

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Яковлева Ильи Вадимовича « ^{59}Co 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 Яковлева Ильи Вадимовича посвящена определению возможностей метода ЯМР спектроскопии во внутреннем поле образца на ядре ^{59}Co в применении к исследованию функциональных композитных материалов на основе наночастиц металлического кобальта. Актуальность этой темы обусловлена тем, что такие материалы находят множество различных применений в таких важных областях как создание эффективных гетерогенных катализаторов, материалов для накопления энергии и полимерных покрытий с регулируемыми электромагнитными свойствами. Это делает важной задачу описания строения наночастиц кобальта и выявления связи между строением и функциональными свойствами данных материалов. Для решения подобных задач перспективным является метод ЯМР-спектроскопии во внутреннем магнитном поле исследуемого образца. Данный метод может быть использован для определения кристаллической и магнитной структур частиц кобальта, а также для описания их распределения по размерам в образце. Однако расшифровка полученных спектров реальных образцов иногда является очень трудоемкой задачей. Автор диссертационной работы исследовал специально подобранные модельные образцы для определения того, как на экспериментальные спектры влияют такие важные факторы как размер наночастиц кобальта и их взаимодействие с носителем, а также привел результаты исследования реального предшественника керамометаллических катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

Помимо основного метода ЯМР-спектроскопии ядер ^{59}Co во внутреннем магнитном поле образца были привлечены дополнительные физические методы исследования для наиболее полного описания строения исследуемых материалов, что обосновывает достоверность результатов, представленных в данной работе. Также о достоверности представленных данных свидетельствуют публикации в высокорейтинговых журналах и выступления на российских и международных конференциях.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания экспериментальной части, трёх глав основной части результатов с заключением к каждой

главе, основных результатов и выводов, благодарностей, 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 источника.

Во **введении** приводятся актуальность работы и современное состояние в области исследования, формулируются его цели и задачи, описываются практическое значение и научная новизна работы, формулируются положения, выносимые на защиту, описываются степень достоверности результатов, личный вклад соискателя и степень апробации результатов в виде докладов на конференциях и научных публикаций, а также приводится структура работы с кратким описанием глав.

Первая глава посвящена теоретическим основам метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) во внутреннем магнитном поле образца, а также особенностям и отличиям этого метода от классической ЯМР-спектроскопии диамагнетиков. Приводится решение системы уравнений на намагниченности электронной и ядерной подсистем ферромагнетика как в отсутствие, так и в присутствии внешних магнитных полей. Обосновывается влияние магнитной доменной структуры ферромагнетика на коэффициент усиления радиочастотного магнитного поля. Описывается влияние формы и размера ферромагнитной частицы на поле размагничивания, которое она создаёт. Далее приводятся имеющиеся в литературе данные о применении этого метода к различным типам систем: массивным частицам кобальта, кобальтовым сплавам и различным наноструктурам. В конце главы даётся краткая историческая и справочная информация об основных объектах исследования в данной работе – катализаторах синтеза Фишера-Тропша.

Во **второй главе** приводится описание примененных в работе экспериментальных методов, главным из которых является ЯМР-спектроскопия ^{59}Co во внутреннем магнитном поле образца. Также приводится описание экспериментов по классической твердотельной ^{27}Al ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, рентгенофазовому анализу, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом, спектроскопии ферромагнитного резонанса. В конце главы приводятся условия и особенности синтеза всех исследованных образцов.

Третья глава посвящена исследованию наночастиц кобальта, нанесенных на многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) различной морфологии, которые в данном случае являются модельными образцами для исследования влияния размера частиц кобальта на экспериментальные ^{59}Co ЯМР спектры во внутреннем поле образца за счет

перехода частиц из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние. По данным методов ^{59}Co ЯМР-спектроскопии во внутреннем поле и просвечивающей электронной микроскопии был определен образец с наименьшей интенсивностью сигнала при комнатной температуре, который далее использовался для наблюдения переходов частиц из ферромагнитного состояния в суперпарамагнитное. В данной части работы привлекался также вспомогательный метод спектроскопии ферромагнитного резонанса, который позволил уточнить значение константы суперпарамагнитной Неелевской релаксации, что в конечном итоге позволило показать количественный характер метода ^{59}Co ЯМР-спектроскопии при описании размеров частиц в образце.

В **четвёртой главе** описываются результаты исследования модельных катализаторов синтеза Фишера-Тропша, представленных наночастицами кобальта, нанесёнными на низкотемпературные переходные фазы оксида алюминия гамма и хи. Такие материалы подвержены активному взаимодействию между частицами металла и носителем, что позволяет использовать поверхность носителя для управления свойствами нанесённой частицы. В работе методами ^{59}Co ЯМР спектроскопии и электронной микроскопии было продемонстрировано, что поверхность гамма-фазы оксида алюминия взаимодействует с кобальтом сильнее, чем поверхность хи-фазы, что приводит к распределению кобальта по поверхности в виде более мелких частиц, наличие которых может быть нежелательным в реальных катализаторах синтеза Фишера-Тропша. На основе полученных в этой работе данных об относительном вкладе сигналов ГЦК и ГПУ упаковок кобальта и литературных данных протонной ЯМР спектроскопии была выдвинута полуэмпирическая модель взаимодействия кобальта с гидроксильным покровом носителя.

