

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г. К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

На правах рукописи

Баронский Марк Германович

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

01.04.05 — Оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к. ф.-м. н.,
Снытников Валерий Николаевич

Новосибирск — 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Структурные свойства полиморфных модификаций Al_2O_3	12
1.2 Основы спектроскопии ионов с незаполненной d-оболочкой	17
1.3 Основы люминесцентной спектроскопии	25
1.4 Люминесцентные свойства ионов 3d-элементов в Al_2O_3	30
1.4.1 Люминесцентные свойства ионов хрома в Al_2O_3	30
1.4.2 Люминесцентные свойства ионов марганца в Al_2O_3	36
1.4.3 Люминесцентные свойства ионов железа в Al_2O_3	38
1.4.4 Люминесцентные свойства ионов титана в Al_2O_3	41
1.5 Люминесцентные свойства кислородных вакансий различного зарядового типа в Al_2O_3	43
1.6 Физико-химические свойства алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3	47
1.7 Выводы к Главе 1	49
2 СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ ОДНОФАЗНЫХ Al_2O_3 И CrO_x/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА	51
2.1 Синтез порошков однофазных χ -, η -, γ_{Be} -, γ_{Pb} -, θ -, α - Al_2O_3	51
2.2 Приготовление модельных алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%.....	54
2.2.1 Модельные CrO_x/Al_2O_3 катализаторы с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% (носитель γ - Al_2O_3 (ЦТА)).....	54
2.2.2 Модельные CrO_x/Al_2O_3 катализаторы с содержанием хрома 0,25 – 1 масс.% (носители η - Al_2O_3 , γ_{Be} - Al_2O_3 , γ_{Pb} - Al_2O_3)	54
2.3 Рентгенофазовый анализ	55
2.4 Термогравиметрический анализ	57
2.5 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ	57
2.6 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	58
2.7 Низкотемпературная физическая сорбция азота	60
2.8 Электронная спектроскопия диффузного отражения	61
2.9 Рамановская спектроскопия.....	61

2.10	Фотолюминесцентные измерения	63
2.10.1	Техническое описание спектрофлуориметра Cary Eclipse	64
2.10.2	Техническое описание спектрально-люминесцентного комплекса открытой архитектуры УФ – видимого диапазона.....	67
2.10.3	Техническое описание Рамановского спектрометра LabRam HR 800.....	71
2.11	Каталитические эксперименты в реакции дегидрирования изобутана	72
3	ЛОКАЛЬНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА χ -, η -, γ_{Be} -, γ_{Pb} -, θ -, α_{Be} -, α_{Pb} - Al_2O_3 , УСТАНОВЛЕННАЯ ПОСРЕДСТВОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ЗОНДИРОВАНИЯ ИОНАМИ Cr^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+}	75
3.1	Выводы к Главе 3	101
4	ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ИОНАМИ Cr^{3+} СТРУКТУРЫ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ CrO_x/Al_2O_3 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА	103
4.1	Фотолюминесцентное зондирование ионами Cr^{3+} структуры модельных алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома 0,1 –11 масс.%	103
4.2	Фотолюминесцентное зондирование ионами Cr^{3+} структуры промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 и КДМ	111
4.3	Выводы к Главе 4	113
5	ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В χ -, η -, γ_{Be} -, γ_{Pb} -, θ -, α_{Be} -, α_{Pb} - Al_2O_3 И АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ CrO_x/Al_2O_3 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА	114
5.1	Фотолюминесценция собственных дефектов в однофазных χ -, η -, γ_{Be} -, γ_{Pb} -, θ -, α_{Be} -, α_{Pb} - Al_2O_3	115
5.2	Фотолюминесценция собственных дефектов в алюмохромовых катализаторах CrO_x/Al_2O_3 с различным содержанием хрома	121
5.3	Выводы к Главе 5	123
6	ВЗАИМОСВЯЗЬ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ CrO_x/Al_2O_3 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА	125
6.1	Выводы к Главе 6	139
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141

Список сокращений и условных обозначений	143
Список публикаций автора по теме диссертации	144
Приложение	145
Список литературы.....	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований и степень ее 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 – $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. Все они необратимо переходят в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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, 5]. На основе аниондефектного монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, выращенного в сильных восстановительных условиях, например, в присутствии графита, созданы термолюминесцентные дозиметрические датчики ТЛД-500 [6, 7]. Оксид алюминия также применяется в качестве просветляющих покрытий для инфракрасной оптики [8]. Низкотемпературные метастабильные 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 [9]. 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 алюмохромовых катализаторов 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 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 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, в частности, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, во многом определяются анионными дефектами решетки Al_2O_3 , – кислородными вакансиями в различном зарядовом состоянии – F-, F^+ -центры и их агрегатными центрами F_2^- , F_2^{+} -, F_2^{2+} - центры [7, 10]. 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 $\text{F} \leftrightarrow \text{F}^+$). 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 [11 – 13].

