

На правах рукописи

Яковлев Илья Вадимович

^{59}Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле
функциональных материалов на основе наночастиц
металлического кобальта

1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

**Научный
руководитель**

Лапина Ольга Борисовна
доктор химических наук, в.н.с. ИК СО РАН

**Официальные
оппоненты**

Юрий Владимирович Пискунов
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Александр Георгиевич Марьясов

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

**Ведущая
организация**

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

Защита диссертации состоится “12” июля 2023 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, учёному секретарю диссертационного совета 24.1.150.01; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ” _____ 2023 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 неамного 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, от массивных частиц металлического кобальта и кобальтовых сплавов, до гетерогенных катализаторов, содержащих 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 объемы 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 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 определить роль водородной обработки.

Задачи:

1. 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 образца.
2. 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.
3. 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.
4. 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

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 описания 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 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.

Достоверность работы

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.

Апробация работы

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.

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.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы, состоящего из 184 наименований. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков и 4 таблицы.

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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

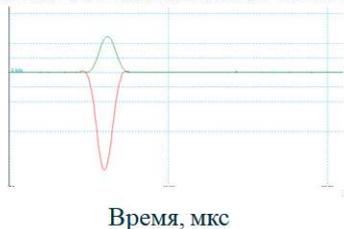
Во введении описываются актуальность и разработанность темы, формулируются цели и задачи исследования, описываются научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, методы исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследования, личный вклад автора, сведения об апробации результатов.

В первой главе приводятся теоретические основы метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) во внутреннем поле образца. Описывается решение системы уравнений Блоха для связанной сверхтонким взаимодействием системы ядерной и электронной намагниченности в присутствии постоянного и переменного внешних магнитных полей. Описывается влияние магнитной доменной структуры ферромагнитной частицы на коэффициент усиления – важнейшую характеристику, определяющую отклик частицы на воздействие радиочастотным магнитным полем. Далее описываются особенности ЯМР спектроскопии во внутреннем поле кобальтовых частиц, а также приводятся примеры экспериментального наблюдения спектров ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле для различных типов систем, таких как массивные или наноразмерные частицы металлического кобальта и сплавов кобальта. В конце главы приводится краткая справка о кобальтовых катализаторах синтеза Фишера-Тропша – основных объектах исследования данной диссертации.

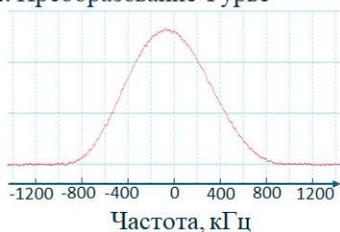
Вторая глава посвящена краткому описанию экспериментальных условий ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле при комнатной и криогенных температурах. Дана полная последовательность шагов для записи и обработки двумерного ^{59}Co ЯМР спектра с развертками по частоте и мощности

радиочастотных импульсов (показана на Рис. 1). Также в главе приведены экспериментальные условия дополнительных физических методов, использованных в работе для подробного описания строения образцов, и особенности синтеза всех исследованных образцов.

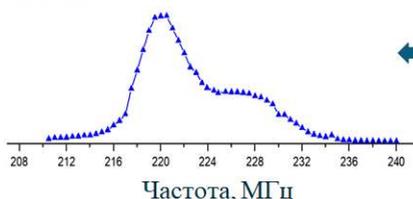
1. Накопление сигнала эха на частоте ω



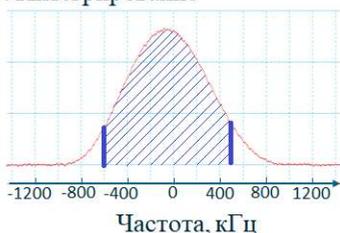
2. Преобразование Фурье



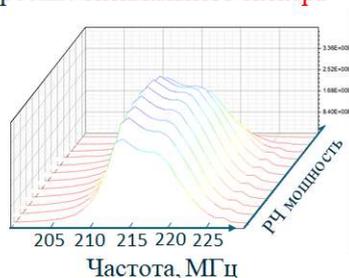
4. Построение спектра на одной мощности



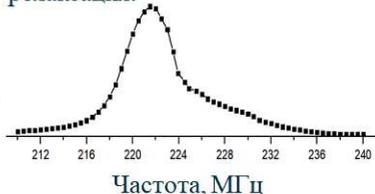
3. Интегрирование



5. Спектры на нескольких мощностях, построение **оптимального спектра**



6. Корректировки: коэффициент усиления, фактор Больцмана, T_2 релаксация.



