

На правах рукописи



Баронский Марк Германович

**Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных
дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и
алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$**

Специальность 01.04.05 — Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2020

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

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Снытников Валерий Николаевич

Официальные оппоненты: **Елисеев Александр Павлович,**
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, лаборатория литосферной мантии и алмазных месторождений, ведущий научный сотрудник

Хворостов Евгений Борисович,
кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, лаборатория лазерной спектроскопии и лазерных технологий, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 28 » декабря 2020 года в 9-30 на заседании диссертационного совета Д 003.005.02, на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института автоматики и электрометрии СО РАН, <https://www.iae.nsk.su>.

Автореферат разослан « » _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 003.005.02,
доктор физико-математических наук



Л. В. Ильичёв

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Оксид алюминия (Al_2O_3) является широко востребованным материалом во многих областях науки и техники [1, 2]. Он обладает большим набором различных полиморфных модификаций – $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все они необратимо переходят в единственную термодинамически стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах 1050 – 1200°C в зависимости от структурных свойств вышеперечисленных метастабильных фаз-предшественников. Для допированного хромом монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рубин) впервые было получено лазерное излучение в оптическом диапазоне [3]. Монокристаллические сапфировые волокна используются для создания композиционных материалов в высокотемпературной волоконной оптике [4]. На основе аниондефектного монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенного в сильно восстановительных условиях в присутствии графита, созданы термолюминесцентные дозиметрические датчики ТЛД-500 [5]. Оксид алюминия также применяется в качестве просветляющих покрытий для инфракрасной оптики [6]. Низкотемпературные фазы $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нашли широчайшее применение в качестве носителей для гетерогенных катализаторов. В частности, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ используется в приготовлении алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, применяемых в реакции дегидрирования алканов [7]. Промышленные алюмохромовые катализаторы являются сложными многокомпонентными и многофазными системами. Несмотря на более чем 70-летний период использования алюмохромовых катализаторов, особенности, связанные с природой активных центров, их оптическими свойствами и ряд других вопросов остаются невыясненными. Свойства этих материалов зависят от методов и режимов приготовления исходного носителя Al_2O_3 , его фазового и примесного состава, степени дисперсности, а также от природы наносимого компонента. Метод синтеза алюмохромовых катализаторов сильно влияет на степень окисления, координационное число, соотношение основных видов зарядовых состояний ионов Cr^{n+} ($n = 2 - 6$) на поверхности и в объеме носителя. Разработка эффективных методов исследования физико-химических, оптических свойств носителей Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, применяемых при атмосферных и повышенных давлениях газовой среды, остается важной современной задачей.

Известно, что хром, железо, марганец и другие d -элементы могут присутствовать в низких концентрациях ($<10^{-3}$ масс.%) в качестве естественных примесей в Al_2O_3 . Способность к люминесценции ионов Cr^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} , внедренных в матрицу Al_2O_3 , изученность собственного электронного строения этих 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 Al_2O_3 и, тем самым, избежать внесения дополнительных искажений в структуру материала. В то же время, многочисленные исследования показали, что структурно-чувствительные свойства $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ во многом определяются точечными дефектами решетки Al_2O_3 , в частности, кислородными вакансиями в различном зарядовом состоянии – F^- , F^+ -центры и их агрегатными центрами F_2^- , F_2^+ , F_2^{2+} -центры [5, 8]. Работ, посвященных исследованию спектроскопических и, в частности, люминесцентных свойств кислородных вакансий, расположенных в других фазах Al_2O_3 , помимо α -модификации, в литературе представлено крайне мало. В Al_2O_3 кислородные вакансии могут быть расположены рядом с ионами Cr^{3+} и тем самым взаимодействовать как с ионами Cr^{3+} , так и между собой (например, процесс конверсии $F \leftrightarrow F^+$). Кроме того, на примере $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показано, что разнозаряженные кислородные вакансии участвуют в процессах проводимости, запасания заряда на ловушечных уровнях [9, 10].

Применение метода фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии, с его 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 Al_2O_3 различных полиморфных модификаций, так и высококонцентрированных по хрому промышленных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов [11, 12]. Ранее, сотрудниками Института катализа СО РАН с применением метода ФЛ спектроскопии были исследованы оптические свойства порошков высокотемпературных фаз Al_2O_3 (золь-гель метод синтеза) и модельных Fe , $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов [13]. Кроме того, изучались наноразмерные Al_2O_3 и $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы, полученные методом лазерного испарения [14] и имеющие принципиально отличные физико-химические свойства от порошков оксида алюминия, полученных методом золь-гель технологии. Однако, на сегодняшний день в литературе практически отсутствуют работы, посвященные систематическим исследованиям с применением методов люминесцентной спектроскопии состава и структуры низкотемпературных фаз Al_2O_3 и алюмохромовых катализаторов. Настоящая диссертационная работа является последовательным продолжением вышеуказанных исследований.

Возможность применения методики ФЛ зондирования структуры исследуемых в работе материалов ионами $3d$ -элементов, проявляющих как оптическую, так и каталитическую активность, в перспективе позволит сделать метод ФЛ спектроскопии одним из основных спектроскопических методов для изучения $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) систем.

Таким образом, **целью диссертационной работы** является разработка ФЛ метода исследования локальной структуры и фазового состава различных полиморфных модификаций Al_2O_3 (золь-гель метод приготовления) и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{Cr}^{3+}] = 0,1-11$ масс.%), используя примесные ($\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$) и собственные дефекты Al_2O_3 (кислородные вакансии) в качестве структурно-чувствительных зондов. На основе разработанного метода установить взаимосвязь между люминесцентными и каталитическими свойствами поверхностных центров хрома, активных в реакции дегидрирования изобутана.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие **Задачи**:

- выявить ФЛ методом ионы $3d$ -элементов ($\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$) и кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии (центры F-типа) в номинально чистых ($<10^{-3}$ масс.%) порошках однофазных Al_2O_3 (η -, γ_{Be^-} , $\gamma_{\text{Pb}e^-}$, χ -, θ -, α -), модельных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах ($[\text{Cr}^{3+}] = 0,1-11$ масс.%), а также высококонцентрированных промышленных алюмохромовых катализаторах на примере ИМ-2201 и КДМ;
- изучить локальную структуру и фазовый состав исследуемых Al_2O_3 и алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома (0,1-11 масс.%) методом ФЛ зондирования структуры ионами $3d$ -элементов ($\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$);
- исследовать электронную структуру кислородных вакансий в порошках однофазных Al_2O_3 (η -, γ_{Be^-} , $\gamma_{\text{Pb}e^-}$, χ -, θ -, α -) и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах с различным содержанием хрома (0,1-11 масс.%). Установить возможные корреляции в люминесцентных свойствах ионов $3d$ -элементов и кислородных вакансий в исследуемых образцах;
- исследовать люминесцентные свойства поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в однофазных Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах с различным содержанием хрома;
- установить взаимосвязь между люминесцентными и каталитическими свойствами $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в исследуемых Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

Научная новизна:

Во время выполнения диссертационной работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Детально изучены люминесцентные свойства ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$ в широком наборе полиморфных модификаций Al_2O_3 , приготовленных золь-гель методом. Для центров свечения $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$ в исследуемых образцах однофазных Al_2O_3

установлены их спектроскопические характеристики – сила кристаллического поля Dq , параметры Рака B и C , степень ковалентности β ;

2. Впервые показаны ФЛ различия в электронной структуре двух различающихся между собой по ряду физико-химических свойств $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ и $\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$. Обнаружено влияние остаточных ОН-групп и молекул внутрикристаллической воды на локальную структуру γ -фаз Al_2O_3 ;

3. Впервые проведено сравнительное исследование электронной структуры кислородных вакансий различного зарядового типа в ряду полиморфных модификаций Al_2O_3 (η -, γ_{Be} -, γ_{Pbe} -, χ -, θ -, α -), полученных методом золь-гель;

4. Впервые разработан ФЛ метод по выявлению и количественной оценке содержания поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$ -центров, проявляющих как оптическую, так и каталитическую активность в реакции дегидрирования изобутана, в исследуемых образцах η -, γ_{Be} -, γ_{Pbe} - Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 системах с общим содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%.

Положения, выносимые на защиту:

1. В ряду полиморфных модификаций $\alpha-Al_2O_3 \rightarrow \eta$ -, $\gamma-Al_2O_3$ происходит уменьшение значения силы кристаллического поля $10Dq$ ($17900\text{ см}^{-1} \rightarrow 17400\text{ см}^{-1}$), параметра межэлектронного взаимодействия B ($550\text{ см}^{-1} \rightarrow 417\text{ см}^{-1}$). Эти количественные параметры характеризуют бóльшую разупорядоченность локального окружения иона-зонда Cr^{3+}_{Oh} в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 . Изменение параметра ковалентности β более чем на 50% свидетельствует о возрастании ковалентной связи в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 , по сравнению с $\alpha-Al_2O_3$.

2. Фотолюминесценция иона-зонда Cr^{3+}_{Oh} позволяет обнаружить наноразмерные дефекты в виде слоев, формируемых связанными между собой кристаллитами, а также ОН-группы и молекулы внутрикристаллической воды, которые в совокупности влияют на электронную и пространственную структуру $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ и $\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$, полученных из различных веществ-предшественников – кристаллического бемита и псевдобемита, соответственно.

3. Фотолюминесцентные свойства полиморфных модификаций η -, γ_{Be} -, γ_{Pbe} -, χ -, θ -, $\alpha-Al_2O_3$ наряду со свечением примесных ($10^{-2} - 10^{-4}$ масс.%) ионов Cr^{3+}_{Oh} , Mn^{4+}_{Oh} , Fe^{3+}_{Td} , Ti^{3+}_{Oh} определяются кислородными вакансиями в различном зарядовом состоянии (центры F-типа), электронная структура которых не зависит от фазового состава Al_2O_3 .

4. Разработанная фотолюминесцентная методика для CrO_x/Al_2O_3 систем с различной концентрацией хрома (0,1 – 11 масс.%) позволяет определять содержание поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$ -центров люминесценции, активных в каталитической реакции дегидрирования изобутана.

Научная и практическая значимость

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, вносят вклад в понимание фундаментальной научной проблемы «синтез – состав – строение – свойства» наноразмерных систем на примере высокочистых однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций, а также $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома.

Предложенный в работе метод фотолюминесцентного зондирования ионами $3d$ -элементов структуры исследуемых Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ систем найдет свою практическую значимость в определении функциональных возможностей материалов, в частности, для задач катализа при исследовании оптических и каталитических свойств алюмохромовых катализаторов, которые на настоящее время в России являются основными катализаторами, применяемыми в процессах дегидрирования C_3 - C_5 парафинов.

Методы исследования

Для решения поставленных задач использовались теоретические, экспериментальные и сравнительные методы исследования.

Достоверность полученных данных и сделанных по ним выводов обеспечивается:

- использованием современного оборудования и методик анализа, а также сравнением с литературными данными;
- воспроизводимостью получаемых экспериментальных данных на различных фотолюминесцентных установках;
- представлением и обсуждением результатов на научных конференциях, а также статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных научных конференциях:

XIX Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии (СТТ-2013)», Томск, 15 — 19 апреля 2013 г.; 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-2013)», Новосибирск, 21 — 25 октября 2013 г.; V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов для процессов переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям», Республика Алтай, 05 — 09 июля 2015 г.; XV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2016», с. Аршан, Бурятия, 18 — 24 июля 2016 г.

Публикации

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, изложены в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 4 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Список публикаций автора приведён в конце диссертации.

Исследования выполнены в соответствии с планом проведения научно-исследовательских работ Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Работа поддерживалась грантами РФФИ: 14-03-31704 мол_а, 16-38-00353 мол_а и 18-03-00087 а; «Ведущие научные школы» (академик Пармон В. Н.); грантом № 64 от 02.07.2012 «Интенсификация теплообмена и катализ: УНИХИТ» при финансовой поддержке фонда Сколково и компании BP (British Petroleum).

Личный вклад автора

Автор 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. Автор принимал непосредственное участие в проектировании и запуске используемого в работе спектрально-люминесцентного комплекса открытой архитектуры УФ-видимого диапазона.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 162 страницы, работа содержит 89 рисунков, 19 таблиц и библиографический список из 251 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные подходы к решению поставленных задач. Показана научная новизна полученных результатов и практическая значимость диссертационной работы, приведены научные положения, выносимые на защиту.

В **ПЕРВОЙ ГЛАВЕ** приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования. В **параграфе 1.1** рассмотрены структурные свойства различных полиморфных модификаций Al_2O_3 . В **параграфах 1.2 – 1.5** обсуждены основы люминесцентной спектроскопии применительно к изучению собственных и примесных дефектов структуры Al_2O_3 . В частности, в **параграфе 1.4** подробно рассмотрены

спектроскопические свойства ионов $3d$ -элементов, таких как ионы Cr, Fe, Mn, Ti в различных зарядовых состояниях, внедренных в матрицу Al_2O_3 . **Параграф 1.5** посвящен анализу литературных данных по люминесцентным свойствам разнозаряженных кислородных вакансий (центры F-типа) в Al_2O_3 . В **параграфе 1.6** рассмотрены физико-химические свойства CrO_x/Al_2O_3 алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов. В конце главы в **параграфе 1.7** сделаны выводы по литературному обзору.