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 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ систем [14, 15]. Ранее, сотрудниками Института катализа СО РАН с применением метода ФЛ спектроскопии были исследованы оптические свойства порошков Al_2O_3 (золь-гель метод синтеза) и модельных Fe, Cr/ Al_2O_3 катализаторов [16]. Кроме того, были изучены наноразмерные Al_2O_3 и Cr/ Al_2O_3 системы, полученные методом лазерного испарения [17] 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 носителей 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 $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me = Cr, Fe, 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 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{Cr}^{3+}] = 0,1\text{-}11$ 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} -, γ_{Pb} -, 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} -, γ_{Pb} -, 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 диссертационной работы

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 $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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_{Pb} -, χ -, θ -, α -), полученных методом золь-гель;

4. Впервые разработан ФЛ метод по выявлению и количественной оценке содержания поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров, проявляющих как оптическую, так и каталитическую активность в реакции дегидрирования изобутана, в исследуемых образцах η -, $\gamma_{\text{Be-}}$, $\gamma_{\text{Pb6e-}}$ - Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ системах с общим содержанием хрома 0,1 – 11 масс. %.

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.

Положения, выносимые на защиту:

1. В ряду полиморфных модификаций α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \eta$ -, γ - 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 $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ 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 α - Al_2O_3 .

2. Фотолюминесценция иона-зонда $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ 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 $\gamma_{\text{Be-}}$ - Al_2O_3 и $\gamma_{\text{Pb6e-}}$ - Al_2O_3 , полученных из различных веществ-предшественников – кристаллического бемита и псевдобемита, соответственно.

3. Фотолюминесцентные свойства полиморфных модификаций η -, $\gamma_{\text{Be-}}$, $\gamma_{\text{Pb6e-}}$, χ -, θ -, α - Al_2O_3 наряду со свечением примесных ($10^{-2} - 10^{-4}$ масс. %) ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, $\text{Ti}^{3+}_{\text{Oh}}$ определяются кислородными вакансиями в различном зарядовом состоянии (центры F-типа), электронная структура которых не зависит от фазового состава Al_2O_3 .

4. Для $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ системы с различным содержанием хрома (0,1 – 11 масс.%) предложен фотолюминесцентный метод определения содержания поверхностных Cr^{3+} -центров люминесценции, активных в каталитической реакции дегидрирования изобутана.

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:

1. XIX Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии (СТТ-2013)», Томск, 15 — 19 апреля 2013 г.
2. 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-2013)», Новосибирск, 21 — 25 октября 2013 г.
3. 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.
4. 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 ВР.

Методы исследования

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

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.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные подходы к решению поставленных задач для достижения цели.

В **главе 1** приводится обзор литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены структурные свойства различных полиморфных модификаций Al_2O_3 и физико-химические свойства $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов дегидрирования парафинов. Обсуждены основы люминесцентной спектроскопии применительно к изучению люминесцентных центров в Al_2O_3 . В частности, подробно рассмотрены люминесцентные свойства 3d-элементов, исследуемых в работе, а также кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии. В конце главы сделаны выводы по литературному обзору.

Глава 2 преимущественно посвящена обзору используемых в работе физико-химических методов для характеристики исследуемых объектов и обсуждению полученных результатов. Представлено описание методов приготовления высокочистых однофазных носителей Al_2O_3 различных полиморфных модификаций, а также модельных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома (до 11 масс.%). Приводится описание оборудования для характеристики полученных однофазных Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ алюмохромовых катализаторов. Кроме того, приводится описание оборудования, используемого непосредственно для проведения ФЛ измерений исследуемых образцов носителей и катализаторов.

В **Главе 3** приведены результаты по ФЛ обнаружению ионов 3d-элементов в высокочистых однофазных Al_2O_3 , полученных методом золь-гель технологии. Показана возможность использования ионов 3d-элементов, а именно, $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$, $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$, $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$ в качестве структурно-чувствительных зондов для исследования локальной структуры различных полиморфных модификаций Al_2O_3 (η -, γ_{Be^-} , γ_{PbE^-} , χ -, θ -, α -). Приведены результаты расчета и анализа спектроскопических данных, полученных для ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ и $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}$ в исследуемых Al_2O_3 с использованием теории кристаллического поля. На основании сравнения полученных данных делаются выводы о спектроскопических различиях исследуемых образцов в ряду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Глава 4 посвящена исследованию модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% (параграф **4.1**) и промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201, КДМ (параграф **4.2**) методом ФЛ зондирования структуры ионами $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$. Показано, что ФЛ ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ наблюдается даже в высокообогащённых по хрому промышленных катализаторах на примере ИМ-2201 и КДМ. Приведены данные по выявлению различных фаз Al_2O_3 в исследуемых катализаторах с использованием метода ФЛ зондирования ионами Cr^{3+} .

В **Главе 5** приводятся результаты исследования методом ФЛ спектроскопии кислородных вакансий в различных зарядовых состояниях (центры F-типа) в однофазных Al_2O_3 (η -, γ_{Be^-} -, γ_{PbBe^-} -, χ -, θ -, α -) (параграф **5.1**) и модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% (параграф **5.2**). На основании полученных ФЛ результатов делаются выводы о локальной и электронной структуре анионных вакансий различного зарядового типа в исследуемых Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах.

Глава 6 посвящена исследованию методом ФЛ спектроскопии однофазных носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,25 – 1 масс.%, приготовленных на основе данных носителей, а также промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201П, КДМ-М и катализатора 101, состав которого аналогичен промышленным катализаторам. Приводятся результаты по разделению люминесценции ионов хрома (III) на объемную и поверхностную. Предлагается методика прогноза каталитической активности алюмохромовых катализаторов, основанная на ФЛ регистрации и количественной оценке поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров люминесценции.

В **Заключении** представлены основные результаты диссертационного исследования.