Количественный ^{59}Co ЯМР спектр

Рисунок 1. Методика получения и обработки экспериментальных данных.

Третья глава посвящена результатам исследования строения модельных композитных материалов вида $\text{Co}/(\text{многостенные})$

углеродные нанотрубки) с использованием нанотрубок с разной морфологией и наблюдению переходов наночастиц кобальта из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние. Характерное время τ таких переходов описывается моделью аррениусовского типа, предложенной Неелем в 1949 году: $\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$, где K – константа магнитной анизотропии, V – объем частицы, k – постоянная Больцмана, T – температура и τ_0 – время «попытки» суперпарамагнитного перехода. Для исследования таких переходов оптимальными являются образцы с узким распределением частиц по размерам. В данной работе для создания такого оптимального модельного образца металлический кобальт с массовым содержанием около 4-5% наносился на многостенные углеродные нанотрубки трёх различных размеров: МУНТ-1 (внутренний диаметр 4 нм, внешний диаметр 7 нм), МУНТ-2 (внутренний диаметр 4 нм, внешний диаметр 9.5 нм) и МУНТ-3 (внутренний диаметр 7 нм, внешний диаметр 18.5 нм).

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Рис. 2) во всех образцах были обнаружены наночастицы кобальта, закреплённые во внутренних каналах нанотрубок. Поперечный размер таких частиц был ограничен внутренним размером нанотрубок. Для образца, нанесенного на самые крупные нанотрубки МУНТ-3, изображения ПЭМ также продемонстрировали наличие более крупных частиц, закреплённых на внешней поверхности нанотрубок и никак не ограниченных в росте в любом направлении.

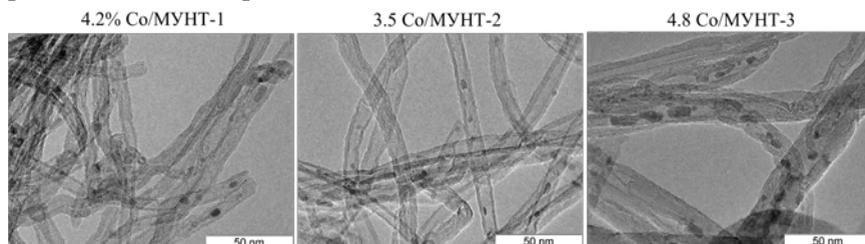


Рисунок 2. Изображения просвечивающей электронной микроскопии композитных материалов Co/МУНТ, нанесённых на различные типы МУНТ.

На ^{59}Co ЯМР спектрах во внутреннем поле образцов Co/МУНТ (Рис. 3а), записанных при комнатной температуре,

наблюдались более значительные отличия между образцами. На интенсивном спектре образца 4.8 % Co/МУНТ-3 наблюдались не только линии, относящиеся к маленьким однодоменным частицам кобальта, но и линия на частоте около 213 МГц, которая, согласно литературным данным, относится к многодоменным частицам кобальта с гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковкой [1]. Таким образом, в образце, нанесённом на самые крупные нанотрубки МУНТ-3, методом ^{59}Co ЯМР спектроскопии были обнаружены частицы заведомо большие 70 нм [2], которые не наблюдались на изображениях ПЭМ. На спектрах оставшихся образцов наблюдались только линии, относящиеся к однодоменным частицам кобальта, и для образца, нанесенного на самые маленькие нанотрубки МУНТ-1, интенсивность спектра была значительно ниже, что при схожих значениях удельной поверхности и концентрации кобальта означало, что в этом образце большая доля частиц кобальта находилась в суперпарамагнитном состоянии. Таким образом, именно этот образец оказался наиболее интересным с точки зрения наблюдения переходов суперпарамагнетик-ферромагнетик.