Во **ВТОРОЙ ГЛАВЕ** рассмотрен синтез и физико-химическая характеристика исследуемых в работе образцов Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома. В **параграфах 2.1** и **2.2** подробно описана методика приготовления порошков однофазных Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%. Все порошки однофазных Al_2O_3 синтезированы методом золь-гель технологии, а CrO_x/Al_2O_3 катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости соответствующих носителей Al_2O_3 (η -, γ -фазы). В **параграфах 2.3 – 2.9** описаны физико-химические методы исследования и используемый приборный парк для характеристики свойств порошков Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома. Фазовый состав образцов установлен рентгенофазовым анализом (РФА). Данные об элементном составе получены методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФЛА). Исследование температур фазовых переходов и определение количественного содержания внутрикристаллической воды и ОН-групп в исследуемых образцах проведено методом комплексного термогравиметрического анализа (ТГА). Морфология порошков Al_2O_3 охарактеризована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Величину удельной поверхности ($S_{уд.}$) исследуемых в работе носителей Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома рассчитывали методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота при 77К. Спектроскопические свойства ионов $3d$ -элементов определяли, в частности, методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Два различающихся между собой по ряду физико-химических свойств образца $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ и $\gamma_{PbBe}-Al_2O_3$ охарактеризованы также методом Рамановской спектроскопии (РС). Кроме того, в **параграфе 2.10** приводится описание используемого в диссертационной работе спектрально-люминесцентного оборудования и особенностей измерения методом ФЛ исследуемых порошков Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов. В частности, в **параграфах 2.10.1** и **2.10.2** представлено техническое описание и приведены оптические схемы промышленного спектрофлуориметра Cary Eclipse и автоматизированного спектрального комплекса открытой архитектуры УФ-видимого диапазона, спроектированного при непосредственном участии автора диссертационной работы.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ приведены результаты комплексного исследования свойств однофазных порошков η -, γ_{Be} -, γ_{Pb} -, χ -, θ -, α - Al_2O_3 . Главный упор сделан на исследование спектрально-кинетических характеристик изучаемых порошков Al_2O_3 .

Фазовый состав исследуемых образцов Al_2O_3 контролировался методом РФА. Дифрактограммы, приведенные на *рисунке 1* показывают, что все исследуемые порошки Al_2O_3 представляют собой однофазные системы.

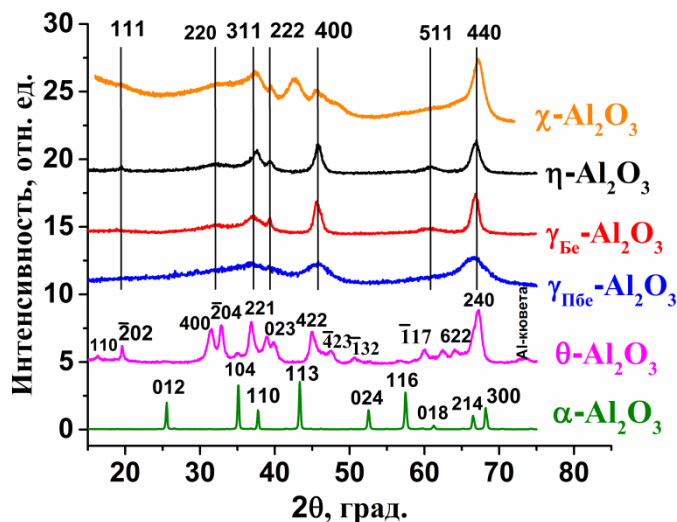


Рисунок 1 — Дифрактограммы порошков однофазных Al_2O_3

По данным РФЛА содержание примесных ионов $3d$ -элементов, в частности, Cr , Fe , Mn , Ti практически во всех образцах Al_2O_3 лежало ниже предела обнаружения данного метода ($<10^{-3}$ масс.%). На уровне неконтролируемой примеси выявлено наличие ионов Fe в η - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 (0,04 и 0,03 масс.%, соответственно) и Ti в γ_{Be} - Al_2O_3 и α_{Be} - Al_2O_3 (0,06 и 0,08 масс.%, соответственно).

Методом ФЛ спектроскопии выявлено свечение ионов Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} в исследуемых образцах η -, γ_{Be} -, γ_{Pb} -, χ -, θ -, α - Al_2O_3 . Получены и проанализированы спектры ФЛ, ВФЛ, кинетики затухания ФЛ для вышеперечисленных ионов. Показано, что спектроскопическое поведение ионов Cr^{3+} , Mn^{4+} , расположенных в октаэдрической кислородной координации ($\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$) в решетке оксида алюминия различно в той или иной фазе Al_2O_3 . Об этом, в частности, свидетельствуют различия в положении максимумов полос в спектрах ФЛ (переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$), ВФЛ (переходы ${}^4\text{T}_1$, ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$) для ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ в решетке Al_2O_3 (см. *рис. 2*). Данные спектральные различия были проанализированы с использованием теории кристаллического поля. В результате, получены значения силы кристаллического поля ($10Dq$), параметров Рака (B , C), и степени ковалентности (β) для всех исследуемых порошков Al_2O_3 и монокристалла рубина (см. *табл. 1*).

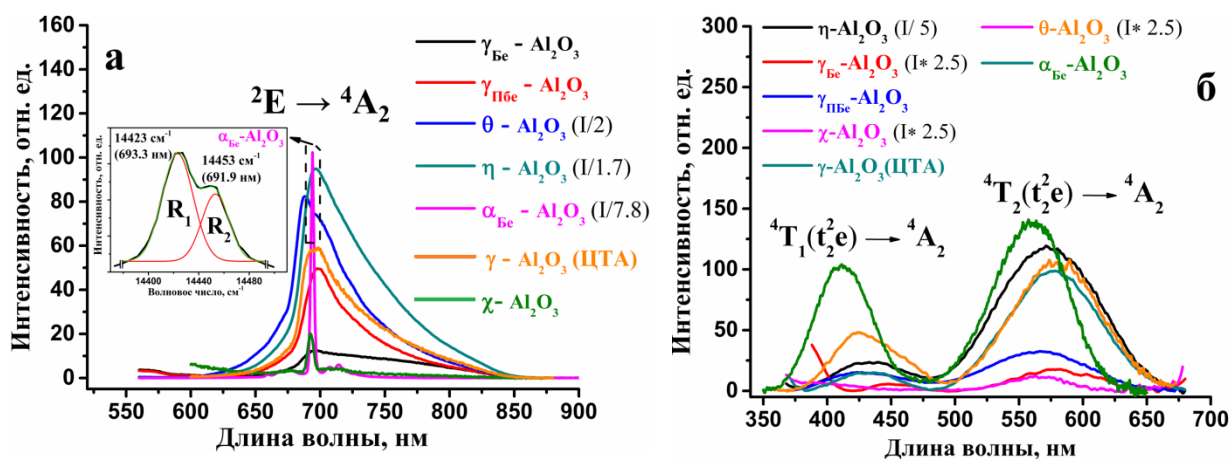


Рисунок 2 — Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$) и ВФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 686, 694, 696 \text{ нм}$) порошков однофазных Al_2O_3 . Cary Eclipse; спектральное разрешение 2,5 нм ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 5 нм (др. образцы Al_2O_3)

Установлено, что в ряду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \eta\text{-}, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит уменьшение силы кристаллического поля $10Dq$ ($17900 \text{ см}^{-1} \rightarrow 17400 \text{ см}^{-1}$) и параметра межэлектронного взаимодействия B ($550 \text{ см}^{-1} \rightarrow 417 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о бóльшей разупорядоченности локального окружения иона-зонда $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 .

