

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертационной работы Яковлева Ильи Вадимовича
«⁵⁹Со ЯМР спектроскопия во внутреннем поле функциональных материалов
на основе наночастиц металлического кобальта»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение
и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.**

Спектроскопия ЯМР на ядрах ⁵⁹Со во внутреннем поле образца является специфическим подходом, позволяющим регистрировать радиочастотный отклик от исследуемого образца без применения постоянного внешнего магнитного поля спектрометра ЯМР, необходимого в «классической» реализации метода ЯМР. Коллективное поведение электронных моментов внутри ферромагнитных частиц кобальта создает значительные локальные магнитные поля (до десятков Тл) в области локализации ядер, что и позволяет создавать условия резонансного поглощения. Данный подход может быть использован для описания функциональных материалов на основе ⁵⁹Со. Диссертационная работа И.В. Яковлева посвящена исследованию с помощью метода ⁵⁹Со ЯМР во внутреннем поле строения кобальтсодержащих модельных систем, а также предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша, полученного механохимической активацией порошков (Co-Zr).

В результате автором было показано, что при изменении температуры для модельных систем на основе наночастиц кобальта, нанесенных на многостенные углеродные нанотрубки (D = 4-7 нм) наблюдается переход частиц из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное. На основе анализа полученных данных была определена константа Нееля для суперпарамагнитной релаксации. Для модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша на основе наночастиц кобальта, нанесенных на γ -Al₂O₃ и χ -Al₂O₃ было показано, что поверхность χ -Al₂O₃ способствует образованию частиц кобальта с большим соотношением ГПУ/ГЦК (0.66) упаковок в сравнении с нанесенными на γ -Al₂O₃ (ГПУ/ГЦК = 0.33). Автором предложена модель, объясняющая это отличие особенностью взаимодействия ионов кобальта с поверхностью носителя. В частности, наличие терминальных и мостиковых гидроксильных групп грани (110) γ -Al₂O₃ способствует лучшему распределению ионов кобальта на поверхности носителя, что приводит к формированию более мелких наночастиц кобальта. В тоже время, в случае χ -Al₂O₃ наличие преимущественно мостиковых гидроксильных групп грани (111) приводит к формированию более крупных наночастиц. Изучение методом ⁵⁹Со ЯМР во внутреннем поле предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша, полученного

механохимической активацией порошков (Co-Zr), показало, что выдерживание образца в атмосфере водорода под давлением приводит к измельчению частиц Co с формированием маленьких однодоменных частиц Co.

Текст автореферата полностью раскрывает основные результаты диссертационной работы И.В. Яковлева, но имеется несколько небольших замечаний:

1. При исследовании образцов МУНТ-1, МУНТ-2 и МУНТ-3 было показано, что для МУНТ-3 происходит образование крупных наночастиц кобальта (более 70 нм), которые не фиксируются ПЭМ, но регистрируются методом ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле. Была ли проведена охарактеризация данных образцов другими методами, для уточнения размера частиц?
2. Обработка водородом под высоким давлением механохимически активированного предшественника катализатора синтеза Фишера-Тропша показывает образование маленьких однодоменных частиц кобальта (ГЦК Co однодоменный) (Рис. 9) размером менее 70 нм. Было ли проведено варьирование времени обработки и влияет ли время обработки водородом на долю образующихся однодоменных частиц кобальта?
3. На рисунке 8а представлен спектр ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле исходного образца металлического кобальта с сигналом на 213.5 МГц, соответствующего однодоменным частицам Co с ГЦК упаковкой, для образца МУНТ-3 и образца после механохимической активации и обработке сигнала на на 213.5 МГц соответствует многодоменным частицам Co с ГЦК упаковкой. Данные отличия металлического кобальта от наночастиц кобальта связаны с особенностью последних?

Сделанные замечания не снижают высокого научного уровня и практической значимости выполненной работы. В целом, диссертация Ильи Вадимовича Яковлева является законченным научным исследованием. Достигнутые результаты полностью соответствуют поставленным задачам. Сделанные на основании результатов работы выводы корректны и обоснованы.

Диссертационная работа « ^{59}Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле функциональных материалов на основе наночастиц металлического кобальта» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, И.В. Яковлева, безусловно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-

математических наук по специальностям 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Сковпин Иван Владимирович

Кандидат химических наук,

специальность 02.00.04 – физическая химия

Научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной
микротомографии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
«Международный томографический центр» Сибирского отделения
Российской академии наук (МТЦ СО РАН)
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А

03.07.2023

Подпись Сковпина И.В. удостоверяю,

Учёный секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н.

Дата

Л.В. Яньшолё



03.07.2023