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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Структурные свойства полиморфных модификаций Al_2O_3

Известно, что помимо единственной термодинамически стабильной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ существует целый набор полиморфных фаз оксида алюминия – $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. Температуры фазовых переходов “гидрооксид алюминия \rightarrow оксид алюминия” различны для разных предшественников при их прокаливании [18, 19]. На **рисунке 1.1.1** приведена температурная диаграмма переходных фаз оксида алюминия. Отличительной особенностью Al_2O_3 является сохранение метастабильного состояния, активного в твердофазных реакциях, вплоть до температуры 1200°C . Таким образом, различные полиморфные модификации оксида алюминия разделяют на “низкотемпературные”, например, разупорядоченные формы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и “высокотемпературные” упорядоченные, например, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

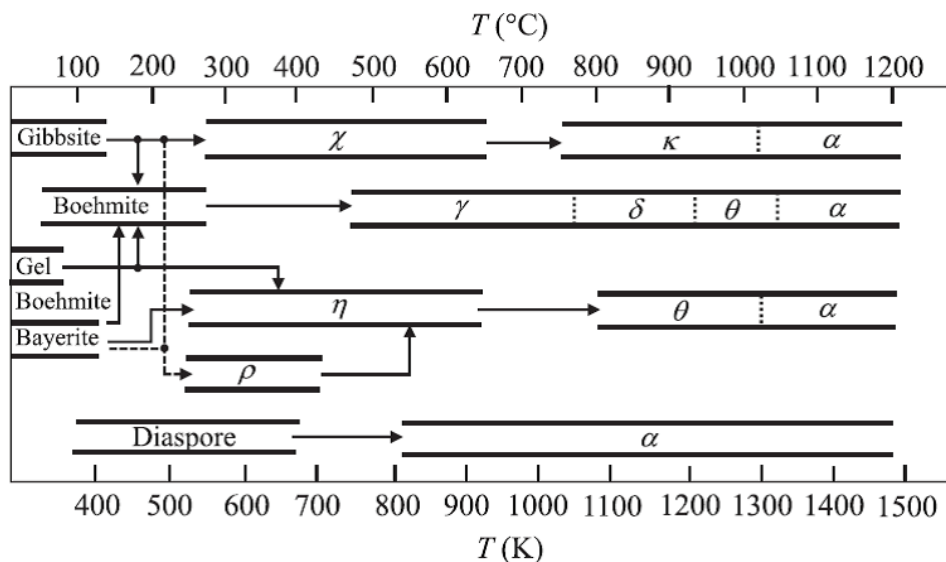


Рис. 1.1.1. – Температурная диаграмма переходных модификаций Al_2O_3 [20]

Следует отметить, что на сегодняшний день, помимо дегидратации существует большое разнообразие как физических, так и химических методов получения Al_2O_3 [2]. Полиморфные модификации Al_2O_3 имеют различную кристаллическую структуру. В данном разделе диссертации будут рассмотрены особенности устройства кристаллической структуры только исследуемых в работе фаз – $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Элементарная ячейка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоит из 10 атомов: 4 атома алюминия (Al) и 6 атомов кислорода (O). Структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ относится к тригональной ромбоэдрической сингонии и имеет пространственную группу $R\bar{3}c$ [19, 21]. Анионы O^{2-} в кристаллической структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуют слегка искаженную плотную гексагональную упаковку, в которой $2/3$

октаэдрических пустот заняты катионами Al^{3+} . Элементарная ячейка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть представлена в виде шестигранной призмы с параметрами $a = 0,475$ нм и $c = 1,297$ нм [22]. В структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ катион Al^{3+} находится в тригонально искаженном вдоль оси C_{3v} октаэдрическом поле шести анионов O^{2-} [23]. При этом три аниона O^{2-} располагаются на расстоянии 0,184 нм, а другие три – на расстоянии 0,198 нм. Анион O^{2-} располагается в искаженном тетраэдре из четырех катионов Al^{3+} (по два на каждом из указанных расстояний) [24]. Значения радиусов ионов Al^{3+} и O^{2-} , составляет 0,057 нм и 0,132 нм [25]. Их соотношение позволяет размещаться катионам Al^{3+} в октаэдрических пустотах упаковки кислородных ионов без расталкивания. На **рисунке 1.1.2** приведена модель части кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с указанием параметров решетки (a , b , c) и соответствующих углов (α , β , γ).

```
-R 3 2" c [R -3 c:h] #167
a=4.762Å
b=4.762Å
c=12.999Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=120.000°
```

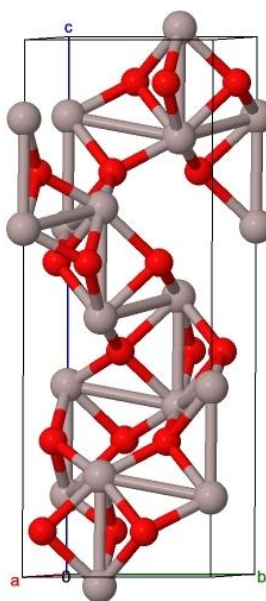


Рис. 1.1.2. – Модель части кристаллической структуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с указанием расположения атомов Al (серые шары) и O (красные шары), параметров решетки a , b , c и углов α , β , γ (sd_1221826)

Нелегированный монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ бесцветен и обладает прозрачностью в широком спектральном диапазоне (0,7 – 7 мкм) [26]. Часто, ионы Al^{3+} в структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут быть изоморфно замещены примесными ионами переходных металлов. Наиболее распространенными примесными ионами в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются Cr^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , V^{3+} , V^{4+} .

