

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное  
Учреждение высшего образования  
«Новосибирский национальный исследовательский университет»  
Физический факультет

Кафедра общей физики

Седельников Никита Сергеевич

**Исследование Ni-Zn катализаторов  
методом ферромагнитного  
резонанса**

2 курс

Группа 20301

Научный руководитель:

к.ф. - м.н.

\_\_\_\_\_ С.С. Якушкин

Оценка научного руководителя

\_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021г.

Преподаватель практикума:

\_\_\_\_\_ В.Т. Астрелин

Оценка преподавателя

\_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021г.

Содержание:

1) Аннотация.....	3
2) Введение.....	3
3) Теоретическая часть.....	4
1. Теоретические основы метода исследования.....	4
2. Метод исследование.....	5
4) Экспериментальная часть.....	6
1. Установка.....	6
2. Исследуемый образец.....	7
3. Обработка полученных данных .....	7
5) Обсуждение результатов.....	10
6) Заключение.....	11
7) Список литературы.....	12

## **Аннотация**

В данной работе исследуется активная фаза Ni-Zn катализаторов методом ферромагнитного резонанса (ФМР). Метод ферромагнитного резонанса широко применяется при исследовании дисперсных магнетиков, например каталитических систем на основе магнитных наночастиц. В выбранных нами двух образцах катализаторов в качестве активной фазы используются наночастицы сплава никеля Ni и цинка Zn, с различным относительным содержанием металлов. Исследование методом ФМР позволяет получить данные о структуре и свойствах исследуемых образцов, такие как природа магнитной фазы, размерные характеристики магнитных частиц, их форма и так далее.

Результатом проделанной работы стало найденная взаимосвязь между температурой и формой полученного спектра вблизи температуры Кюри, изменения интенсивности и ширины линии.

Общая ошибка данных складывается из: погрешности определения температуры (погрешность мультиметра, при измерении напряжения на термопаре) и погрешности измерения параметров спектра шагом изменения магнитного поля  $\sim 1,7\text{Э}$ , шаг измерения интенсивности поглощения  $< 10^{-15}$ .

## **Введение**

Изучение активной фазы каталитических систем крайне важный вопрос, потому что катализаторы широко применимы не только в химическом производстве, но и незаменимы в решении современных проблем, связанных экологией. Катализаторы на основе соединений никеля широко применяются в органическом синтезе, в процессах, связанных с переработкой нефти.

В данной работе исследовались катализаторы гидрирования на основе Ni-Zn наночастиц в матрице оксида кремния. Данные катализаторы планируется применять в реакции гидрирования биомассы – важного этапа облагораживания биотоплива.

В данной работе ставилась задача проследить общую тенденцию изменений формы спектра ФМР Ni-Zn наночастиц в катализаторе при нагревании вблизи температуры Кюри.

Для решения поставленной задачи использовали ЭПР спектрометр X-диапазона (10 ГГц), оснащенный температурной приставкой, позволяющей регистрировать спектры в диапазоне температур 300-1000 К.

## **Теоретическая часть**

### **Теоретические основы метода исследования**

В основе метода исследования лежит явление ферромагнитного резонанса - поглощения ферромагнетиком энергии переменного магнитного поля если частота изменения этого поля совпадает с Ларморовской частотой прецессии магнитного момента. Рассмотрим это явление в рамках классической механики.. Общий магнитный момент частицы есть векторная сумма всех магнитных моментов отдельно взятых электронов. И в случае ферромагнитной частицы, находящейся во внешнем постоянном магнитном поле можно утверждать. Что все магнитные моменты электронов, связанных сильным магнитным взаимодействием в такой частице сонаправлены (наличием доменов и доменными стенками пренебрежем из-за наличия внешнего постоянного магнитного поля). Величина магнитного момента такой частицы значительно больше, чем магнитный момент одного

электрона, а значит квантовой природой электронного магнитного момента можно пренебречь. Во внешнем постоянном магнитном поле, вектор намагниченности будет процессировать относительно вектора постоянного поля с Ларморовской частотой  $\omega_0 = -\gamma H_0$  (2). При добавлении внешнего переменного магнитного поля -  $H_1$ , вектор которого будет перпендикулярен внешнему постоянному полю. Такая

