

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Яковлева Ильи Вадимовича

**«⁵⁹Со ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ВО ВНУТРЕННЕМ ПОЛЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа, выполненная Ильёй Вадимовичем Яковлевым, является экспериментальным фундаментальным исследованием в области химической физики. В работе методами ЯМР на ядрах кобальта-59 изучены три системы, содержащие наночастицы металлического кобальта. Эти частицы в зависимости от размера и температуры являются ферромагнитными либо суперпарамагнитными. В ферромагнитном состоянии магнитные ядра ⁵⁹Со взаимодействуют с внутренним магнитным полем, создаваемым электронами, и могут резонансным образом поглощать энергию радиочастотного поля, причём электроны многократно усиливают это поглощение, а внешнее магнитное поле в таких системах не требуется. Изучение перехода частиц между ферромагнитным и суперпарамагнитным состояниями является важной задачей физики магнетиков. Собственно наночастицы кобальта используются в катализаторах процесса Фишера-Тропша (ФТ) при получении жидкого углеводородного топлива из синтез-газа (смеси водорода и окиси углерода), что делает актуальным исследование их строения в модельных системах. Поэтому тема диссертации является **актуальной и практически значимой**.

Диссертация имеет объём 105 страниц, состоит из введения, 5-ти глав, основных результатов и выводов, списка использованных сокращений и важных обозначений и списка литературы из 184 наименований. Работа содержит 39 рисунков и 4 таблицы.

Во **введении** автором обоснована актуальность работы, описана степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертации, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, приведён список статей, в которых опубликованы основные результаты исследования, описан личный вклад соискателя, оценена степень достоверности полученных результатов, перечислены

конференции, где работа прошла апробацию, обосновано соответствие диссертации специальности 1.3.17, и приведена краткая характеристика работы.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, состоящий из четырех частей. В первой части описаны особенности применения метода ЯМР для изучения ферромагнетиков. В таких материалах существует спонтанная намагниченность электронов, связанных обменным взаимодействием, ядерные спины взаимодействуют с эффективным магнитным полем, создаваемым электронами в местах локализации ядер. Величина этого поля такова, что резонансная частота переходов ядра кобальта-59 составляет величину ~200 МГц, и прикладывать к образцу постоянное внешнее поле не требуется. Для описания резонансных эффектов радиочастотного магнитного поля в ферромагнетике необходимо учитывать сверхтонкое взаимодействие электронов и ядер, а также смещение доменных границ в многодоменных частицах из-за поляризующего действия РЧ поля, оба эффекта приводят к значительному усилению поглощения по сравнению с парамагнитными системами (при наличии внешнего поля, приводящего к эквивалентному расщеплению ядерных подуровней). Во второй части подробно разобраны различные вклады в магнитное поле, с которым взаимодействуют ядерные спины. Описаны особенности сигнала спинового эха магнитных ядер по сравнению с диамагнитными образцами. Главным отличием является нетривиальная зависимость амплитуды сигнала спинового эха от напряженности РЧ магнитного поля, феноменологически описываемая логнормальным распределением. В третьей части сделан обзор экспериментальных исследований ^{59}Co методом ЯМР во внутреннем поле ферромагнитных образцов. В заключительной части описаны катализаторы процесса ФТ. На основе анализа литературы уточнена постановка задач исследования.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы исследования, использованные в диссертации: ЯМР спектроскопия на ядрах ^{59}Co во внутреннем поле образца, твердотельная спектроскопия ЯМР на ядрах ^{27}Al , дополнительные физико-химические методы характеристики объектов исследования, а также методики приготовления образцов, содержащих металлические наночастицы кобальта: многостенные углеродные нанотрубки, модельные катализаторы процесса ФТ на нескольких фазах оксида алюминия, и смеси механически активированных порошков кобальта и циркония.

В **третьей главе** изучена композитная система из наночастиц кобальта и многостенных углеродных нанотрубок. Изучены 3 вида образцов с различными нанотрубками, отличающимися внутренним и внешним диаметрами и толщиной стенок.

Наночастицы кобальта имели различные распределения по размерам, что важно для изучения обратимых переходов однодоменных частиц между ферромагнитным и суперпарамагнитным состояниями при изменении температуры образца. Суперпарамагнитная частица не обладает постоянной спонтанной намагниченностью и не наблюдается в спектрах ЯМР в отсутствие внешнего поля, однако даёт сигнал электронного спинового резонанса во внешнем магнитном поле, измеряемый с помощью обычного спектрометра ЭПР. В одном из образцов с минимальным внутренним диаметром нанотрубок большинство частиц по данным электронной микроскопии были локализованы внутри трубок и поэтому были однодоменными, а значительная их часть при комнатной температуре были суперпарамагнитными. При охлаждении этого образца до 30К часть наночастиц перешла с ферромагнитное состояние, что привело к значительному росту интенсивности сигнала ЯМР. Для описания перехода между двумя состояниями Неелем предложено феноменологическое уравнение, связывающее температуру перехода, объём частицы, константу магнитной анизотропии, время релаксации магнитного момента и характерное время измерения. Подход Нееля подразумевает, что одна и та же частица может вести себя как суперпарамагнитная и ферромагнитная в разных физических экспериментах, отличающихся характерным временем измерения. Автором работы произведено сравнение данных ЯМР для ферромагнитных частиц и ЭПР для суперпарамагнитных частиц при разных температурах, что позволило определить время релаксации магнитного момента ~ 35.5 пс и с его помощью найти зависимость объёма частиц, переходящих в ферромагнитное состояние при данной температуре, при измерении методом ЯМР во внутреннем поле образца. При этом была существенно повышена точность оценки линейного размера частиц кобальта, до 25%, по сравнению с результатами из литературы, где оценки получаются на полуколичественном уровне.