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Среди метастабильных модификаций оксида алюминия фаза $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее стабильной. Кристаллическая структура $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ изоморфна $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и относится к моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/m$ [2, 22]. На **рисунке 1.1.3**

представлена модель части кристаллической структуры $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с указанием параметров решетки (a, b, c) и соответствующих углов (α , β , γ).

```
-c 2y [C 1 2/m 1] #12
a=11.790Å
b=2.906Å
c=5.620Å
α=90.000°
β=103.790°
γ=90.000°
```

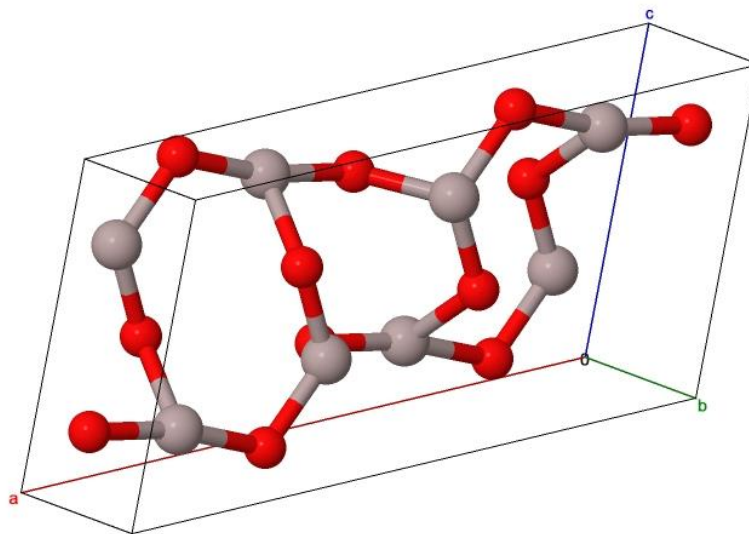


Рис. 1.1.3. – Модель части кристаллической структуры $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с указанием расположения атомов Al (серые шары) и O (красные шары), параметров решетки a, b, c и углов α , β , γ (sd_1800434)

В отличие от других метастабильных модификаций Al_2O_3 для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерно равномерное распределение катионов Al^{3+} по октаэдрическим (AlO_6) и тетраэдрическим (AlO_4) позициям, причем так, что 50% катионов Al^{3+} занимают октаэдрические позиции и, соответственно, оставшиеся 50% – тетраэдрические. Однако, в работе [27] авторы предлагают другую интерпретацию кристаллической структуры $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. По их мнению, кристаллическую структуру $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно интерпретировать, как срастание на уровне элементарной ячейки двух кристаллических структур, относимых к моноклинной сингонии. Одна из них изоморфна $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, а другая близка к структуре $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В структуре, изоморфной $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, катионы Al^{3+} поровну распределены между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, а в структуре, близкой к $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 67,5% катионов Al^{3+} занимают октаэдрические позиции, и 32,5% катионов находятся в тетраэдрических позициях.

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Низкотемпературные модификации $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют разупорядоченную структуру, которую можно описать структурой дефектной шпинели (пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) [28]. Элементарная ячейка обычной шпинели (например, MgAl_2O_4) имеет в своем составе 32 аниона и 24 катиона. Анионы образуют плотнейшую кубическую упаковку. Из двадцати четырёх катионов 16 занимают октаэдрические пустоты, а 8

– тетраэдрические. В $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по двадцати четырем катионным позициям распределено всего $21\frac{1}{3}$ катионов алюминия. В элементарной ячейке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ остаются вакантными $2\frac{2}{3}$ позиции, при этом нет единого мнения, где они расположены – в октаэдрических или тетраэдрических пустотах. Кристаллохимическая формула $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть представлена в следующем виде [28 – 31]:



На рисунке 1.1.4 показана модель части кристаллической структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с указанием параметров решетки (a, b, c) и соответствующих углов (α , β , γ).

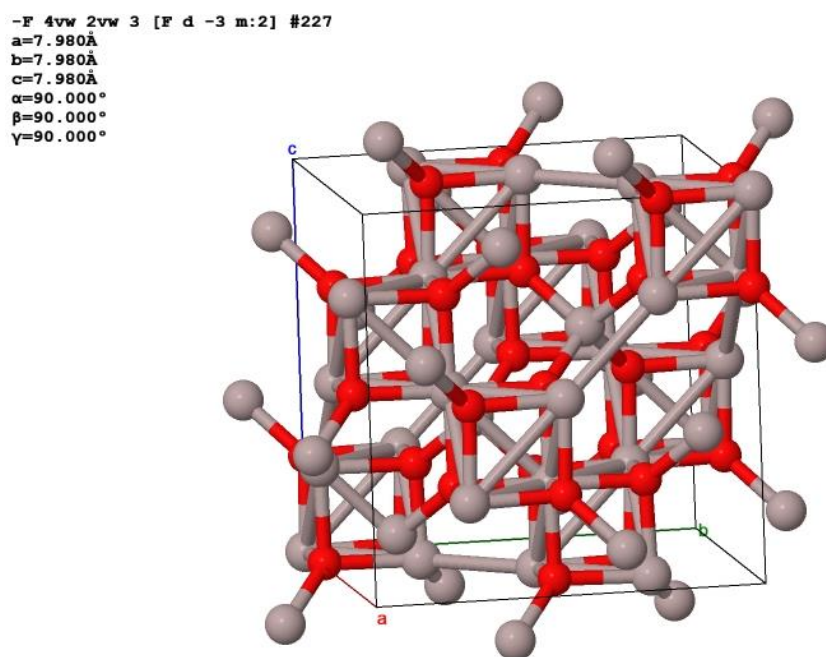
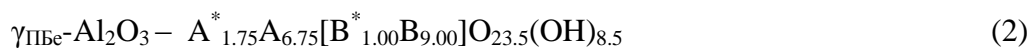
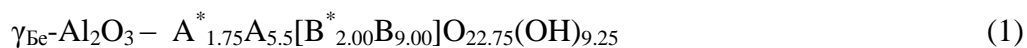


