения наличия примесей высокотемпературных переходных фаз и корунда в исходных образцах.

Для определения влагоёмкости носителей γ -Al₂O₃ и χ -Al₂O₃ образцы массой 1 г высушивали в течение 12 часов при температуре 383 К, а затем к ним с использованием откалиброванной автоматической пипетки прикапывали по 0,25 мл дистиллированной воды при

непрерывном перемешивании. Прикапывание осуществляли до тех пор, пока образец не становился однородно влажным.

Образцы $\text{Co}/(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3)$ с содержанием металлического кобальта 5 масс. % были приготовлены с использованием метода пропитки по влагоёмкости водными растворами нитрата Co(II) ($\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ) заданной концентрации. Образцы после пропитки просушивали при комнатной температуре в течение 12 часов, а далее при температуре 383 К в течение 4-х часов. Порции полученных образцов прокаливали в токе аргона (200 мл/мин) при температуре 623 К в течение 4-х часов.

Восстановление образцов проводили в стеклянном реакторе проточного типа в токе водорода. Навеску прокалённого образца заданной массы загружали в реактор и продували в токе аргона 60 мл/мин в течение 5 минут. Затем отключали подачу аргона и подавали поток водорода со скоростью 50 мл/мин. Нагревали до температуры 673 К со скоростью 3 К/мин и выдерживали при температуре 673 К в течение 4-х часов. После остывания образец продували аргоном в течение 20 мин, а затем пересыпали в стеклянную ампулу, которая в дальнейшем была герметично отпаяна для предотвращения попадания воздуха. Полученные образцы были обозначены следующим образом: 5% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5% $\text{Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.6 Получение механохимически активированных смесей порошков кобальта и циркония

Образцы получали из смеси кальциетермического порошка циркония ПЦрК-1 и электролитического порошка кобальта ПК-1у в атомном соотношении $\text{Co:Zr} = 53:47$. Механохимическая активация смеси проводилась в инертной атмосфере с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы АГО-3 (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск), оборудованной стальными барабанами и шарами. Максимальное ускорение мелющих тел составило 600 м/с^2 , частота вращения барабанов составила 800 об/мин. В течение 6 минут смесь порошков обрабатывалась при ускорении 200 м/с^2 , а затем 12 минут при ускорении 600 м/с^2 .

Обработка образца водородом проводилась на установке высокого давления EZE-Seal (Autoclave Engineers, США) в реакторе из нержавеющей стали объемом 300 мл. Сначала реактор продувался потоком азота ($200 \text{ см}^3/\text{мин}$) под атмосферным давлением, а затем потоком водорода ($200 \text{ см}^3/\text{мин}$) в течение 10 минут. Затем в реактор подавался водород под давлением 5 МПа, которое поддерживалось 24 часа. Затем давление плавно снижалось до 2 МПа, и реактор продувался азотом в течение 4 часов для пассивации образца примесным кислородом.

ГЛАВА 3. КОПМОЗИТЫ НАНОЧАСТИЦ Co НА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

3.1 Влияние морфологии нанотрубок на строение нанесенных наночастиц кобальта

Как было сказано выше, для определения и развития возможностей метода ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца необходимы модельные образцы, на форму спектров которых будет оказывать влияние небольшое количество факторов. С практической точки зрения большой интерес представляет возможность использования данного метода для описания распределения наночастиц кобальта по размерам во всем объеме образца. Такой подход основан на явлении суперпарамагнетизма и зависимости температуры перехода из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние от объема частицы согласно уравнению, предложенному Неелем:

$$T_B = \frac{VK_{Eff}}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (3.1)$$

В данном уравнении присутствуют как экспериментально контролируемые параметры, такие как температура и время измерения τ_m , так и сложно определяемые эффективная константа магнитной анизотропии K_{Eff} и время релаксации магнитного момента τ_0 . Модель Нееля описывается простой и удобной Аррениусовской зависимостью, однако её применимость на практике ещё недостаточно хорошо изучена. Так, в работе [29], посвященной детальному рассмотрению эффекта, авторам пришлось добавить к данному уравнению поправочный коэффициент 2.5 по линейному размеру частицы или 15.625 по объему частицы или температуре блокировки. Необходимость введения такого коэффициента делает данный подход в лучшем случае подходящим для качественного описания размеров частиц. Такое несоответствие теоретических предсказаний и экспериментальных результатов могло возникнуть в силу того, что образцы были синтезированы путем пропитки и восстановления на таком носителе как $\beta\text{-SiC}$. При этом частицы металлического кобальта закрепляются на поверхности носителя, и их размеры слабо контролируются, а распределение по размерам оказывается достаточно широким.

В этой работе нами был использован подход, в котором для ограничения размеров частиц и ширины распределения по размерам использовались многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Это семейство углеродных наноматериалов, представляющих собой трубки из свернутых по спирали листов графита, приобрело огромное распространение при синтезе самых разнообразных композитных материалов благодаря своим уникальным механическим [128, 129],

электрическим [130–132] и тепловым свойствам [133, 134]. Большой интерес представляют собой композиты, состоящие из наночастиц кобальта, нанесенных на МУНТ. Сочетание уникальных свойств МУНТ с магнитными свойствами наночастиц кобальта позволяет получать материалы, обладающие настраиваемыми в широком диапазоне коэффициентами отражения, поглощения и пропускания электромагнитных волн [53, 135–137]. Чаще всего наночастицы кобальта наносятся на МУНТ методом пропитки по влагеёмкости водными растворами соединений кобальта с последующим восстановлением в токе водорода. При этом размеры и кристаллическая структура нанесенных наночастиц металлического кобальта могут значительно варьироваться в зависимости от морфологии углеродных нанотрубок и условий нанесения. Кроме того, сами частицы могут закрепляться как внутри нанотрубок, так и на их поверхности за счет наличия естественных или искусственно образованных дефектов.

В нашей работе использовались многостенные углеродные нанотрубки трёх различных морфологий (см. Экспериментальные методы): МУНТ-1 с внутренним диаметром около 4 нм и внешним диаметром около 7 нм; МУНТ-2 с внутренним диаметром около 4 нм и внешним диаметром около 9.5 нм; МУНТ-3 с внутренним диаметром около 7 нм и внешним диаметром 18.5 нм. По данным рентгеновского флуоресцентного анализа массовое содержание металлического кобальта в образцах составило 4.2 масс. % для МУНТ-1, 3.5 масс. % для МУНТ-2 и 4.8 масс. % для МУНТ-3. Такие различия между образцами могли быть связаны с несколькими отличающимися удельными влагоемкостями и различными способами закрепления металлических частиц на трубках. Основные отличия между образцами можно наблюдать на снимках ПЭМ высокого разрешения (Рис. 3.1).

На изображениях ПЭМ сильнее всего выделяется образец, нанесённый на самые большие нанотрубки МУНТ-3: на всех полученных изображениях были обнаружены наночастицы, закрепленные как внутри, так и снаружи нанотрубок. В случае нанотрубок меньшего размера все частицы, наблюдаемые на изображениях ПЭМ, размещались во внутренних каналах нанотрубок. По статистике, собранной по нескольким ПЭМ изображениям (около 10 изображений для каждого образца), были получены гистограммы распределений частиц по линейному размеру (Рис. 3.1, правая колонка).

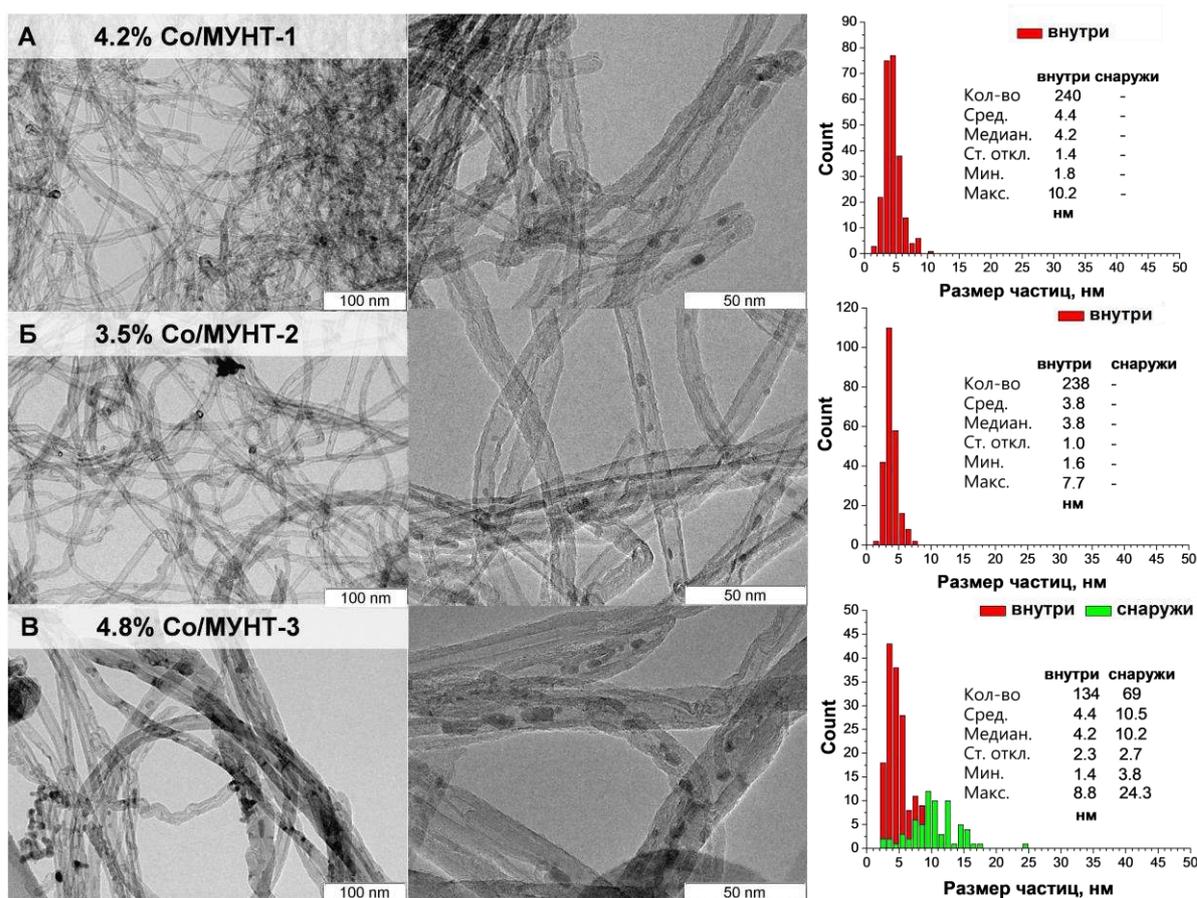


Рис. 3.1. Левая и средняя колонки – изображения ПЭМ высокого разрешения в разных приближениях образцов 4.2-Co/MUNT-1 (А), 3.5-Co/MUNT-2 (Б) и 4.8-Co/MUNT-3 (В). Правая колонка – соответствующие распределения частиц по линейному размеру, полученные после анализа нескольких ПЭМ изображений. Наночастицы кобальта наблюдаются в виде более тёмных областей размером 3-10 нм внутри и снаружи нанотрубок.

На полученных изображениях видно, что поперечные размеры частиц, закрепленных во внутренних каналах нанотрубок, ограничиваются сверху диаметром последних. При этом частицы располагаются внутри нанотрубок на некотором расстоянии друг от друга без прямого контакта. Таким образом полученные образцы содержали наноразмерные частицы кобальта, ограниченные в своем поперечном размере диаметром внутренних каналов нанотрубок, причем количество сильно вытянутых частиц, которые могли бы обладать высокой магнитной анизотропией формы, было незначительным. Благодаря достаточно большому расстоянию между частицами диполь-дипольное межчастичное взаимодействие в такой системе должно быть пренебрежимо мало, что делает эти образцы интересными с точки зрения ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца.

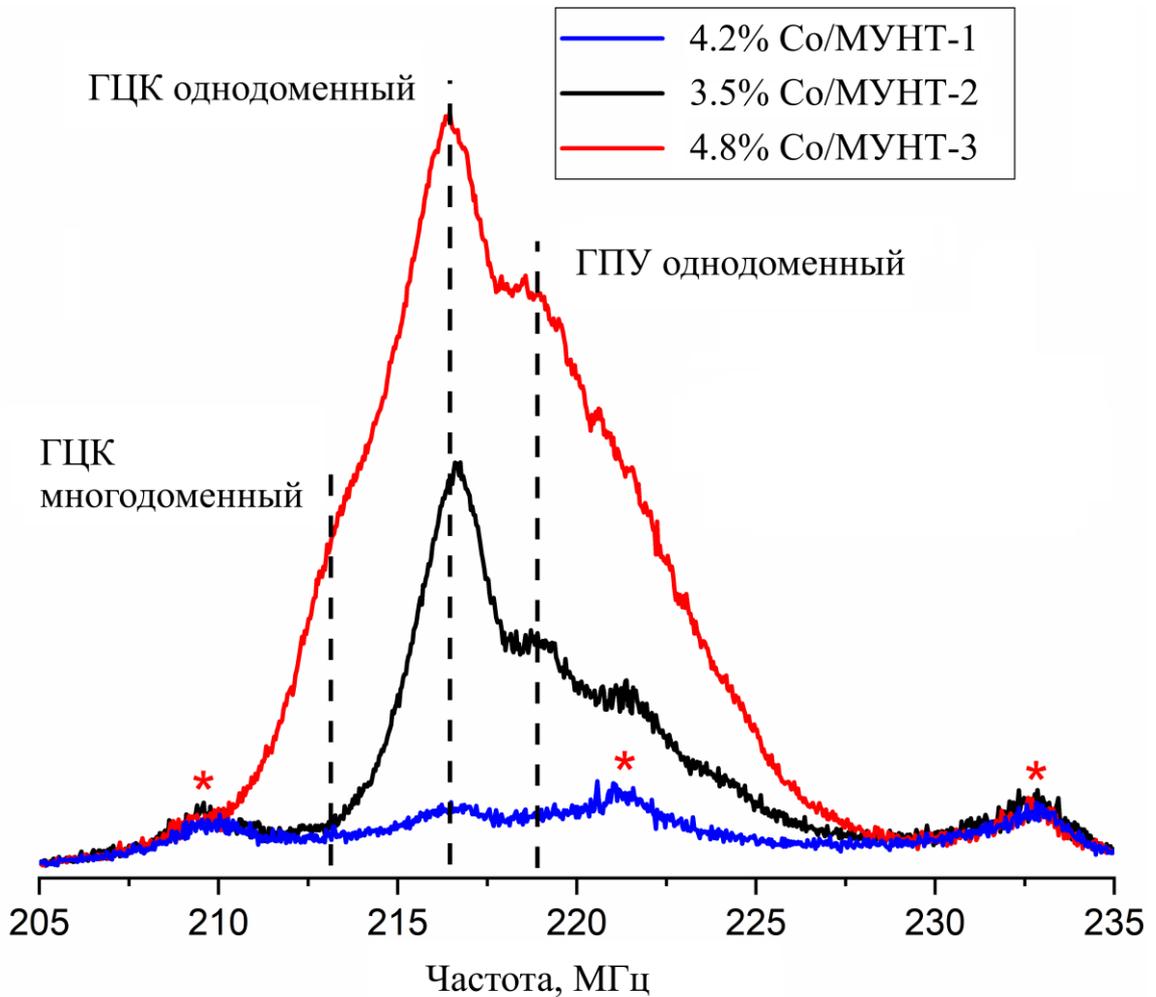


Рис. 3.2. Оптимальные спектры ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образцов $x\text{-Co/MUNT}$, полученные при комнатной температуре. Штриховыми линиями показаны положения основных структур металлического кобальта, наблюдаемых в образцах. Звездочками обозначен фоновый сигнал датчика, не исчезающий при суммировании отдельных сигналов спинового эха. Все дальнейшие спектры были получены методом интегрирования сигналов спинового эха.

Спектры ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образцов $x\%\text{Co/MUNT}$ (Рис. 3.2) были записаны при комнатной температуре. Данные спектры были получены путём суммирования отдельных спектров спинового эха в отличие от основного метода “сборки” спектров, указанного в Экспериментальных методах. Такой способ суммирования привёл к появлению на спектре интенсивного фонового сигнала от датчика сложной формы с тремя основными пиками (на Рис. 3.2 обозначены звездочками) на частотах около 210, 221 и 233 МГц. В дальнейшем при формировании спектров из отдельных сигналов эха использовался метод интегрирования.

Интенсивность спектра наночастиц кобальта, нанесенных на самые маленькие нанотрубки МУНТ-1 (синий на Рис. 3.2), оказалась очень мала по сравнению с фоновым сигналом, что не позволило определить надёжно форму сигнала путём вычитания базовой линии. Тем не менее, на спектре явно наблюдалась линия на частоте 216.5 МГц, относящаяся к однодоменным

частицам металлического кобальта с ГЦК структурой. Спектр образца, нанесенного на нанотрубки МУНТ-2 (черный на Рис. 3.2), представлял собой типичный спектр однодоменных частиц кобальта с одной узкой линией от ГЦК структуры и широкой полосы, протянутой от 217 до 225 МГц, которую относят к ГПУ структуре кобальта. На спектре образца 4.8% Со/МУНТ-3 (красный на Рис. 3.2) помимо линий от однодоменных частиц на частоте около 213 МГц присутствовал сигнал, относящийся к многодоменным частицам ГЦК кобальта.

Данные ЯМР спектроскопии демонстрируют значительные отличия между образцами, которые не удалось обнаружить с помощью электронной микроскопии. Во-первых, на изображениях ПЭМ образца 4.8% Со/МУНТ-3 были обнаружены частицы кобальта размером не более 30 нм, в то время как данные ЯМР говорят о наличии в образце многодоменных частиц, размеры которых должны превышать 70 нм. В случае образцов, нанесенных на МУНТ-1 и МУНТ-2, анализ изображений ПЭМ показал более узкое распределение по размеру и меньший средний размер металлических частиц, нанесённых на МУНТ-2, в то время как интенсивность сигнала ^{59}Co ЯМР этого образца на два порядка превышала интенсивность сигнала от образца, нанесенного на МУНТ-1. В связи с тем, что массовое содержание металлического кобальта в этих образцах сравнимо, можно сделать вывод, что в образце 4.2% Со/МУНТ-1 большая часть металлического кобальта представлена частицами, суперпарамагнитными при комнатной температуре.

Данные результаты также демонстрируют ограничения локальных микроскопических методов при описании распределения частиц по размеру, так как в них анализируется лишь малая доля образца, которая может оказаться не репрезентативной относительно всего его объема. Сравнение образцов, полученных на различных типах МУНТ показало, что образец 4.2% Со/МУНТ-1 является наиболее подходящим для исследования перехода частиц из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное, так как при комнатной температуре большая часть частиц в нём находилась в суперпарамагнитном состоянии, то есть, при понижении температуры эксперимента ожидалось наиболее заметное увеличение интенсивности сигнала именно у этого образца.

3.2 Наблюдение перехода частиц из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние

Для наблюдения перехода однодоменных частиц кобальта из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное для образца 4.2% Со/МУНТ-1 были проведены дополнительные эксперименты ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле при двух температурах: 300 К (по сути, повторение

эксперимента при комнатной температуре) и 30 К. Полученные спектры (Рис. 3.3) обрабатывались путём интегрирования сигналов эха в частотной области, в связи с чем фоновая линия от датчика больше не наблюдалась. Для правильного сравнения интенсивности спектров их интенсивности корректировались на время T_2 релаксации, которое составило около 16 мкс при температуре 300 К и 25 мкс при температуре 30 К. Также, был учтён рост равновесной ядерной намагниченности с падением температуры (закон Больцмана). Для удобства сравнения спектр, полученный при низкой температуре был сдвинут вниз по частоте на ~ 5 МГц. Изначальный рост резонансной частоты возникает при понижении температуры из-за роста спонтанной электронной намагниченности согласно закону Блоха.

Из сравнения спектров видно, что общая форма спектра практически не зависит от температуры эксперимента. Как было сказано выше, на данных спектрах можно выделить относительно узкую линию на частоте 216.5 МГц, соответствующую однодоменным частицам Co с ГЦК структурой и уширенный профиль, протянутый от 217 до 225 МГц, соответствующий однодоменным частицам Co со структурой ГПУ. При разложении этих спектров на функцию псевдо-Фойгта, центрированную на 216.5 МГц, и широкую линию, полученную вычитанием линии однодоменных ГЦК частиц из общего спектра, получается, что 60 ат. % образца представлено ГЦК структурой в однодоменных частицах, а 40 ат. % образца имеет однодоменную ГПУ структуру.

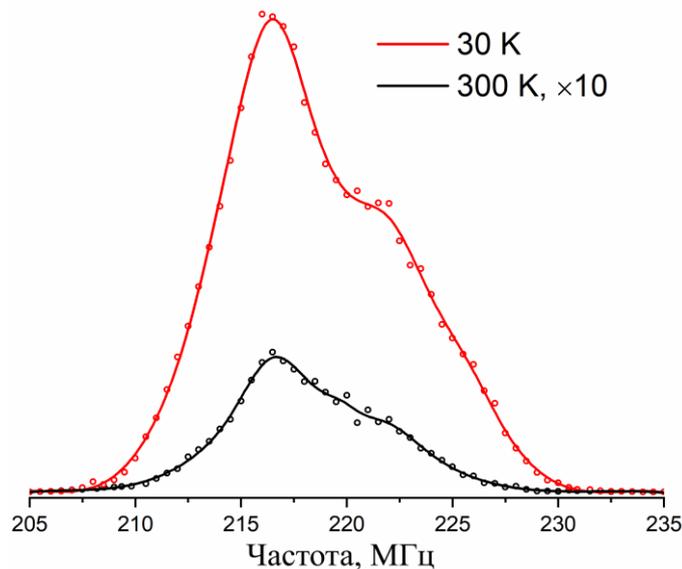


Рис. 3.3. Оптимальные спектры ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образца 4.2% $Co/MUNT-1$ полученные при температуре 300 К (черный, амплитуда умножена на 10 для ясности) и 30 К (красный). Амплитуды спектров скорректированы по времени релаксации T_2 , Больцмановской намагниченности и сдвигу резонансной частоты, связанному с ростом спонтанной намагниченности при понижении температуры. Экспериментальные точки показаны кружками, сплошные линии – результат интерполяции сглаживающими сплайнами.

Отношение интегральных интенсивностей спектров, прямо пропорциональных числу ядер кобальта, дающих вклад в сигнал ЯМР, $I(30\text{ K})/I(300\text{ K})$ составило около 40 после учёта всех факторов, влияющих на интенсивность, как было указано выше. Это увеличение интенсивности могло быть связано только с блокировкой частиц из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное, причем при температуре 30 К заблокированными являются гораздо большее число частиц по сравнению с температурой 300 К. Для количественной оценки размера частиц, заблокированных при этих температурах, то есть, применения Неелевской модели необходимо использование других методов, так как в самой модели присутствуют неизвестные для нас величины.