Таблица 1 — Сила кристаллического поля (Dq), параметры Рака (B, C) и степень ковалентности (β) для $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	$Dq,$ см^{-1}	$B,$ см^{-1}	Dq/B	$C,$ см^{-1}	$\beta = B/B_0^*,$ см^{-1}
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	1760	451	3,90	3441	0,491
$\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	1738	417	4,16	3543	0,454
$\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	1757	469	3,75	3376	0,511
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА)	1742	483	3,61	3347	0,526
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	1776	510	3,48	3277	0,556
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	1738	492	3,53	3389	0,536
$\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	1792	531	3,37	3211	0,578
$\alpha_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	1783	549	3,25	3156	0,598
Рубин (эксперимент)	1793	625	2,87	2928	0,681
Рубин [15]	1815	632	2,90	2908	0,688
Точность измерений	± 2	± 1	$\pm 0,01$	± 1	$\pm 0,001$

* — $B_0 = 918 \text{ см}^{-1}$ — параметр межэлектронного взаимодействия свободного иона Cr^{3+} , определенный из атомных спектров [16].

Уменьшение параметра β указывает на возрастание ковалентной связи в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и монокристаллом рубина.

В совокупности с данными, полученными методами РФА, ПЭМВР, ТГА и РС показаны ФЛ различия в электронной структуре образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит). Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм) образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены неэлементарными асимметричными кривыми с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 696$ нм и широким плечом в области 700 – 850 нм. Разложение спектров ФЛ на гауссовы компоненты ($R^2 = 0,99$) дало по три гауссиана в каждом случае (см. *рис. 3*) с максимумами $\lambda_{\text{макс.}} = 14384$ cm^{-1} (695 нм), 14000 cm^{-1} (714 нм), 12700 cm^{-1} (787 нм) для $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\lambda_{\text{макс.}} = 14351$ cm^{-1} (699 нм), 14100 cm^{-1} (709 нм), 12800 cm^{-1} (781 нм) для $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

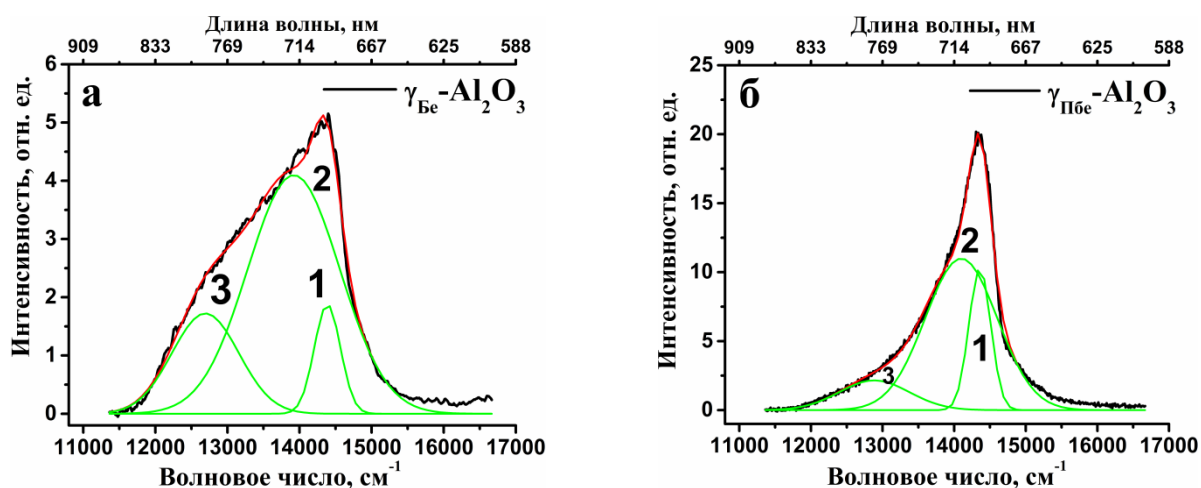


Рисунок 3 — Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм) порошков $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), разложенные на гауссовы составляющие, спектральное разрешение 5 нм

Низкоэнергетическая 3-я компонента разложения спектров ФЛ гамма-фаз относится к свечению тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$; переход ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$), расположенных в решетке Al_2O_3 . Кривые 1 и 2 соответствуют ФЛ ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ в Al_2O_3 , находящихся в октаэдрических позициях с разной степенью искажения локального окружения иона. Компонента 1 характеризует люминесценцию центров $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, находящихся в октаэдрических позициях в условиях сильного кристаллического поля (переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$; $\text{Dq/B} = 3,4$), а кривая 2 относится к ФЛ ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, расположенных в сильно искаженных октаэдрических позициях в условиях слабого кристаллического поля ($\text{Dq/B} = 1,4 - 1,8$). В последнем случае, на энергетической диаграмме Танабе-Сугано для ионов d^3 -конфигурации состояние ${}^4\text{T}_2$ оказывается расположенным при меньших значениях энергий, чем ${}^2\text{E}$ [17, 18]. Таким образом, компонента 2 в спектрах ФЛ образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствует разрешенному по спину переходу ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Отношение площадей

гауссианов в $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ для $S(E_{\text{макс.2}}=14000\text{ см}^{-1})/S(E_{\text{макс.1}}=14384\text{ см}^{-1})$ равно ≈ 6 . Для $\gamma\text{Pbе-Al}_2\text{O}_3$ отношение $S(E_{\text{макс.2}}=14100\text{ см}^{-1})/S(E_{\text{макс.1}}=14351\text{ см}^{-1})$ равно $\approx 3,5$. Таким образом, по люминесцентным данным кристаллиты в $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ крупнее, чем в $\gamma\text{Pbе-Al}_2\text{O}_3$, что согласуется с данными ПЭМВР. Показано, что различия в интегральной интенсивности ФЛ ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ связано с влиянием остаточных поверхностных ОН-групп и внутрикристаллической воды, наличие которой подтверждается данными ТГА и РС.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию фазового состава алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием хрома (0,1 – 16 масс.%) методом ФЛ зондирования структуры ионами $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$. В **параграфе 4.1** приведены данные по исследованию фазового состава методом ФЛ $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ –зондирования структуры модельных алюмохромовых катализаторов (МАК) с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%. На **рисунке 4** представлены спектры ФЛ образцов МАК, записанные на спектрофлуориметре Cary Eclipse и ФЛ спектр МАК с содержанием хрома 11 масс.%, записанный при более высоком спектральном разрешении с использованием спектрального комплекса открытой архитектуры УФ–видимого диапазона.