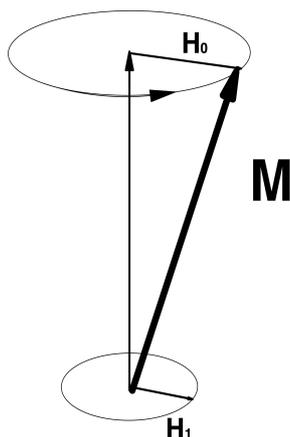


Рис.1 Процессия магнитного момента электрона, под действием постоянного и переменного магнитного поля с Ларморовской частотой

процессия вектора магнитного момента относительно вектора постоянного магнитного поля будет наблюдаться лишь при совпадении частоты переменного магнитного поля с Ларморовской частотой, в противном случае, со временем, резонанс нарушится и суммарный магнитный момент станет равен нулю. Переориентация магнитных моментов в постоянном магнитном поле осуществляется за счёт поглощения энергии из переменного магнитного

поля. [1]

### Метод исследования

Метод ферромагнитного резонанса заключается в помещении исследуемого образца в систему с перпендикулярно направленными постоянным и переменным магнитными полями. Результатом этого является поглощения энергии переменного магнитного поля в виде первой производной сигнала поглощения.

Особенностью ферромагнетиков является высокая магнитная восприимчивость (много больше, чем у парамагнетиков) и доменная структура, где магнитные моменты атомов сонаправлены, что характерно отличает его от парамагнетиков, где доменная структура отсутствует, а их магнитная проницаемость около 1. Однако магнитная структура ферромагнетиков разрушается при нагревании до температуры, называемой температурой Кюри, тогда ферромагнетик проявляет свойства парамагнетика, до момента пока вновь не остынет до температуры, ниже температуры Кюри.

При исследовании дисперсных образцов металлических наночастиц, особенно при повышенных температурах, возникает необходимость бороться с окислением металлов в атмосфере воздуха. Более того, зачастую наночастицы окисляются и при комнатной температуре. Поэтому для того чтобы исследовать магнитные свойства дисперсных образцов наночастиц их необходимо предварительно восстановить. Стандартным методом является использование нагревания в восстановительной среде газообразного водорода.

## **Экспериментальная часть**

### **Установка**

Исследуемые спектры были получены с использованием радиоспектрометра Bruker ELEXSYS 500. Ниже приведена схема использованной установки.

Образец закрепляется в кварцевой трубке с двойными стенками, образуя реактор, куда поступает водород. Кварцевая трубка вносит несущественный вклад в результат. После закрепления вольфрам-рениевой термопары для фиксирования фактической температуры при снятии спектра, сосуд помещается в СВЧ-резонатор, где поток горячего воздуха постепенно, нагревает исследуемый образец. Далее, когда

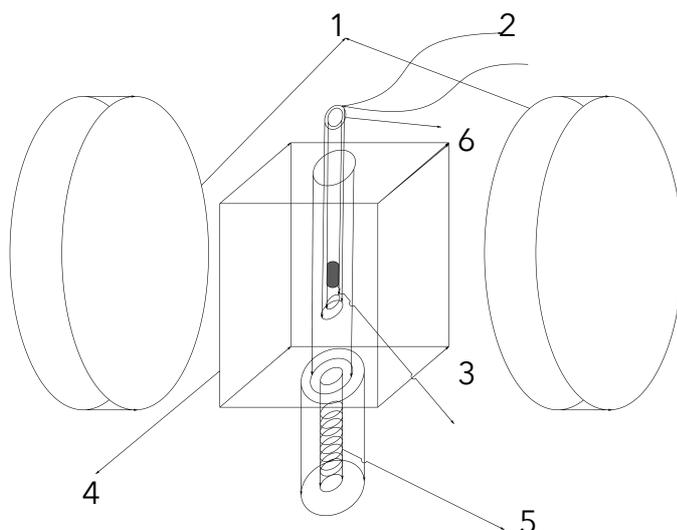


Рис.2

1-Полюса электромагнита; 2-Термопара; 3 - Исследуемый образец; 4-СВЧ - Резонатор; 5 - Нагревательный элемент; 6 - Кварцевая трубка