Несмотря на то, что выше было продемонстрировано, что метод просвечивающей электронной микроскопии не может дать информацию обо всём объеме образца, и даже достаточно большая выборка изображений ПЭМ может оказаться не репрезентативной, данные, полученные с помощью этого метода остаются незаменимыми, однако требуют более точного анализа. Как видно из уравнения Нееля, температуру блокировки частицы определяет не её линейный размер, а её объем, то есть корректным в данном случае является представление распределения частиц по объему, а не некоторому линейному размеру.

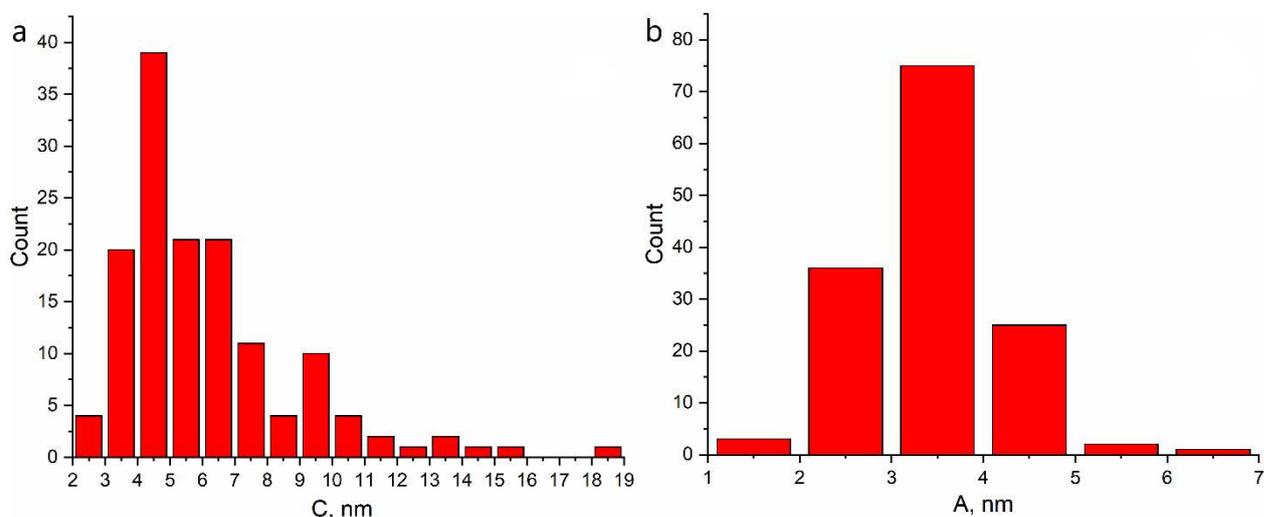


Рис. 3.4. Распределения частиц образца 4.2% Co/МУНТ-1 по длинам продольной (а) и поперечной (b) осей.

Получение информации об объёмах частиц по изображениям ПЭМ в общем случае представляется достаточно сложной задачей, так как в данном методе наблюдаются проекции частиц на некоторую плоскость. Однако, в случае наночастиц кобальта, расположенных внутри каналов углеродных нанотрубок, частицы кобальта можно с хорошей точностью считать эллипсоидами вращения, так как размер частицы в двух поперечных направлениях ограничен

размером нанотрубки. Поэтому, для определения объёма частицы достаточно измерить продольную (длинную) и поперечную (короткую) оси этой частицы. Распределения частиц в образце 4.2% Co/МУНТ-1 по длинам этих осей показано на Рисунке 3.4. Зная продольные и поперечные размеры каждой частицы, можно построить распределения соотношения сторон частиц (Рис. 3.5) и объемов частиц (Рис. 3.6).

Из распределения частиц по соотношению сторон видно, что для подавляющего большинства частиц соотношение сторон лежит в пределах от 1 до 2, что позволяет пренебречь анизотропией формы частиц по сравнению с магнитокристаллической анизотропией при учете константы эффективной анизотропии.

Важным параметром в уравнении Нееля является время суперпарамагнитной релаксации τ_0 , которое обычно оценивают в пределах $10^{-9} - 10^{-12}$ с. Величины данного диапазона определены недостаточно точно, и часто эта неточность является допустимой, так как при практическом применении формулы Нееля этот параметр находится под логарифмом. Тем не менее, значение данного параметра можно уточнить, используя какой-нибудь другой метод со значительно отличающимся характерным временем измерения τ_m . Одним из часто используемых подходов для исследования ансамблей магнитных частиц является сравнение кривых намагниченности образца при охлаждении в магнитном поле и в нулевом магнитном поле (Zero-Field Cooling/Field Cooling, ZFC/FC) [138]. Однако, характерное время данного эксперимента оценивается как 10^2 с, что в случае исследуемого в этой работе образца представляет большое неудобство, так как даже при характерном времени измерения в импульсном эксперименте ЯМР $2 \cdot 10^{-5}$ с практически все частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии при комнатной температуре.

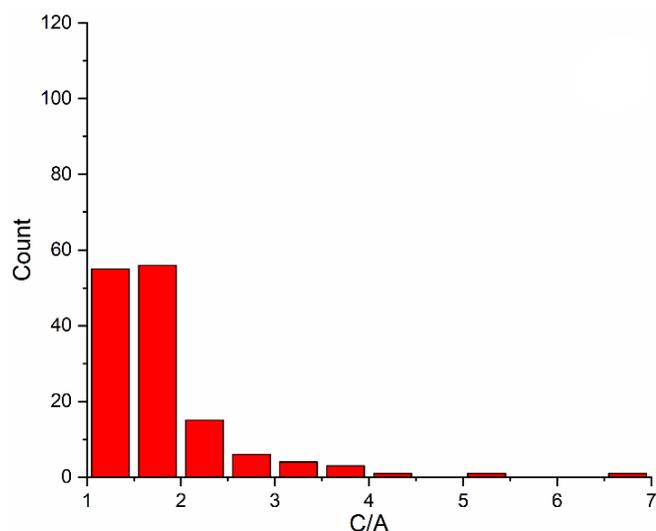


Рис. 3.5. Распределение частиц образца 4.2% Co/МУНТ-1 по соотношению сторон. Можно отметить, что для большей части частиц соотношение сторон лежит в пределах от 1 до 2.

В качестве вспомогательного метода нами была выбрана спектроскопия ферромагнитного резонанса (ФМР), работающая в режиме непрерывной развертки в X-диапазоне (частота СВЧ излучения для свободного электрона составляет 10 ГГц). В таком режиме характерным временем измерения отклика ансамбля частиц можно считать один период СВЧ колебания или 10^{-10} с, то есть, температурная граница перехода суперпарамагнетик-ферромагнетик будет сдвинута в более высокие температуры. Спектры ферромагнитного резонанса, записанные в температурном диапазоне 295-600 К показаны на Рисунке 3.7.

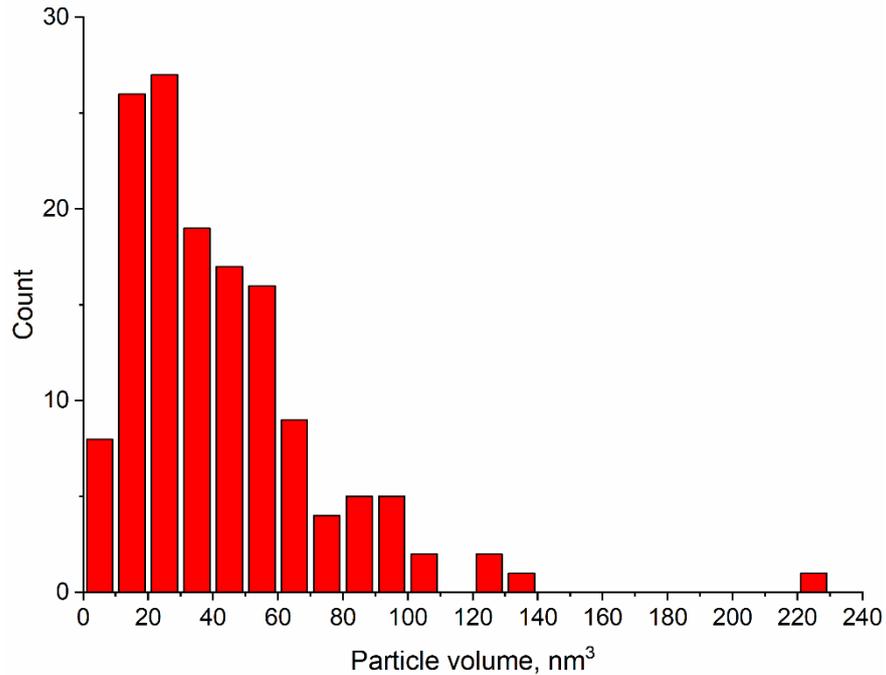


Рис. 3.6. Распределение частиц образца 4.2% Со/МУНТ-1 по объёму

На полученных спектрах ФМР можно выделить два диапазона. В диапазоне от 0 до 1000 Э наблюдаются сигналы, которые обычно приписывают к нерезонансному поглощению ферромагнитными частицами. Эти сигналы достаточно сложно моделировать и учитывать при количественном рассмотрении. В диапазоне от 1000 до 7000 Э при комнатной температуре можно наблюдать широкую линию резонансного поглощения ферромагнитными частицами, с центром, расположенным на 3200 Э. При этом же значении магнитного поля при повышении температуры можно наблюдать появление и увеличение интенсивности более узкой линии, которая соответствует суперпарамагнитным частицам. Одновременно с этим повышение температуры приводит к росту общей интенсивности спектра.

Для проведения количественного анализа спектров ФМР части спектров, соответствующие резонансному поглощению, были разложены на две Лоренцевы линии: широкую, соответствующую ферромагнитным частицам, и узкую, соответствующую частицам в

суперпарамагнитном состоянии. Примеры такого разложения показаны на Рисунке 3.8. Интенсивность линии, прямо пропорциональная числу атомов кобальта, дающих вклад в каждую из линий, определена как второй интеграл от симулированной линии во всем диапазоне полей. Результаты этого интегрирования в условных единицах приведены на Рисунке 3.9. Видно, что относительная интенсивность линии, соответствующей суперпарамагнитным частицам растёт и при температуре 600 К отношение интенсивностей линий суперпарамагнитных частиц I_{SPM} и ферромагнитных частиц I_{FM} составляет 0.05.

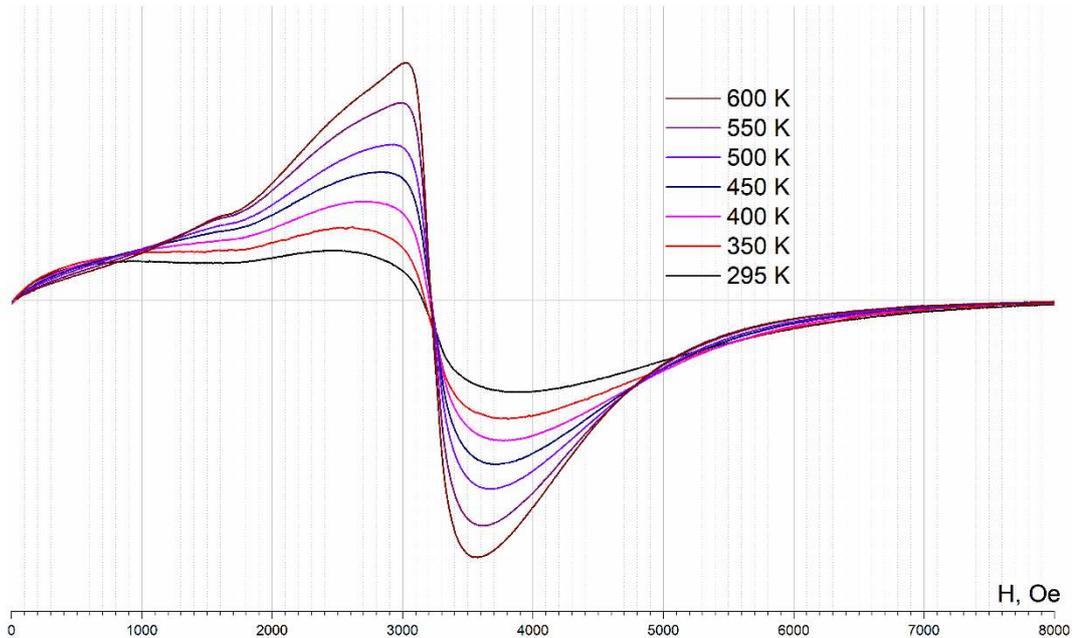


Рис. 3.7. Спектры ферромагнитного резонанса образца 4.2% Со/МУНТ-1, записанные в температурном диапазоне от 295 до 600 К. Линии резонансного поглощения ферромагнитными и парамагнитными частицами расположены на 3200 Э, в диапазоне 0-1000 Э находится сигнал нерезонансного поглощения СВЧ.

Сопоставление экспериментальных данных ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца, спектроскопии ферромагнитного резонанса и электронной просвечивающей микроскопии проводили с использованием модели суперпарамагнитной релаксации Нееля. Для этого на распределении частиц по объемам был выбран такой граничный объем x , что суммарный объем всех частиц с объемом меньше x (V_{SPM}) и суммарный объем всех частиц с объемом больше x (V_{FM}) относились как интегральные интенсивности узкой и широкой линий на спектре ФМР, полученном при температуре 600 К:

$$\frac{V_{SPM}}{V_{FM}} = \frac{\sum_{V_i < x} V_i}{\sum_{V_i > x} V_i} = \frac{I_{SPM}}{I_{FM}} (T = 600 \text{ K}) = 0.05 \quad (3.2)$$

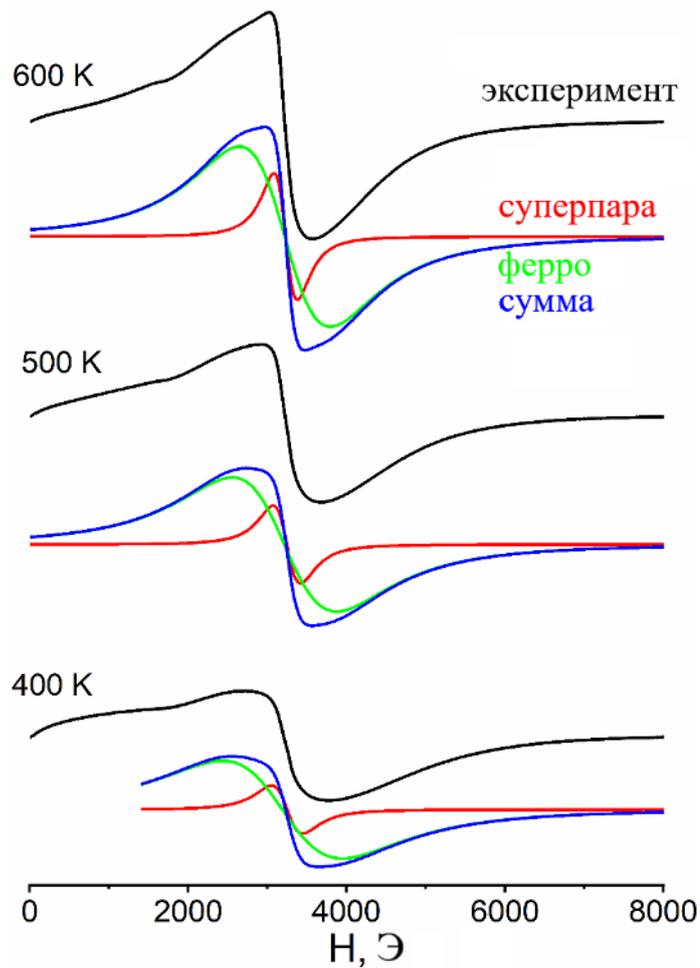


Рис. 3.8. Разложение экспериментальных спектров ферромагнитного резонанса (черные линии) на Лоренцевы линии, соответствующие частицам в ферромагнитном (зелёный) и суперпарамагнитном (красный) состоянии. Сумма отдельных симулированных линий показана синим. Видно, что с ростом температуры увеличиваются интенсивности обеих линий, причём интенсивность узкой линии возрастает быстрее.

Из этого равенства был получен граничный объем $x = 17 \text{ нм}^3$, который по своему определению был равен критическому объему блокировки наночастиц кобальта в ферромагнитное состояние при 600 К для метода ферромагнитного резонанса:

$$x \equiv V_B(\text{ФМР}, 600) = 17 \text{ нм}^3 \quad (3.3)$$

Полученной величины было достаточно, чтобы без каких-либо предположений о величине магнитной анизотропии и времени суперпарамагнитной релаксации посчитать (с округлением до целых нм^3) критический объем для метода ФМР при температуре 300 К:

$$V_B(\text{ФМР}, 300) = V_B(\text{ФМР}, 600) \times \left(\frac{300 \text{ К}}{600 \text{ К}}\right) = 9 \text{ нм}^3 \quad (3.4)$$

Для использования значений, полученных для ферромагнитного резонанса, в оценке критических объемов в методе ^{59}Co ЯМР, необходимо было провести оценку времени

суперпарамагнитной релаксации, приняв некоторое значение эффективной константы магнитной анизотропии K_{Eff} . Для оценки было выбрано значение константы магнитной анизотропии ГПУ структуры кобальта $K_{\text{Eff}} = 5 \cdot 10^6$ эрг/см³, так как простая применяемая Нееловская модель рассматривалась именно для частиц с одноосной магнитокристаллической анизотропией. Время суперпарамагнитной релаксации определяется из выражения (3.1) как:

$$\tau_0 = \tau_m(\text{ФМР}) \times \exp\left(-\frac{K_{\text{Eff}}V_B}{k_B T_B}\right) \quad (3.5)$$

где $\tau_m(\text{ФМР}) = 10^{-10}$ с, а значения V_B и T_B взяты из эксперимента ФМР при 600 К. Получившееся значение $\tau_0 = 3.55 \cdot 10^{-11}$ с согласуется с общепринятыми оценками времени релаксации от 10^{-9} до 10^{-12} с.

Оценка времени суперпарамагнитной релаксации позволила посчитать критические объемы, при которых частицы блокируются из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние уже для метода ЯМР во внутреннем поле образца:

$$V_B(\text{ЯМР}, 300 \text{ К}) = V_B(\text{ФМР}, 300 \text{ К}) \times \left(\frac{\ln(\tau_{\text{ЯМР}}/\tau_0)}{\ln(\tau_{\text{ФМР}}/\tau_0)}\right) = 220 \text{ нм}^3 \quad (3.6)$$

$$V_B(\text{ЯМР}, 30 \text{ К}) = V_B(\text{ЯМР}, 300 \text{ К}) \times \left(\frac{30 \text{ К}}{300 \text{ К}}\right) = 22 \text{ нм}^3 \quad (3.7)$$

Наконец, из полученных оценок критического объема для ЯМР была посчитана доля объема металлического кобальта, заблокированного в ферромагнитное состояние при уменьшении температуры ЯМР эксперимента с 300 К до 30 К, которая оказалась равна 89%. Полученные критические значения объемов блокировки проиллюстрированы совместно с распределением частиц по объему на Рисунке 3.9. В статистике, собранной по изображениям ПЭМ, была всего одна частица объемом более 220 нм³, которая обеспечила примерно 5% объема всего металлического кобальта. Конечно, такая статистика не позволила произвести точное сравнение данных ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца и данных ПЭМ, однако даже в таком случае получилось, что отношение объемов частиц, заблокированных в ферромагнитное состояние составило:

$$\frac{V_{FM}(30 \text{ К})}{V_{FM}(300 \text{ К})} = \frac{89\% V_{total}}{5\% V_{total}} \approx 18$$

Что является неплохим совпадением с 40-кратным увеличением интегрального сигнала в ЯМР при понижении температуры эксперимента с 300 К до 30 К.

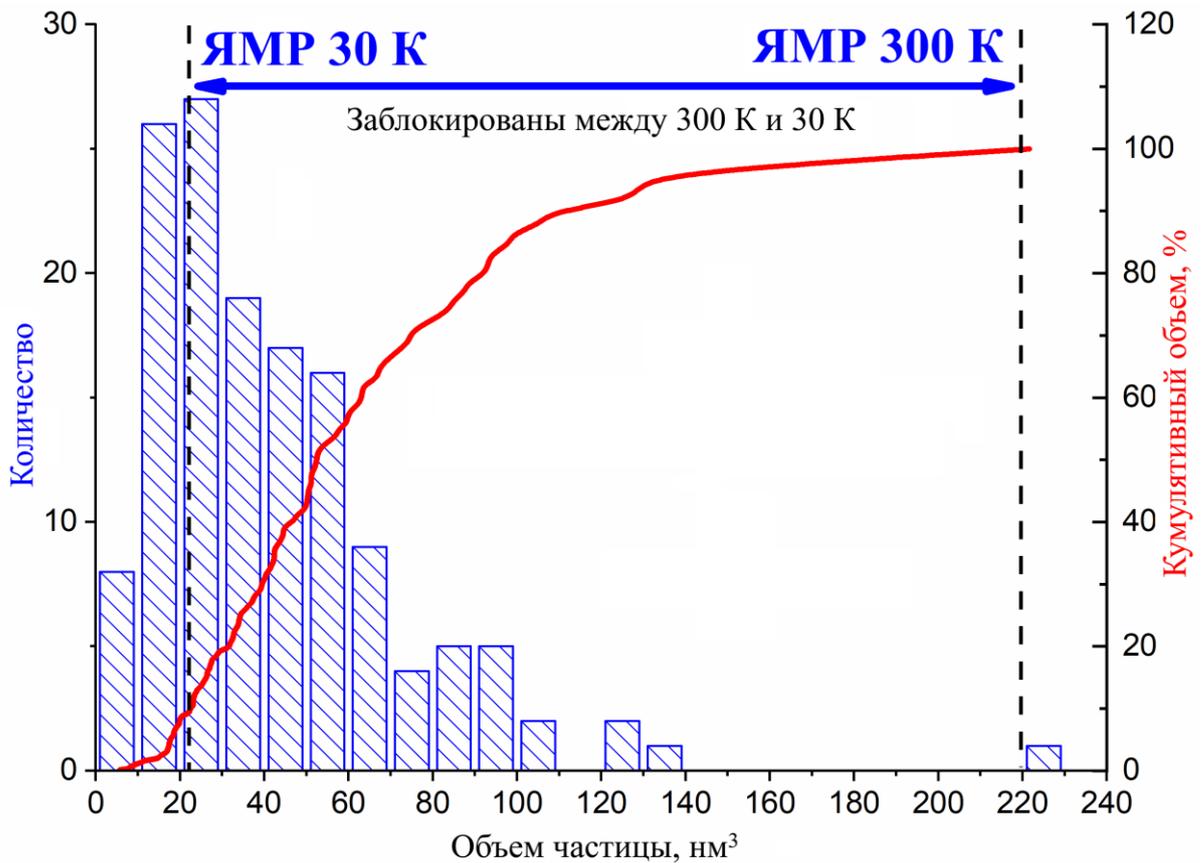


Рис. 3.9. Синяя гистограмма – распределение частиц по объему, полученное по данным ПЭМ. Красной линией показана кривая суммарного объема всех частиц меньше некоторого объема. Это значение соответствует суммарному объему суперпарамагнитных частиц при фиксированном значении объема блокировки. Вертикальными пунктирными линиями показаны значения объема блокировки в ЯМР при температурах 30 К и 300 К. Все частицы, попадающие между двумя пунктирными линиями, обеспечивают разность между спектрами, полученными при 30 К и при 300 К.

