

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

СПбГУ

С.В. Микушев



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу Яковлева Ильи Вадимовича «<sup>59</sup>Со 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

Диссертация Яковлева Ильи Вадимовича посвящена определению возможностей и применению метода ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле на ядрах <sup>59</sup>Со для исследования функциональных композитных материалов на основе наночастиц металлического кобальта. *Актуальность* данной темы обусловлена большим многообразием возможных применений таких материалов в различных областях науки и техники. В связи с этим важной задачей является максимально полное описание строения наночастиц кобальта, а одним из наиболее информативных методов, которые могут использоваться для решения этой задачи, является метод <sup>59</sup>Со ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца. Несмотря на то, что метод ЯМР в магнитоупорядоченных веществах известен уже более шестидесяти лет и активно применяется для исследования кристаллической и магнитной структур различных образцов, содержащих кобальт, анализ спектров <sup>59</sup>Со ЯМР во внутреннем магнитном поле образца остаётся трудоёмкой задачей, а потенциал этого метода в применении к наночастицам кобальта ещё не выяснен до конца. В данной работе на модельных системах было исследовано влияние на форму и положение экспериментального спектра таких важных факторов как размер наночастиц кобальта и их взаимодействие с носителем, что является особенно *актуальным* для гетерогенного катализа. Помимо модельных систем, в работе также приводятся

результаты исследования «предшественника» катализаторов синтеза Фишера-Тропша, полученного методом механохимической активации. Все выводы о строении нескольких типов наночастиц кобальта, изученных в работе, подкреплены с помощью дополнительных физических методов исследования (электронная микроскопия, дифракция рентгеновских лучей и спектроскопия ферромагнитного резонанса).

**Структура и основное содержание работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания экспериментальной части, трёх глав с изложением основных результатов (с заключением к каждой главе), основных результатов и выводов, списка использованных сокращений и списка литературы. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 4 таблицы, список литературы включает в себя 184 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность и разработанность темы исследования, формулируются цели и задачи исследования, описываются научная новизна и практическая значимость работы, формулируются положения, выносимые на защиту, характеризуются степень достоверности результатов, личный вклад соискателя и степень апробации результатов в виде докладов на международных конференциях, а также приводится структура работы с кратким описанием глав.

**В первой главе**, имеющей обзорный характер, кратко изложены теоретические основы метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) во внутреннем магнитном поле образца и основные отличия этого метода от стандартной ЯМР спектроскопии: 1) приведено решение системы уравнений Блоха для взаимосвязанной системы намагниченностей электронов и ядер в присутствии внешних магнитных полей; 2) рассмотрена магнитная доменная структура ферромагнетика и её влияние на отклик образца при воздействии радиочастотного магнитного поля; 3) описываются особенности ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле кобальтовых частиц; 4) приводятся литературные примеры экспериментального наблюдения спектров  $^{59}\text{Co}$  ЯМР во внутреннем поле для различных типов систем. В конце главы приводится краткая справка о катализаторах синтеза Фишера-Тропша – основных объектах исследования данной диссертации.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных методик, используемых в работе ( $^{59}\text{Co}$  ЯМР во внутреннем магнитном поле,  $^{27}\text{Al}$  ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердом теле, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, сканирующая микроскопия с элементным анализом, спектроскопия ферромагнитного резонанса). В этой главе приведены также особенности синтеза всех исследованных образцов.

*В третьей главе* приводятся результаты исследования модельных композитных материалов, представляющих собой наночастицы кобальта, нанесённые на многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) различной морфологии. По результатам исследования этих образцов методами  $^{59}\text{Co}$  ЯМР во внутреннем магнитном поле и просвечивающей электронной микроскопии был выбран оптимальный образец, использованный в дальнейшем для наблюдения переходов частиц из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное. Такие переходы наблюдались как методом  $^{59}\text{Co}$  ЯМР во внутреннем поле, так и в спектроскопии ферромагнитного резонанса, что позволило уточнить значение константы суперпарамагнитной релаксации в модели Нееля и впервые продемонстрировать, что метод  $^{59}\text{Co}$  ЯМР во внутреннем магнитном поле образца может быть использован для количественного описания размеров частиц.

*В четвёртой главе* на модельных катализаторах синтеза Фишера-Тропша, нанесённых на метастабильные фазы оксида алюминия, исследуется влияние такого важного в гетерогенном катализе фактора как взаимодействие частиц активного компонента с поверхностью носителя. С использованием методов  $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле и просвечивающей электронной микроскопии было продемонстрировано, что поверхность  $\chi$ -фазы оксида алюминия способствует образованию «больших по размеру частиц кобальта по сравнению с  $\gamma$ -фазой, а также были определены соотношения ГЦК и ГПУ упаковок кобальта в образцах. На основе полученных в этой работе данных и литературных данных  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии была предложена полуэмпирическая модель взаимодействия кобальта в пропиточном растворе с гидроксильным покровом носителя.

*Пятая глава* посвящена изучению строения «предшественников» керамометаллических катализаторов синтеза Фишера-Тропша, полученных механохимической активацией порошков кобальта и циркония. Главным недостатком таких систем является низкая удельная поверхность, которая может быть увеличена путём дополнительной обработки водородом под высоким давлением. В данной работе методом  $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопии во внутреннем поле было продемонстрировано, что такая обработка приводит к образованию маленьких однодоменных частиц кобальта, то есть, было продемонстрировано увеличение дисперсности частиц.

В заключение текста диссертации приводятся *основные результаты и выводы* представленного исследования.

