

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института катализа СО РАН  
академик Бухтияров В.И.



марта

2020 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН).

Диссертация «Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ » выполнена в группе аэрозольного катализа Института катализа СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Баронский Марк Германович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», в группе аэрозольного катализа в должности младшего научного сотрудника.

В 2013 г. Баронский М.Г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по специальности «Физика».

С 2013 по 2017 год соискатель проходил обучение в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по направлению подготовки 02.00.04 «Физическая химия». Для сдачи экзаменов по направлению подготовки 01.04.05 «Оптика» соискатель был закреплен в аспирантуру Института автоматики и электрометрии СО РАН в 2018 году, где сдал экзамены по этому направлению.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов (история и философия науки, английский язык) по направлению «Физическая химия» было выдано в 2017 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Федеральный

исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Снытников Валерий Николаевич, работает ведущим научным сотрудником в группе аэрозольного катализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

По итогам обсуждения диссертации на семинаре отдела нетрадиционных каталитических процессов принято следующее заключение:

### **Актуальность работы**

Оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) является широко востребованным материалом во многих областях науки и техники. Как известно, оксид алюминия обладает большим набором различных полиморфных модификаций –  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  и др., которые необратимо переходят в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при температурах 1050-1200°C в зависимости от структурных свойств метастабильных веществ-предшественников. Оксид алюминия широко применяют для создания активных элементов твердотельных лазеров, термолюминесцентных дозиметрических датчиков, диэлектрических зеркал и просветляющих покрытий. Низкотемпературные метастабильные фазы  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  активно используются в качестве носителей для гетерогенных катализаторов и, в частности,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  используется как носитель для алюмохромовых катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , применяемых в реакции дегидрирования  $\text{C}_3\text{-C}_5$  парафинов. Промышленные алюмохромовые катализаторы являются сложными многокомпонентными и многофазными системами. На сегодняшний день, для  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  систем остаются до конца невыясненными особенности механизма протекания каталитической реакции, природа активного центра и т.п. Свойства алюмохромовых катализаторов зависят от методов и режимов приготовления исходного носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , его фазового и примесного состава, степени дисперсности, а также от природы наносимого компонента. Наряду с этим, важным аспектом является разработка доступных экспресс методов исследования физико-химических, оптических свойств носителей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов.

Известно, что хром, железо, марганец и другие d-элементы могут присутствовать в низких концентрациях ( $<10^{-3}$  масс.%) в качестве естественных примесей в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Способность к люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , внедренных в матрицу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изученность собственного электронного строения ионов позволяет использовать их в



качестве люминесцентных зондов. Кроме того, использование низких концентраций примесей 3d-элементов в качестве ионов – зондов дает возможность обойтись без специального легирования образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и, тем самым, избежать внесения дополнительных искажений в структуру материала. В то же время, многочисленные исследования показали, что структурно-чувствительные свойства, в частности,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , во многом определяются анионными дефектами решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , – кислородными вакансиями в различном зарядовом состоянии –  $\text{F}^-$ ,  $\text{F}^+$ ,  $\text{F}_2^-$ ,  $\text{F}_2^+$ ,  $\text{F}_2^{2+}$ - центры.

Фундаментальная научная проблема, изучаемая в Институте катализа СО РАН, – установление взаимосвязи в цепочке “синтез – состав – строение – свойства” для носителей и катализаторов, в том числе для оксида алюминия. Привлечение методов фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии, с их высокой чувствительностью, превышающей на 3-4 порядка спектрофотометрические методы исследования, с неразрушающим воздействием на структуру исследуемых материалов, является перспективным при исследовании как специально нелегированных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различных полиморфных модификаций, так и высококонцентрированных по хрому промышленных  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов.

Целью диссертационной работы являлась разработка ФЛ метода исследования локальной структуры и фазового состава полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (золь-гель метод) и  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1\text{-}16$  масс.%), используя примесные ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ) и собственные (кислородные вакансии) дефекты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве структурно-чувствительных зондов. На основе разработанного метода установить взаимосвязь между люминесцентными и каталитическими свойствами поверхностных центров хрома, активных в реакции дегидрирования изобутана.