При прямом использовании формулы Нееля для расчёта критического объема частиц в ЯМР во внутреннем поле образца с подстановкой значений $\tau_0 = 3.55 \cdot 10^{-11}$ с, $\tau_m = 2 \cdot 10^{-5}$ с, $K_{\text{Eff}} = 5 \cdot 10^6$ эрг/см³ и $T_B = 30$ К, 300 К можно получить значения объемов блокировки, равные 11 нм³ для температуры 30 К и 110 нм³ для температуры 300 К, что ровно в 2 раза отличается от объемов блокировки, полученных первым путём. Такое разногласие может быть связано со множеством факторов, таких как: неточность в определении доли суперпарамагнитных частиц в эксперименте ФМР, недостаточная статистика по размерам частиц в ПЭМ, необоснованная оценка эффективной константы магнитной анизотропии для всего образца в приближении ГПУ структуры, в то время как большая часть образца имеет ГЦК структуру. Тем не менее, расхождение оценки объёма блокировки в 2 раза означает расхождение в критическом линейном размере частицы всего в 1.25 раза, что является гораздо более точным результатом по сравнению с полученным ранее расхождением в 2.5 раза [29].

3.3 Заключение

Таким образом, нам удалось показать, что, морфология многостенных углеродных нанотрубок влияет на кристаллическую структуру и морфологию нанесенных наночастиц кобальта: частицы, нанесенные на самые большие нанотрубки оказались значительно крупнее частиц, нанесенных на малые и средние нанотрубки. При этом, образец с малым содержанием металлического кобальта, нанесенного на самые маленькие углеродные нанотрубки МУНТ-1 оказался оптимальным для исследования переходов суперпарамагнетик-ферромагнетик. Для данного образца была оценена константа суперпарамагнитной релаксации $\tau_0 = 3.55 \cdot 10^{-11}$ с. Благодаря исследованию данного модельного образца удалось продемонстрировать, что комбинация методов ядерного магнитного резонанса во внутреннем поле образца и ферромагнитного резонанса позволяет исследовать распределение наночастиц кобальта по объемам с гораздо меньшей погрешностью, чем было показано ранее.

Полученные результаты были опубликованы в журнале PCCP (IF = 3.676, Q1) [139] и представлены на двух международных конференциях: ISMAR-APNMR 2021 (22-27 августа 2021, Осака, Япония) и SPINUS-2022 (28 марта – 1 апреля, Санкт-Петербург, Россия).

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ ЧАСТИЦ Co В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.1 Катализаторы синтеза Фишера-Тропша, нанесённые на оксиды алюминия

Важным вопросом в создании кобальтовых катализаторов для СФТ является выбор носителя, который может влиять на каталитические свойства нанесенного катализатора как за счёт геометрических свойств (морфология), так и за счёт химического взаимодействия с металлическими частицами. Так, реагенты могут диффундировать в развитые поры носителя, причём коэффициент диффузии водорода значительно превышает коэффициент диффузии угарного газа, что приводит к локальному увеличению соотношения H_2/CO и ускорению терминации углеродной цепочки, то есть уменьшению селективности к жидким продуктам [140]. Химическое взаимодействие нанесенных частиц с носителем может приводить к образованию невосстанавливаемых частиц, которые не участвуют в реакции, что значительно ухудшает каталитические свойства и вынуждает использовать большие концентрации активного компонента [141].

Наиболее распространёнными носителями для кобальтовых катализаторов СФТ являются оксиды алюминия, кремния, титана, а также различные углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, нановолокна и сажа. Различные оксиды алюминия являются одним из наиболее популярных типов носителей благодаря высокой механической прочности, стойкости к истиранию и спеканию, умеренному взаимодействию с активным компонентом [142, 143]. В качестве носителя для катализаторов СФТ исследовался бёмитный ряд переходных (метастабильных) фаз оксида алюминия γ -, δ -, θ - и α - Al_2O_3 , причём фазы с малой удельной поверхностью δ - и α - Al_2O_3 продемонстрировали наилучшую селективность к углеводородам C_{5+} при весовой загрузке металлического кобальта 12% [144]. Низкотемпературная фаза γ - Al_2O_3 с наиболее высокой удельной поверхностью, которая часто рассматривается в качестве перспективного носителя для множества разных катализаторов, при этом продемонстрировала высокую селективность к CH_4 . Это могло быть связано с очень маленьким размером частиц кобальта, так как в работе [112] с помощью ПЭМ высокого разрешения было показано, что даже при 20%-ой загрузке средний размер наночастиц кобальта составляет около 8 нм, что уже может приводить к значительному ухудшению каталитических свойств, как было сказано выше.

Исследование катализаторов СФТ, нанесённых на разные фазы оксида алюминия, методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца проводилось в работе [145]. В качестве носителей брали метастабильные фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{БЭТ}}= 165 \text{ м}^2$) и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{БЭТ}}= 127 \text{ м}^2$), а наночастицы кобальта наносились осаждением ионов кобальта в процессе разложения мочевины. При этом результаты получились достаточно противоречивыми, так как авторы обнаружили большие многодоменные частицы кобальта на низкотемпературной фазе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а на фазе $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ сигнал ЯМР соответствовал однодоменным частицам при примерно одинаковом массовом содержании металлического кобальта и сравнимых $S_{\text{БЭТ}}$.

4.2 Синтез дисперсных носителей модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша

В данной работе наночастицы металлического кобальта наносились на две низкотемпературные метастабильные модификации оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные прокалкой псевдобёмита и гиббсита соответственно. Температурная стабильность полученных носителей исследовалась с помощью ^{27}Al ЯМР спектроскопии с вращением под магическим углом (MAS, magic angle spinning). 14 кГц MAS спектры носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокалённого в диапазоне температур до 1573 К показаны на Рисунке 4.1. На Рисунке 4.2 приведены 14 кГц MAS спектры носителя $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокалённого до 1473 К.

^{27}Al ЯМР спектры носителей, прокалённых до температуры 923 К, представляют собой типичные спектры мелкодисперсных фаз оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, что было определено по ЯМР параметрам линий тетраэдрически- и октаэдрически-координированного алюминия. Экспериментальные ЯМР параметры (приведены в Таблице 4.1) были получены путём симулирования линий на спектрах с использованием модели Czjzek Simple, учитывающей наличие распределения квадрупольных параметров. Основное отличие ^{27}Al ЯМР спектров этих двух метастабильных фаз заключается в соотношении интенсивностей линий, соответствующих алюминию в октаэдрической и в тетраэдрической координации $[\text{Al}^{[6]}]:[\text{Al}^{[4]}]$, которое составляет 2:1 для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 3:1 для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [146, 147].

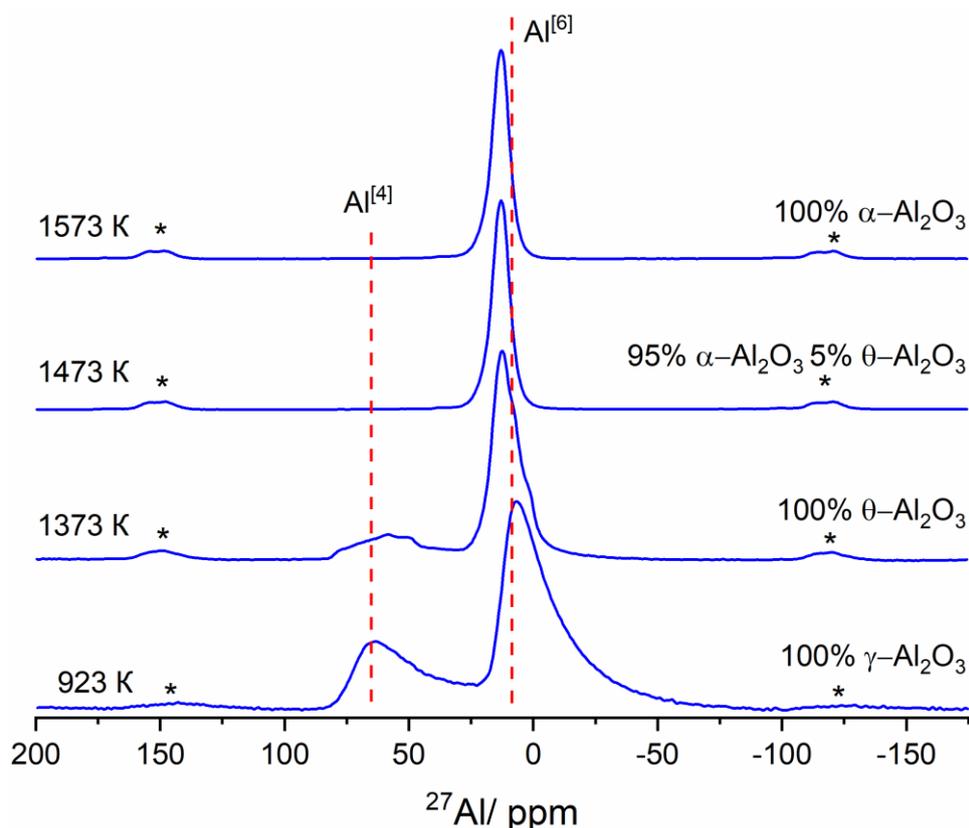


Рис. 4.1. 14 кГц MAS ^{27}Al ЯМР спектры носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокалённого при различных температурах. Штриховые линии показывают примерное положение линий, относящихся к тетраэдрической и октаэдрической координациям алюминия. Звёздочками обозначены сателлиты вращения. Температура прокалики и фазовый состав образца указаны рядом с каждым спектром. Отнесение линий к конкретным переходным фазам сделано согласно работе [148].

Таблица 4.1 ЯМР параметры линий с тетраэдрической и октаэдрической координацией алюминия на спектрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокалённых до температуры 923 К

	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	$\text{Al}^{[6]}$	$\text{Al}^{[4]}$	$\text{Al}^{[6]}$	$\text{Al}^{[4]}$
δ_{iso} , м. д.	14.1	73.2	14.2	71.9
C_Q , МГц	5.1	6.1	4.3	5.6
Относительная интенсивность, %	66	34	74	26

δ_{iso} – изотропное значение химического сдвига с учётом квадрупольного взаимодействия, C_Q – константа квадрупольного взаимодействия

На спектрах образцов, прокалённых до температуры 1273 К и выше, линии значительно изменяются, форма линии становится более правильной, исчезает уширение, характерное для разупорядоченных частиц с распределением параметров, появляются характеристичные для

квадрупольного взаимодействия точки. Такие изменения спектров свидетельствуют о фазовых переходах, которые происходят с оксидами алюминия при нагреве. Переходные фазы, присутствующие в образцах были определены по ^{27}Al ЯМР спектрам согласно работе [148]. При температуре прокалики 1473 К обе метастабильные фазы превращаются в стабильную фазу оксида алюминия – корунд. Таким образом, метод ^{27}Al ЯМР спектроскопии позволил определить, что порошки, полученные прокалкой псевдобёмита и гиббсита, представляют собой чистые фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно. По данным азотной порометрии носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имел удельную поверхность $200\text{ м}^2/\text{г}$, а для носителя $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ удельная поверхность составила $175\text{ м}^2/\text{г}$. Эти высокодисперсные носители были использованы для синтеза модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша с малым содержанием металлического кобальта (около 5 масс. %) методом пропитки с последующим восстановлением.

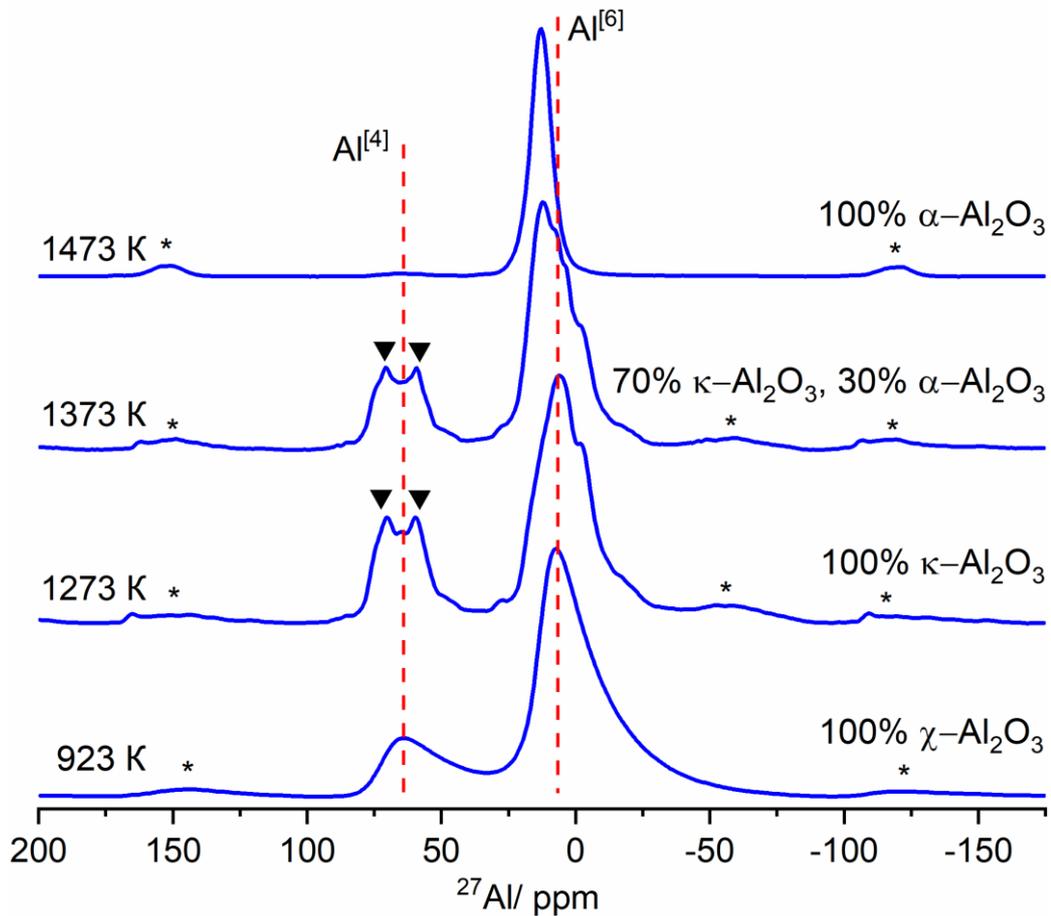


Рис. 4.2. 14 кГц MAS ^{27}Al ЯМР спектры носителя $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокалённого при различных температурах. Штриховые линии показывают примерное положение линий, относящихся к тетраэдрической и октаэдрической координациям алюминия. Звёздочками обозначены сателлиты вращения. Черными треугольниками показаны точки, характерные для формы линии, определяемой квадрупольным взаимодействием во втором порядке теории возмущений. Температура прокалики и фазовый состав образца указаны рядом с каждым спектром. Отнесение линий к конкретным переходным фазам сделано согласно работе [148].

4.3 Влияние фазы алюмооксидного носителя на строение нанесённых частиц кобальта

Спектры ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле восстановленных образцов 5% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5% $\text{Co}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ записывались при температуре 30 К, так как интенсивность сигнала для этих образцов при комнатной температуре оказалась слишком мала. Кроме того, как было показано выше, при наличии в образце суперпарамагнитных частиц низкотемпературные спектры содержат информацию о большей части наночастиц. ^{59}Co ЯМР спектры, полученные при температуре 30 К, приведены на Рисунке 4.3. Полученные спектры представляли собой типичные спектры однодоменных частиц Co , на которых можно выделить относительно узкую линию, соответствующую однодоменной ГЦК упаковке Co , расположенную на частоте около 221 МГц (при 30 К), а также широкую линию на частоте около 227 МГц, соответствующую ГПУ упаковке Co в однодоменных частицах. Также на Рисунке 5.3 приведены разложения спектров на две линии с псевдо-Фойгтовой формой, соответствующие этим двум структурам. Путём интегрирования этих линий было установлено, что относительное содержание ГПУ структуры в образце, нанесённом на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, составило 24%. Для образца, нанесённого на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ эта величина равнялась 40%.

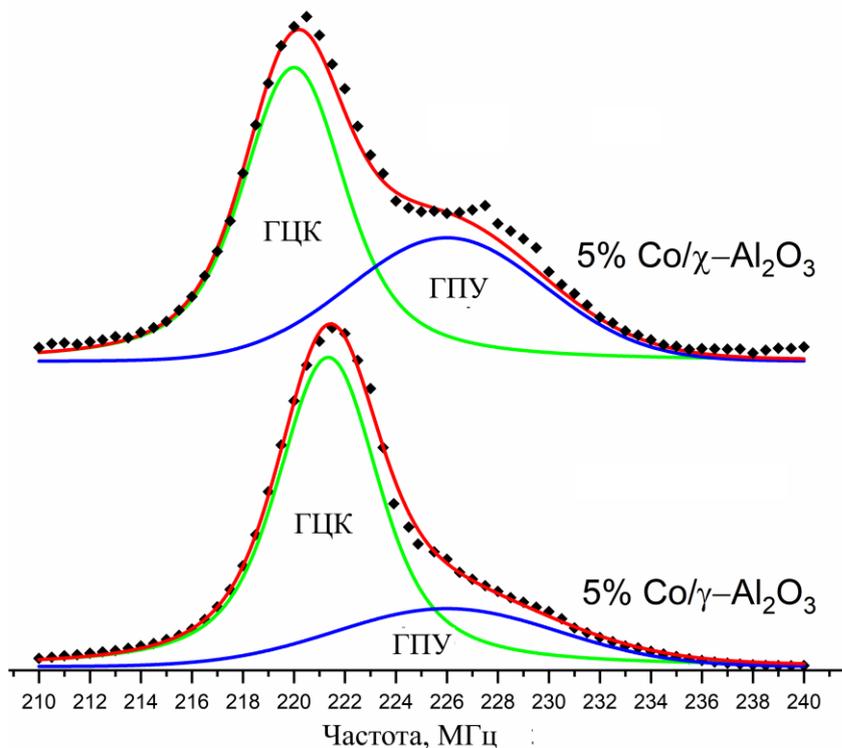


Рис. 4.3. ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле образцов модельных катализаторов СФТ, записанные при температуре 30 К. Черные точки – экспериментальные данные, зелёным показана симулированная линия ГЦК Co , синим – симулированная линия ГПУ Co . Красная линия – сумма симулированных линий.

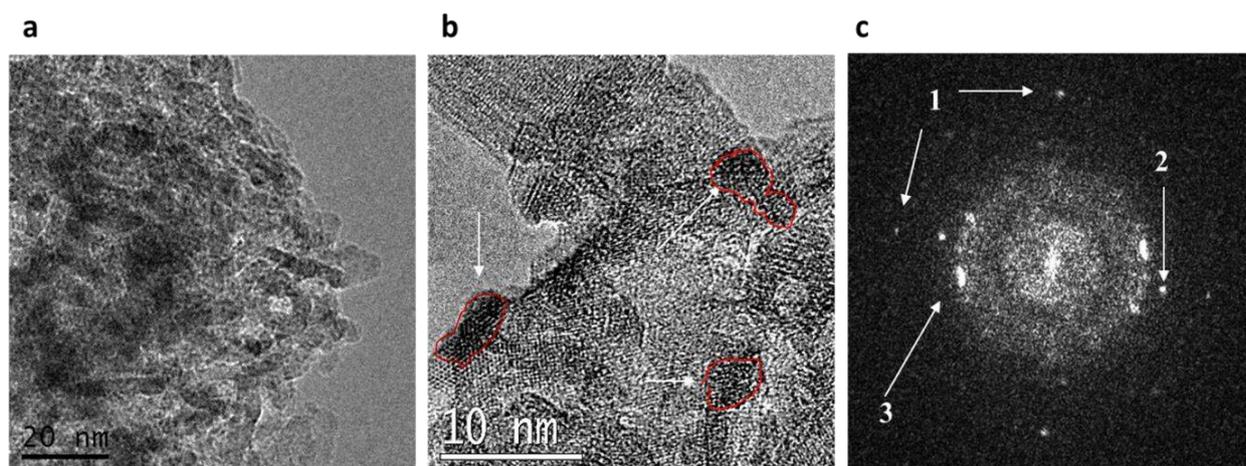


Рис. 4.4. а, б – ПЭМ изображения образца 5% Co/ γ -Al₂O₃ при различных увеличениях микроскопа. Белыми стрелками и красными контурами для ясности показаны наночастицы Co. с – Фурье-образ снимка б, стрелками 1 и 2 показаны рефлексы решётки Co, стрелкой 3 показаны круговые рефлексы γ -Al₂O₃.

Морфологию носителей и нанесённых металлических частиц исследовали с помощью методов электронной микроскопии. Изображения просвечивающей электронной микроскопии образца 5% Co/ γ -Al₂O₃ приведены на Рисунке 4.4. Согласно этим изображениям, частицы носителя представлены крупными агломератами, состоящими из произвольно ориентированных нанокристаллитов. Наночастицы металлического кобальта (видны в виде более тёмных областей) обладают размером около 3-5 нм и достаточно плохо различимы на этих изображениях. При этом, на Фурье-образе изображения ПЭМ (Рис. 4.4с) достаточно чётко выделяются круговые рефлексы от нанокристаллитов оксида алюминия (такой характер говорит об их произвольной ориентации), а также несколько рефлексов от металлической структуры Co. Межплоскостные расстояния в ГЦК и ГПУ Co достаточно близки, в связи с чем установить структуру частиц по изображениям ПЭМ было невозможно.

Также для этих образцов были проведены эксперименты высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей электронной микроскопии (HAADF-STEM) с элементным картированием для более явного изображения частиц Co на поверхности оксида алюминия. Результаты такого исследования для образца 5% Co/ γ -Al₂O₃ приведены на Рисунке 4.5. Результаты элементного картирования показали, что кобальт распределен по поверхности носителя достаточно однородно, и размер областей, содержащих кобальт, в большинстве случаев не превышает 5 нм.