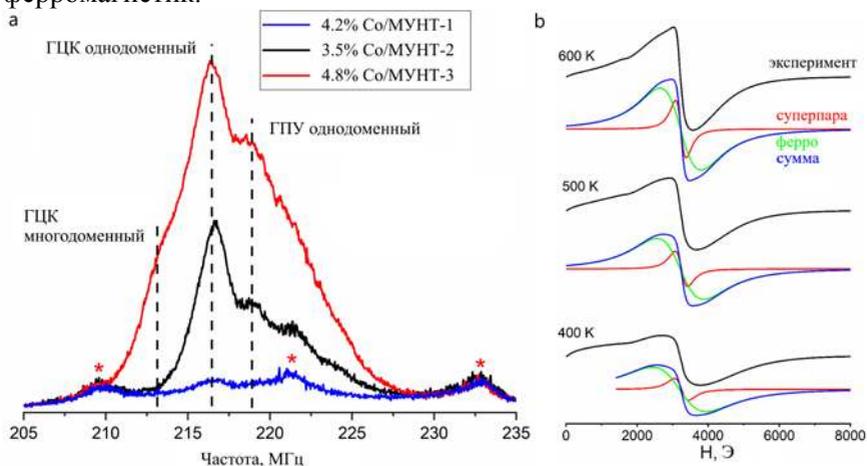


Рисунок 3. а – ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле композитных материалов Co/МУНТ, нанесённых на различные типы МУНТ; б – спектры ферромагнитного резонанса образца 4.2% Co/МУНТ-1 при повышенных температурах.

Изображения ПЭМ образца, нанесенного на нанотрубки МУНТ-1, были детально проанализированы для построения распределения частиц по объему, так как именно этот параметр входит в модель Нееля. Кроме того, для этого образца были записаны спектры ферромагнитного резонанса (Рис. 3б), который был использован в качестве дополнительного метода для уточнения параметра τ_0 в модели Нееля, который в нашем случае оказался равен $3.55 \cdot 10^{-11}$ с. Наконец, для образца 4.2% Со/МУНТ-1 были записаны и проанализированы ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле при комнатной температуре и при 30 К (Рис. 4а), на которых наблюдалось более чем 40-кратное увеличение сигнала при пониженной температуре, связанное с блокировкой частиц в ферромагнитное состояние. Путём сравнения данных ^{59}Co ЯМР спектроскопии и электронной микроскопии с использованием теоретической модели Нееля (Рис. 4б) нам удалось впервые продемонстрировать, что метод ЯМР спектроскопии во внутреннем поле может быть использован для количественного описания размеров частиц в образце.

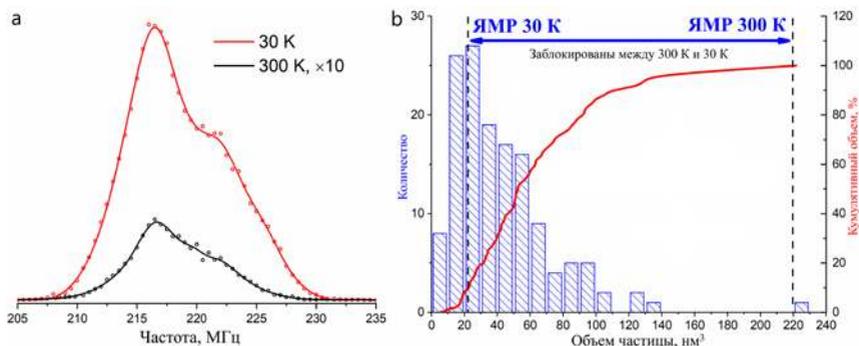


Рисунок 4. а – ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле композитного материала 4.2% Со/МУНТ при разных температурах; б – синяя гистограмма – распределение частиц по объему, полученное по данным ПЭМ. Красной линией показана кривая суммарного объема всех частиц меньше некоторого объема. Это значение соответствует суммарному объему суперпарамагнитных частиц при фиксированном значении объема блокировки. Вертикальными пунктирными линиями показаны значения объема блокировки для характерного времени ЯМР эксперимента при температурах 30 К и 300 К.

В четвертой главе исследуется влияние поверхности носителя на строение нанесённых наночастиц металлического кобальта на примере модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для создания модельных систем были использованы нанодисперсные порошки метастабильных модификаций оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные прокалкой псевдобёмита и гиббсита соответственно. Фазовый состав этих порошков был проверен с помощью классической ^{27}Al ЯМР спектроскопии с вращением под магическим углом, а их удельные поверхности ($200 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $175 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) были определены с помощью адсорбции азота по методу БЭТ.