подготовительные процессы завершены, с генератора, через волновод, в резонатор попадает переменное магнитное поле с частотой  $\sim 9,2$  ГГц (X-band), после чего, прошедший фильтр низких частот, сигнал регистрируется на детекторе, где преобразуется в форму производной от интегральной интенсивности спектра.[2]

### **Исследуемые образцы**

В качестве объекта исследования были выбраны образцы катализаторов наночастиц сплава Ni-Zn в инертной матрице оксида кремния – условное обозначение такой структуры – Ni-Zn/SiO<sub>2</sub> процентное содержание Ni в сплаве составляло 80 %. Размер частиц, по данным электронной микроскопии около 10 нм.

## Экспериментальные данные

После начала эксперимента спектры ФМР регистрируются в процессе нагревания (восстановления образца) с шагом 50 - 100К по данным термопары прибора, вплоть до достижения температуры, при которой происходит восстановление Ni-Zn сплава из его оксида. Фактическая температура, до которой образец нагревался в процессе регистрации спектра, измерялась внутренней термопарой.

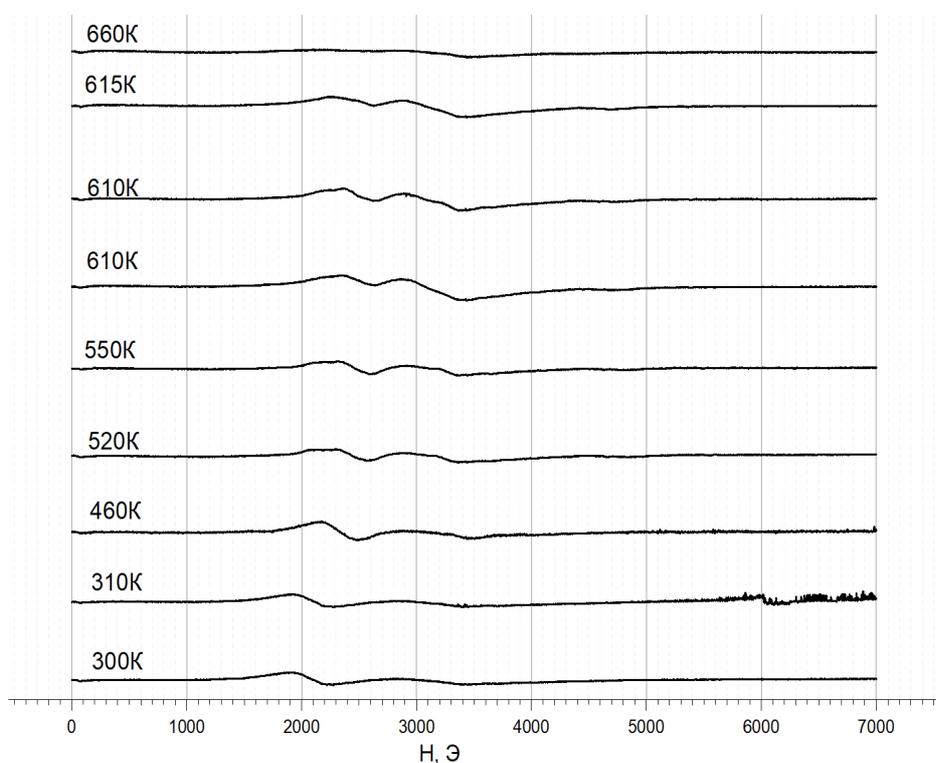


Рис.4  
Спектры в процессе нагревания образца

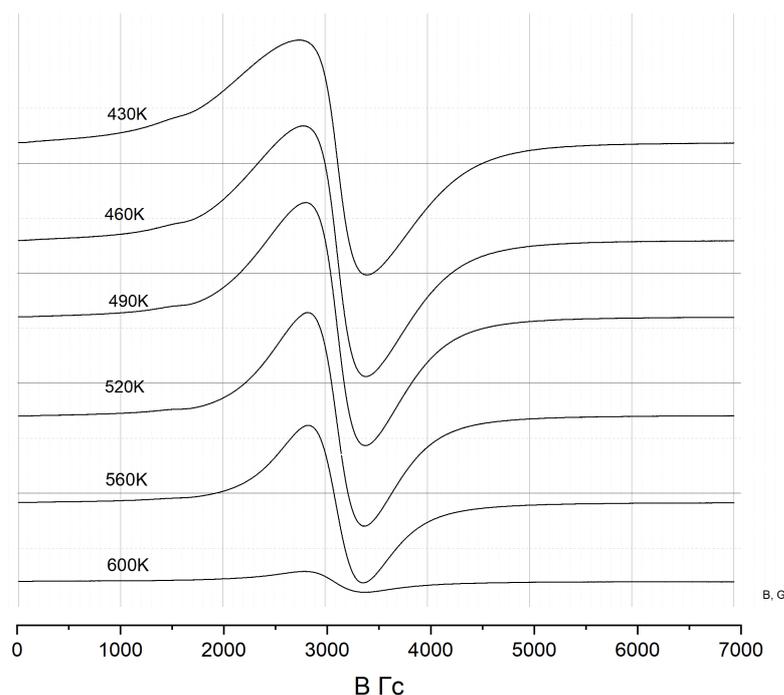


Рис.4  
Спектры при постепенном охлаждении Ni-Zn/SiO<sub>2</sub>  
80%Ni

Как видно из формы спектров, снятых вплоть до прохождения температуры Кюри, резонанса не возникает. Исходя из этого можно утверждать, что подавляющее количество металла в образце окислено.

После прохождения точки Кюри, которая для данного образца оказалась ~605 К, магнитная структура разрушается и свойства образца скачкообразно меняются, ферромагнитные свойства не проявляются, вплоть до момента его остывания ниже температуры Кюри. При этом важно отметить, что восстановления при понижении температуры не происходит – действительно на первом этапе эксперимента было показано, что температуры ниже 605К недостаточно для восстановления. Таким образом, изменение формы спектров (ширины линии, интенсивности) можно связать с изменением магнитных свойств сплава Ni-Zn при повышенных температурах.