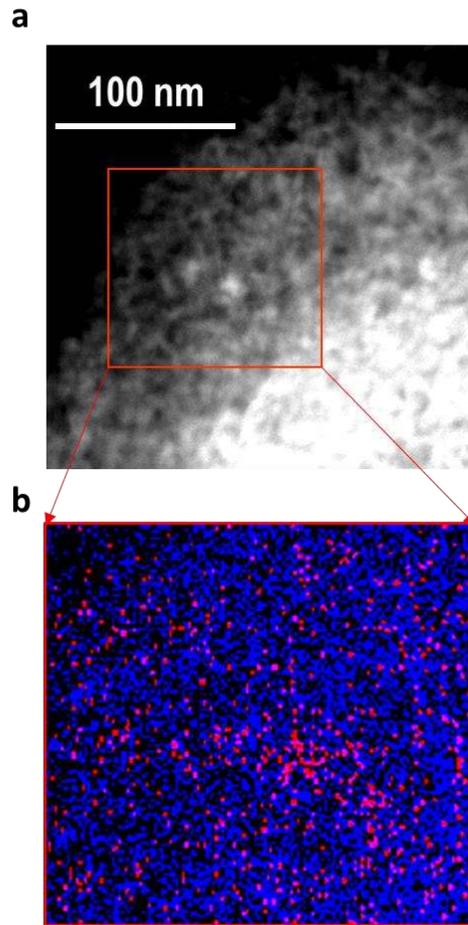


Рис. 4.5. а – HAADF-STEM изображение образца 5% Co/ γ -Al₂O₃ и б – результат элементного картирования, выполненного на обозначенном участке. Красным цветом показаны сигналы Co, синим – сигналы Al.

В случае образца 5% Co/ γ -Al₂O₃ изображения ПЭМ (Рис. 4.6) демонстрируют значительно отличающуюся картину. В этом случае носитель был представлен сравнительно большими пластинками (около 0.5 мкм шириной), имеющими строгую ориентацию. При этом наночастицы кобальта были крупнее по сравнению с образцом, нанесённым на γ -Al₂O₃. Строгая ориентация частиц носителя проявилась на Фурье-образе ПЭМ изображения в виде чётко выделенных рефлексов, образующих практически правильный шестиугольник. Более того, с одной парой рефлексов носителя совпали и рефлексы от нанесённых частиц кобальта. Таким образом, данные ПЭМ показали, что поверхность носителя имеет тригональную или гексагональную симметрию, а наночастицы кобальта закреплены на поверхности таким образом, что ориентация частицы и величина межплоскостного расстояния совпадают. Эксперименты HAADF-STEM и элементного картирования (Рис. 4.7) показали, что наночастицы Co распределены по поверхности носителя γ -Al₂O₃ не однородно, а в виде двумерных скоплений, состоящих в среднем из 10 наночастиц кобальта размером 5-7 нм каждая.

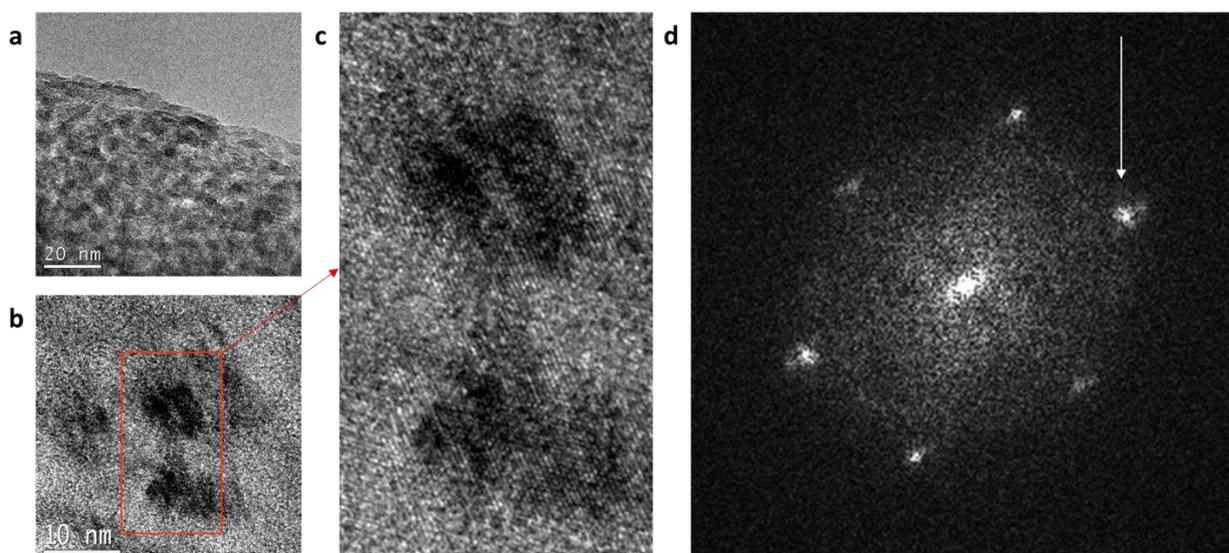


Рис. 4.6. а, б – ПЭМ изображения образца 5% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных увеличениях микроскопа. с – увеличенное изображение выделенной красной рамкой области. d – Фурье-образ снимка б, стрелкой выделен двоянный рефлекс, в который дают вклад как носитель, так и частицы Co .

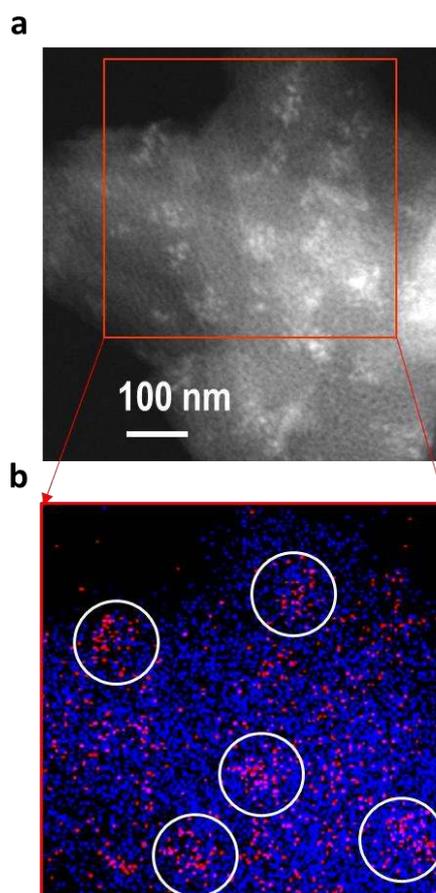


Рис. 4.7. а – HAADF-STEM изображение образца 5% $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и б – результат элементного картирования, выполненного на обозначенном участке. Красным цветом показаны атомы Co , синим – атомы Al . Белыми кругами выделены области скопления частиц Co .

Методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца и методами электронной микроскопии было показано, что наночастицы кобальта, нанесенные на χ -фазу оксида алюминия больше по размеру, а также содержат большее количество гексагонально-упакованного кобальта по сравнению с частицами на γ -фазе. Кроме того, частицы кобальта испытывают некоторое эпитаксиальное взаимодействие с поверхностью $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, которое приводит к их строгой ориентации на поверхности частицы носителя, в то время как поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует более равномерному распределению кобальта по поверхности. Данные ^{59}Co ЯМР спектроскопии и ПЭМ согласуются достаточно хорошо, так как согласно множеству экспериментальных наблюдений ГЦК структура кобальта, стабильная при температурах выше 700 К для макроскопических частиц, также стабилизируется и с понижением размера частицы [149, 150]. Тем не менее, эти методы не могут дать ответ на вопрос, почему при сравнимых величинах удельной поверхности ($200 \text{ м}^2/\text{г}$ и $175 \text{ м}^2/\text{г}$) частицы, нанесенные на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказываются больше по размеру и более упорядоченными. Возможным ответом на этот вопрос является разница между гидроксильными покровами данных носителей.

4.4 Моделирование гидроксильного покрова метастабильных фаз оксида алюминия

В недавней статье Шизалле [151] с помощью DFT расчётов энергии взаимодействия предшественников Co с различными поверхностями $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ была предсказана различная сила взаимодействия активного компонента с поверхностью носителя в зависимости от особенностей гидроксильного покрова последней (Рис. 4.8). Было показано, что наиболее сильное взаимодействие между предшественником металлического кобальта (ионы Co^{2+} в водном растворе) и поверхностью корунда возникает для поверхности C (в индексах Миллера плоскость (0001)), которая обладает гидроксильным покровом, содержащим как терминальные (Al-OH), так и мостиковые (Al-OH-Al) гидроксильные группы. Однако, применение данных выводов к анализу особенностей поверхностей переходных фаз оксида алюминия затруднено, так как стабильная α -фаза обладает тригональной сингонией, в то время как переходные фазы построены из шпинельных блоков.

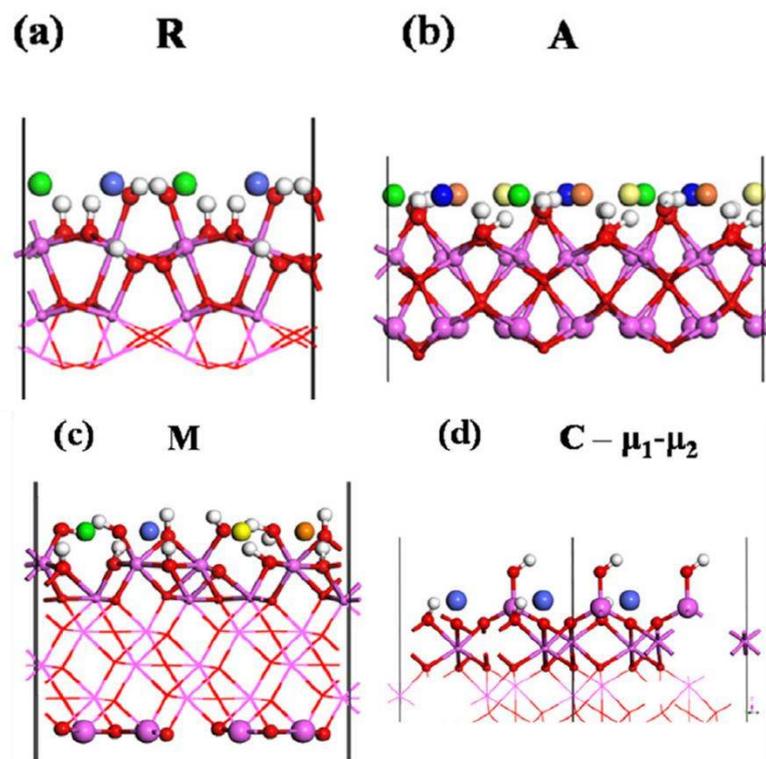


Рис. 4.8. Модели различных поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с учетом гидроксильного покрова. Розовым показаны атомы алюминия, красным – атомы кислорода, а белым – протоны. Остальными цветами показаны возможные вакансии для осаждения ионов кобальта. Поверхность С со смешанным гидроксильным покровом $\mu_1\text{-}\mu_2$ проявляет самое сильное взаимодействие с ионами Co^{2+} за счет того, что плоскость вакансий лежит ниже терминальных гидроксильных групп. Рисунок адаптирован из [151].

В работе [152] Цыбуля и другие показали, что метастабильные фазы оксида алюминия состоят из шпинельных блоков, соединенных различными способами. При этом на поверхности различных метастабильных фаз доминирующими оказываются разные кристаллографические плоскости шпинельной структуры в зависимости от способа соединения блоков. На основе этой модели с помощью экспериментов ^1H MAS ЯМР и DFT (метод Gauge Including Projector Augmented Waves) расчётов были охарактеризованы поверхностные и объёмные гидроксильные группы для таких переходных фаз оксида алюминия как γ -, δ -, η -, и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [146, 153]. В данных работах было продемонстрировано, что гидроксильный покров $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоит в основном из мостиковых гидроксильных групп, в то время как на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют как мостиковые (Al-OH-Al), так и терминальные (Al-OH) гидроксильные группы. Это различие обусловлено тем, что поверхность частиц $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируется в основном кристаллической плоскостью шпинели (111), а на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ доминирует кристаллическая плоскость (110). Исходя из этих результатов можно построить модели поверхностей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные обрезанием шпинельной структуры Al_2O_3 по плоскостям (110) и (111)

соответственно. Гидроксильные группы при этом возникают при добавлении протонов таким образом, чтобы полный заряд системы был скомпенсирован, а ненасыщенные связи отсутствовали (Рис. 4.9).

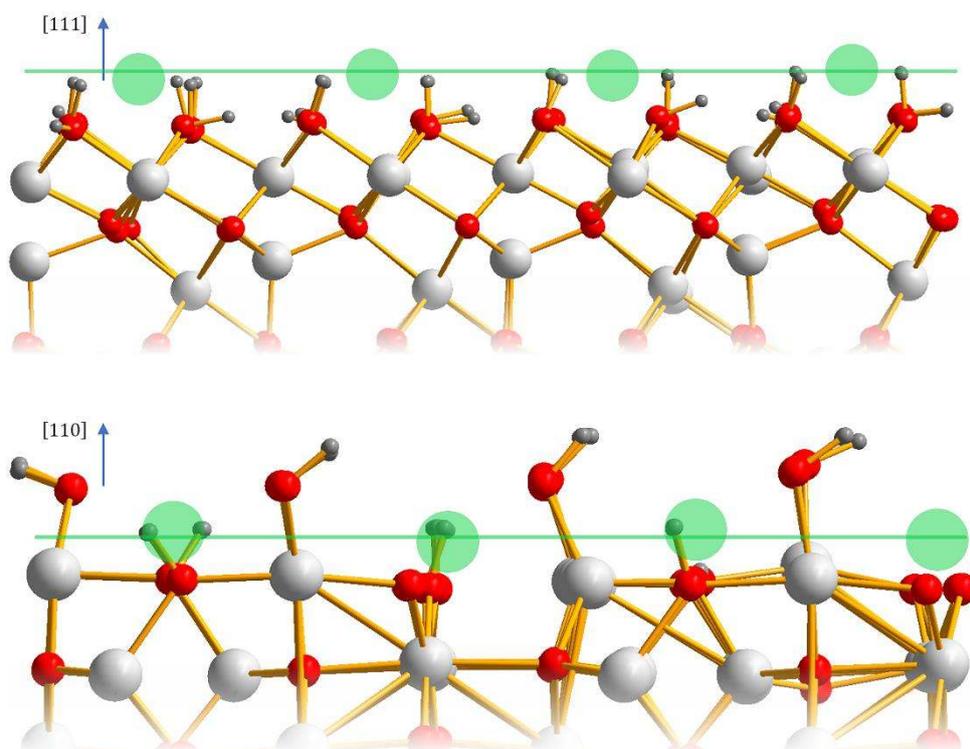


Рис. 4.9. Модели гидроксильного покрова поверхностей (111) и (110), полученные обрезанием шпинельной структуры. Белым, красным и тёмно-серым показаны атомы алюминия, кислорода и водорода соответственно. Зелёным цветом показаны потенциальные вакантные места для закрепления ионов Co^{2+} .

Полученные модели поверхностей метастабильных фаз легко сопоставимы с моделями поверхностей корунда из работы [151]: потенциальные положения вакансий для ионов кобальта (показаны зелёным цветом на Рис. 4.9) на плоскости шпинели (110) лежат ниже уровня терминальных гидроксильных групп, точно так же, как и в случае плоскости (0001) корунда. Такое расположение вакансий делает взаимодействие ионов кобальта с поверхностью носителя энергетически более выгодным, чем формирование фазы $\text{Co}(\text{OH})_2$, которая и является предшественником оксида кобальта, а затем и металлического кобальта.

4.5 Заключение

Таким образом, гидроксильный покров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует более сильному взаимодействию и распределению кобальта по поверхности частицы. С точки зрения синтеза катализаторов СФТ такое распределение не является выгодным, так как оно приводит к уменьшению среднего размера частиц, что в итоге приводит к ухудшению каталитических

свойств системы. В связи с этим метастабильную фазу χ - Al_2O_3 можно рассматривать как перспективный алюмооксидный носитель для кобальтовых катализаторов СФТ, имеющий удельную поверхность, близкую к таковой у γ - Al_2O_3 .

По полученным данным было опубликовано три статьи [154–156] в журналах *Ceramics International* (IF = 4.527, Q1), *Materials Chemistry and Physics* (IF = 4.094, Q2) и *Journal of Catalysis* (IF = 8.047, Q1). Результаты были представлены на конференциях МНСК-2017 (16-20 апреля 2017, Новосибирск, Россия) и SPINUS-2022 (28 марта – 1 апреля, Санкт-Петербург, Россия).

ГЛАВА 5. СТРОЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И ЦИРКОНИЯ. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА СМЕСЬ

5.1 Катализаторы и абсорбенты на основе сплавов Co и Zr

Кобальт-циркониевые сплавы широко используются в качестве материалов для хранения водорода, геттеров в вакуумных системах и магнитотвердых материалов [157–165], а также в гетерогенном катализе [109, 166, 167]. Физико-химические свойства этих сплавов зависят от фазового и химического состава, кристаллической структуры, дефектности и размера частиц [168–170]. Для создания порошковых сплавов часто используется метод механохимической активации, в процессе которой могут изменяться их фазовый состав, дефектность, кристалличность и размеры частиц. Одним из недостатков данного метода является то, что удельная поверхность продуктов механохимической активации составляет единицы $\text{м}^2/\text{г}$, что снижает эффективность их использования в таких областях как абсорбция и адсорбция газов, а также в гетерогенных каталитических процессах.

Одним из способов, предлагаемых для увеличения удельной поверхности частиц, является измельчение частиц при обработке водородом. Природа этого процесса заключается в значительном увеличении объема кристаллической решетки при абсорбции водорода, причем коэффициенты объемного расширения различных соединений могут значительно отличаться. В случае обработки водородом гетерогенных частиц неоднородное расширение разных фаз, образующих частицу, может приводить к её распаду. Напрямую измельчение частиц водородом наблюдалось в работах Semboshi [171, 172]. Косвенным подтверждением эффективности этого метода могут служить работы, в которых каталитическая активность интерметаллидов циркония с другими металлами возрастала после обработки в водороде [173, 174].

В данной части работы детально исследовалось влияние обработки водородом при высоком давлении на фазовый состав и структуру частиц, полученных механохимической активацией (сплавлением) порошков Co и Zr, смешанных в приблизительном атомном соотношении 1:1.

5.2. Исходные порошки Co и Zr

На Рисунке 5.1 приведены дифрактограммы исходных порошков кобальта и циркония. Дифрактограмма электролитического порошка кобальта (Рис. 5.1а) содержала два набора линий, соответствующих ГЦК (PDF 15-806) и ГПУ упаковкам металлического кобальта, причем линии ГПУ были смещены относительно литературных данных (PDF 5-727) и уширены. Таким образом, наличие линий ГПУ упаковки могло быть связано с наличием дефектов упаковки кубической фазы кобальта. Согласно анализу рефлексов методом Ритвельда размер областей когерентного рассеяния в этом образце составил около 21 нм (Таблица 5.1). По данным сканирующей электронной микроскопии частицы исходного порошка кобальта были представлены агломератами удлинённых частиц диаметром около 1 мкм и длиной около 5 мкм (Рис. 5.2а).

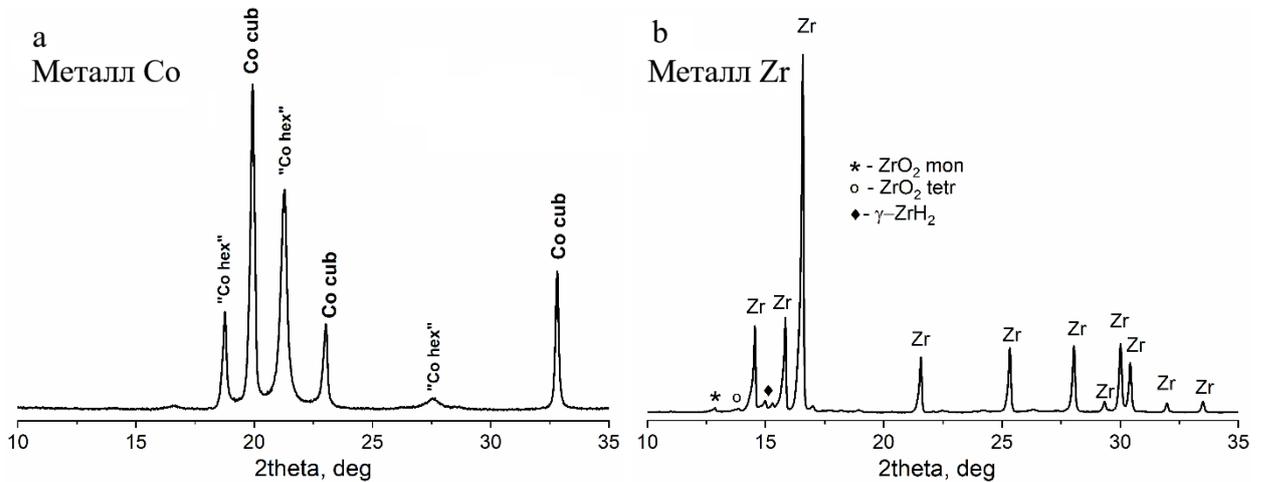


Рис. 5.1. а) Рентгеновская дифрактограмма исходного порошка металлического кобальта; б) Рентгеновская дифрактограмма исходного порошка металлического циркония. Рефлексы, соответствующие примесным фазам, показаны символами.

По данным рентгеновской дифракции основной фазой (77%) в порошке исходного металлического циркония был металлический цирконий с кубической структурой (PDF 34-657) и размером ОКР около 100 нм (Рис. 5.1б, Таблица 5.1). Помимо металлической составляющей в образец входили моноклинный оксид циркония, оксид циркония с тетрагональной упаковкой (PDF 50-1089) и тетрагональный гидрид циркония ZrH₂ (PDF 17-314). По данным сканирующей электронной микроскопии (Рис. 5.2б) исходный порошок циркония состоял из частиц нерегулярной формы с размерами от 1 до 10 мкм. Вероятнее всего, оксидные фазы в этом порошке сформировались за время длительного хранения из-за контакта с атмосферным кислородом, а гидрид циркония образовался во время восстановительного синтеза.

Таблица 5.1. Структурные параметры и фазовый состав исходных порошков Co и Zr по данным рентгеновской дифракции.