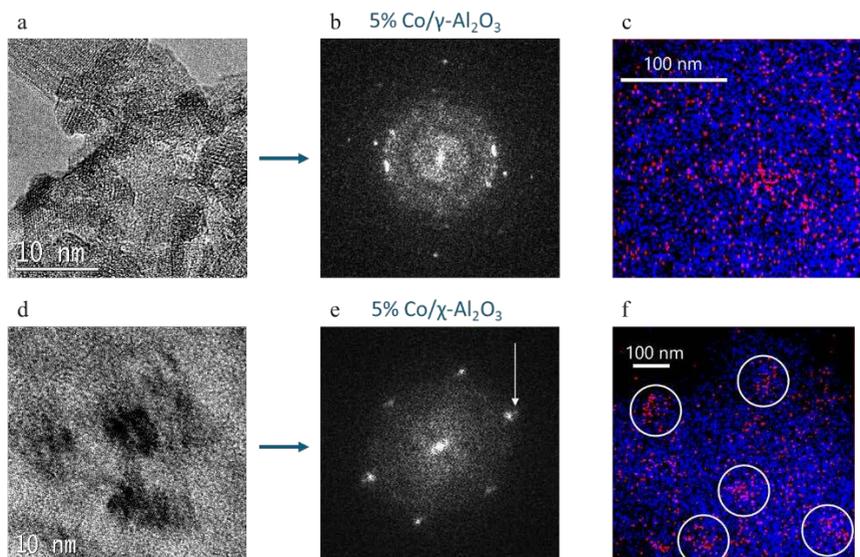


Рисунок 5. a, d – ПЭМ изображения образцов, нанесённых на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно; b, e – результаты пространственного преобразования Фурье изображений a и d. Белой стрелкой показан двоянный рефлекс, в который дают вклад как носитель, так и частицы Co, который говорит о наличии эпитаксиального взаимодействия между кобальтом и поверхностью носителя; c, f – результаты элементного картирования образцов, нанесённых на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно, красным цветом показаны сигналы Co, синим – сигналы Al, белыми кругами выделены области скопления частиц Co.

На полученные носители методом пропитки по влагоемкости с последующим восстановлением был нанесён металлический кобальт с весовым содержанием 5%. Морфология носителей и нанесённых частиц кобальта исследовалась с помощью методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 5). Носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ был представлен агломератами произвольно ориентированных нанокристаллитов, а оксид $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоял из сравнительно больших (около 1 мкм) пластинчатых частиц, имеющих строгую ориентацию. Наночастицы кобальта, нанесенные на χ -фазу оксида алюминия были больше по размеру по сравнению с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, на поверхности $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдались частицы гексагонально-упакованного кобальта, эпитаксиально ориентированные на поверхности частиц носителя, что было хорошо видно на пространственном преобразовании Фурье изображений ПЭМ (Рис. 5e).

По спектрам ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле (Рис. 6a) было определено соотношение между ГПУ и ГЦК упаковками в образцах, которое составило 0.33 для образца 5% Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 0.66 для образца 5% Co/ $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, что могло быть связано с большим размером частиц на $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как для наночастиц кобальта стабильность ГПУ упаковки растёт с их размером. Таким образом, методами ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца и электронной микроскопии было показано, что наночастицы кобальта, нанесенные на χ -фазу оксида алюминия больше по размеру (что также видно на изображениях элементного картирования, Рис. 5c,f) а также содержат большее количество гексагонально-упакованного кобальта по сравнению с частицами на γ -фазе.

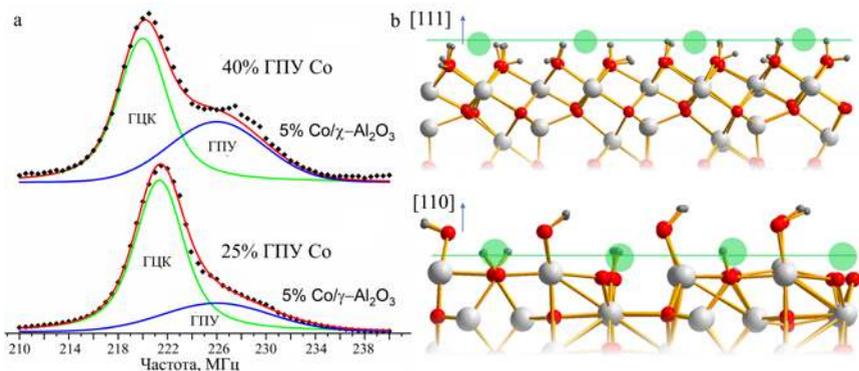


Рисунок 6. а – ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле образцов модельных катализаторов СФТ, записанные при температуре 30 К. Черные точки – экспериментальные данные, зелёным показана симулированная линия ГЦК Co, синим – симулированная линия ГПУ Co. Красная линия – сумма симулированных линий. б – модели 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+} .