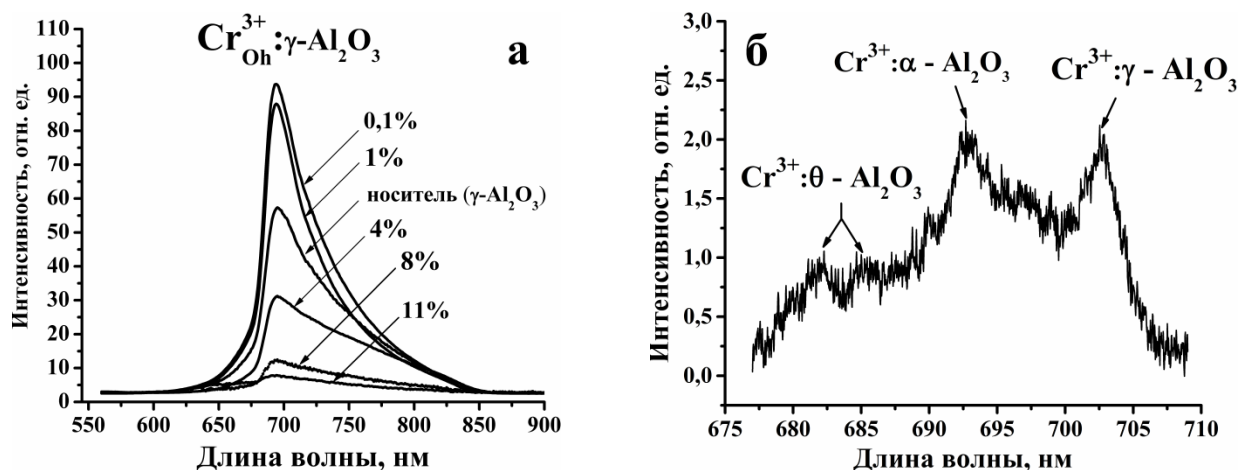


Рисунок 4 — Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}}=530\text{ нм}$; спектральное разрешение 10 нм) МАК с $[\text{Cr}]=0,1 - 11\text{ масс.}\%$ (а) и спектр ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}}=546,1\text{ нм}$; спектральное разрешение 1,3 нм) МАК с $[\text{Cr}]=11\text{ масс.}\%$, $T_{\text{отж.}}=1000^\circ\text{C}$ (б)

Показано, что доминирующей является ФЛ ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, расположенных в решетке γ -фазы Al_2O_3 ($\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; см. **рис.4 а**). При более высоком спектральном разрешении ($\Delta\lambda=1,3\text{ нм}$) в спектре ФЛ МАК с $[\text{Cr}]=11\text{ масс.}\%$ выявляется также ФЛ $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 4 б**). Наряду с ФЛ образцов МАК впервые выявлена люминесценция иона-зонда $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ в высококонцентрированных по хрому ($\geq 16\text{ масс.}\%$) промышленных катализаторах ИМ-2201 и КДМ (см. **рис. 5**). Данные об исследовании локальной структуры и фазового состава катализаторов ИМ-2201 и КДМ методом ФЛ зондирования ионами $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ приведены в **параграфе 4.2** диссертации.

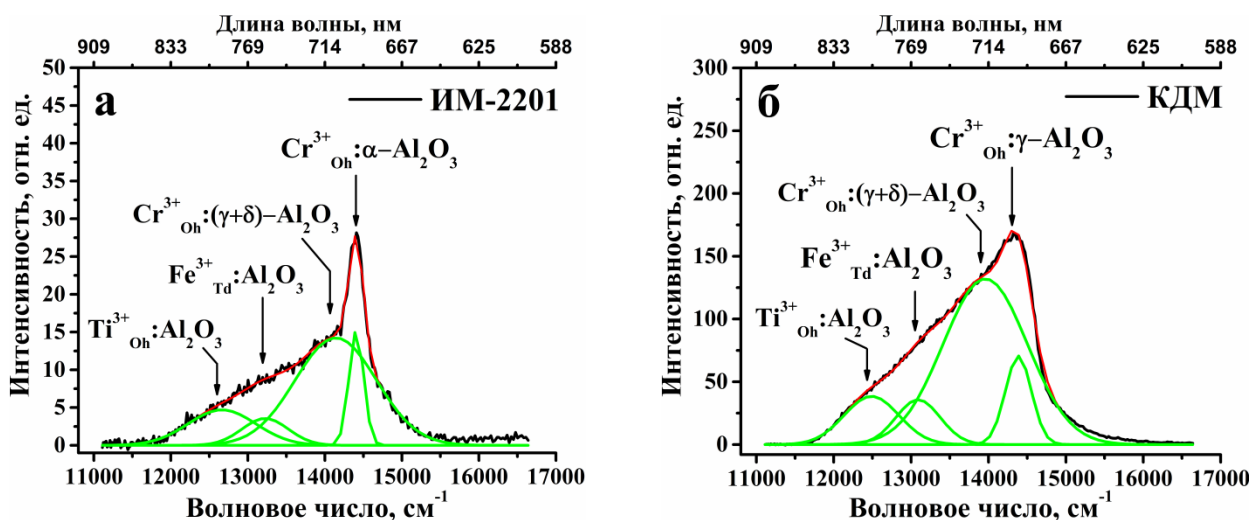


Рисунок 5 — Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 (а) и КДМ (б). Cary Eclipse; $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм.

Спектральное разрешение 10 нм

Анализ люминесцентных данных с разложением спектров ФЛ на гауссовы компоненты ($R^2 = 0,99$) позволил установить наряду с люминесценцией ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ в ИМ-2201 и КДМ также свечение примесных ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ и $\text{Ti}^{3+}_{\text{Oh}}$. Кроме того, разложение спектров ФЛ промышленных катализаторов ИМ-2201 и КДМ на гауссовы компоненты обнаруживает свечение ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\gamma+\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ представлены результаты по исследованию спектроскопических свойств кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии (центры F-типа) в высокодисперсных порошках однофазных Al_2O_3 (η -, χ -, γ_{Be^-} , γ_{Pb^-} , θ -, α_{Be^-} , α_{Pb^-}) и МАК $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией хрома до 11 масс.%. Показано, что во всех исследуемых образцах выявляется свечение двукратно заряженной вакансии кислорода – F-центр ($\lambda_{\text{макс.}} = 3,0$ эВ (413 нм)), а также агрегатных F_2^- ($\lambda_{\text{макс.}} = 2,53$ эВ (490 нм)) и F_2^{2+} -центров ($\lambda_{\text{макс.}} = 2,28$ эВ (544 нм)). Положение соответствующих $\lambda_{\text{макс.}}$ полос ФЛ центров F-типа не зависит от той или иной фазы Al_2O_3 . На *рисунке 6* для примера представлены спектры ФЛ порошков $\gamma_{\text{Be}^-}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и МАК с содержанием Cr 11 масс.%, записанные на спектрометре LabRam HR 800 при возбуждении He-Cd лазером с $\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм.

Данные о спектроскопических свойствах разнозаряженных вакансий кислорода в порошках η -, χ -, γ_{Be^-} , γ_{Pb^-} , θ -, α_{Be^-} , $\alpha_{\text{Pb}^-}\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в **параграфе 5.1**. В образце $\gamma_{\text{Be}^-}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. *рис. 6 а*), наряду с вышеперечисленными центрами F-типа, предположительно выявляется свечение поверхностных аналогов однократно заряженных вакансий кислорода F⁺-центров – F⁺_s-центры ($\lambda_{\text{макс.}} = 3,31$ эВ (375 нм)) [19].