Образец	Параметр	Co (ГПУ и ГЦК)	ZrO ₂ монокл.	ZrO ₂ тетраэдр.	ZrH ₂	Zr
Co	ОКР (нм)	21(1)	-	-	-	-
	Вес. %	100	-	-	-	-
	Параметр решётки (Å)	$a_{\text{cub}}=3.546(1)$	-	-	-	-
Zr	ОКР (нм)	-	≈30	-	≈30	≈100
	Вес. %	-	10	4	7	77
	Параметр решётки (Å)	-	a=5.23(1) b=5.10(1) c=5.34(1) β=99.3(1)		a=4.661 c=4.79(1)	a=3.231(1) c=5.145(1)

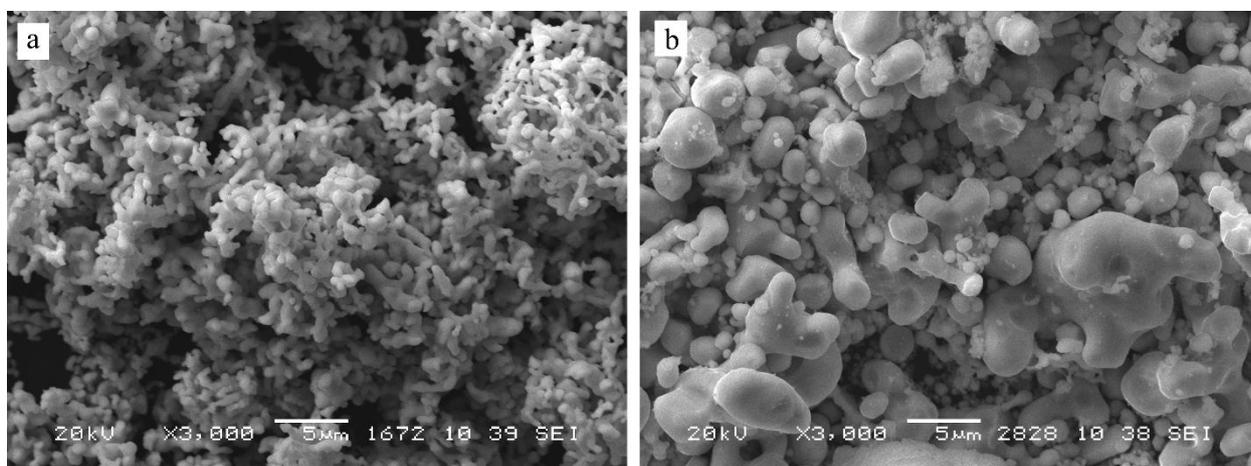


Рис. 5.2. Типичные изображения СЭМ частиц исходных кобальта (а) и циркония (b).

На спектре ⁵⁹Co ЯМР во внутреннем поле исходного порошка металлического кобальта (Рис. 5.3) можно отчетливо выделить три линии на частотах 208.5, 213.5 и 219 МГц, а также слабо выраженную линию на частоте около 216 МГц. Наиболее интенсивная линия на частоте 213.5 МГц соответствует многодоменным частицам Co с ГЦК упаковкой. Линию на частоте 216 МГц можно было бы отнести к однодоменным частицам Co с ГЦК упаковкой, однако для данного

образца распределение оптимального поля было однородным, то есть все наблюдаемые сигналы происходили от многодоменных частиц. Таким образом, линии на частотах 216 и 219 МГц можно отнести к многодоменным частицам Co с ГПУ упаковкой или, эквивалентно, к планарным дефектам ГЦК упаковки, так как два этих типа структур локально неотличимы.

Линии на частотах 208.5 и 224.5 МГц связаны с наличием в структуре Co примесных атомов железа. Jau и Wojcik в работах [175, 176] показали, что замещение одного атома кобальта на атом железа среди 8 ближайших соседей ядра ^{59}Co в ОЦК упаковке кобальта приводит к увеличению локального магнитного поля на этом ядре с увеличением резонансной частоты на 10.7 ± 0.5 МГц. В то же время присутствие атома железа среди следующих ближайших соседей кобальта приводит к уменьшению резонансной частоты его сигнала на примерно 5 МГц. В первом приближении, в случае низкого содержания железа оба эти эффекта можно считать независимыми и линейно-аддитивными.

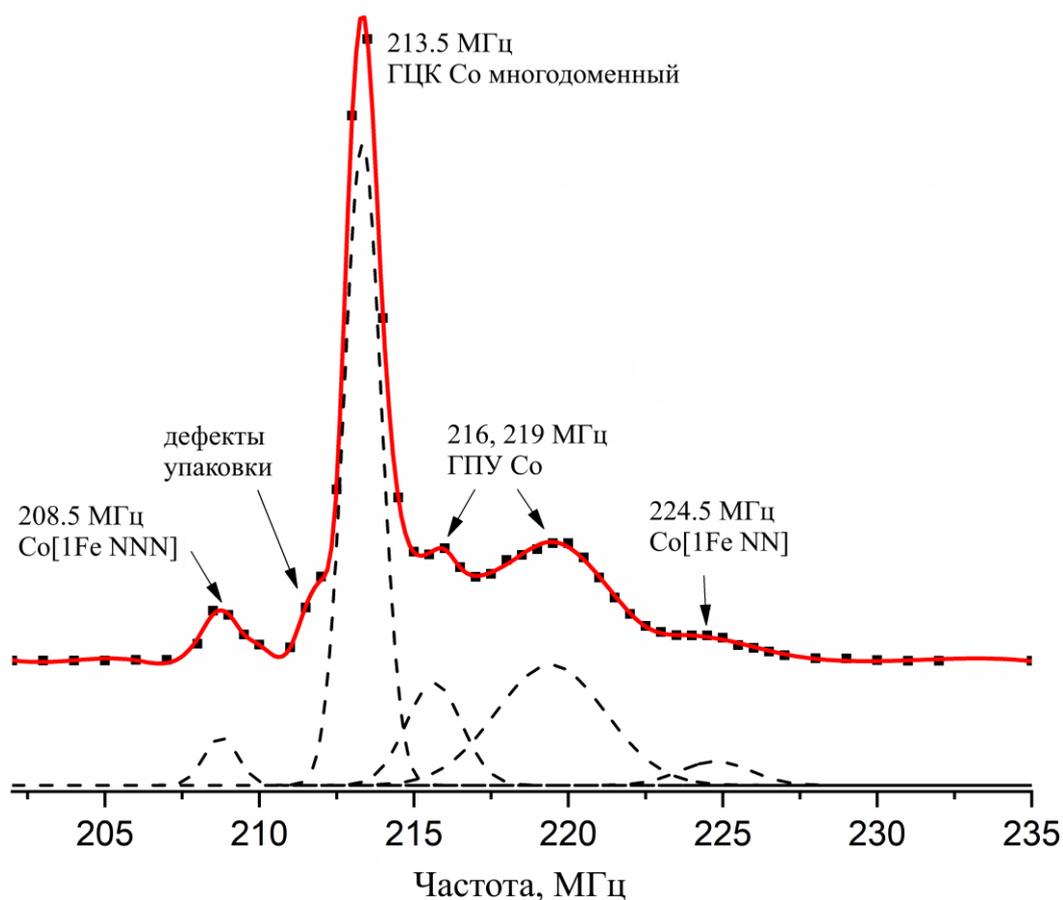


Рис. 5.3. Спектр ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле исходного порошка металлического Co. Экспериментальные точки показаны черными квадратами; интерполяционная кривая показана красным. Пунктирной линией обозначены Гауссовы линии, использованные при количественном разложении спектра.

Для ГЦК структуры металлического кобальта, для центров Co с тремя и более соседними атомами железа такой же аддитивный сдвиг резонансной частоты около 10 МГц за каждый атом железа наблюдался в работе [177]. Таким образом, можно предположить, что так же, как и в случае ОЦК упаковки Co, наличие одного атома железа среди следующих ближайших соседей атома Co в ГЦК упаковке будет наблюдаться сдвиг на 5 МГц в низкие частоты. Разложение спектра на Гауссовы линии (относительные интенсивности приведены в Таблице 5.2) показывает, что относительная интенсивность линии, обозначенной как Co[1Fe NN] (один атом железа среди ближайших соседей) составляет 4%, а относительная интенсивность линии Co[1Fe NNN] (один атом железа среди следующих ближайших соседей) составляет 3%. Такая интенсивность линии Co[1Fe NN] соответствует атомному содержанию железа в образце около 0.35%, что допускается техническими условиями изготовления электролитического кобальта марки ПК-1у. Стоит также отметить, что интенсивность линии Co[1Fe NNN] должна равняться половине интенсивности линии Co[1Fe NN], так как в ГЦК структуре у каждого центра имеется 12 ближайших соседей и 6 следующих ближайших соседей. С учетом экспериментальной погрешности данная зависимость наблюдается и в нашем случае. Небольшое плечо на частоте около 210-211 МГц, наблюдавшееся также в работе [178], может быть отнесено к дефектам ГПУ упаковки или межзёренным границам.

Таблица 5.2 Относительные вклады различных сигналов на спектрах ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле образцов.

Образец	208.5 МГц Co[1Fe NNN]	213.5 МГц Co ГЦК многодом.	216.5 МГц Co ГЦК однодомен.	214-221 МГц Co ГПУ	224.5 МГц Co[1Fe NN]
Co	3 ± 1%	52 ± 5%	-	41±5%	4 ± 1%
CoZr	-	33%	-	67%	-
CoZr + H ₂	2%	26%	32%	36%	4%

5.3. Продукт механохимической активации

Исходные порошки Co и Zr были смешаны в атомном соотношении примерно 1:1 и механохимически активированы с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы. По данным рентгеновской дифракции получившийся продукт содержал кобальт двух структурных типов, таких же, как и в исходном металлическом порошке (Рис. 5.4, обозначено красным). При этом, интенсивность рефлексов от гексагональной (или дефектной кубической)

упаковки значительно снизилась после механохимической активации (Рис. 5.4b, обозначено красным). Были обнаружены следовые количества шпинели Co_3O_4 . Также в образце была обнаружена фаза дефектного циркония (обозначена на дифрактограммах как Zr^*), плохо описываемая литературными данными. Большая же часть циркония была представлена оксидными фазами, содержание которых значительно возросло. Все наблюдаемые фазы характеризовались очень маленькими (по сравнению с исходными порошками) размерами ОКР в пределах 3-9 нм.

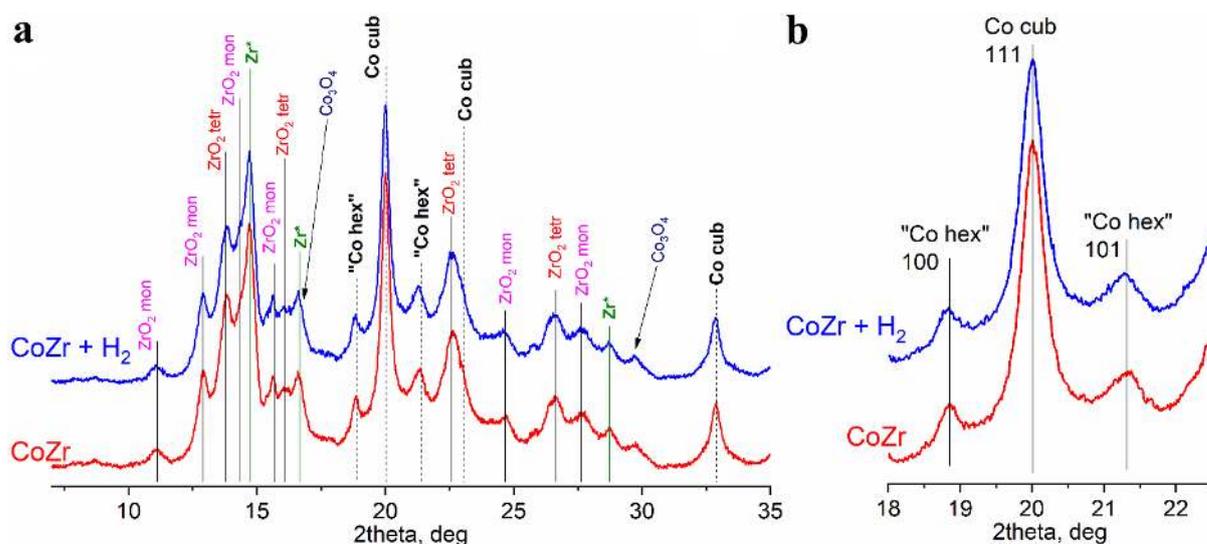


Рис. 5.4. а) Рентгеновские дифрактограммы продукта механохимической активации порошков Co и Zr до (красный) и после (синий) обработки водородом; б) области дифрактограмм, показывающие основные рефлексы, связанные с металлическим кобальтом в ГЦК (Co cub) и ГПУ ("Co hex") упаковках.

Согласно изображениям сканирующей электронной микроскопии (Рис. 5.5) продукт механохимической активации состоял из агрегированных частиц с размерами, варьирующимися от долей до десятков мкм.

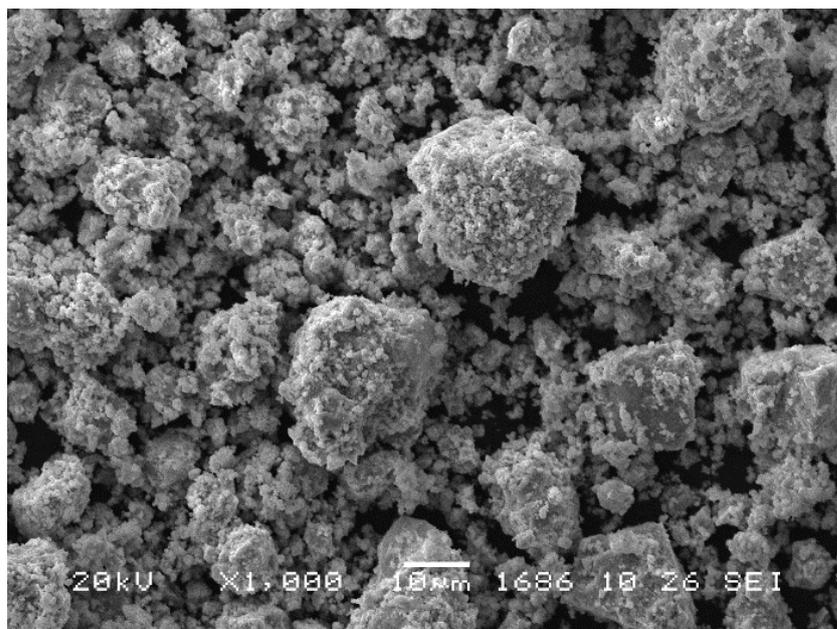


Рис. 5.5. Изображение СЭМ продукта механохимической активации порошков Co и Zr.

На Рисунке 5.6а показаны типичные результаты элементного картирования частиц продукта механохимической активации CoZr, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии. Частицы представляли собой агломераты с блочной структурой с размерами первичных кристаллитов от 50 до 200 нм. Сигналы от кислорода наблюдались в основном в поверхностном слое частиц, представлявшем собой оксидную оболочку, содержащую как оксид кобальта, так и оксид циркония.

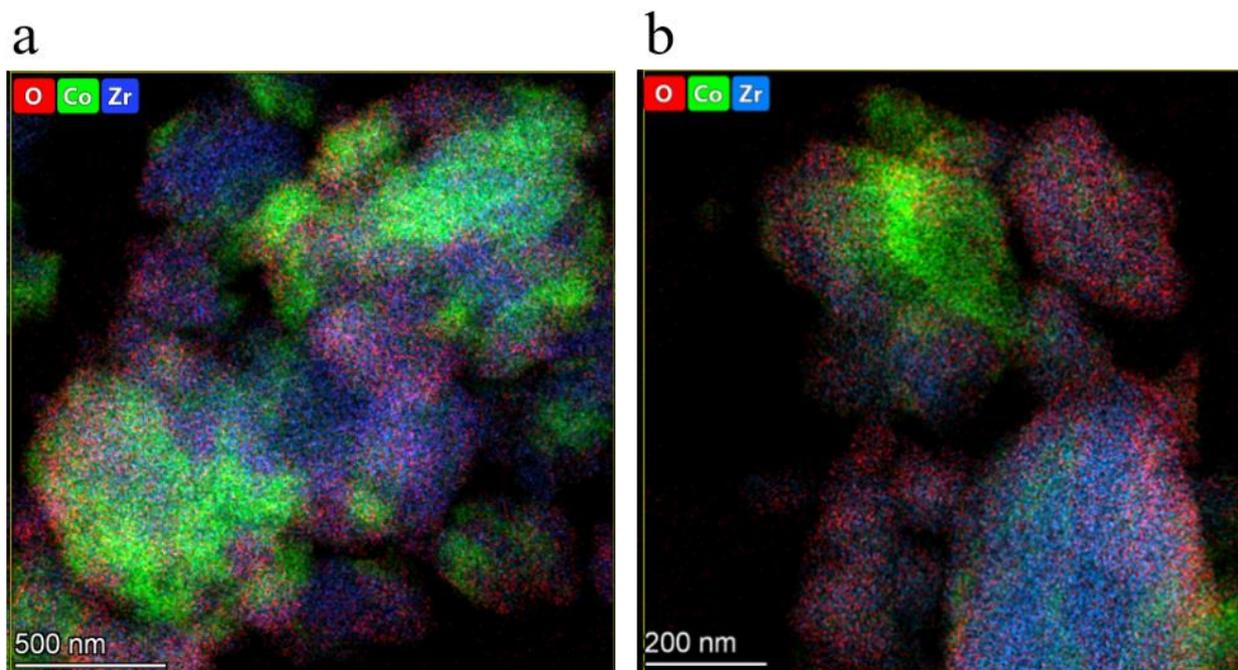


Рис. 5.6. Результаты элементного картирования механохимически активированного продукта CoZr а) до и б) после обработки водородом.

По данным просвечивающей электронной микроскопии оксид циркония был в основном представлен кристаллитами размером 20-100 нм, обладающими кубической структурой с тетрагональными искажениями (Рис. 5.7). Также наблюдались кристаллиты оксида циркония с моноклинной структурой. Оксид кобальта наблюдался в виде гораздо меньших кристаллитов (5-20 нм) шпинели Co_3O_4 . Также на изображениях ПЭМ явно наблюдались металлические ядра частиц, представленные крупными (больше 100 нм) кристаллитами кобальта и циркония, причем для последнего наблюдалось большое количество микронапряжений, наблюдаемых в виде муарового узора (Рис. 5.7b). Наличием большого количества микронапряжений можно объяснить невозможность описать дифракционные пики фазы Zr^* на дифрактограммах.

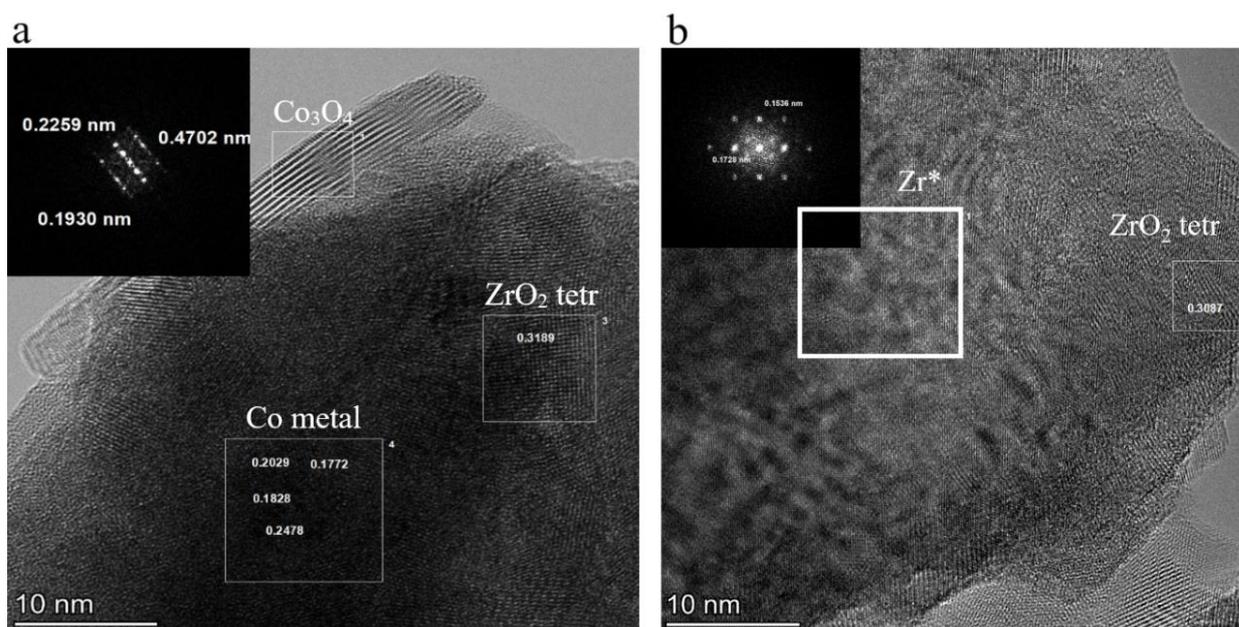


Рис. 5.7. а) Типичное изображение ПЭМ частицы механохимически активированного продукта CoZr с металлическим кобальтовым ядром; б) Типичное изображение ПЭМ частицы механохимически активированного продукта CoZr с металлическим циркониевым ядром. На изображении хорошо видны муаровые узоры, говорящие о наличии микронапряжений в образце.

^{59}Co ЯМР спектр во внутреннем поле механохимически активированного образца CoZr показан на Рисунке 5.8 красным цветом. В отличие от спектра исходного порошка металлического Co на этом спектре наблюдаются только две сильно уширенные линии, связанные с многодоменными частицами с ГЦК (примерное положение 213 МГц) и ГПУ (218-220 МГц) упаковками. Как и в случае исходного порошка, линия ГЦК Co может быть отнесена однозначно, в то время как сигналы в области 215-225 МГц могут быть вызваны как наличием в образце ГПУ упаковки, так и наличием большого количества дефектов ГЦК упаковки.

Помимо линий, соответствующих металлическому кобальту, на спектре присутствует затянутае в низкие частоты плечо. Согласно литературным данным замещение одного атома Co

на атом Zr среди ближайших соседей в структуре ГЦК Co приводит к уменьшению резонансной частоты на 30 МГц [179, 180]. Таким образом, сигнал от центра типа Co[1Zr NN] должен наблюдаться на частоте около 183-186 МГц, однако в нашем случае сигнал в этой области не наблюдался. В работе [181] наличие плеча, затянутого в низкие частоты, связывалось с увеличением числа межзёренных границ во время механохимической активации металлического кобальта. В этой же работе наблюдалось и схожее изменение соотношения ГЦК и ГПУ упаковок, вызванное увеличением дефектности частиц. То есть, по данным ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле можно сделать вывод о том, что механохимическая активация смеси порошков Co и Zr приводит к увеличению дефектности частиц Co с образованием значительного количества межзёренных границ без образования ферромагнитных соединений (сплавов или интерметаллидов) кобальта и циркония. При этом не исключается наличие в образце пара- или диамагнитных соединений, так как они ненаблюдаемы данным методом.