В четвёртой главе проведено сравнение моделей катализаторов процесса ФТ, наночастиц металлического кобальта, нанесённых на метастабильные γ - и χ - формы тонкодисперсного оксида алюминия. Структура подложки охарактеризована методом твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах алюминия с вращением образца под магическим углом, двух методик электронной микроскопии, в том числе с элементным картированием, использован также метод функционала плотности для определения распределения потенциальных мест адсорбции атомов кобальта на поверхности подложек. Установлено влияние поверхностных гидроксильных групп Al_2O_3 на распределение частиц кобальта по поверхности носителя. Показана перспективность использования метастабильной фазы χ - Al_2O_3 в качестве подложки для катализатора по сравнению с γ - Al_2O_3 .

В пятой главе изучено строение смеси порошков металлических циркония и кобальта, подвергнутых механохимическому активированию, и влияние восстановительной обработки водородом на полученную смесь. Изученная система может использоваться для получения металлокерамических катализаторов процесса ФТ. Одним из нетривиальных результатов этой главы является отсутствие сигналов от ядер кобальта, имеющих в первой координационной сфере атом циркония (появление такого соседа должно приводить к значительному сдвигу резонансной частоты), т.е. при механохимической обработке сплава двух металлов не образуется. Надежно установлено образование однодоменных частиц кобальта при обработке водородом, при сохранении, однако, среднего размера частиц. Предложена схема превращения частиц металла, когда на первой стадии происходит образование множественных дефектов структуры, наличие которых приводит к измельчению частиц в ходе обработки водородом.

Отмечу логически последовательное, чёткое и ясное изложение результатов, полученных в диссертации. Каждая содержательная глава завершается заключением, суммирующим полученные данные, что облегчает знакомство с работой. Рисунки полно иллюстрируют информацию, приведённую в тексте.

Наиболее важными и новыми **научными результатами** диссертации являются:

1. Определение параметров феноменологической модели Нееля, описывающей переход суперпарамагнетик – ферромагнетик с использованием ЯМР во внутреннем поле для измерения ферромагнитных частиц и спектрометра ЭПР для суперпарамагнитных, что позволило примерно на порядок повысить точность определения линейного размера ферромагнитных частиц по сравнению с литературными данными.
2. Установление перспективности использования фазы χ -Al₂O₃ в качестве подложки для нанесённых ферромагнитных наночастиц металлического кобальта как катализатора для процесса Фишера-Тропша по сравнению с γ -Al₂O₃ на основе анализа строения наночастиц кобальта, нанесённых на подложку, методом ЯМР во внутреннем поле.
3. Доказательство методом ЯМР во внутреннем поле появления однодоменных частиц кобальта в механохимически активированной смеси порошков кобальта и циркония под воздействием обработки водородом.

По работе имеется ряд замечаний и вопросов.

1. Во введении в первом предложении на стр. 7 сказано «Методом ^{59}Co во внутреннем поле» вместо «Методом ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле».
2. На стр. 28 введения во втором абзаце сказано «... анизотропия формы, обусловленная наличием размагничивающего поля», тогда как правильнее будет «... анизотропия формы, приводящая к появлению размагничивающего поля».
3. В первом абзаце параграфа 2.6. на стр. 45 говорится о применении высокоэнергетической шаровой мельницы со стальными барабанами и шарами для активации смеси порошков металлов. **Вопрос:** возможен ли перенос атомов железа из стальных элементов мельницы на поверхность частиц кобальта в процессе такой активации?
4. На стр. 51 сказано, что интегрирование сигнала эха в частотной области приводит к исчезновению фонового сигнала от датчика. **Вопрос:** почему это происходит?
5. В первом абзаце на странице 64 сказано, что компоненты спектра аппроксимировались псевдо-Фойгтовой формой линии. Эта форма является сверткой гауссовского и лоренцевского контуров. **Вопрос:** каковы были вклады этих контуров в итоговую форму линии?
6. На стр. 73 используется аббревиатура ОКР, не расшифрованная ни на месте появления, ни в списке сокращений. **Вопрос:** правильна ли будет расшифровка «область когерентного рассеяния»?
7. В тексте в нескольких местах используется жаргон, так на стр. 61 упоминается «распределение квадрупольных параметров» вместо «распределение параметров ядерного квадрупольного взаимодействия». Есть также некоторое количество опечаток.

Приведенные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общую высокую оценку работы.

Автореферат и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в 5-ти статьях в журналах, входящих в список ВАК (4 из них относятся к квартилю Q1 WoS), и прошли апробацию на трёх российских и международных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа « ^{59}Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле функциональных материалов на основе наночастиц металлического кобальта» соответствует

требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Яковлев Илья Вадимович, проявил себя как сформировавшийся исследователь в области химической физики, и заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Марьясов Александр Георгиевич
кандидат физико-математических наук
специальность 01.04.17 - химическая физика, в том числе физика горения и взрыва
старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
Российская Федерация, 630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9
Тел. 8(923) 137 73 68,

Электронная почта: maryasov@nioch.nsc.ru

20.06.2023

Согласен на включение моих персональных данных в документы,
связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Марьясова А.Г. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

к.х.н.

20.06.2023



Р.А. Бредихин