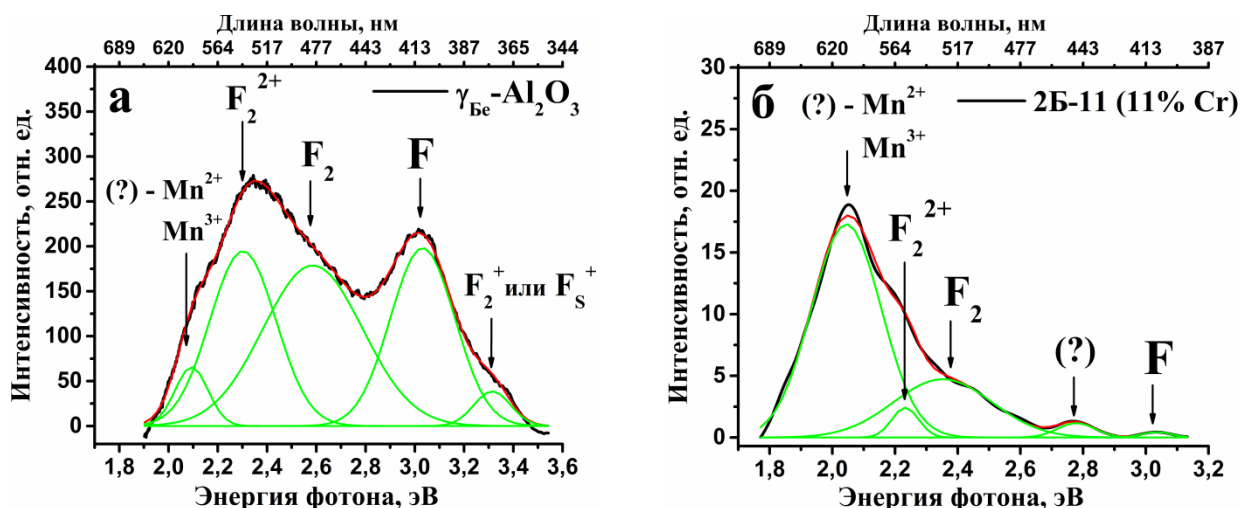
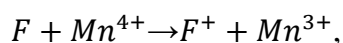


Рисунок 6 — Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) порошков $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и МАК с $[\text{Cr}] = 11$ масс.%. LabRam HR 800; $\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм. Спектральное разрешение 6 см^{-1} и 20 см^{-1} , соответственно

Показано, что наличие люминесценции ионов Mn^{4+} в $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и отсутствие в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть связано с взаимодействием ионов Mn^{4+} с F-центрами, расположенными в первой координационной сфере ионов марганца. Из спектров ФЛ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем отношения площадей полос ФЛ, соответствующих свечению F-центров было получено соотношение интегральных интенсивностей данных полос. В результате, полученное соотношение составляет $S_{\text{F-центр}}(\gamma_{\text{Be}})/S_{\text{F-центр}}(\gamma_{\text{PbBe}}) \approx 1.5$, что указывает на большее содержание вакансий кислорода в образце $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, можно предположить, что в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходит смена зарядового состояния иона Mn^{4+} по следующей схеме:



Установлено, что в ряду $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит увеличение полуширины полосы ФЛ, относимой к свечению F-центров ($\Delta E_{\text{F-центр}}$). Наименьшие значения $\Delta E_{\text{F-центр}}$ у образцов $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а наибольшее значение у $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. В литературе [20] есть мнение, что время жизни люминесценции F-центров уменьшается по мере уменьшения размеров нанокристаллитов, соответственно полуширина полосы ФЛ должна увеличиваться. Из данных ПЭМВР известно, что образец $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет наименьший размер нанокристаллитов (10 – 15 нм). Таким образом, можно предположить, что изменения в полуширинах полосы ФЛ F-центров, в зависимости от размера частиц в исследуемых образцах, является проявлением эффектов наноразмерности.

В параграфе 5.2 приведены данные о люминесцентных исследованиях центров F-типа в МАК с $[\text{Cr}] = 0,1 - 11$ масс.%. Видно, что, как и для однофазных Al_2O_3 , ФЛ

образцов МАК при данных условиях измерений (He-Cd лазер; $\lambda_{\text{возб.}} = 325 \text{ нм}$) главным образом обусловлена люминесцентным проявлением F-, F₂-, F₂²⁺-центров, расположенных в структуре носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Анализ спектров ФЛ образцов МАК, разложение на гауссовы компоненты (см. *рис. 6 б*) показали, что значения максимумов ФЛ и полуширин полос ФЛ центров F-типа в МАК очень близко к соответствующим значениям, полученным для однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций, и не зависит от фазового состава Al_2O_3 или концентрации Cr. Это указывает на то, что локальная и электронная структура вакансий кислорода в Al_2O_3 определяется ближним порядком в расположении атомов.

ШЕСТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию люминесцентных свойств каталитически активных поверхностных Cr³⁺-центров (Cr³⁺_{пов.}) в образцах МАК, приготовленных на основе носителей η -, γ_{Be} -, $\gamma_{\text{Пбс}}$ - Al_2O_3 с содержанием хрома 0,25 – 1 масс.%, а также в ряде промышленных алюмохромовых катализаторах (ИМ-2201П, КДМ-М, кат.101) *до* и *после* проведения каталитической реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Приводятся данные о наличии взаимосвязи между люминесцентными и каталитическими свойствами активных поверхностных Cr³⁺_{пов.}-центров в исследуемых катализаторах.

На *рисунке 7*, в качестве примера, показан спектр ФЛ МАК 0,25% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также сравнительные спектры ФЛ образцов 0,25% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ *до* и *после* проведения реакции дегидрирования. Разложение спектров ФЛ носителей η -, γ_{Be} -, $\gamma_{\text{Пбс}}$ - Al_2O_3 и МАК ([Cr]= 0,25 – 1 масс.%) *до* и *после* проведения реакции выявило наличие трех компонент, две из которых при $\lambda_{\text{макс.1}} = 14395 \text{ см}^{-1}$ и $\lambda_{\text{макс.2}} = 14105 \text{ см}^{-1}$ соответствуют свечению ионов Cr³⁺, расположенных в октаэдрических позициях в условиях сильного и слабого кристаллического поля, соответственно. Первый гауссиан в спектрах ФЛ с $\lambda_{\text{макс.1}} = 14395 \text{ см}^{-1}$ (*рис. 7 а*; темно-зеленая кривая) надежно соответствует свечению ионов Cr³⁺, занимающих регулярные позиции ионов Al³⁺ в объеме решетки Al_2O_3 (Cr³⁺_{об.}-центры; переход ²E→⁴A₂). За люминесценцию с $\lambda_{\text{макс.2}} = 14105 \text{ см}^{-1}$ (*рис. 7 а*; синяя кривая) могут быть ответственны ионы Cr³⁺, расположенные в приповерхностных слоях нанокристаллитов Al_2O_3 (Cr³⁺_{пов.}-центры; переход ⁴T₂→⁴A₂). В этих слоях локальное октаэдрическое окружение иона претерпевает более сильные искажения по сравнению с объемными центрами, что приводит к понижению симметрии окружения иона. Наличие ионов Cr³⁺ в низкой локальной симметрии в Al_2O_3 было показано методом ФЛ спектроскопии ранее, в частности, в работах [21].