Рис. 1.1.4. – Модель части кристаллической структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с указанием расположения атомов Al (серые шары) и O (красные шары), параметров решетки a, b, c и углов α , β , γ (sd_0552563)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно получать путем термообработки кристаллического бемита или псевдобемита (гелеобразного бемита) [32]. Оба вещества-предшественника различаются по своим физико-химическим и структурным свойствам, в частности упорядоченностью решетки и размерами кристаллитов. В свою очередь, γ -фазы Al_2O_3 , полученные из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит) также различаются по своим структурным характеристикам.

Так, по результатам исследований, проведенных методом полнопрофильного анализа рентгеновских дифракционных картин γ -фаз Al_2O_3 , полученных из кристаллического бемита ($\gamma_{\text{Бе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$) и псевдобемита ($\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$), авторы работы [33] пришли к выводу, что каждый из

образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет различное заполнение тетраэдрических и октаэдрических катионных позиций. Кроме того, обе γ -фазы Al_2O_3 имеют определенное количество анионов в виде гидроксильных групп, содержание которых в том и другом образце различно. В соответствии с этим структуры $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно описать следующими кристаллохимическими формулами:



где A^* , A – тетраэдрические катионные позиции, B^* , B – октаэдрические позиции (звездочкой обозначены “нешпинельные” позиции).

С другой стороны, авторы работы [34] по совокупности данных, полученных методами РФА и ПЭМВР, показали, что структурные различия между $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ связаны с различными способами стыковки первичных наноблоков со структурой шпинели (**рис. 1.1.5**).

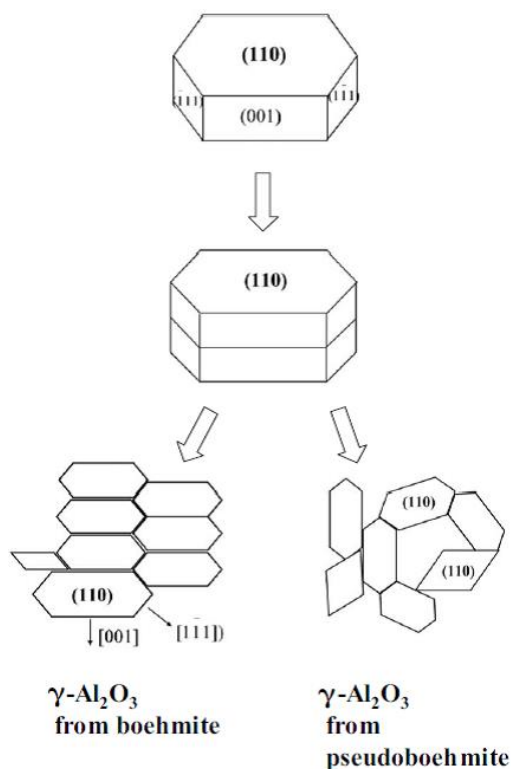


Рис. 1.1.5. – Структурная иерархия $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ [34]

Образец $\gamma_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляет собой агрегаты из высокодисперсных (с размерами нанокристаллитов около 3 нм) оксидных частиц, которые стыкуются между собой когерентным и некогерентным образом, в результате чего образуется большой объем порового пространства. Тогда как для $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ преобладает когерентный, более упорядоченный, способ стыковки первичных наноблоков [34, 35].

Кристаллическая структура $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, также как и для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного из бемита, имеет кристаллическую структуру типа шпинели, но отличается от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ различным катионным распределением по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Элементарная ячейка $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ описывается следующей известной кристаллохимической формулой:



В [28] показано, что образец $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный из сравнительно больших кристаллов гиббсита обладает гексагональной решеткой с $a = 0,556$ нм и $c = 0,134$ нм. Эта решетка является почти кубической (ее описывают как ромбоэдрическую с $a_r = 0,785$ нм и $\alpha = 90,40^\circ$), но с тригональной деформацией. Как и в случае $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдается разупорядочение в одном направлении при наложении кислородных слоев друг на друга перпендикулярно оси c . Степень разупорядочения для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывается выше [28].

1.2 Основы спектроскопии ионов с незаполненной d -оболочкой

Наиболее полно основы спектроскопии ионов с незаполненной d -оболочкой изложены в ряде книг и монографий [36 – 40]. В данном разделе диссертации речь будет идти об основах теории кристаллического поля, когда не учитывается электронное строение лигандов и они воспринимаются как точечные заряды. В свободном ионе с незаполненной d -оболочкой, когда отсутствует влияние внешнего поля, все электроны, расположенные на пяти d -орбиталях, имеют одинаковую энергию. Таким образом, пять d -орбиталей с одинаковой энергией называются пятикратно вырожденными. При этом все они имеют разную ориентацию в пространстве (рис. 1.2.1).