### Научная новизна

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Детально изучены люминесцентные свойства ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  в ряду полиморфных модификациях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\eta$ -,  $\gamma_{\text{Be}}$ -,  $\gamma_{\text{Пбс}}$ -,  $\chi$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -). Для центров свечения  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  в исследуемых образцах однофазных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  установлены их спектроскопические характеристики – сила кристаллического поля  $Dq$ , параметры Рака В и С, степень ковалентности  $\beta$ .

2. Впервые показаны фотолюминесцентные различия в электронной структуре двух различающихся между собой по ряду физико-химических свойств  $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Обнаружено влияние остаточных ОН-групп и внутрикристаллической воды на локальную структуру  $\gamma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3. Впервые обнаружена фотолюминесценция центров  $\text{Cr}^{3+}$  в высококонцентрированных по хрому  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах в условиях нарушения закона Бугера-Ламберта-Бера, высокой степени дисперсности и сложном фазовом составе исследуемых катализаторов.

4. Впервые проведено сравнительное исследование электронной структуры кислородных вакансий различного зарядового типа в ряду полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\eta$ -,  $\gamma_{\text{Be}}$ -,  $\gamma_{\text{HBe}}$ -,  $\chi$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -), полученных методом золь-гель.

5. Впервые в исследуемых образцах  $\eta$ -,  $\gamma_{\text{Be}}$ -,  $\gamma_{\text{HBe}}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах с различным содержанием хрома методом фотолюминесцентного зондирования выявлены поверхностные  $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центры.

6. Разработан и использован фотолюминесцентный метод для количественной оценки содержания поверхностных  $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров, проявляющих, в свою очередь, каталитическую активность в реакции дегидрирования изобутана в оксидных катализаторах на примере  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  алюмохромовых катализаторов с содержанием хрома до 16 масс.%.

### **Научная и практическая ценность**

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, внесут вклад в решение фундаментальной научной проблемы «синтез – состав – строение – свойства» наноразмерных систем на примере высокочистых (нелегированных) однофазных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различных полиморфных модификаций, а также  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома.

Разработка метода фотолюминесцентного зондирования ионами 3d-элементов структуры исследуемых  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  систем, выявление поверхностных центров  $\text{Cr}^{3+}$ , проявляющих оптическую и каталитическую активность, позволит в дальнейшем прогнозировать каталитические свойства  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  алюмохромовых катализаторов, которые на настоящее время в России являются основными катализаторами, применяемыми в процессах дегидрирования  $\text{C}_3$ - $\text{C}_5$  парафинов.

### **Достоверность результатов проведенных исследований**

Достоверность результатов, полученных Баронским М.Г., обеспечивается использованием в исследовании современного оборудования и методик анализа, а также сравнением с литературными данными. Полученные в диссертации новые экспериментальные данные воспроизводятся на различных фотолюминесцентных



установках, что подтверждает их правильность и надежность. Результаты работы прошли экспертизу при опубликовании в международных рецензируемых журналах высокого рейтинга. Полученные в диссертации результаты обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях.

### **Соответствие специальности 01.04.05 «Оптика»**

Диссертационная работа соответствует п. 3 «Молекулярная оптика. Дисперсия, поглощение, рассеяние света. Оптическая активность сред и структур. Оптика сред при внешних воздействиях. Оптические исследования фундаментальных свойств материи» и п. 5 «Люминесценция. Излучение и поглощение света изолированными и взаимодействующими атомами и молекулами. Источники света. Физические основы методов и техники спектроскопии. Лазерная спектроскопия, оптические прецизионные измерения и стандарты, спектроскопия одиночных атомов» паспорта специальности ВАК 01.04.05 – «Оптика». Соответствие содержания диссертационной работы специальности 01.04.05 – «Оптика», по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих научных журналах («Optical Materials (Оптические материалы)», раздел «Optical Materials (Оптические материалы)» междисциплинарного журнала «RSC Advances») и участием в конференциях по методам исследований материалов и люминесцентной тематике.

