

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Баронского Марка Германовича

«Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ »,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.05-Оптика

Актуальность темы. В настоящее время оксид алюминия Al_2O_3 является одним из наиболее широко используемых в науке и технике материалов. Al_2O_3 характеризуется многообразием полиморфных модификаций, широким диапазоном прозрачности, высокими механической, термической, химической и радиационной стойкостью. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ используется в оптической промышленности в качестве материала для элементов оптики (окон, призм, оптического волокна, активных элементов, термолюминесцентных дозиметров и др.), а также для просветляющих и защитных покрытий. В частности, на рубине ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$) был создан первый твердотельный лазер. Низкотемпературные фазы $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нашли широчайшее применение в качестве носителей для гетерогенных катализаторов. Они используются при изготовлении алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, применяемых в реакции дегидрирования алканов. Известно, что свойства катализаторов существенно зависят от режимов приготовления Al_2O_3 , его дисперсности, фазового и примесного состава, координационного числа и зарядового состояния ионов хрома и других активаторов на поверхности и в объеме катализатора, концентрации и состояния собственных дефектов (типа кислородной вакансии, F-центры и их комплексы) в различных зарядовых состояниях. Многие из указанных вопросов могут быть решены для катализаторов с использованием высокочувствительного метода фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии, однако такие работы практически отсутствуют.

Целью работы Баронского М.Г. является разработка ФЛ метода исследования локальной структуры и фазового состава различных полиморфных модификаций Al_2O_3 (золь-гель метод приготовления) и алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, используя в качестве структурно-чувствительного зонда примесные $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ и $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$ ионы и

собственные дефекты. Необходимо было, используя ФЛ спектроскопию установить взаимосвязь между люминесцентными и каталитическими свойствами поверхностных центров хрома, активных в реакции дегидрирования изобутана.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 251 библиографическую ссылку. Общий объем диссертации составляет 161 страницы, в диссертации содержатся 89 рисунков и 19 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность исследований, проведенных в диссертационной работе. Сформулированы цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных данных. Указаны основные методы исследования, личный вклад автора, список публикаций по теме диссертации и апробация научных результатов на конференциях.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования. Приведена структура различных полиморфных модификаций Al_2O_3 , условия их существования и взаимных фазовых переходов, В рамках теории кристаллического поля рассматриваются основы люминесцентной спектроскопии в приложении к переходным 3d ионам при их внедрении в Al_2O_3 . Дается обзор данных по разнозаряженным дефектам с участием анионной вакансии в кислородных соединениях. Рассмотрены физико-химические свойства алюмохромовых катализаторов.

Во второй главе рассмотрены методики синтеза катализаторов и введения 3d-активаторов. Описываются физико-химические методы и приборный парк, использованные для характеристики порошков Al_2O_3 и катализаторов CrO_x/Al_2O_3 , в том числе, оптические спектрометры для получения спектров ФЛ, возбуждения ФЛ, кинетики затухания ФЛ, ЭСДО, спектров комбинационного рассеяния света (КРС).

В третьей главе приведены результаты спектрально-кинетического исследования ФЛ однофазных порошков α , η , γ_{Be} , γ_{Pb} , χ -фаз Al_2O_3 , проанализированы в рамках теории кристаллического поля спектроскопические различия в зависимости от фазы Al_2O_3 , типа 3d-иона, его позиции в решетке, зарядового состояния. В четвертой главе подобный подход использован при исследовании модельных и промышленных (ИМ-2201, КДМ) алюмохромовых катализаторов, определены фазы Al_2O_3 , зарядовое состояние и локализация 3d- ионов, а также их концентрация. В пятой главе приводятся результаты ФЛ исследования вакансионных центров в однофазных Al_2O_3 и модельных катализаторах CrO_x/Al_2O_3 , делаются выводы о локальной и электронной структуре различных

вакансионных дефектов. В шестой главе приводятся результаты по разделению ФЛ ионов Cr^{3+} на объемную и поверхностную. Предлагается методика прогноза каталитической активности алюмохромовых катализаторов, основанная на количественной оценке поверхностных Cr^{3+} -центров по данным ФЛ исследования. В заключении приводятся основные результаты и выводы, перспективы дальнейшей разработки в этом направлении.

Основные результаты работы, определяющие ее научную и практическую значимость и новизну:

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 В и С, степень ковалентности β ;
2. Впервые показаны ФЛ различия в электронной структуре двух различающихся между собой по ряду физико-химических свойств $\gamma_{\text{Be}}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Обнаружено влияние остаточных ОН-групп и молекул внутрикристаллической воды на 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_{PbBe} -, χ -, θ -, α - Al_2O_3), полученных методом золь-гель;
4. Разработан ФЛ метод по выявлению и количественной оценке содержания поверхностных центров Cr^{3+} проявляющих как оптическую, так и каталитическую активность в реакции дегидрирования изобутана, в исследуемых образцах η -, γ_{Be} -, $\gamma_{\text{PbBe}}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ системах с общим содержанием 0.1-11 масс. %.

Достоверность полученных данных и сделанных по ним выводов обеспечивается:

- Использованием широкого комплекса методов анализа и современного оборудования, а также сравнением с литературными данными;
- Воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на различных ФЛ установках;
- Представлением результатов и их широким их обсуждением на научных конференциях и в международной научной печати.

Новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Детально изучены ФЛ спектры для 3d-ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{4+} в различном окружении в широком наборе полиморфных модификаций Al_2O_3 в однофазных образцах,

установлены их спектроскопические характеристики в рамках теории кристаллического поля;

2. Комплексом методов, включая ФЛ, показано различие в электронной структуре в двух различающихся γ_{Be} и γ_{Pb} - модификаций Al_2O_3 , что рассматривается как результат различного состояния/содержания ОН-групп и молекул внутрикристаллической воды;

3. Проведено исследование электронной структуры вакансионных центров в полиморфных модификациях Al_2O_3 , полученных методом золь-гель;

4. Разработан ФЛ методика по выявлению и количественной характеристике поверхностных Cr^{3+} -центров, которые определяют оптическую и каталитическую активность в реакции дегидрирования изобутана.

Научная и практическая ценность работы

- Основные результаты работы вносят существенный вклад в понимание взаимосвязи «синтез-состав-строение-свойства» наноразмерных систем на примере высокочистых однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций, а также алюмохромовых катализаторов.

- Для задач катализа большую практическую значимость найдет предложенный ФЛ метод оценки каталитических свойств алюмохромовых катализаторов, которые являются основными катализаторами, применяемыми в процессах дегидрирования C_3 - C_5 парафинов.

Замечания по работе.

1. Основным содержанием работы является анализ тонкой структуры ФЛ спектров 3d элементов в различных фазах Al_2O_3 . При этом большинство спектров ФЛ получена на спектрометре Cary Eclipse при низком спектральном разрешении 2-10 нм. Лишь некоторые спектры получены с высоким, до 0.1 нм, разрешением используя спектральный комплекс с открытой архитектурой на базе монохроматоров МДР23, детально описанный в главе 2, а также конфокальный спектрометр LabRam. Возможно в спектрах ФЛ низкого разрешения была потеряна часть информации, полезной для идентификации центров.

2. К недостаткам работы можно отнести проведение спектроскопических измерений при комнатной температуре. Между тем, в оптической спектроскопии общепринятым является проведение низкотемпературных измерений (например, при температуре жидкого азота, при 77 К): Это позволяет снять однородное уширение и детально исследовать тонкую структуру оптических спектров. В случае ФЛ спектроскопии, обычным является повышение интенсивности ФЛ с понижением температуры. Предполагается, что низкотемпературные ФЛ измерения могли бы расширить

информационные возможности, а также повысить чувствительность и надежность методики.

3. В выводах к главам 3 и 4 утверждается, что выявлена люминесценция, относящаяся к свечению Cr^{3+} в приповерхностных структурах. Между тем более в тексте этих глав нет ни слова о приповерхностных эффектах. Более того, из текста вообще непонятно, как доказывалось отношение определенной полосы ФЛ к приповерхностному свечению.

4. В главе 6 предлагается ФЛ методика оценки концентрации поверхностных Cr^{3+} -центров в катализаторах до и после реакции дегидрирования изобутана. При этом непонятно, как учитывать зауглероживание поверхности катализаторов и ее почернения, происходящие при реакции: это существенно ослабляет интенсивность ФЛ.

5. В работе при представлении оптических спектров используются различные единицы: нм, μm , cm^{-1} , эВ. Целесообразно было бы унифицировать или объяснить необходимость этого.

6. На с.13. неправильно указан диапазон прозрачности для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 0.7-7 μm . Правильный диапазон 0.17-7 μm .

7. Нигде в диссертации и автореферате не расшифровывается сокращение МАК, в том числе и в специальном разделе с сокращениями (стр.143).

8. Другие редакционные ошибки: Есть рисунки с очень мелкими, практически нечитаемыми подписями (например, Рис. 1 и 2 в Приложении), с двумя кривыми вместо описанных трех (Рис. 6.3с), случаи несоответствия количества блоков в Рис. и содержания подписей на поле Рис. с подписью под рисунком (Рис. 6.6).


Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы Баронского М.Г. Диссертация написана ясным и технически грамотным языком, хорошо оформлена. При выполнении работы использован широкий набор физико-химических и спектроскопических методов, современное оборудование. При анализе данных использованы современные представления физики конденсированных сред, теории кристаллического поля. Анализ приведенных экспериментальных данных подтверждает корректность защищаемых положений. Работа была выполнена в рамках плановых работ Института катализа СОРАН, при поддержке грантов РФФИ. Основные результаты доложены на 4-х конференциях, в том числе международных, изложены в 4-х статьях в ведущих международных журналах (Web of Sci, Scopus). Диссертационная работа актуальна, отличается новизной, содержит фундаментальные и практически значимые результаты. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Личный

вклад автора и его высокая квалификация не вызывают сомнения. Тематика исследований соответствует специальностям 01.04.05 - «Оптика»

Указанные замечания не являются принципиальными и не затрагивают основных научных результатов, полученных в работе. Поэтому считаю, что диссертационная работа Баронского М.Г. «Фотолуминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ » является законченным научным исследованием, по объему и научному уровню полученных в ней результатов работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям и соответствует «Положению ВАК о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, с внесенными изменениями от 01.10.2018 года, а ее автор, **Баронский Марк Германович**, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.05 .

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, д.ф.-м.н. по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния, адрес: 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга д.3, телефон +7(383) 3730526 (775), электронная почта eliseev@igm.nsc.ru

9 декабря 2020г. 

Елисеев Александр Павлович

Подпись Елисеева А.П. удостоверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат геолого-минералогических наук, адрес: 630090 г. Новосибирск, пр. академика Коптюга д.3, телефон +7(383) 373-05-24, сайт: www.igm.nsc.ru



Самданов Дмитрий Александрович