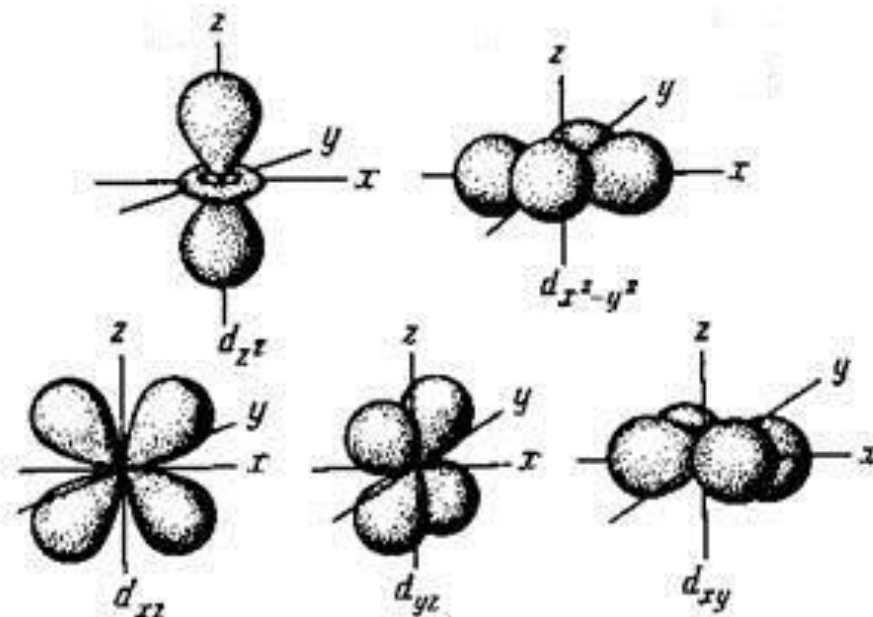


Рис. 1.2.1. – Форма и пространственная ориентация электронных облаков d -орбиталей [41]

В случае если поместить ион в центр внешнего поля лигандов, которое будет иметь сферическую симметрию, энергия всех орбиталей увеличится на одинаковую величину, тем самым, все d-орбитали останутся вырожденными пятикратно. При помещении иона в кристаллическое поле любой другой симметрии, отличной от сферической, энергия его атомных орбиталей изменится, произойдет расщепление d-уровней на соответствующие энергетические подуровни (рис. 1.2.2.). Это обусловлено тем, что разная пространственная ориентация d-орбиталей иона переходного металла приводит к неодинаковому влиянию на орбитали электростатического поля, формируемого лигандами. Симметрия поля в данном случае будет определяться числом лигандов и их расположением в комплексе.

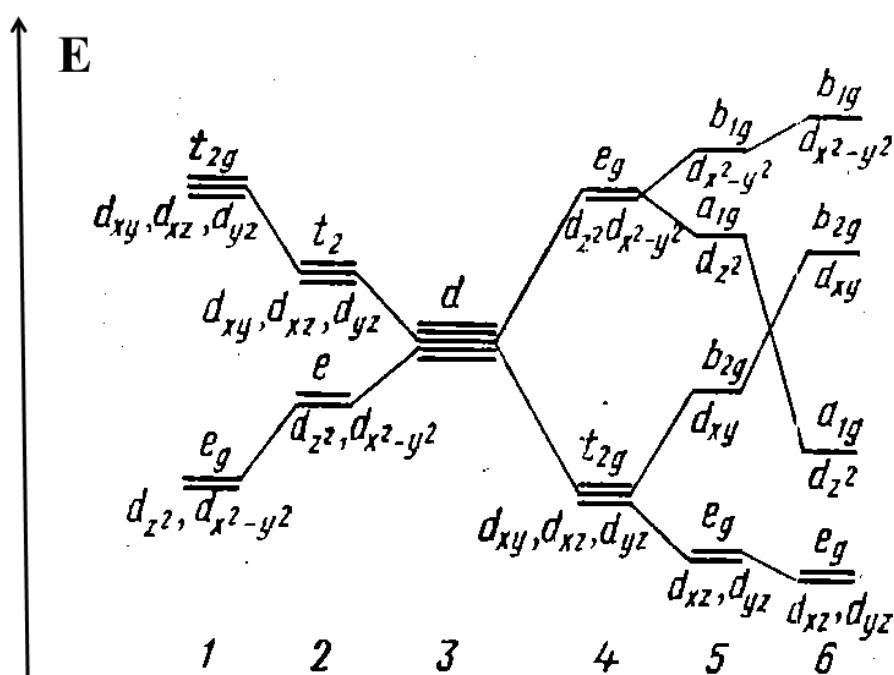


Рис. 1.2.2. – Схема расщепления d-орбиталей центрального иона в полях различной симметрии:

1 – куб O_h ; 2 – тетраэдр T_d ; 3 – сферическая симметрия; 4 – октаэдр O_h ; 5 – тетрагональная бипирамида D_{4h} ; 6 – плоский квадрат [42]

Роль структурных полиэдров, формируемых лигандами, чаще всего выполняют октаэдры и тетраэдры. На рисунке 1.2.3 приведена схема расщепления d-орбиталей иона переходного металла, расположенного в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов. Направления координатных осей в октаэдре задаются от центрального иона к лигандам. В этом случае ось z совпадает с направлением оси симметрии высшего порядка. В данной ситуации происходит снятие вырождения d-уровня и он расщепляется на два подуровня (рис. 1.2.3, а) Координатные орбитали центрального иона d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены прямо в сторону расположения лигандов. Отталкивание электронов на этих орбиталях от отрицательно

заряженных лигандов (X^-) оказывается выше, чем на трех оставшихся межкоординатных орбиталях – d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , поскольку лепестки последних направлены в середину ребер октаэдра между лигандами (рис. 1.2.3., б – г).