### **Личный вклад соискателя**

Баронский М.Г. участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, в подготовке и проведении люминесцентных измерений, в обсуждении полученных результатов, обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования, а также в подготовке публикаций к печати и представлении результатов экспериментов на российских и международных конференциях. Баронский М.Г. принимал непосредственное участие в проектировании и запуске используемого в работе спектрально-люминесцентного комплекса открытой архитектуры УФ-видимого диапазона.

### **Полнота опубликования результатов**

По материалам диссертационной работы опубликовано четыре статьи в журналах, индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и четверо тезисов

докладов.

1. Rastorguev A.A., Baronskiy M.G., Zaitseva N.A., Isupova L.A., Kostyukov A.I., Larina T.V., Pakhomov N.A., Snytnikov V.N. Photoluminescence properties of microspherical alumina-chromium catalyst // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2014. – Vol. 5, №5. – P.476 – 481.

2. Rastorguev A., Baronskiy M., Zhuzhgov A., Kostyukov A., Krivoruchko O., Snytnikov V. Local structure of low-temperature  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases as determined by the luminescence of Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, № 8. – P. 5686 – 5694.

3. Baronskiy M., Rastorguev A., Zhuzhgov A., Kostyukov A., Krivoruchko O., Snytnikov V. Photoluminescence and Raman spectroscopy studies of low-temperature  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases synthesized from different precursors // *Optical Materials*. 2016. – Vol. 53. – P.87 – 93.

4. Baronskiy M.G., Kostyukov A.I., Larina T.V., Snytnikov V.N., Zaitseva N.A., Zhuzhgov A.V. Photoluminescence of surface chromium centers in the Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system that is active in isobutane dehydrogenation // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 234. – P.403 – 410.

5. Баронский М.Г., Жужгов А.В., Расторгуев А.А., Снытников В.Н. Люминесцентное 3d<sup>3</sup>-зондирование локальной структуры высокочистых однофазных  $\eta$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma^*$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Тезисы лекций и докладов XV Международной молодёжной конференции по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2016». С. Аршан, Республика Бурятия, Россия, 2016. – С. 32.

6. Баронский М.Г., Расторгуев А.А., Снытников В.Н. Характеризация и фотолюминесцентное зондирование 3d-элементами высокочистых  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma^*$ - фаз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Статья в сборнике трудов V семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям». Издательский отдел Института катализа СО РАН. Республика Алтай, Россия, 2015. – С.105 – 106. – ISBN 978-5-906376-09-1.

7. Баронский М.Г., Костюков А.И., Расторгуев А.А., Снытников В.Н., Зайцева Н.А. Фотолюминесценция Cr<sup>3+</sup> в наноструктурированных алюмохромовых материалах // Сборник тезисов докладов 2-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов, МИССФМ-2013». Г. Новосибирск, Россия, 2013. – С. 275 – 276.

8. Баронский М.Г., Костюков А.И. Фотолюминесценция Cr<sup>3+</sup> в наноструктурированных алюмохромовых материалах // Сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых

учёных «Современные техника и технологии, СТТ-2013». Г. Томск, Россия, 2013. – С. 409 – 410.

В приведенных работах основные результаты и выводы диссертации изложены с достаточной полнотой.

Диссертация «Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ » Баронского Марка Германовича **рекомендуется к защите** на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика».

Заключение принято на заседании отдела нетрадиционных каталитических процессов Института катализа СО РАН.

На заседании присутствовало 32 человека, в том числе 6 докторов наук, 16 кандидатов наук. Результаты голосования: «за» – 32 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол №79 от «04» марта 2020 г.



Председатель семинара

Пармон В.Н., академик, д.х.н., заведующий  
Лабораторией каталитических методов  
преобразования солнечной энергии



Секретарь семинара

Пархомчук Е.В., к.х.н., с.н.с., руководитель  
Группы темплатного синтеза