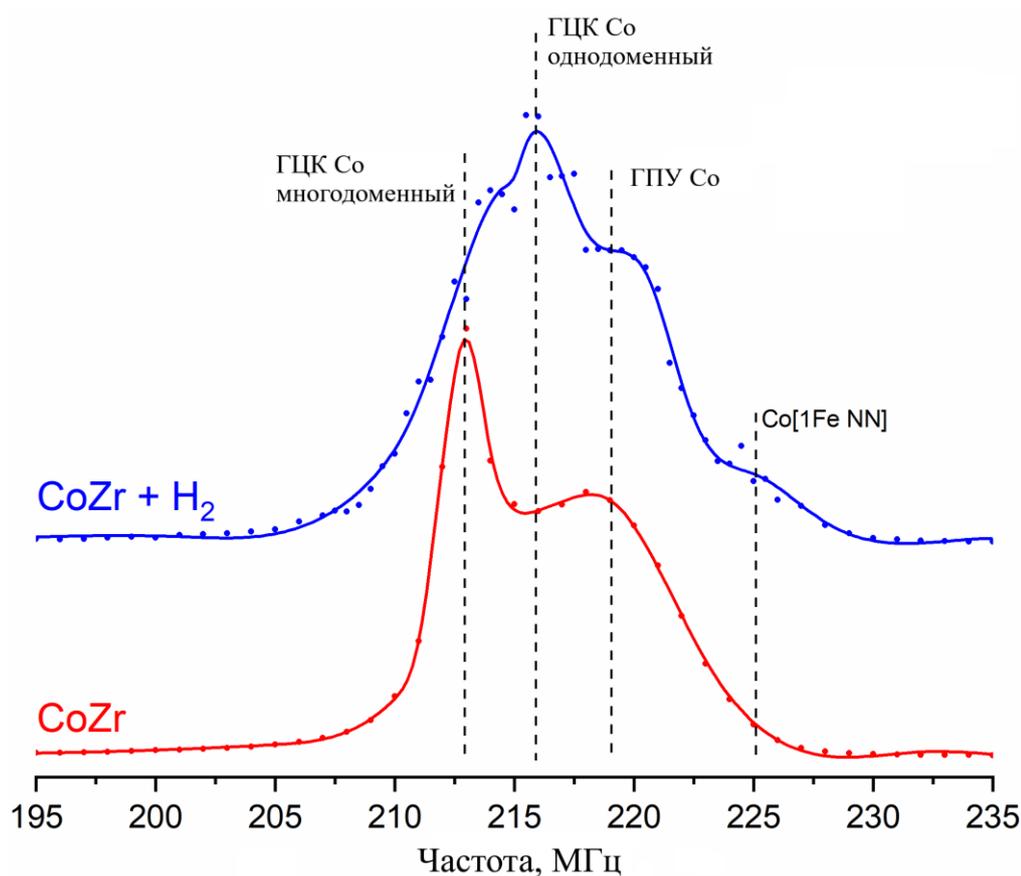


Рис. 5.8. ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле продукта механохимической активации порошков Co и Zr до (красный) и после (синий) обработки водородом.

5.4. Влияние обработки водородом под высоким давлением

По данным рентгеновской дифракции (Рис. 5.4, синий) механохимически активированный образец не претерпел каких-либо изменений после обработки водородом под высоким давлением. Оксиды циркония, дефектный металлический цирконий и металлический кобальт остались основными фазами образца с небольшой примесью оксида кобальта. Размеры ОКР всех фаз, включая кобальт, остались в пределах 4-9 нм. Данные элементного картирования (Рис. 5.6b) также не выявили каких-либо значительных изменений в строении частиц.

На ^{59}Co ЯМР спектре во внутреннем поле образца, обработанного водородом (Рис. 5.8, синий), наблюдалось значительное уменьшение интенсивности линии многодоменной ГЦК упаковки Co (213.5 МГц) и появление ярко выраженной линии на резонансной частоте 216.5 МГц, характерной для однодоменных частиц Co с ГЦК упаковкой. Однозначное отнесение этой линии к однодоменным частицам было сделано благодаря графику зависимости оптимального магнитного поля (Рис. 5.9), проходящему через максимум на частоте 216.5 МГц. На данной зависимости зеленым цветом выделены участки, соответствующие многодоменным частицам (высокий коэффициент усиления, маленькое оптимальное поле), а рыжим цветом выделены участки, соответствующие однодоменным частицам (маленький коэффициент усиления, высокое оптимальное поле). Высокий коэффициент усиления сигнала на частоте 210-211 МГц может быть связан с тем, что в данной области находится сигнал от межзёренных границ, которые расположены на внешних границах частиц и не должны пересекаться с внутренними доменными границами.

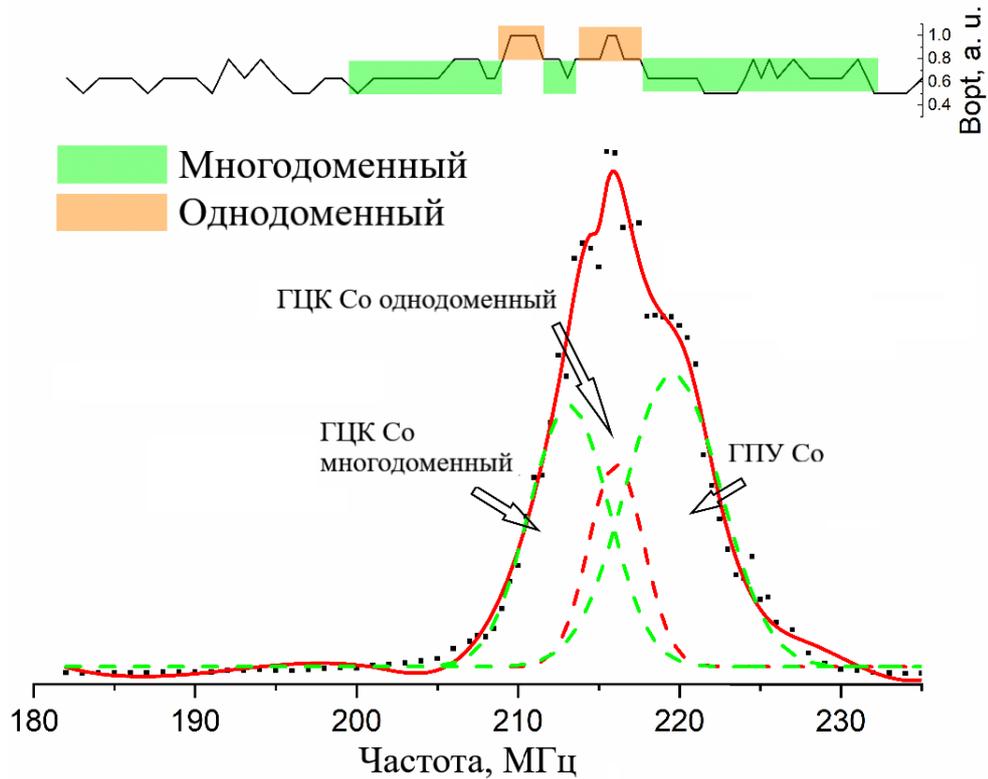


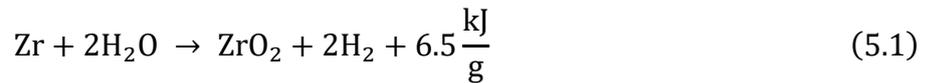
Рис. 5.9. ^{59}Co ЯМР спектр во внутреннем поле образца, обработанного водородом. Черными точками показаны экспериментальные точки, красной сплошной линией – интерполяционный спектр. Штриховыми линиями показаны линии от различных структур металлического Co. Сверху спектра приведен график распределения оптимального поля: зелёным цветом показаны области, соответствующие многодоменным частицам, а рыжим цветом – области, соответствующие однодоменным частицам.

5.5. Модель образования однодоменных частиц кобальта при водородной обработке

Исходные порошки Co и Zr были представлены большими агломератами частиц микрометрового размера, состоящих в основном из соответствующих металлических фаз с небольшим количеством примесей. Основной примесью в частицах кобальта были атомы железа, растворенные в решётке Co, что было продемонстрировано методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца. Для частиц циркония основными примесями были гидрид и оксиды циркония, скорее всего образованные во время синтеза и хранения порошка. В связи с тем, что цирконий – очень реакционноспособный металл, порошок циркония, использованный в данной работе, хранился в воде, что могло повлиять на дальнейшие превращения образца при механохимической активации.

Механохимическая активация смеси металлических порошков привела к значительной аморфизации частиц кобальта и внесению большого количества дефектов как по данным ЯМР,

так и по данным рентгеновской дифракции, которая показала значительное уменьшение размеров ОКР всех фаз в образце. В результате механохимической активации практически весь цирконий оказался окислен. Так как обработка образца проводилась в инертной атмосфере аргона, источником кислорода для окисления циркония могла послужить вода, оставшаяся в образце после его хранения. Известно, что металлический цирконий может окисляться водой согласно парациркониевой реакции [182] (Уравнение 5.1):



Именно эта реакция послужила одной из причин катастрофы на ядерной электростанции в Фукусиме в 2011 году [183]. Данная реакция протекает при температуре 1173 К, которая в условиях механохимической активации может достигаться локально в местах столкновения шаров мельницы [184].

По данным рентгеновской дифракции и микроскопических методов обработка механохимически активированной смеси CoZr водородом при высоком давлении не привела к заметным изменениям в строении образца, однако ^{59}Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле образца продемонстрировала наличие в образце после водородной обработки однодоменных частиц кобальта. Таким образом, водородная обработка привела к образованию частиц с размером заведомо меньшим 70 нм, что не наблюдалось локальными микроскопическими методами. Уменьшение размеров ОКР и повышение дефектности частиц после механохимической активации образцов, а также неизменности размеров ОКР после водородной обработки позволяют предложить схему изменений, происходящих с частицами кобальта во время данных обработок (Рис 5.10).

Исходные крупные многодоменные частицы кобальта в процессе механохимической активации приобретают большое количество дефектов, которые могут служить "слабыми точками". При этом средний размер ОКР в таких частицах значительно понижается, однако магнитная связь между доменами не теряется, поэтому на спектре ^{59}Co ЯМР наблюдаются только многодоменные частицы. При водородной обработке частицы кобальта разрушаются на меньшие составляющие благодаря наличию дефектов и "слабых точек". При этом, так как разрушение происходит именно в местах дефектов, средний размер ОКР частиц не меняется, но могут образовываться частицы размером менее 70 нм, являющиеся однодоменными в магнитном смысле. При этом, ни на одной из стадий обработки не образуются сплавы кобальта и циркония, что, однако, не делает полученный металл-оксидный композит неинтересным с точки зрения

каталитического применения. Например, в реакции синтеза Фишера-Тропша активность проявляют частицы металлического кобальта с ГПУ упаковкой.

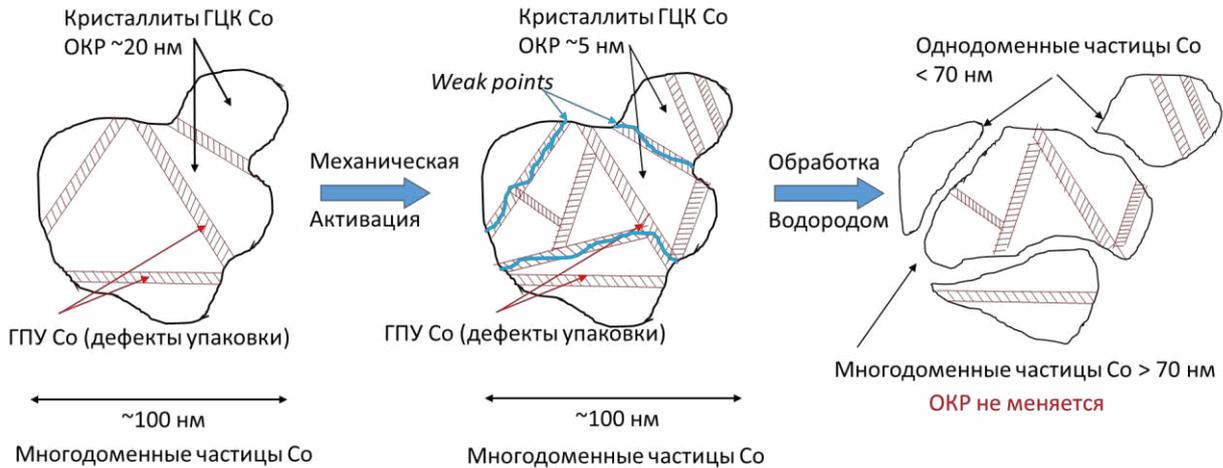


Рис. 5.10. Возможная схема превращений частиц металлического кобальта при механической активации и обработке водородом при высоком давлении.

5.6 Заключение

По результатам исследования механохимически активированной смеси порошков кобальта и циркония, обработанной водородом, была предложена схема превращений частиц металлического кобальта на всех стадиях приготовления предшественника керамометаллических катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Было показано, что на стадии механохимической активации дефектность частиц значительно повышается, что в дальнейшем приводит к измельчению частиц на стадии водородной обработки. Наличие маленьких однодоменных частиц в обработанном водороде образце было продемонстрировано методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца как при анализе экспериментального спектра, так и при анализе кривой распределения оптимального магнитного поля. Таким образом, водородная обработка приводит к измельчению частиц кобальта и увеличению удельной поверхности образца, что может положительно сказаться на каталитических свойствах керамометаллических катализаторов, полученных из такого предшественника.

По полученным данным была опубликована статья в журнале *Materials* (IF = 3.748, Q1). Данные были представлены на конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (FBMT-2022), Новосибирск, 21-24 ноября 2022.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Данная работа была посвящена применению и определению возможностей метода ЯМР спектроскопии на ядрах ^{59}Co во внутреннем поле образца для исследования композитных функциональных материалов. Были получены следующие результаты и сделаны следующие основные выводы:

1. Для наночастиц кобальта, нанесённых на многостенные углеродные нанотрубки с внутренним диаметром 4 нм и внешним диаметром 7 нм, в экспериментах ^{59}Co ЯМР и спектроскопии ферромагнитного резонанса наблюдался переход частиц из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное при изменении температуры эксперимента. Полученные данные позволили определить Неелевскую константу суперпарамагнитной релаксации $\tau_0 = 3.55 \cdot 10^{-11}$ с. Было показано, что комбинация методов ^{59}Co ЯМР и ФМР позволяет описывать размеры изолированных наночастиц кобальта с точностью $\pm 25\%$ по линейному размеру частицы, что на порядок точнее литературных данных.
2. Для модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша, нанесенных на нанодисперсные порошки метастабильных фаз оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ продемонстрировано влияние фазы алюмоокисдного носителя на относительное содержание ГПУ упаковки кобальта в образце при сравнимых удельных поверхностях носителей. Методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца было показано, что поверхность носителя $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ способствует образованию частиц кобальта с большим соотношением ГПУ/ГЦК упаковок (ГПУ/ГЦК = 0.66) по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГПУ/ГЦК = 0.33).
3. На основе полученных данных и литературных данных ^1H ЯМР спектроскопии в сочетании с квантовохимическими расчётами проверена полуэмпирическая модель взаимодействия кобальта с гидроксильными группами разных граней метастабильных модификаций оксида алюминия. Показано, что наличие терминальных и мостиковых гидроксильных групп на преобладающей грани (110) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к формированию более мелких наночастиц кобальта по сравнению с более крупными наночастицами, формирующимися на грани (111) $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, покрытой преимущественно мостиковыми гидроксильными группами.
4. Методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца было продемонстрировано, что обработка водородом под высоким давлением механохимически активированной смеси порошков кобальта и циркония, служащей предшественником керамометаллических катализаторов синтеза Фишера-Тропша, приводит к измельчению частиц кобальта и появлению значительного количества маленьких однодоменных частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь, благодарность выражается руководителям данной работы – руководителю группы твердотельной ЯМР спектроскопии ИК СО РАН д.х.н. Лапиной Ольге Борисовне и профессору Высшей школы промышленной физики и химии города Париж (ESPCI Paris) Ж.-Б. д’Эспинозу де Лакайери.

Благодарность также выражается всем, кто принимал активное участие в работе и обсуждении результатов: Казаковой М. А. за синтез МУНТ и всех нанесенных кобальтовых образцов; Володину А. М. за синтез алюмооксидных носителей; Тихову С. Ф. и Валееву К. Р. за предоставление механохимически активированных образцов; Зайковскому В. И. и Ищенко А. В. за съемку и анализ изображений ПЭМ и элементного картирования; Геращенко А. П. и Волковой З. Н. за помощь в проведении низкотемпературных ЯМР экспериментов; Трухану С. Н. и Якушкину С. С. за запись и анализ спектров ФМР; Папуловскому Е. С. за помощь в создании модели поверхностей оксидов алюминия; Кардаш Т. Ю. за запись и анализ рентгеновских дифрактограмм; Саланову А. Н. за съемку и анализ изображений СЭМ; Паскалю Шольцену за обсуждение результатов.

Отдельная благодарность выражается сотрудникам группы твердотельной ЯМР спектроскопии ИК СО РАН за обучение проведению ЯМР экспериментов и создание дружественной атмосферы: Андрееву А. С., Хабибулину Д. Ф. и Папуловскому Е. С.

Автор благодарит сотрудников и преподавателей кафедры химической и биологической физики ФФ НГУ, а также своих одногруппников за полученные знания и дружелюбную атмосферу в течение обучения в НГУ, и после него.

Финансовую поддержку данной работе оказали Российский Фонд Фундаментальных Исследований (проект РФФИ 20-33-90184) и Посольство Франции в Москве в рамках стипендии им. Вернадского.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ВАЖНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БВЖ – процесс “биомасса в жидкость”

БЭТ – метод Брунауэра, Эммета, Теллера

ГВЖ – процесс “газ в жидкость”

ГПУ – гексагональная плотноупакованная (решетка)

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка)

МУНТ – многостенная углеродная нанотрубка

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ОЦК – объемноцентрированная кубическая (решетка)

РЧ – радиочастотное (поле)

ССИ – спад свободной индукции

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

СФТ – синтез Фишера-Тропша

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ФМР – ферромагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

DFT – density functional theory, теория функционала плотности

HAADF-STEM – high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, высокоугловая кольцевая темнопольная сканирующая электронная микроскопия

MAS – magic angle spinning, вращение под магическим углом

γ – гиромагнитное отношение ядра

\hat{H}_Z – Зеемановский гамильтониан

ν_L – Ларморовская частота

Ω_N – ядерная Ларморовская частота

Ω_e – электронная Ларморовская частота

η – коэффициент усиления

λ_m – параметр молекулярного поля

K_{Eff} – эффективная константа магнитной анизотропии

$S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность, измеренная методом БЭТ

τ_0 – константа суперпарамагнитной релаксации

τ_m – характерное время эксперимента

T_2 – время спин-спиновой релаксации

T_B – температура блокировки (перехода) частицы в ферромагнитное состояние

V_B – объем блокировки (перехода) частицы в ферромагнитное состояние при заданной температуре

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marshall W. Orientation of Nuclei in Ferromagnets / Marshall W. // *Physical Review* – 1958. – Vol. 110 – № 6 – P. 1280–1285.
2. Gossard A.C. Observation of Nuclear Resonance in a Ferromagnet / Gossard A.C., Portis A.M. // *Physical Review Letters* – 1959. – Vol. 3 – № 4 – P. 164–166.
3. Portis A.M. Nuclear Resonance in Ferromagnetic Cobalt / Portis A.M., Gossard A.C. // *Journal of Applied Physics* – 1960. – Vol. 31 – № 5 – P. S205–S213.
4. Guimarães A.P. Magnetism and Magnetic Resonance in Solids / A. P. Guimarães – Wiley-VCH, 1998. – 312p.
5. Туров Е.А. Ядерный магнитный резонанс в ферро- и антиферромагнетиках / Е. А. Туров, М. П. Петров – Москва: Наука, 1969. – 260с.
6. Куркин М.И. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применение / М. И. Куркин, Е. А. Туров – Москва: Наука, 1990. – 248с.
7. Gennes P.G. de Nuclear Magnetic Resonance Modes in Magnetic Material. I. Theory / Gennes P.G. de, Pincus P.A., Hartmann-Boutron F., Winter J.M. // *Physical Review* – 1963. – Vol. 129 – № 3 – P. 1105–1115.
8. Witt G.L. Nuclear Magnetic Resonance Modes in Magnetic Materials. II. Experiment / Witt G.L., Portis A.M. // *Physical Review* – 1964. – Vol. 135 – № 6A – P. A1616–A1618.
9. Borovik-Romanov A.S. The spin echo in systems with a coupled electron-nuclear precession / Borovik-Romanov A.S., Bunkov Y.M., Dumesh B.S., Kurkin M.I., Petrov M.P., Chekmarev V.P. // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* – 1984. – Vol. 142 – № 4 – P. 537.
10. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков / С. В. Вонсовский – Москва: Наука, 1971. – 1032с.
11. Leslie-Pelecky D.L. Magnetic Properties of Nanostructured Materials / Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. // *Chemistry of Materials* – 1996. – Vol. 8 – № 8 – P. 1770–1783.
12. Kittel C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains / Kittel C. // *Reviews of Modern Physics* – 1949. – Vol. 21 – № 4 – P. 541–583.
13. Hubert A. Domain Theory // *Magnetic Domains* / Hubert. A., Schäfer R. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998. – P. 99–335.

14. Джексон Д. Классическая электродинамика / Д. Джексон / под ред. Э.Л. Бурштейн. – Москва: Мир, 1965.– 703с.
15. Panissod P. Structural and Magnetic Investigations of Ferromagnets by NMR. Application to Magnetic Metallic Multilayers // *Frontiers in Magnetism of Reduced Dimension Systems* / Panissod P. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1998. – P. 225–270.
16. Watson R.E. Origin of Effective Fields in Magnetic Materials / Watson R.E., Freeman A.J. // *Physical Review* – 1961. – Vol. 123 – № 6 – P. 2027–2047.
17. Panissod P. NMR analysis of buried metallic interfaces / Panissod P., Jay J.P., Meny C., Wojcik M., Jedryka E. // *Hyperfine Interactions* – 1996. – Vol. 97–98 – № 1 – P. 75–98.
18. Slichter C.P. Advanced Concepts in Pulsed Magnetic Resonance // *Principles of Magnetic Resonance* / Slichter C.P. – Heidelberg: Springer Berlin, 1990. – P. 367–429.
19. Hahn E.L. Spin Echoes / Hahn E.L. // *Physical Review* – 1950. – Vol. 80 – № 4 – P. 580–594.
20. Malinowska M. Identification of magnetic phases in granular Co₁₀Cu₉₀ alloy using NMR method / Malinowska M., Wójcik M., Nadolski S., Jędryka E., Mény C., Panissod P., Knobell M., Viegas A.D., Schmidt J. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 1999. – Vol. 198–199 – P. 599–601.
21. Panissod P. NMR analysis of buried metallic interfaces / Panissod P., Jay J.P., Meny C., Wojcik M., Jedryka E. // *Hyperfine Interactions* – 1996. – Vol. 97–98 – № 1 – P. 75–98.
22. Bedanta S. Supermagnetism // *Handbook of Magnetic Materials* / Bedanta S. – Amsterdam: Elsevier Science, 2015. – P. 1–83.
23. Prejbeanu I.L. Domain structures in epitaxial (101~0) Co wires / Prejbeanu I.L., Buda L.D., Ebels U., Viret M., Fermon C., Ounadjela K. // *IEEE Transactions on Magnetics* – 2001. – Vol. 37 – № 4 – P. 2108–2110.
24. Strijkers G.J. Structure and magnetization of arrays of electrodeposited Co wires in anodic alumina / Strijkers G.J., Dalderop J.H.J., Broeksteeg M.A.A., Swagten H.J.M., Jonge W.J.M. de // *Journal of Applied Physics* – 1999. – Vol. 86 – № 9 – P. 5141–5145.
25. Néel L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. / Néel L. // *Ann. Geofis.* – 1949. – Vol. 5 – № 99 – P. 99–136.
26. Barnier Y. Contribution à l'étude des propriétés magnétiques du cobalt et des alliages de fer-cobalt (Thèse d'Ingénieur-Docteur) / Barnier Y. – 1963.