На Рис.4, где представлены спектры с постепенным охлаждением образца, амплитуда спектра резко изменилась, и форма спектра свидетельствует о наличии резонанса.

### **Обработка полученных данных**

Найдём зависимость интенсивности и peak-peak значения ширины спектра от температуры.

Полученный спектр есть усреднённая по всем ферромагнитным частицам первая производная от интегральной интенсивности. Интенсивность поглощения определяется двойным интегралом от спектра, , что вносит некоторый вклад в общую погрешность. Можно оценить погрешность измерения интенсивности сравнением интегральной интенсивности спектра от восстановленного образца и образца до восстановления. Вычисление дает величину  $\sim 0,4\%$ .

К основным параметрам, характеризующим спектр относятся: ширина линии, g- фактор, форма линии, амплитуда.

В данной работе внимание сконцентрировано на ширине линии и интенсивности, т.к. эти параметры отражают поведение ансамбля магнитных частиц при изменении температуры.

На рис.5 приведена искомая зависимость ширины линии и значение интенсивности при соответствующей температуре. Прослеживается тенденция к увеличению ширины линии при понижении температуры, за исключением точки  $\sim 600$  К. Интенсивность поглощения спектров, с уменьшением температуры, выходит на свой максимум. Это хорошо

согласуется с тем, что интенсивность поглощения линии ФМР для ферромагнетика пропорциональна его намагниченности.

### Заключение

Результатом проделанной работы является зависимость интенсивности и ширины линии спектров активной фазы Ni-Zn катализаторов от температуры. Удалось эмпирически определить особенности магнитной структуры Ni-Zn частиц при повышенной температуре и вычислить температуру Кюри (605K).