Из *рис. 7 б* видно, что интенсивность полосы ФЛ МАК 0,25% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ *после* реакции существенно уменьшается.

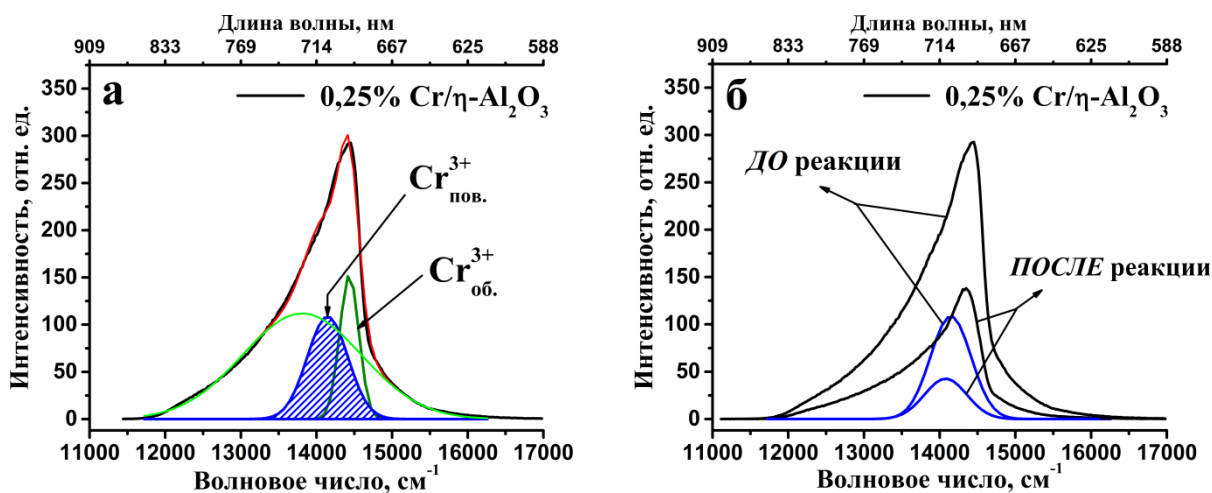


Рисунок 7 — Спектр ФЛ (с разложением на гауссианы) МАК 0,25% Cr/η-Al₂O₃ до реакции дегидрирования (а) и сравнительные спектры ФЛ МАК 0,25% Cr/η-Al₂O₃ до и после реакции. Синяя кривая – ФЛ Cr³⁺_{пов.}: η-Al₂O₃. Спектральное разрешение 5 нм

Такое поведение было характерно для всех исследуемых алюмохромовых катализаторов. Особенно сильные различия наблюдались в интегральной интенсивности ФЛ гауссовой компоненты, соответствующей свечению Cr³⁺_{пов.}-центров. Полагая, что именно ионы Cr³⁺_{пов.} являются основными каталитическими центрами, из ФЛ данных были проведены оценки их содержания (в масс.%) до и после проведения реакции дегидрирования изобутана во всех исследуемых образцах. В результате проведенных оценок установлено, что содержание Cr³⁺_{пов.}-центров во всех катализаторах после реакции ($[Cr^{3+}_{пов.}]_{п.р.}$) существенно снизилось. Это может свидетельствовать о протекании процессов зауглероживания поверхности катализаторов в ходе реакции. При этом уменьшение количества Cr³⁺_{пов.}-центров в образцах CrO_x/Al₂O₃ после реакции является дополнительным подтверждением того, что данные центры расположены на поверхности исследуемых катализаторов. Из полученных данных следует, что чем выше удельное содержание Cr³⁺_{пов.}-центров на поверхности CrO_x/Al₂O₃ катализаторов до реакции (параметр $[Cr^{3+}_{пов.}]_{д.р.}/([Cr^{3+}] \cdot S_{уд.})$, г/м²), тем более высокие значения выхода изобутилена (Y, масс.%) следует ожидать. Из сравнения ФЛ данных и каталитических характеристик МАК получено, что доля поверхностных Cr³⁺_{пов.}-центров максимальна для МАК 1%Cr/γ-Be-Al₂O₃, который, в свою очередь, имеет наилучшие значения выхода изобутилена и конверсии (S, %) среди всех исследуемых в работе МАК.

В *таблице 2* приведены оцененные из ФЛ данных значения содержания Cr³⁺_{пов.}-центров до и после реакции, а также каталитические характеристики в реакции дегидрирования изобутана для промышленных катализаторов ИМ-2201П, КДМ-М и катализатора 101.

Таблица 2 — Сравнение содержания $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров с каталитическими характеристиками в реакции дегидрирования изобутана для промышленных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Наименование $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]$, масс.%		$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}}/([\text{Cr}^{3+}] \cdot S_{\text{уд.}})$, $\text{г}/\text{м}^2$ ($\times 10^3$)	Y, масс.%
	$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}}$	$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{п.р.}}$		
КДМ-М	11,1	4,82	8,4	27,0
ИМ-2201П	6,57	5,62	8,8	28,5
катализатор 101	13,03	8,67	9,1	35,3

Из **таблицы 2** видно, что алюмохромовый катализатор 101, аналогичный по составу промышленным катализаторам КДМ-М и ИМ-2201П, который обладает наилучшей каталитической активностью среди исследованных в работе и для которого значение Y максимально, содержит наибольшее количество $[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}}$ -центров до проведения каталитической реакции. Также видно, что доля активных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров ($[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}}/([\text{Cr}^{3+}] \cdot S_{\text{уд.}})$, $\text{г}/\text{м}^2$), расположенных на поверхности носителя Al_2O_3 , имеет наибольшее значение именно в наиболее каталитически активном катализаторе 101. Таким образом, на основании полученных результатов предложена методика прогноза каталитической активности алюмохромовых катализаторов, основанная на ФЛ регистрации и количественной оценке поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров люминесценции. В перспективе, предложенная ФЛ методика может стать одной из основных для *in situ* изучения каталитических $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me = Cr, Fe, Mn) систем.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ диссертации приведены основные результаты диссертационного исследования:

1. Установлено, что в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 ковалентная связь усиливается в сравнении с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и монокристаллом рубина. Во всех изученных низкотемпературных фазах Al_2O_3 , приготовленных золь-гель методом, обнаружена фотолюминесценция примесных ($<10^{-3}$ масс.%) ионов 3d-элементов, в частности, $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$, $\text{Ti}^{3+}_{\text{Oh}}$. Получены и проанализированы спектры ФЛ, ВФЛ и кинетики затухания ФЛ для указанных ионов. Для ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ и $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$ получены значения силы кристаллического поля ($10Dq$), параметров Рака (B, C) и степени ковалентности (β);
2. Методом ФЛ спектроскопии обнаружено влияние остаточных объемных и поверхностных ОН-групп на локальную структуру $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$,