27. Wohlfarth E.P. Chapter 1 Iron, cobalt and nickel // Handbook of Ferromagnetic Materials / Wohlfarth E.P. – Amsterdam: North Holland, 1980. – P. 1–70.
28. Respaud M. Dynamical properties of non-interacting Co nanoparticles / Respaud M., Goiran M., Broto J.M., Lioni F., Thomas L., Barbara B., Ely T.O., Amiens C., Chaudret B. // Europhysics Letters (EPL) – 1999. – Vol. 47 – № 1 – P. 122–127.
29. Liu Y. Sampling the structure and chemical order in assemblies of ferromagnetic nanoparticles by nuclear magnetic resonance / Liu Y., Luo J., Shin Y., Moldovan S., Ersen O., Hébraud A., Schlatter G., Pham-Huu C., Meny C. // Nature Communications – 2016. – Vol. 7 – № 1 – P. 11532.
30. Andreev A.S. A New Insight into Cobalt Metal Powder Internal Field ^{59}Co NMR Spectra / Andreev A.S., Lapina O.B., Cherepanova S. V. // Applied Magnetic Resonance – 2014. – Vol. 45 – № 10 – P. 1009–1017.
31. Gellesch M. Compositional analysis of multi-element magnetic nanoparticles with a combined NMR and TEM approach / Gellesch M., Hammerath F., Süß V., Haft M., Hampel S., Wurmehl S., Büchner B. // Journal of Nanoparticle Research – 2017. – Vol. 19 – № 9 – P. 307.
32. Speight R. A ^{59}Co NMR study to observe the effects of ball milling on small ferromagnetic cobalt particles / Speight R., Wong A., Ellis P., Hyde T., Bishop P.T., Smith M.E. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance – 2009. – Vol. 35 – № 2 – P. 67–73.
33. Choudhary H.K. Solvent dependent morphology and ^{59}Co internal field NMR study of Co-aggregates synthesized by a wet chemical method / Choudhary H.K., Manjunatha M., Damle R., Ramesh K.P., Sahoo B. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2018. – Vol. 20 – № 26 – P. 17739–17750.
34. Panissod P. Nuclear magnetic resonance investigations of the structure and magnetic properties of metallic multilayers and nanocomposites / Panissod P., Mény C. // Applied Magnetic Resonance – 2000. – Vol. 19 – № 3–4 – P. 447–460.
35. Meny C. Satellite structure of ^{59}Co NMR spectra in some Co alloys / Meny C., Jedryka E., Panissod P. // Journal of Physics: Condensed Matter – 1993. – Vol. 5 – № 10 – P. 1547–1556.
36. Andreev A.S. Thermal stability and hcp-fcc allotropic transformation in supported Co metal catalysts probed near operando by ferromagnetic NMR / Andreev A.S., D’Espinose De Lacaillerie J.-B., Lapina O.B., Gerashenko A. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2015. – Vol. 17 – № 22 – P. 14598–14604.
37. Stoner E.C. Collective electron ferromagnetism / Stoner E.C. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences – 1938. – Vol. 165 – № 922 – P. 372–

414.

38. Dyson F.J. Thermodynamic Behavior of an Ideal Ferromagnet / Dyson F.J. // *Physical Review* – 1956. – Vol. 102 – № 5 – P. 1230–1244.

39. Bloch F. Zur Theorie des Ferromagnetismus / Bloch F. // *Zeitschrift für Physik* – 1930. – Vol. 61 – № 3–4 – P. 206–219.

40. Kôï Y. NMR of Co^{59} in Ferromagnetic Hexagonal Cobalt Metal / Kôï Y., Tsujimura A., Kushida T. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1960. – Vol. 15 – № 11 – P. 2100–2100.

41. Kawakami M. The Co^{59} Nuclear Magnetic Resonance in Hexagonal Cobalt / Kawakami M., Hihara T., Kôï Y., Wakiyama T. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1972. – Vol. 33 – № 6 – P. 1591–1598.

42. Enokiya H. Nuclear Magnetic Resonance and Nuclear Relaxation in hcp Cobalt / Enokiya H. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1977. – Vol. 42 – № 3 – P. 796–804.

43. Kunkel H.P. Experimental identification of domain-wall-center and domain-wall-edge NMR resonances in magnetically ordered materials / Kunkel H.P., Searle C.W. // *Physical Review B* – 1981. – Vol. 23 – № 1 – P. 65–68.

44. Brömer H. Nuclear magnetic resonance in ferromagnetic HCP and FCC ^{59}Co / Brömer H., Huber H.L. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 1978. – Vol. 8 – № 1 – P. 61–64.

45. Fekete D. Anisotropic hyperfine interactions in ferromagnetic hcp Co / Fekete D., Boasson H., Grayevski A., Zevin V., Kaplan N. // *Physical Review B* – 1978. – Vol. 17 – № 1 – P. 347–354.

46. Searle C.W. NMR enhancement of a modulating field due to the anisotropic component of the hyperfine field in hcp Co and YCo_5 / Searle C.W., Kunkel H.P., Kupca S., Maartense I. // *Physical Review B* – 1977. – Vol. 15 – № 7 – P. 3305–3308.

47. Bailey S.G. Domain wall and “domain” ^{59}Co NMR in hexagonal cobalt / Bailey S.G., Creagh D.C., Wilson G.V.H. // *Physics Letters A* – 1973. – Vol. 44 – № 3 – P. 229–230.

48. Kawakami M. Anomaly in Temperature Dependence of ^{59}Co NMR Frequency in HCP Co / Kawakami M., Enokiya H. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1986. – Vol. 55 – № 11 – P. 4038–4043.

49. Gossard A.C. Ferromagnetic Nuclear Resonance of Single-Domain Cobalt Particles / Gossard A.C., Portis A.M., Rubinstein M., Lindquist R.H. // *Physical Review* – 1965. – Vol. 138 – № 5A – P. A1415–A1421.

50. Zhang Y.D. Microstructure and magnetic behavior of carbon-coated Co nanoparticles studied by nuclear magnetic resonance / Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A., Majetich S.A., Kirkpatrick E.M. // *Applied Physics Letters* – 2000. – Vol. 76 – № 1 – P. 94–96.
51. Liu Y. Titania-Decorated Silicon Carbide-Containing Cobalt Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis / Liu Y., Tymowski B. de, Vigneron F., Florea I., Ersen O., Meny C., Nguyen P., Pham C., Luck F., Pham-Huu C. // *ACS Catalysis* – 2013. – Vol. 3 – № 3 – P. 393–404.
52. Matveev V. V. Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR / Matveev V. V., Baranov D.A., Yurkov G.Y., Akatiev N.G., Dotsenko I.P., Gubin S.P. // *Chemical Physics Letters* – 2006. – Vol. 422 – № 4–6 – P. 402–405.
53. Andreev A.S. Magnetic and dielectric properties of carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles / Andreev A.S., Kazakova M.A., Ishchenko A. V., Selyutin A.G., Lapina O.B., Kuznetsov V.L., d’Espinoze de Lacaillerie J.-B. // *Carbon* – 2017. – Vol. 114 – P. 39–49.
54. Kôï Y. NMR of Co^{59} in Ferromagnetic Cobalt Alloys / Kôï Y., Tsujimura A., Hihara T., Kushida T. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1961. – Vol. 16 – № 3 – P. 574–574.
55. Rubinstein M. Hyperfine Field Spectra of Binary Fe-Co Alloys: Nuclear Magnetic Resonance of Fe^{57} / Rubinstein M. // *Physical Review* – 1968. – Vol. 172 – № 2 – P. 277–283.
56. Strauss G.H. Short-Range Order Effects on ^{59}Co NMR Spectra in Equiatomic FeCo / Strauss G.H., Forester D.W. // *Journal of Applied Physics* – 1971. – Vol. 42 – № 4 – P. 1304–1305.
57. Stauss G.H. Hyperfine Fields in Dilute Alloys of Co in Fe / Stauss G.H. // *Physical Review B* – 1971. – Vol. 4 – № 9 – P. 3106–3110.
58. Muraoka Y. NMR Study of Ordered and Disordered Fe-Co Alloy / Muraoka Y., Shiga M., Yasuoka H., Nakamura Y. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1976. – Vol. 40 – № 2 – P. 414–417.
59. Pierron-Bohnes V. Magnetism and local order in dilute FeCo alloys / Pierron-Bohnes V., Cadeville M.C., Gautier F. // *Journal of Physics F: Metal Physics* – 1983. – Vol. 13 – № 8 – P. 1689–1713.
60. Shmakov I.G. Short-range order formation in Fe-Co alloys: NMR study and first-principles calculations / Shmakov I.G., Gorbatov O.I., Serikov V.V., Kleinerman N.M., Golovnya O.A., Gornostyrev Y.N. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2019. – Vol. 782 – P. 1008–1014.
61. Serikov V. V. NMR and Mössbauer study of peculiarities of the structure formation in Fe–Co alloys / Serikov V. V., Kleinerman N.M., Golovnya O.A. // *Physics of Metals and Metallography* – 2017.

– Vol. 118 – № 11 – P. 1040–1047.

62. Mühge T. Structural and magnetic studies of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ (001) alloy films on MgO (001) substrates / Mühge T., Zeidler T., Wang Q., Morawe C., Metoki N., Zabel H. // *Journal of Applied Physics* – 1995. – Vol. 77 – № 3 – P. 1055–1060.

63. Wojcik M. New phases and chemical short range order in co-deposited CoFe thin films with bcc structure: an NMR study / Wojcik M., Jay J.P., Panissod P., Jedryka E., Dekoster J., Langouche G. // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* – 1997. – Vol. 103 – № 1 – P. 5–12.

64. Houdy P. Magnetic and structural properties of rf-sputtered Co/Fe and Co/Cr multilayers / Houdy P., Boher P., Giron F., Pierre F., Chappert C., Beauvillain P., Dang K. Le, Veillet P., Velu E. // *Journal of Applied Physics* – 1991. – Vol. 69 – № 8 – P. 5667–5669.

65. Lesnik N.A. Local structure in $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers determined by nuclear magnetic resonance / Lesnik N.A., Panissod P., Kakazei G.N., Pogorelov Y.G., Sousa J.B., Snoeck E., Cardoso S., Freitas P.P., Wigen P.E. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2002. – Vol. 242–245 – P. 943–945.

66. Silva H.G. Magnetic and transport properties of diluted granular multilayers / Silva H.G., Gomes H.L., Pogorelov Y.G., Pereira L.M.C., Kakazei G.N., Sousa J.B., Araújo J.P., Mariano J.F.L., Cardoso S., Freitas P.P. // *Journal of Applied Physics* – 2009. – Vol. 106 – № 11 – P. 113910.

67. Dekoster J. Epitaxial growth of bcc Co/Fe superlattices / Dekoster J., Jedryka E., Mény C., Langouche G. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 1993. – Vol. 121 – № 1–3 – P. 69–72.

68. Andreev A.S. Internal field ^{59}Co NMR study of cobalt-iron nanoparticles during the activation of CoFe_2/CaO catalyst for carbon nanotube synthesis / Andreev A.S., Krasnikov D. V., Zaikovskii V.I., Cherepanova S. V., Kazakova M.A., Lapina O.B., Kuznetsov V.L., d’Espinose de Lacaillerie J. // *Journal of Catalysis* – 2018. – Vol. 358 – P. 62–70.

69. Jay J.P. ^{59}Co NMR study in Co–Fe alloys/Co magnetite composites / Jay J.P., Jurca I.-S., Pourroy G., Viart N., Mény C., Panissod P. // *Solid State Sciences* – 2001. – Vol. 3 – № 3 – P. 301–308.

70. Malinowska M. The anisotropic first-neighbour contribution to the hyperfine field in hexagonal-close-packed Co: a nuclear magnetic resonance study of diluted alloys and multilayers / Malinowska M., Mény C., Jedryka E., Panissod P. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1998. – Vol. 10 – № 22 – P. 4919–4928.

71. Kawakami M. Co^{59} NMR in Hexagonal Cobalt-Base Dilute Alloys with 3d Transition Metals / Kawakami M. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1976. – Vol. 40 – № 1 – P. 56–62.

72. Shavishvili T.M. Distribution of hyperfine fields and magnetic perturbation in cobalt alloys with 3d transition metals / Shavishvili T.M., Kiliptari I.G. // *Physica Status Solidi (b)* – 1979. – Vol. 92 – № 1 – P. 39–47.
73. Kobayashi S. Nuclear Magnetic Resonance In Co Alloys / Kobayashi S., Asayama K., Itoh J. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1966. – Vol. 21 – № 1 – P. 65–74.
74. Kôï Y. NMR of Co^{59} in Ferromagnetic Cobalt Alloys / Kôï Y., Tsujimura A., Hihara T., Kushida T. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1961. – Vol. 16 – № 3 – P. 574–574.
75. Meny C. Satellite structure of ^{59}Co NMR spectra in some Co alloys / Meny C., Jedryka E., Panissod P. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1993. – Vol. 5 – № 10 – P. 1547–1556.
76. Bennett L.H. Internal Magnetic Fields in Nickel-Rich Nickel-Cobalt Alloys / Bennett L.H., Streever R.L. // *Journal of Applied Physics* – 1962. – Vol. 33 – № 3 – P. 1093–1094.
77. Riedi P.C. Satellite Lines in the ^{59}Co Resonance in Cobalt-Nickel Alloys / Riedi P.C., Scurlock R.G. // *Journal of Applied Physics* – 1968. – Vol. 39 – № 2 – P. 1241–1242.
78. Kobayashi S. Nuclear Magnetic Resonance In Co Alloys / Kobayashi S., Asayama K., Itoh J. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1966. – Vol. 21 – № 1 – P. 65–74.
79. Shavishvili T.M. Distribution of hyperfine fields and magnetic perturbation in cobalt alloys with 3d transition metals / Shavishvili T.M., Kiliptari I.G. // *Physica Status Solidi (b)* – 1979. – Vol. 92 – № 1 – P. 39–47.
80. Thomson T. ^{59}Co and ^{55}Mn NMR of CoMn alloys and multilayers / Thomson T., Riedi P.C., Wang Q., Zabe H. // *Journal of Applied Physics* – 1996. – Vol. 79 – № 8 – P. 6300.
81. Yasuoka H. Nuclear Magnetic Resonance of Co^{59} in Co-Mn Alloys / Yasuoka H., Hoshinouchi S., Nakamura Y., Matsui M., Adachi K. // *Physica Status Solidi (b)* – 1971. – Vol. 46 – № 2 – P. K81–K84.
82. Malinowska M. The anisotropic first-neighbour contribution to the hyperfine field in hexagonal-close-packed Co: a nuclear magnetic resonance study of diluted alloys and multilayers / Malinowska M., Mény C., Jedryka E., Panissod P. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 1998. – Vol. 10 – № 22 – P. 4919–4928.
83. Sinnecker E.H.C. Magnetic and structural properties of Cu–Co granular alloys measured with NMR / Sinnecker E.H.C., Oliveira I., Tiberto P., Guimarães A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2000. – Vol. 218 – № 2–3 – P. 132–136.

84. Dhara S. Disorder in Co-Cu granular alloys studied by ^{59}Co NMR / Dhara S., Chowdhury R.R., Bandyopadhyay B. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2019. – Vol. 471 – P. 355–358.
85. Malinowska M. Identification of magnetic phases in granular $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ alloy using NMR method / Malinowska M., Wójcik M., Nadolski S., Jędryka E., Mény C., Panissod P., Knobell M., Viegas A.D., Schmidt J.. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 1999. – Vol. 198–199 – P. 599–601.
86. Kawakami M. Phase dependent NMR spectra of Co-rich CoV alloys / Kawakami M., Aoki Y. // *Journal of Physics F: Metal Physics* – 1980. – Vol. 10 – № 9 – P. 2067–2072.
87. Andreev A.S. Design of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoAlO}/\text{CoAl}$ Porous Ceramometal for Multiple Applications as Catalytic Supports / Andreev A.S., Tikhov S.F., Salanov A.N., Cherepanova S. V., Lapina O.B., Bolotov V.A., Tanashev Y.Y., d’Espinose de Lacaillerie J.B., Sadykov V.A. // *Advanced Materials Research* – 2013. – Vol. 702 – P. 79–87.
88. Tikhov S.F. Ceramic matrix composites prepared from CoAl powders / Tikhov S.F., Andreev A.S., Salanov A.N., Cherepanova S. V., Lapina O.B., Sadykov V.A., Tanashev Y.Y., Bolotov V.A. // *Journal of Materials Science* – 2016. – Vol. 51 – № 23 – P. 10487–10498.
89. Wurmehl S. ^{59}Co nuclear magnetic resonance study of the local distribution of atoms in the Heusler compound $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ / Wurmehl S., Kohlhepp J.T., Swagten H.J.M., Koopmans B. // *Journal of Applied Physics* – 2012. – Vol. 111 – № 4 – P. 043903.
90. Wurmehl S. Electronic structure and spectroscopy of the quaternary Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ / Wurmehl S., Fecher G.H., Kroth K., Kronast F., Dürr H.A., Takeda Y., Saitoh Y., Kobayashi K., Lin H.-J., Schönhense G., Felser C. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2006. – Vol. 39 – № 5 – P. 803–815.
91. Shinogi A. Positive Contributions to the Hyperfine Fields at Co Nucleus in the Heusler Alloys; Co_2TiSn and $\text{Co}_{2-x}(\text{Ni}, \text{Fe})_x\text{TiSn}$ / Shinogi A., Tanaka M., Endo K. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1978. – Vol. 44 – № 3 – P. 774–780.
92. Wurmehl S. Probing the random distribution of half-metallic $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ Heusler alloys / Wurmehl S., Kohlhepp J.T., Swagten H.J.M., Koopmans B., Wójcik M., Balke B., Blum C.G.F., Ksenofontov V., Fecher G.H., Felser C. // *Applied Physics Letters* – 2007. – Vol. 91 – № 5 – P. 052506.
93. Shinogi A. The Origin of the Positive Hyperfine Field at ^{59}Co in a Ferromagnetic Heusler Alloy: Co_2TiAl / Shinogi A. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 1985. – Vol. 54 – № 1 – P. 400–408.

94. Wurmehl S. Local formation of a Heusler structure in CoFe–Al alloys / Wurmehl S., Jacobs P.J., Kohlhepp J.T., Swagten H.J.M., Koopmans B., Maat S., Carey M.J., Childress J.R. // *Applied Physics Letters* – 2011. – Vol. 98 – № 1 – P. 012506.
95. Wurmehl S. Effects of random distribution of Mn,Fe in $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ Heusler compounds probed by Mn55 nuclear magnetic resonance / Wurmehl S., Kohlhepp J.T., Swagten H.J.M., Koopmans B., Wójcik M., Balke B., Blum C.G.F., Ksenofontov V., Fecher G.H., Felser C. // *Journal of Applied Physics* – 2008. – Vol. 103 – № 7 – P. 07D706.
96. Han G. Extreme Enhancement of Carbon Hydrogasification via Mechanochemistry / Han G., Zhang P., Scholzen P., Noh H., Yang M., Kweon D.H., Jeon J., Kim Y.H., Kim S., Han S., Andreev A.S., Lang G., Ihm K., Li F., d’Espinoze de Lacaillerie J., Baek J. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2022. – Vol. 61 – № 18.
97. Mikhalev K.N. Magnetic state and phase composition of carbon-encapsulated Co@C nanoparticles according to ^{59}Co , ^{13}C NMR data and Raman spectroscopy / Mikhalev K.N., Germov A.Y., Uimin M.A., Yermakov A.E., Konev A.S., Novikov S.I., Gaviko V.S., Ponosov Y.S. // *Materials Research Express* – 2018. – Vol. 5 – № 5 – P. 055033.
98. Hiraoka K. NMR and Magnetic Studies of Mechanically Alloyed $\text{Co}_{75}\text{C}_{25}$ / Hiraoka K., Oota A., Jinushi H. // *Journal of the Physical Society of Japan* – 2008. – Vol. 77 – № 7 – P. 074705.
99. Cadeville M.C. On the electronic structure of interstitial transition-metal based alloys with boron and carbon impurities / Cadeville M.C., Lerner C. // *Philosophical Magazine* – 1976. – Vol. 33 – № 5 – P. 801–824.
100. Hines W. Nuclear magnetic resonance and magnetization study of surfactant-coated epsilon-Co nanoparticles / Hines W., Budnick J., Perry D., Majetich S., Booth R., Sachan M. // *physica status solidi (b)* – 2011. – Vol. 248 – № 3 – P. 741–747.
101. Thomson T. Nuclear magnetic resonance investigations of Co nanoclusters in a SiO_2 thin film matrix / Thomson T., Riedi P.C., Sankar S., Berkowitz A.E. // *Journal of Applied Physics* – 1997. – Vol. 81 – № 8 – P. 5549–5551.
102. Zhang Y.D. Microstructure and magnetic behavior of carbon-coated Co nanoparticles studied by nuclear magnetic resonance / Zhang Y.D., Budnick J.I., Hines W.A., Majetich S.A., Kirkpatrick E.M. // *Applied Physics Letters* – 2000. – Vol. 76 – № 1 – P. 94–96.
103. Liu Y. Silicon carbide coated with TiO_2 with enhanced cobalt active phase dispersion for Fischer–Tropsch synthesis / Liu Y., Florea I., Ersen O., Pham-Huu C., Meny C. // *Chemical*

Communications – 2015. – Vol. 51 – № 1 – P. 145–148.