Для объяснения разницы между этими фазами оксида алюминия мы воспользовались моделями их поверхностей (Рис. 6б), в основном представленных кристаллическими плоскостями (110) и (111) шпинельной структуры для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии [3, 4] поверхность (110) покрыта гидроксильными группами как мостикового, так и терминального типа, в то время как гидроксильный покров поверхности (111) представлен в основном мостиковыми ОН-группами. Согласно работе [5] характер взаимодействия ионов кобальта из водного пропиточного раствора с поверхностью альфа-оксида алюминия (корунда) зависит от типа гидроксильных групп и расположения вакансий, доступных для Co^{2+} . Если поверхность содержит только мостиковые гидроксильные группы, вакансии для ионов не способствуют образованию стабильных комплексов кобальта на поверхности носителя, в то время как наличие мостиковых и терминальных гидроксильных групп способствует закреплению наиболее стабильных октаэдрических комплексов.

Таким образом, полученные нами модели поверхностей метастабильных фаз легко сопоставимы с моделями поверхностей корунда из приведённой работы, что позволило нам предложить полуэмпирическую модель, согласно которой смешанный гидроксильный покров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, состоящий из терминальных и мостиковых групп, способствует распределению ионов Co^{2+} по поверхности на стадии пропитки, что приводит к уменьшению размеров частиц металлического Co после восстановления по сравнению с $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, поверхность которого способствует росту частиц кобальта.

Пятая глава посвящена исследованию другого типа катализаторов синтеза Фишера-Тропша – массивных керамометаллических систем, основанных на механохимически активированных сплавах кобальта и циркония. Такие системы обладают отличной механической прочностью и теплопроводностью, обусловленным наличием металлического компонента, однако механохимический метод приготовления не позволяет получить образцы с высокой удельной поверхностью. Одним из способов увеличения дисперсности частиц, полученных механохимической активацией, является обработка водородом под высоким давлением, которая вызывает неоднородное расширение различных фаз в образце при абсорбции водорода, которое и приводит к измельчению частиц.

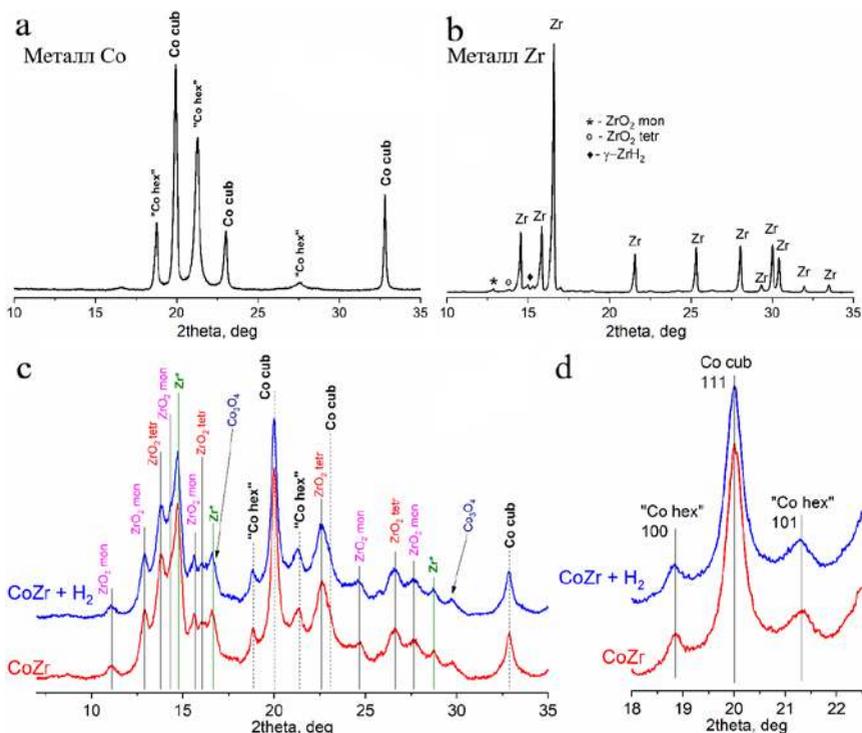


Рисунок 7. а, b – рентгеновские дифрактограммы исходных порошков кобальта и циркония. с – рентгеновские дифрактограммы продукта механохимической реакции до (красный) и после (синий) обработки водородом под высоким давлением. d – увеличенные фрагменты дифрактограмм, включающие область рефлексов металлического кобальта.