*Научная новизна и значимость* исследования не вызывает сомнений и обусловлены как выбором метода исследования, так актуальностью функциональных материалов на основе наночастиц металлического кобальта. Тщательный подбор модельных

композитных материалов, содержащих металлический кобальт, позволил автору выявить ряд важных новых возможностей приложения  $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле для исследования строения наночастиц металлического кобальта и оценки влияния 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.

*Достоверность полученных в диссертации результатов* обеспечивается использованием аттестованной аппаратуры и апробированных методик экспериментальных исследований, полученные в диссертации результаты не противоречат известным в научной литературе представлениям и результатам. Полученные результаты апробированы на международных конференциях.

*Практическая значимость полученных результатов.* В работе показано, что метод  $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле может быть использован для интегрального описания распределения частиц по размерам в образце, что может быть использовано для характеристики 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.

*Результаты работы могут быть использованы* в научных и учебных организациях, проводящих научные изыскания в области разработки катализаторов, например, в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Московском государственном университете, Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС, Московском энергетическом институте, Институте проблем химической физики РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН и др.

Несмотря на несомненную актуальность проведенного исследования и высокое качество представленной работы, *считаем необходимым сделать ряд замечаний:*

1. Необходимо отметить неудачную формулировку первого положения, выносимого на защиту: оно написано как перечень результатов (отсутствует потенциальная дискуссионность).
2. При описании экспериментов остаются неясными некоторые (иногда важные) вопросы. Например: 1) не ясно, вводились ли в спектрах квадратичные поправки от

частоты; 2) не указано, производилась ли калибровка спектров по частоте (например, на рис. 3.3 спектры должны отличаться по частоте, то есть они явно совмещены); 3) каким методом и на каком этапе определялся весовой процент наночастиц кобальта в углеродных нанотрубках; 4) не обсуждается влияние присутствия оксида кобальта на спектр ЯМР  $^{59}\text{Co}$  в исследуемых образцах; 5) не обсуждается возможное влияние скин-эффекта при исследовании проводящих порошков Co и Zr; 6) нет информации о происхождении примесей железа в образцах порошков Co и Zr, а также возможно ли появление таких примесей при механохимической активации смесей (стр. 45) с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы оборудованной стальными барабанами и шарами.

3. Для подтверждения образования химической связи между атомами Co и поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было бы полезно применить метод РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии).
4. Диссертация и автореферат написаны чётко, хорошим языком, однако имеются отдельные стилистические и терминологические погрешности. Прежде всего, отметим, что в названии и в тексте используется термин « $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопия во внутреннем поле». Внутренние поля могут быть магнитного и электрического происхождения. Необходимо было подчеркнуть, что в исследовании рассматриваются эффекты, связанные с «внутренними магнитными полями». При обсуждении явления ЯМР в тексте неоднократно говорится о процессе поглощения радиочастотной энергии системой спинов, что некорректно для процессов свободной прецессии ядерной намагниченности и спинового эха, изучаемых в работе. Жаргонными выглядят термины «сверхтонкое поле» (стр. 21), «частота диполь-дипольного взаимодействия» (стр. 36) и др.

*Отмеченные недостатки не затрагивают основных выводов и результатов диссертации*, не снижают их ценности и не ставят под сомнение их значимость, то есть замечания не изменяют высокую оценку исследования и носят рекомендательный характер.

Основные результаты проведенных исследований достаточно полно опубликованы в рецензируемых журналах высокого уровня, доложены на престижных научных конференциях. Автореферат диссертации хорошо оформлен и адекватно отражает содержание диссертации.

**Заключение.** Диссертация Яковлева Ильи Вадимовича « $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопия во внутреннем поле функциональных материалов на основе наночастиц металлического

кобальта» является законченной научно-квалификационной работой, которая по уровню выполнения, объёму, актуальности, новизне, значимости и достоверности полученных результатов удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335; от 02.08.2016 г. № 748; от 01.10.2018 г. № 1168), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Яковлев Илья Вадимович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, профессором кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ В. И. Чижиком и доктором физико-математических наук, профессором кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ М. Г. Шеляпиной.

Яковлев Илья Вадимович выступил на научном семинаре кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ. Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ 23 мая 2023 года, протокол № 44/12/8-02-3.

Зам. заведующего кафедрой ядерно-физических методов исследования СПбГУ, профессор, д.ф.-м.н.

И. А. Митропольский

Профессор кафедры ядерно-физических методов исследования СПбГУ

В. И. Чижик

Чижик Владимир Иванович

Доктор физ.-мат. наук по специальностям

1.3.4 – радиофизика и 1.3.8 – физика конденсированного состояния,

профессор по кафедре радиофизики,

профессор кафедры ядерно-физических методов исследования,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

198504, Санкт-Петербург, Петергоф ул. Ульяновская, д.1,

Электронный адрес: v.chizhik@spbu.ru

Телефон: +7(812) 428 7559

Профессор кафедры ядерно-  
физических методов исследования СПбГУ

М. Г. Шеляпина

Шеляпина Марина Германовна

Доктор физ.-мат. наук по специальности

1.3.8 – Физика конденсированного состояния,

профессор кафедры ядерно-физических методов исследования,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

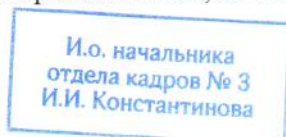
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный  
университет»

198504, Санкт-Петербург, Петергоф ул. Ульяновская, д.1,

Электронный адрес: marina.shelyapina@spbu.ru

Телефон: +7(812) 428 4469

Подписи И. А. Митропольского, В. И. Чижика и М. Г. Шеляпиной заверяю:



*Копия*  
*26.05.2023*



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7-9

Телефон (812) 328-97-01

E-mail: [spbu@spbu.ru](mailto:spbu@spbu.ru)