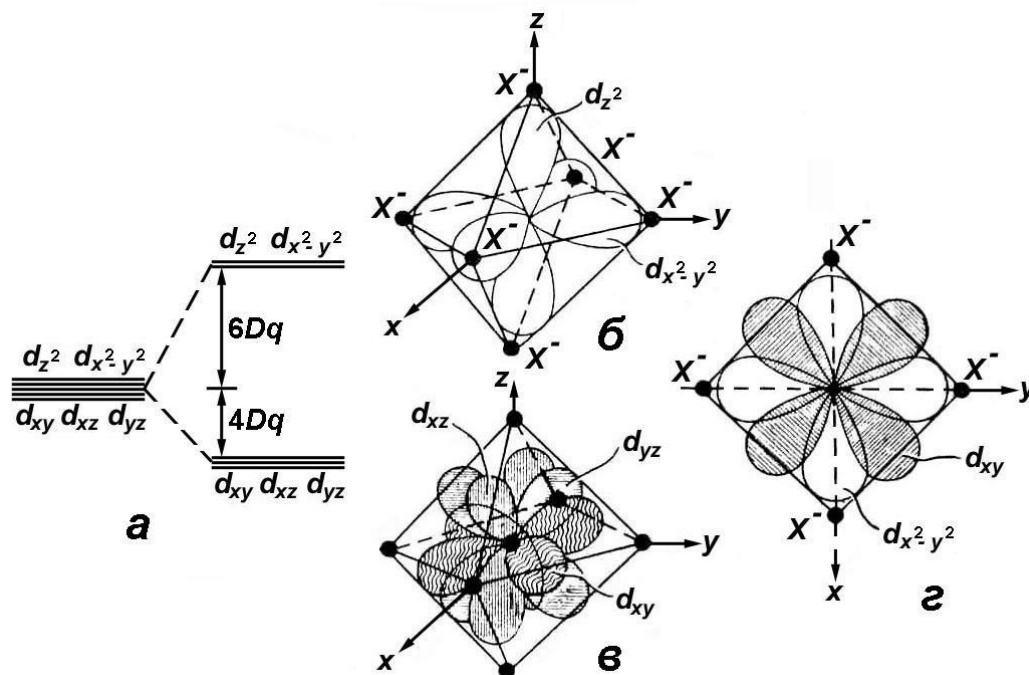


Рис. 1.2.3. – Схема расщепления d-орбиталей центрального иона, расположенного в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов (X^-): а – схема энергетических уровней; б – координатные орбитали d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$; в – межкоординатные орбитали d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} ; г – орбитали в плоскости xy [40]

Таким образом, находясь в правильном октаэдре, исходный d-уровень свободного иона переходного металла расщепляется на два подуровня – триплетный, более низкий по энергии (t_{2g}) и дублетный, более высокий (e_g). Величина $10Dq$ отражает общее расщепление, равное разности энергий электронов, находящихся на координатных d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ и межкоординатных d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} орбиталях. Эта величина в общем смысле отражает силу кристаллического поля. Так, чем сильнее взаимодействие центрального иона с лигандами, тем больше расщепление и, соответственно, больше сила кристаллического поля.

В случае тетраэдрического поля, создаваемого лигандами, координатные орбитали d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ центрального иона направлены в середины ребер, а межкоординатные d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} в центры соответствующих граней (рис. 1.2.4). По аналогии с октаэдром, в правильном тетраэдре орбитали также разделяются на две группы – дублетную (e) и триплетную (t_2). Отсутствие индекса g в обозначениях e и t_2 говорит об отсутствии центра симметрии в тетраэдре. Диаграмма расщеплений d-орбиталей тетраэдрических систем обратна диаграмме для

октаэдрических систем. Величина расщепления Dq_{Td} для тетраэдрического поля равна $\frac{4}{9} Dq_{Oh}$, поскольку в тетраэдре взаимодействие орбиталей с лигандами значительно меньше. Следует отметить, что величину силы кристаллического поля Dq можно определить экспериментально, например, из спектров оптического поглощения или возбуждения ФЛ соответствующих ионов переходных металлов.