104. Fischer F. The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen / Fischer F., Tropsch H. // *Brennstoff-Chemie* – 1923. – Vol. 4 – P. 276–285.

105. Fischer F. The synthesis of petroleum at atmospheric pressures from gasification products of coal / Fischer F., Tropsch H. // *Brennstoff-Chemie* – 1926. – Vol. 7 – P. 97–104.

106. Gholami Z. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors / Gholami Z., Tišler Z., Rubáš V. // *Catalysis Reviews* – 2021. – Vol. 63 – № 3 – P. 512–595.

107. Teimouri Z. Application of computational fluid dynamics for modeling of Fischer-Tropsch synthesis as a sustainable energy resource in different reactor configurations: A review / Teimouri Z., Borugadda V.B., Dalai A.K., Abatzoglou N. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2022. – Vol. 160 – P. 112287.

108. Mesfun S.A. Biomass to Liquids (BtL) via Fischer-Tropsch – A Brief Review [Электронный ресурс]. URL: <https://etipbioenergy.eu/biomass-to-liquids-btl-via-fischer-tropsch-a-brief-review>.

109. Tikhov S.F. ZrFe Intermetallides for Fischer-Tropsch Synthesis: Pure and Encapsulated into Alumina-Containing Matrices / Tikhov S.F., Kuz'min A.E., Bepalko Yu.N., Kurkin V.I., Sadykov V.A., Bogolepova E.I., Tsybulya S.V., Kalinkin A.V., Zaikovskii V.I., Shavorsky A.A., Mordovin V.P., Salanov A.N. // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 2007. – Vol. 163 – P. 153–175.

110. Kuz'min A.E. Fischer-Tropsch Catalysts Based on Zr-Fe Intermetallides Encapsulated in an Al₂O₃/Al Matrix / Kuz'min A.E., Dyatlova Y.N., Tikhov S.F., Kurkin V.I., Sadykov V.A., Slivinskii E. V., Bogolepova E.I., Tsybulya S. V., Fenelonov V.B., Mordovin V.P., Litvak G.S., Salanov A.N. // *Kinetics and Catalysis* – 2005. – Vol. 46 – № 5 – P. 743–751.

111. Usoltsev V. Properties of porous FeAlO_y/FeAl_x ceramic matrix composite influenced by mechanical activation of FeAl powder / Usoltsev V., Tikhov S., Salanov A., Sadykov V., Golubkova G., Lomovskii O. // *Bulletin of Materials Science* – 2013. – Vol. 36 – № 7 – P. 1195–1200.

112. Tsakoumis N.E. Evaluation of Reoxidation Thresholds for γ -Al₂O₃-Supported Cobalt Catalysts under Fischer–Tropsch Synthesis Conditions / Tsakoumis N.E., Walmsley J.C., Rønning M., Beek W. van, Rytter E., Holmen A. // *Journal of the American Chemical Society* – 2017. – Vol. 139 – № 10 – P. 3706–3715.

113. Bezemer G.L. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts / Bezemer G.L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E., Oosterbeek H.,

Holewijn J.E., Xu X., Kapteijn F., Dillen A.J. van, Jong K.P. de // *Journal of the American Chemical Society* – 2006. – Vol. 128 – № 12 – P. 3956–3964.

114. Barbier A. Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO₂ Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer–Tropsch Reaction / Barbier A., Tuel A., Arcon I., Kodre A., Martin G.A. // *Journal of Catalysis* – 2001. – Vol. 200 – № 1 – P. 106–116.

115. Tuxen A. Size-Dependent Dissociation of Carbon Monoxide on Cobalt Nanoparticles / Tuxen A., Carencio S., Chintapalli M., Chuang C.-H., Escudero C., Pach E., Jiang P., Borondics F., Beberwyck B., Alivisatos A.P., Thornton G., Pong W.-F., Guo J., Perez R., Besenbacher F., Salmeron M. // *Journal of the American Chemical Society* – 2013. – Vol. 135 – № 6 – P. 2273–2278.

116. Rytter E. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer–Tropsch synthesis / Rytter E., Tsakoumis N.E., Holmen A. // *Catalysis Today* – 2016. – Vol. 261 – P. 3–16.

117. Tsakoumis N.E. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review / Tsakoumis N.E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E., Holmen A. // *Catalysis Today* – 2010. – Vol. 154 – № 3–4 – P. 162–182.

118. Ducreux O. Microstructure of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts / Ducreux O., Rebours B., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. // *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* – 2009. – Vol. 64 – № 1 – P. 49–62.

119. Enache D.I. In Situ XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt-Based Fischer–Tropsch Catalysts / Enache D.I., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R. // *Journal of Catalysis* – 2002. – Vol. 205 – № 2 – P. 346–353.

120. Karaca H. Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer–Tropsch synthesis / Karaca H., Safonova O. V., Chambrey S., Fongarland P., Roussel P., Griboval-Constant A., Lacroix M., Khodakov A.Y. // *Journal of Catalysis* – 2011. – Vol. 277 – № 1 – P. 14–26.

121. Gnanamani M.K. Fischer–Tropsch synthesis: Activity of metallic phases of cobalt supported on silica / Gnanamani M.K., Jacobs G., Shafer W.D., Davis B.H. // *Catalysis Today* – 2013. – Vol. 215 – P. 13–17.

122. Lyu S. Role of Active Phase in Fischer–Tropsch Synthesis: Experimental Evidence of CO Activation over Single-Phase Cobalt Catalysts / Lyu S., Wang L., Zhang J., Liu C., Sun J., Peng B., Wang Y., Rappé K.G., Zhang Y., Li J., Nie L. // *ACS Catalysis* – 2018. – Vol. 8 – № 9 – P. 7787–7798.

123. Liu J.-X. Crystallographic Dependence of CO Activation on Cobalt Catalysts: HCP versus

FCC / Liu J.-X., Su H.-Y., Sun D.-P., Zhang B.-Y., Li W.-X. // *Journal of the American Chemical Society* – 2013. – Vol. 135 – № 44 – P. 16284–16287.

124. Massiot D. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra / Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Calvé S. Le, Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. // *Magnetic Resonance in Chemistry* – 2002. – Vol. 40 – № 1 – P. 70–76.

125. Czjzek G. Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids / Czjzek G., Fink J., Götz F., Schmidt H., Coey J., Rebouillat J.-P., Liénard A. // *Physical Review B* – 1981. – Vol. 23 – № 6 – P. 2513–2530.

126. Caër G. Le An extension of the Czjzek model for the distributions of electric field gradients in disordered solids and an application to NMR spectra of ^{71}Ga in chalcogenide glasses / Caër G. Le, Bureau B., Massiot D. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2010. – Vol. 22 – № 6 – P. 065402.

127. Schindelin J. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis / Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., Kaynig V., Longair M., Pietzsch T., Preibisch S., Rueden C., Saalfeld S., Schmid B., Tinevez J.-Y., White D.J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak P., Cardona A. // *Nature Methods* – 2012. – Vol. 9 – № 7 – P. 676–682.

128. Coleman J.N. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites / Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. // *Carbon* – 2006. – Vol. 44 – № 9 – P. 1624–1652.

129. Arash B. Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites / Arash B., Wang Q., Varadan V.K. // *Scientific Reports* – 2015. – Vol. 4 – № 1 – P. 6479.

130. Ra E.J. Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper / Ra E.J., An K.H., Kim K.K., Jeong S.Y., Lee Y.H. // *Chemical Physics Letters* – 2005. – Vol. 413 – № 1–3 – P. 188–193.

131. Chang C.-M. Electrical Conductivity Enhancement of Polymer/Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) Composites by Thermally-Induced Defunctionalization of MWCNTs / Chang C.-M., Liu Y.-L. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2011. – Vol. 3 – № 7 – P. 2204–2208.

132. Elets'kii A. V Electrical characteristics of carbon nanotube-doped composites / Elets'kii A. V, Knizhnik A.A., Potapkin B. V, Kenny J.M. // *Physics-Uspekhi* – 2015. – Vol. 58 – № 3 – P. 209–251.

133. Yang D.J. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes / Yang D.J., Zhang Q., Chen G., Yoon S.F., Ahn J., Wang S.G., Zhou Q., Wang Q., Li J.Q. // *Physical Review B* – 2002. – Vol. 66 – № 16 – P. 165440.

134. Aliev A.E. Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: radiation losses and quenching of phonon modes / Aliev A.E., Lima M.H., Silverman E.M., Baughman R.H. // *Nanotechnology* – 2010. – Vol. 21 – № 3 – P. 035709.

135. Keng P.Y. Colloidal Polymerization of Polymer-Coated Ferromagnetic Nanoparticles into Cobalt Oxide Nanowires / Keng P.Y., Kim B.Y., Shim I.-B., Sahoo R., Veneman P.E., Armstrong N.R., Yoo H., Pemberton J.E., Bull M.M., Griebel J.J., Ratcliff E.L., Nebesny K.G., Pyun J. // *ACS Nano* – 2009. – Vol. 3 – № 10 – P. 3143–3157.

136. Kazakova M.A. Co metal nanoparticles deposition inside or outside multi-walled carbon nanotubes via facile support pretreatment / Kazakova M.A., Andreev A.S., Selyutin A.G., Ishchenko A. V., Shuvaev A. V., Kuznetsov V.L., Lapina O.B., d’Espinoze de Lacaillerie J.-B. // *Applied Surface Science* – 2018. – Vol. 456 – P. 657–665.

137. Kazakova M.A. Co/multi-walled carbon nanotubes/polyethylene composites for microwave absorption: Tuning the effectiveness of electromagnetic shielding by varying the components ratio / Kazakova M.A., Semikolenova N. V., Korovin E.Y., Zhuravlev V.A., Selyutin A.G., Velikanov D.A., Moseenkov S.I., Andreev A.S., Lapina O.B., Suslyayev V.I., Matsko M.A., Zakharov V.A., Lacaillerie J.-B. d’Espinoze de // *Composites Science and Technology* – 2021. – Vol. 207 – P. 108731.

138. Livesey K.L. Beyond the blocking model to fit nanoparticle ZFC/FC magnetisation curves / Livesey K.L., Ruta S., Anderson N.R., Baldomir D., Chantrell R.W., Serantes D. // *Scientific Reports* – 2018. – Vol. 8 – № 1 – P. 11166.

139. Yakovlev I. V. Superparamagnetic behaviour of metallic Co nanoparticles according to variable temperature magnetic resonance / Yakovlev I. V., Yakushkin S.S., Kazakova M.A., Trukhan S.N., Volkova Z.N., Gerashchenko A.P., Andreev A.S., Ishchenko A. V., Martyanov O.N., Lapina O.B., d’Espinoze de Lacaillerie J.-B. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2021. – Vol. 23 – № 4 – P. 2723–2730.

140. Wang Y.-N. Modeling of Catalyst Pellets for Fischer–Tropsch Synthesis / Wang Y.-N., Xu Y.-Y., Xiang H.-W., Li Y.-W., Zhang B.-J. // *Industrial & Engineering Chemistry Research* – 2001. – Vol. 40 – № 20 – P. 4324–4335.

141. Davis B.H. *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis* / B. H. Davis, M. L. Occelli / под ред. B.H. Davis, M.L. Occelli. – Boca Raton: CRC Press, 2009. – 424p.

142. Liu C. Synthesis of γ -Al₂O₃ nanofibers stabilized Co₃O₄ nanoparticles as highly active and stable Fischer–Tropsch synthesis catalysts / Liu C., Hong J., Zhang Y., Zhao Y., Wang L., Wei L., Chen

S., Wang G., Li J. // *Fuel* – 2016. – Vol. 180 – P. 777–784.

143. Khangale P.R. Fischer-Tropsch Synthesis over Unpromoted Co/ γ -Al₂O₃ Catalyst: Effect of Activation with CO Compared to H₂ on Catalyst Performance / Khangale P.R., Meijboom R., Jalama K. // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* – 2019. – Vol. 14 – № 1 – P. 35.

144. Rane S. Effect of alumina phases on hydrocarbon selectivity in Fischer–Tropsch synthesis / Rane S., Borg Ø., Yang J., Rytter E., Holmen A. // *Applied Catalysis A: General* – 2010. – Vol. 388 – № 1–2 – P. 160–167.

145. Andreev A.S. Effect of alumina modification on the structure of cobalt-containing Fischer-Tropsch synthesis catalysts according to internal-field ⁵⁹Co NMR data / Andreev A.S., Lapina O.B., d’Espinose de Lacaillerie J.-B., Khassin A.A. // *Journal of Structural Chemistry* – 2013. – Vol. 54 – № S1 – P. 102–110.

146. Khabibulin D.F. Structure of C@Al₂O₃ by multinuclear solid-state NMR spectroscopy / Khabibulin D.F., Volodin A.M., Lapina O.B. // *Journal of Structural Chemistry* – 2016. – Vol. 57 – № 2 – P. 354–360.

147. Meinhold R.H. High field MAS NMR, with simulations of the effects of disorder on lineshape, applied to thermal transformations of alumina hydrates / Meinhold R.H., Slade R.C.T., Newman R.H. // *Applied Magnetic Resonance* – 1993. – Vol. 4 – № 1–2 – P. 121–140.

148. Chandran C.V. Alumina: discriminative analysis using 3D correlation of solid-state NMR parameters / Chandran C.V., Kirschhock C.E.A., Radhakrishnan S., Taulelle F., Martens J.A., Breynaert E. // *Chemical Society Reviews* – 2019. – Vol. 48 – № 1 – P. 134–156.

149. Kitakami O. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles / Kitakami O., Sato H., Shimada Y., Sato F., Tanaka M. // *Physical Review B* – 1997. – Vol. 56 – № 21 – P. 13849–13854.

150. Mattei G. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Co, Ni, and Co–Ni Alloy Nanocluster-Doped SiO₂ Films by Sol–Gel Processing / Mattei G., Julián Fernández C. de, Mazzoldi P., Sada C., De G., Battaglin G., Sangregorio C., Gatteschi D. // *Chemistry of Materials* – 2002. – Vol. 14 – № 8 – P. 3440–3447.

151. Chizallet C. Surface orientation dependent interaction of cobalt (II) precursors with alpha-alumina / Chizallet C., Schlaup C., Fonda E., Carrier X. // *Journal of Catalysis* – 2021. – Vol. 394 – P. 157–166.

152. Tsybulya S. V. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs / Tsybulya S. V., Kryukova G.N. //

Physical Review B – 2008. – Vol. 77 – № 2 – P. 024112.

153. Khabibulin D.F. Surface Hydroxyl OH Defects of η -Al₂O₃ and χ -Al₂O₃ by Solid State NMR, XRD, and DFT Calculations / Khabibulin D.F., Papulovskiy E., Andreev A.S., Shubin A.A., Volodin A.M., Zenkovets G.A., Yatsenko D.A., Tsybulya S. V., Lapina O.B. // Zeitschrift für Physikalische Chemie – 2017. – Vol. 231 – № 4 – P. 809–825.

154. Yakovlev I. V. Stabilizing effect of the carbon shell on phase transformation of the nanocrystalline alumina particles / Yakovlev I. V., Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Vedyagin A.A. // Ceramics International – 2018. – Vol. 44 – № 5 – P. 4801–4806.

155. Yakovlev I. V. Effect of carbon coating on the thermal stability of nanocrystalline χ -Al₂O₃ / Yakovlev I. V., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Bedilo A.F. // Materials Chemistry and Physics – 2020. – Vol. 240 – P. 122135.

156. Yakovlev I. V. Crystal plane dependent dispersion of cobalt metal on metastable aluminas / Yakovlev I. V., Zaikovskii V.I., Kazakova M.A., Papulovskiy E.S., Lapina O.B., d’Espinose de Lacaillerie J.-B. // Journal of Catalysis – 2023. – Vol. 421 – P. 210–220.

157. Kokanović I. The resistivity and the magnetoresistivity of hydrogen-doped Zr₆₇Co₃₃ metallic glass / Kokanović I., Leontić B., Lukatela J. // Journal of Non-Crystalline Solids – 1996. – Vol. 205–207 – P. 673–677.

158. Alam A.F. Al Drastic changes of electronic structure, bonding properties and crystal symmetry in Zr₂Cu by hydrogenation, from ab initio / Alam A.F. Al, Matar S.F., Jammal A., Ouaini N. // Intermetallics – 2014. – Vol. 45 – P. 5–10.

159. Matar S.F. Drastic changes in electronic, magnetic, mechanical and bonding properties from Zr₂CoH₅ to Mg₂CoH₅ / Matar S.F. // Journal of Solid State Chemistry – 2013. – Vol. 200 – P.209–214.

160. Novak M. Effects of absorbed hydrogen on the electronic properties of (Zr₂Fe)_{1-x}H_x metallic glasses / Novak M., Kokanović I. // Journal of Physics: Condensed Matter – 2012. – Vol. 24 – № 23 – P. 235701.

161. Novak M. Magnetoresistivity of hydrogen-doped Zr₂(3d) metallic glasses / Novak M., Kokanović I. // Journal of Non-Crystalline Solids – 2013. – Vol. 376 – P. 86–89.

162. Kokanović I. Transport properties of hydrogen-doped (Zr₈₀3d₂₀)_{1-x}H_x (3d = Co, Ni) metallic glasses / Kokanović I., Leontić B., Lukatela J. // physica status solidi (b) – 2004. – Vol. 241 – № 4 – P. 908–915.

163. Zhang T. Microstructure and hydrogenation properties of a melt-spun non-stoichiometric Zr-

based Laves phase alloy / Zhang T., Zhang Y., Li J., Kou H., Hu R., Xue X. // *Materials Characterization* – 2016. – Vol. 111 – P. 53–59.

164. Matar S.F. Drastic changes of electronic, magnetic, mechanical and bonding properties in Zr_2Co by hydrogenation / Matar S.F. // *Intermetallics* – 2013. – Vol. 36 – P. 25–30.

165. Gabay A.M. Cobalt-rich magnetic phases in Zr–Co alloys / Gabay A.M., Zhang Y., Hadjipanayis G.C. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2001. – Vol. 236 – № 1–2 – P. 37–41.

166. Lunin V.V. Polymetallic catalysts derived from intermetallic hydrides / Lunin V.V., Khan A.Z. // *Journal of Molecular Catalysis* – 1984. – Vol. 25 – № 1–3 – P. 317–326.

167. Borshch V.N. Polymetallic catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis and hydrodesulfurization prepared using self-propagating high-temperature synthesis / Borshch V.N., Pugacheva E. V., Zhuk S.Y., Sanin V.N., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Eliseev O.L., Kazantsev R. V., Kolesnikov S.I., Kolesnikov I.M., Lapidus A.L. // *Kinetics and Catalysis* – 2015. – Vol. 56 – № 5 – P. 681–688.

168. Zhang H. Thermal desorption behaviors of helium in Zr-Co films prepared by sputtering deposition method / Zhang H., Su R., Chen D., Shi L. // *Vacuum* – 2016. – Vol. 130 – P. 174–178.

169. Valdrè G. Nitrogen sorption tests, SEM-windowless EDS and XRD analysis of mechanically alloyed nanocrystalline getter materials / Valdrè G., Zacchini D., Berti R., Costa A., Alessandrini A., Zucchetti P., Valdrè U. // *Nanostructured Materials* – 1999. – Vol. 11 – № 6 – P. 821–829.

170. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling / Suryanarayana C. // *Progress in Materials Science* – 2001. – Vol. 46 – № 1–2 – P. 1–184.

171. Semboshi S. Effect of microstructure on hydrogen pulverization of two phase alloys / Semboshi S., Tabaru T., Hosoda H., Hanada S. // *Intermetallics* – 1998. – Vol. 6 – № 1 – P. 61–69.

172. Semboshi S. Hydrogen pulverization of refractory metals, alloys and intermetallics / Semboshi S., Masahashi N., Hanada S. // *Metals and Materials International* – 2004. – Vol. 10 – № 1 – P. 45–53.

173. Лунин В.В. Формирование Активной Поверхности Катализаторов На Основе Гидридов Интерметаллидов Zr и Hf с Ni, Co и Fe / Лунин В.В., Соловецкий Ю.И. // *Кинетика и Катализ* – 1985. – Т. 24 – С.694–698.

174. Лунин В.В. Влияние Окислительно-Восстановительных Процессов в Системе Интерметаллид-Оксид На Адсорбцию Водорода / Лунин В.В., Четина О.В. // *Журнал физической*

Химии – 1990. – Т. 64 – С.3019–3023.

175. Jay J.P. Hyperfine field and ordering in bcc CoFe bulk alloys studied by ^{59}Co NMR and Monte-Carlo simulation / Jay J.P., Wójcik M., Panissod P. // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* – 1996. – Vol. 101 – № 4 – P. 471–486.

176. Wojcik M. New phases and chemical short range order in co-deposited CoFe thin films with bcc structure: an NMR study / Wojcik M., Jay J.P., Panissod P., Jedryka E., Dekoster J., Langouche G. // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* – 1997. – Vol. 103 – № 1 – P. 5–12.

177. Andreev A.S. Internal field ^{59}Co NMR study of cobalt-iron nanoparticles during the activation of CoFe_2/CaO catalyst for carbon nanotube synthesis / Andreev A.S., Krasnikov D. V., Zaikovskii V.I., Cherepanova S. V., Kazakova M.A., Lapina O.B., Kuznetsov V.L., d’Espinose de Lacaillerie J. // *Journal of Catalysis* – 2018. – Vol. 358 – P. 62–70.

178. Andreev A. Internal field ^{59}Co Nuclear Magnetic Resonance, application to catalysts and related structures / Andreev A. – 2015. – № 2015PA066371.

179. Jędryka E. Structural studies in Co/Zr multilayers using NMR / Jędryka E., Wójcik M., Nadolski S., Stobiecki T., Czapkiewicz M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 1996. – Vol. 156 – № 1–3 – P. 38–40.

180. Wójcik M. NMR study in amorphous CoZr thin film alloys / Wójcik M., Jędryka E., Nadolski S., Stobiecki T., Czapkiewicz M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 1996. – Vol. 157–158 – P. 220–222.

181. Speight R. A ^{59}Co NMR study to observe the effects of ball milling on small ferromagnetic cobalt particles / Speight R., Wong A., Ellis P., Hyde T., Bishop P.T., Smith M.E. // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* – 2009. – Vol. 35 – № 2 – P. 67–73.

182. Neeb K.-H. The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors / K.-H. Neeb – New York: Walter de Gruyter: Berlin, 1997.

183. Arutyunyan R.V. System Analysis of Causes and Consequences of The Fukushima-1 NPP Accident / R. V. Arutyunyan, L. A. Bolshov, A. A. Borovoi, E. P. Velikhov – Moscow: Nuclear Safety Institute of RAS, 2018.

184. Kwon Y.-S. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills / Kwon Y.-S., Gerasimov K.B., Yoon S.-K. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2002. – Vol. 346 – № 1–2 – P. 276–281.