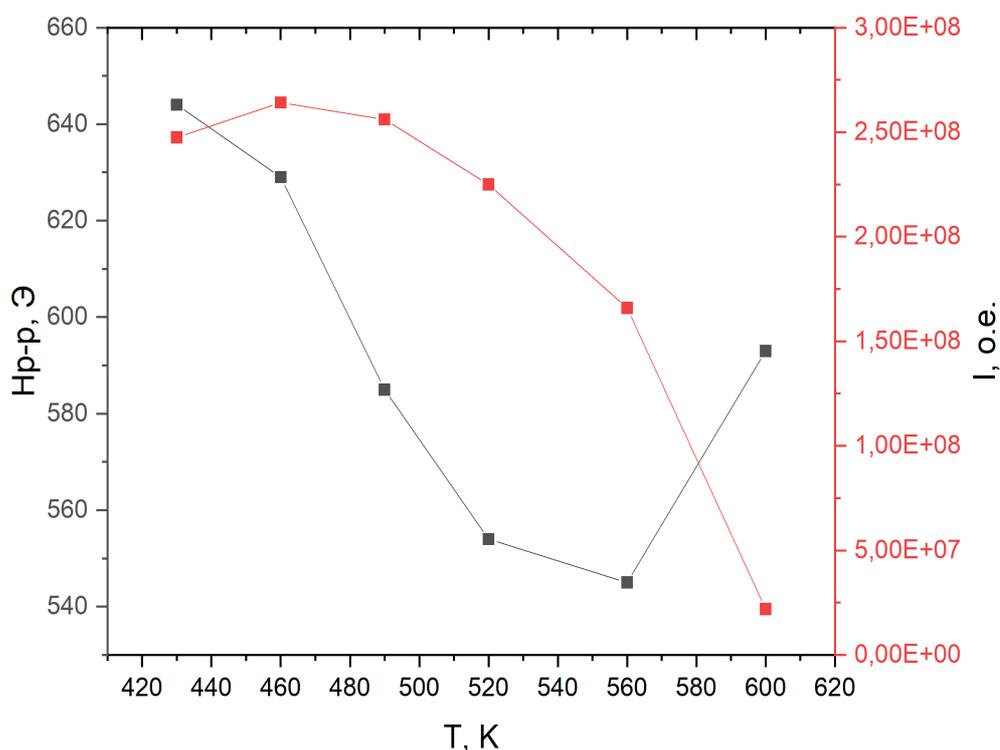


Рис.5

Зависимость интенсивности и ширины реак-реак от температуры  
При остывании образца

## Использованная литература

- 1) Е.Н. Кукаев, А.Ю. Куксин, А.О. Тишкина «Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса» / МФТИ, 2016.
- 2) С.С. Якушкин «Исследование магнитоупорядоченной фазы в системах  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  методом ферромагнитного резонанса»/ Новосибирск, ИК СО РАН, 2014.  
С- 38.
- 3) Н.Б. Асанбаева, П.М. Калетина, Д.В. Стась «Методы ЭПР в лабораторных работах по химической кинетики» / Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019.
- 4) А. А. Slinkin, "Application of the Ferromagnetic Resonance Method in the Study of Heterogeneous Catalysts»/*RUSS CHEM REV*, 1968.  
С - 1521-1523
- 4) Д.Р. Болтон «Теория и практические приложения метода ЭПР»/ Мир, 1975.
- 5) А. Ю. Гойхман, А. В. Зенкевич, Е. Е. Прохоренко, А.О. Черненко, А.А. Алиевский, А.Ю. Зюбин, Г.С. Куприянова «Исследование структур для магнитных туннельных переходов методом ферромагнитного резонанса»/ Вестник российского государственного университета имени И. Канта/ Калининград, 2009.
- 6) С.С. Якушкин «Исследование магнитоупорядоченной фазы в системах  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  методом ферромагнитного резонанса»/ Новосибирск, ИК СО РАН, 2014.  
С- 38.