Пятая глава посвящена изучению строения композитных материалов, полученных механохимической активацией смеси порошков металлического кобальта и циркония, которые являются перспективными предшественниками для создания керамометаллических катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Данные материалы были после механохимической активации обработаны водородом под высоким давлением для уменьшения размера частиц и увеличения удельной поверхности, так как низкая удельная поверхность является одним из значительных недостатков массивных керамометаллических катализаторов. В диссертационной работе методом ^{59}Co ЯМР-спектроскопии во внутреннем поле образца было впервые продемонстрировано, что такая обработка действительно приводит к образованию маленьких однодоменных частиц кобальта, то есть, было продемонстрировано увеличение дисперсности частиц.

В последней главе приводятся основные результаты и выводы, полученные в работе.

Яковлевым И. В. были получены следующие новые научные результаты:

- Путём исследования нанокомпозитов, состоящих из наночастиц кобальта, нанесённых на многостенные углеродные нанотрубки с привлечением дополнительных физических методов было показано, что метод ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле может быть использован для количественного описания распределения частиц в образце по размерам.

- На основе данных ^{59}Co ЯМР спектроскопии во внутреннем поле была предложена полуэмпирическая модель взаимодействия ионов кобальта в пропиточном растворе с поверхностью алюмооксидного носителя, что может использоваться для регулирования размеров металлических частиц с целью получения оптимальных катализаторов синтеза Фишера-Тропша

- Впервые было продемонстрировано уменьшение размеров кобальтовых частиц в механохимически активированных образцах путём обработки водородом под высоким давлением.

В целом диссертационная работа производит хорошее впечатление. Ее несомненным достоинством является использование автором наряду с основным (ЯМР) целого ряда дополнительных методов исследования вещества. Полученные результаты работы важны и интересны с точки зрения фундаментальной науки и практических приложений. Демонстрируется хорошее знание литературы. Результаты доложены на международных конференциях. Представленная диссертационная работа и используемые в ней подходы соответствуют предъявляемому уровню. Работа написана ясным языком и обладает понятной логикой изложения.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания.

1. В параграфе 2.1 автор совершенно справедливо отмечает, что амплитуда сигнала спинового эха в ферромагнетике усилена в η раз по сравнению с сигналом в диамагнитных соединениях, причём значения этого коэффициента усиления на различных частотах могут значительно различаться. Таким образом, для получения количественной информации из спектра ЯМР необходимо выполнять его коррекцию по коэффициенту усиления, зависящего, вообще говоря, от частоты. Однако из текста диссертации не совсем понятно, как это производилось на практике. По сути, для коррекции спектра нужно интенсивность спектра на каждой частоте умножить на поправочный коэффициент, который зависит от частоты. Можно ли этот поправочный коэффициент привести в виде формулы в явном виде? И сильно ли он зависит от частоты в тех диапазонах частот, которые использовались в работе?

2. ЯМР-сигнал ^{59}Co в монокристаллических частицах кобальта, нанесенных на углеродные трубки, наблюдается на частотах 216.5 МГц (в ГЦК фазе) и 222 МГц (в ГПУ фазе) (рис. 3.3). ЯМР-сигнал ^{59}Co в монокристаллических частицах кобальта, нанесенных на оксид алюминия Al_2O_3 , наблюдается на частотах 221 МГц и 226 МГц в ГЦК и ГПУ фазах соответственно (рис. 4.3). Разница в 4-5 МГц для кобальта, соответствующего одному и тому же типу решетки весьма существенна. Чем она обусловлена? Можно ли объяснить ее только различными размагничивающими полями или здесь имеются дополнительные причины?
3. В параграфе 5.4 обсуждается влияние на образцы CoZr их обработки водородом под высоким давлением. Автору удалось разделить вклады в ЯМР-спектр ^{59}Co от монокристаллических и поликристаллических частиц, используя различие коэффициента усиления в них (см. скорректированный спектр рис. 5.9). Но, к сожалению, не приведены полные спектры ^{59}Co , записанные при разных РЧ полях $B_{\text{ор}}$, оптимальных для монокристаллических и поликристаллических частиц, что являлось бы наиболее наглядной демонстрацией такого разделения.

Из замечаний по оформлению можно отметить следующие.

1. Подписи к рисункам в тексте диссертации оформлены с отклонениями от ГОСТ: для разделения номера иллюстрации и подписи следует использовать не точку, а тире.
2. В разделе структура и объем работы сказано, что работа изложена на 103 страницах, а по факту на 105.

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки работы.

Достоверность результатов подтверждена совокупностью используемых в работе физико-химических методов, а также литературными данными. Основные результаты отражены в 5 публикациях в высокорейтинговых журналах, а также представлялись на международных конференциях. Содержание автореферата полностью и правильно отражает содержание диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Яковлева Ильи Вадимовича « ^{59}Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле функциональных материалов на основе наночастиц металлического кобальта» по уровню выполнения, объёму, актуальности, новизне, значимости и достоверности полученных результатов удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в т.ч. соответствует пункту 9 «Положения о присуждении учёных степеней» утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присвоения ему искомой

степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Юрий Владимирович Пискунов



Ведущий научный сотрудник лаборатории кинетических явлений
доктор физико-математических наук

специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

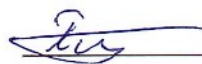
620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

Тел. +7-(343)3783839

Электронная почта: piskunov@imp.uran.ru

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

« 8 » июня 2023 г.



Ю.В. Пискунов

Подпись и контактные данные Пискунова Ю. В. удостоверяю

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН

канд. физ.-мат. наук



И.Ю. Арапова