Исходные металлы состояли из крупных микрометровых частиц с достаточно большими областями когерентного рассеяния (ОКР), определенными методом порошковой рентгеновской дифракции (около 20 нм для кобальта и около 100 нм для циркония, Рис. 7а,б). После механохимической активации и обработки водородом смеси этих металлов размеры ОКР всех фаз в образце значительно уменьшились и составили уже 3-9 нм, однако других отличий между образцами до и после обработки водородом методами рентгеновской дифракции (Рис. 7с,д), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии не было обнаружено.

Несмотря на это, методом адсорбции аргона было продемонстрировано, что удельная поверхность образца после обработки водородом выросла более чем в два раза.

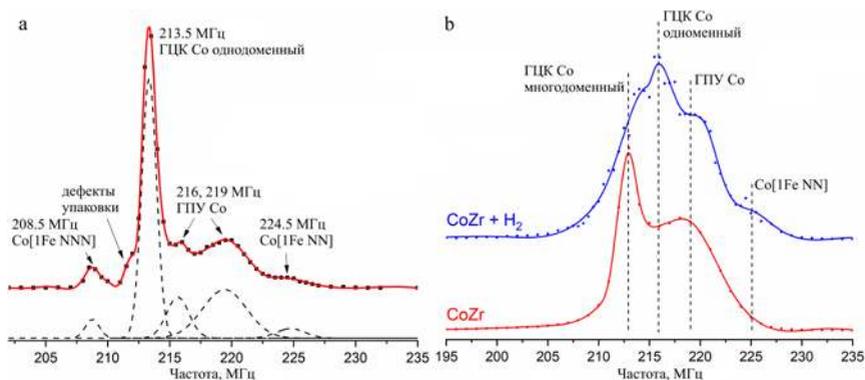


Рисунок 8. а – ^{59}Co ЯМР спектр во внутреннем поле исходного металлического кобальта (красный), пунктирными линиями показаны линии отдельных структур кобальта, полученные разложением спектра на гауссианы. с – ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле продукта механохимической активации порошков Co и Zr до (красный) и после (синий) обработки водородом.

По данным ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле (Рис. 8а) исходный металлический кобальт был представлен в основном кубической упаковкой с небольшим количеством дефектов упаковки и гексагональной фазы. Также в образце присутствовала примесь железа в решётке кобальта с молярным содержанием около 0.3%. На спектре образца после механохимической активации (Рис. 8б, красный) наблюдалась интенсивная линия, соответствующая гексагональной упаковке кобальта и связанная с появлением большого количества дефектов упаковки, возникших во время активации частиц в высокоэнергетической шаровой мельнице. На спектре образца, обработанного водородом под высоким давлением (Рис. 8б, синий), помимо линий многодоменных частиц Co с ГЦК и ГПУ упаковками появилась линия на частоте около 216 МГц. Благодаря измерению зависимости оптимального магнитного поля (а, следовательно, и коэффициента усиления) от частоты (Рис. 9) удалось показать, что эта линия связана с наличием в образце значительного количества

маленьких однодоменных частиц кобальта, которые образовались после обработки водородом.

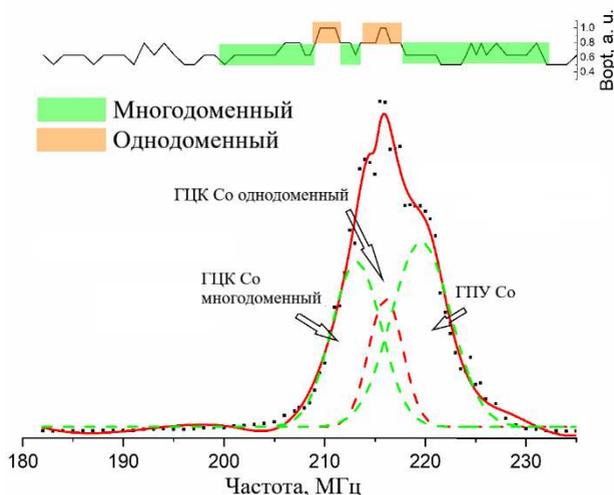


Рисунок 9. ^{59}Co ЯМР спектр во внутреннем поле образца, обработанного водородом. Черными точками показаны экспериментальные точки, красной сплошной линией – интерполяционный спектр. Штриховыми линиями показаны линии от различных структур металлического Co. Сверху спектра приведен график распределения оптимального поля: зелёным цветом показаны области, соответствующие многодоменным частицам, а рыжим цветом – области, соответствующие однодоменным частицам.