синтезированных из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит, соответственно). Показано, что отсутствие люминесценции ионов Mn^{4+} в $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ и ее наличие в $\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$ может служить индикатором обнаружения данной фазы. Детальное исследование локальной и электронной структуры образцов $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ и $\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$, которые существенно различаются по ряду физико-химических характеристик, проводилось в комплексе с другими методами, в частности, РФА, ПЭМВР, ТГА;

3. Для модельных алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% и промышленных катализаторов ИМ-2201, КДМ показана принципиальная возможность определения фазового состава методом ФЛ, используя Cr^{3+}_{Oh} в качестве иона-зонда. В исследуемых образцах выявлены полиморфные модификации $\gamma-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$;
4. Методом ФЛ спектроскопии обнаружено, что локальная и электронная структура кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии в полиморфных модификациях Al_2O_3 (η -, γ_{Be} -, γ_{Pbe} -, χ -, θ -, α -) одинакова и не зависит от фазового состава Al_2O_3 ; из кислородных вакансий выявлены F-центры и агрегатные F_2^- , F_2^{+} , F_2^{2+} -центры во всех исследуемых однофазных Al_2O_3 и в модельных алюмохромовых катализаторах CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%;
5. Разработана ФЛ методика по обнаружению и оценке содержания поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$ -центров в наноструктурированных CrO_x/Al_2O_3 системах на фоне общего содержания хрома 0,1 – 11 масс.%. С использованием разработанной ФЛ методики в исследуемых образцах $\eta-Al_2O_3$, $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ и $\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$, в модельных системах CrO_x/Al_2O_3 и в промышленных алюмохромовых катализаторах выявлены ионы Cr^{3+} ($Cr^{3+}_{пов.}$ -центры), расположенные вблизи поверхности, наряду с объемными центрами Cr^{3+} ($Cr^{3+}_{об.}$ -центры) внутри структуры нанокристаллитов Al_2O_3 .

Список публикаций автора по теме диссертации

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК:

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 γ -Al₂O₃ phases as determined by the luminescence of Cr³⁺ and Fe³⁺ // 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 γ -Al₂O₃ 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/Al₂O₃ system that is active in isobutane dehydrogenation // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 234. – P.403 – 410.

Публикации в сборниках международных и российских конференций:

1. **Баронский М.Г.**, Жужгов А.В., Расторгуев А.А., Снытников В.Н. Люминесцентное $3d^3$ -зондирование локальной структуры высокочистых однофазных η -, γ -, γ^* -, θ -, α -Al₂O₃ // Тезисы лекций и докладов XV Международной молодёжной конференции по люминесценции и лазерной физике «ЛЛФ-2016». С. Аршан, Республика Бурятия, Россия, 2016. – С. 32.
2. **Баронский М.Г.**, Расторгуев А.А., Снытников В.Н. Характеризация и фотолюминесцентное зондирование $3d$ -элементами высокочистых δ -, θ -, α -, γ -, γ^* - фаз Al₂O₃ // 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.
3. **Баронский М.Г.**, Костюков А.И., Расторгуев А.А., Снытников В.Н., Зайцева Н.А. Фотолюминесценция Cr³⁺ 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.
4. **Баронский М.Г.**, Костюков А.И. Фотолюминесценция Cr³⁺ 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hart D. Alumina chemicals: science and technology handbook. – Wiley, 2006. – 618 p.
2. Gangwar J., Gupta B. K., Tripathi S. K., et al. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis // *Nanoscale*. – 2015. – V. 7, № 32. – P.13313 – 13344.
3. Т. Н. Мaiman. Stimulated optical radiation in ruby masers // *Nature*. – 1960. – V. 187. – P. 493-494.
4. D. H. Jundt, M. M. Fejer, and R. L. Byer. Growth and Optical Properties of Single-Crystal Sapphire Fibers // *SPIE Proceedings on Infrared Fiber Optics*. – 1989. – V. 1048. – P. 39-43.
5. Никифоров С.В., Кортов В.С. Радиационно-индуцированные процессы в широкозонных нестехиометрических оксидных диэлектриках. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2017. – 272 с.
6. N. Yamaguchi, K. Tadanaga, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago. Anti-Reflective Coatings of Flowerlike Alumina on Various Glass Substrates by the Sol–Gel Process with the Hot Water Treatment. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, 117–120, 2005.
7. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. М.: Химия, 1991.- 240 с.
8. Valbis Ya. A., Springis M.E. Lattice defects and luminescence in α -Al₂O₃ single crystals// *Izv. Akad. Nauk., Latv. SSR, Ser. Fiz. Tekh. Nauk.* – 1977. – N. 5. – P. 51-57.
9. И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров. Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃ // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – №. 2. – С. 229-234.
10. T. V. Perevalov, O.E. Tereshenko, V.A. Gritsenko et al. Oxygen Deficiency Defects in Amorphous Al₂O₃ // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 013501(1-4).
11. Anpo M., Che M. Applications of Photoluminescence Techniques to the Characterization Solid Surfaces in Relation to Adsorption, Catalysis and Photocatalysis // *Advances in Catalysis*. -1999. -V. 44. - P. 119-257.
12. 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. – V. 5. – N. 5. – P.476 – 481.

13. Стояновский В. О. Исследование катализаторов на основе Al_2O_3 методом лазерной люминесцентной спектроскопии: диссертация кандидата физико-математических наук: 01.04.05. – Новосибирск, 2010. – 183 с.
14. Костюков А. И. Исследование фотолюминесценции наночастиц оксида алюминия, полученных лазерным испарением: диссертация кандидата физико-математических наук: 01.04.05. – Новосибирск, 2018. – 178 с.
15. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976. – 266 с.
16. C.A. Morrison. Crystal Field for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials, Springer, Berlin, 1992.
17. F. Rasheed, K. P. O'Donnell, B. Henderson, D. B. Hallis. Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+} -doped glasses: II. Glasses with high and low ligand fields // J.Phys.: Condens. Matter. - 1991.- V. 3- N. 21.- P. 3825.
18. M. G. Brik, S. J. Camardello, A. M. Srivastava, N. M. Avram, A. Suchocki. Spin-Forbidden Transitions in the Spectra of Transition Metal Ions and Nephelauxetic Effect // ECS Journal of Solid State Science and Technology.- 2016.- V. 5.- N. 1.- P. R3067-R3077.
19. S.V. Gorbunov, S.O. Cholakh, V.A. Pustovarov et al. Electronic excitations and intrinsic defects in nanostructural Al_2O_3 // Phys. Status Solidi (c).- 2005.- V. 2.- N. 1.- P. 351-354.
20. В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин и др. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия // ФТТ.- 2008.- Т. 50.- N. 5.- С. 916-920.
21. A. Pillonnet, C. Garapon, C. Champeaux et al. Fluorescence of Cr^{3+} doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol-gel method // Journal of Luminescence.-2000.-V.87-89.-P.1087-1089.

Баронский Марк Германович

Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов
полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов
 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Автореф. дисс. на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Подписано в печать 02.11.2020. Заказ № 40. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН.
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<https://catalysis.ru>