По результатам измерения методами рентгеновской дифракции и ^{59}Co ЯМР во внутреннем поле была предложена модель измельчения частиц с помощью обработки водородом под высоким давлением (Рис. 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.

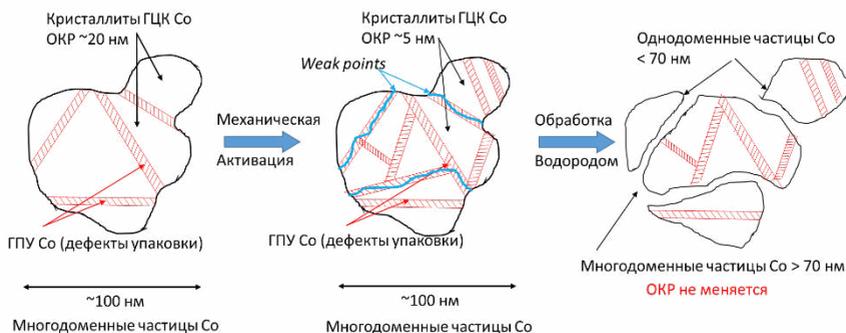


Рисунок 10. Схема превращений частиц металлического кобальта при механической активации и обработке водородом при высоком давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Данная работа 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, нанесённых 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.

Публикации автора по теме диссертации

1. 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. – Т. 44. – № 5. – С. 4801-4806. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.066
2. Yakovlev I.V. Effect of Carbon Coating on the Thermal Stability of Nanocrystalline $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Yakovlev I.V., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Bedilo A.F. //Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Т. 240. – С. 122135:1-5. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122135

3. 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'Espinose de Lacaillerie J-B. //PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – № 4. – С. 2723-2730. DOI: 10.1039/d0cp05963c
4. Yakovlev I.V. Formation of Metal-Oxide Nanocomposites with Highly Dispersed Co Particles from a Co-Zr Powder Blend by Mechanical Alloying and Hydrogen Treatment / Yakovlev I.V., Tikhov S.F., Gerasimov E.Y., Kardash T.Y., Valeev K.R., Salanov A.N., Chesalov Y.A., Lapina O.B., Lomovskii O.I., Dudina D.V. //Materials. – 2023. – Т. 16. – С. 1074. DOI:10.3390/ma16031074
5. 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. – Т. 421. – С. 210-220. DOI: 10.1016/j.jcat.2023.03.018

Тезисы докладов автора по теме диссертации

1. Яковлев И. В. Твердотельная ЯМР-спектроскопия для исследования функциональных материалов на основе оксида алюминия / Яковлев И.В. Лапина О.Б. // Студент и научно-технический прогресс: 55-я Международная научная студенческая конференция, 16-20 Апреля 2017 (*Новосибирск, Россия*)
2. Yakovlev I.V. ⁵⁹Co Internal Field NMR as a tool for determining structure and sizes of Co nanoparticles / Yakovlev I.V., d'Espinose de Lacaillerie J-B., Lapina O.B. // 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference-ISMAR, 22-27 August (*Osaka, Japan*)
3. Yakovlev I.V. Application of ⁵⁹Co Internal Field NMR for determination of size and structure of Co nanoparticles / Yakovlev I.V., d'Espinose de Lacaillerie J-B., Lapina O.B. // 19th International School-Conference "Magnetic resonance and its applications" (SPINUS-2022), 28 March – 1 April (*Saint Petersburg, Russia*)
4. Yakovlev I.V. Hydrogen Pulverization of Metallic Cobalt Observed by ⁵⁹Co Internal Field NMR of Co-Zr Cermet Precursor / Yakovlev I.V., Tikhov S.F., Lapina O.B. // 20th International School-Conference "Magnetic resonance and its applications" (SPINUS-2023), 27-30 March (*Saint Petersburg, Russia*)

Литература

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Khabibulin D.F. Structure of C@Al₂O 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.
5. 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.