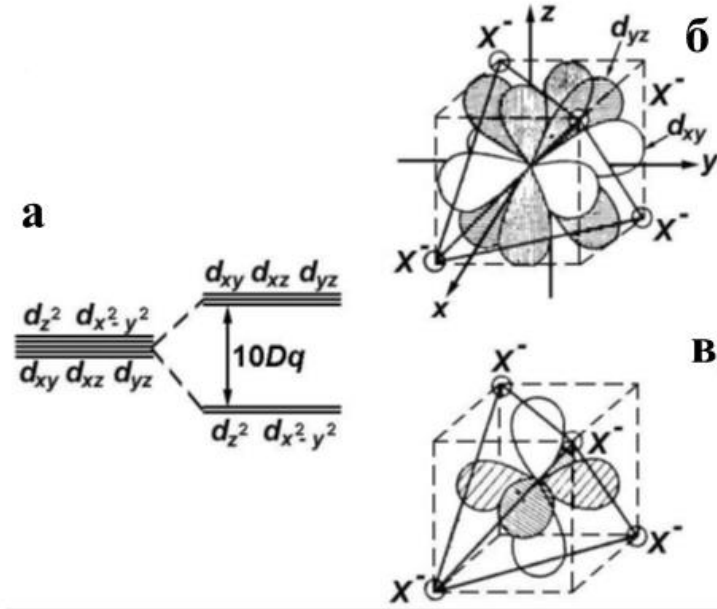


Рис. 1.2.4. – Схема расщепления d-орбиталей центрального иона, расположенного в тетраэдрическом кристаллическом поле лигандов (X^-): а – схема энергетических уровней; б – межкоординатные орбитали d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} ; в – координатные орбитали d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ [40]

Зачастую, окружение центрального иона не обладает высокой симметрией. Полиэдры, формируемые лигандами, либо искажены в том или ином направлении, либо в вершинах находятся разные лиганды. Это приводит к различной энергии электронов на различных орбиталях и, в результате, ранее энергетически эквивалентные орбитали становятся неэквивалентными, т.е. происходит дополнительное снятие вырождения.

Атомные орбитали (s , p , d , f и др.) являются решениями одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$[V - (\hbar^2/8\pi^2m)\nabla^2]\Psi = E\Psi \quad (1.2.1)$$

где V – потенциальная энергия, ∇^2 – оператор Лапласа, E – полная энергия системы.

Или:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2.2)$$

где H – оператор Гамильтона, или гамильтониан.

Общий вид гамильтониана свободного атома представлен следующим образом:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} \quad (1.2.3)$$

где H_0 — описывает взаимодействие электронов с ядром, H_{ee} — межэлектронное отталкивание, а H_{LS} — спин-орбитальное взаимодействие.

При решении уравнения Шредингера учитывается последовательность вышеуказанных взаимодействий по степени их влияния. В данном случае, обычно $H_0 > H_{ee} > H_{LS}$. Когда ион в твердом теле находится под влиянием кристаллического поля лигандов, необходимо также учитывать взаимодействие с кристаллическим полем, поскольку оно будет приводить к дополнительному снятию вырождения уровней свободного иона и, следовательно, к преобразованию термов. Выделяют слабое, среднее и сильное взаимодействие центрального иона с кристаллическим полем лигандов.

Для случая *слабого кристаллического поля* энергетические расстояния между штарковскими уровнями, возникшими под действием кристаллического поля, мало по сравнению с расстояниями между термами свободного иона. В данном случае $H_{ee} \gg H_{LS} \gg H_{кр}$. Учет влияния кристаллического поля происходит в последнюю очередь. Вначале нужно получить терм $^{2S+1}L_J$ для свободного иона, а затем установить влияние кристаллического поля. Величина энергетического расщепления уровней составляет $\sim 50 - 400 \text{ см}^{-1}$. Случай слабого кристаллического поля характерен для f-элементов, вследствие экранирования f-оболочки (рис. 1.2.5).

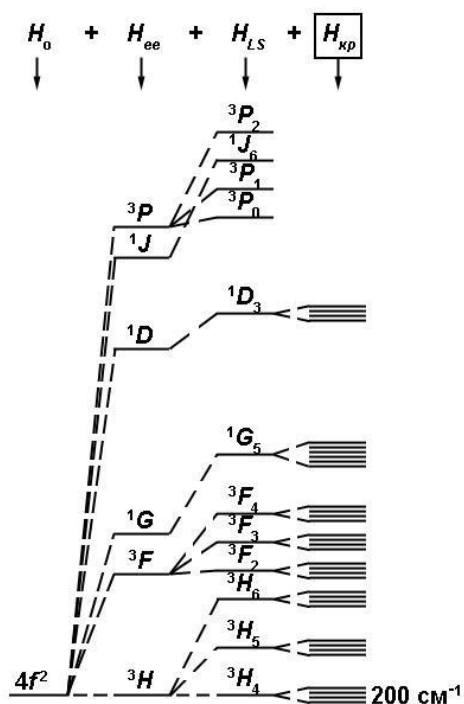


Рис. 1.2.5. — Схема расщепления энергетических уровней $4f^2$ -конфигурации в слабом кристаллическом поле ($H_{ee} \gg H_{LS} \gg H_{кр}$) [40]

В случае *среднего кристаллического поля* величины штарковского расщепления сравнимы с энергетическими расстояниями между термами иона – $H_{ee} \gg H_{кп} \gg H_{LS}$. Такая ситуация характерна для ионов группы железа (3d-элементы). Сначала по правилам сложения моментов для свободного иона получают орбитальный L и спиновый момент S . Затем получают терм $^{2S+1}L_J$ для свободного иона, и только потом происходит учет влияния кристаллического поля. Величина энергетического расщепления уровней составляет $\sim 10000 - 20000 \text{ см}^{-1}$. На практике спин-орбитальное взаимодействие не учитывают вовсе. Это обусловлено значительной шириной линий поглощения и излучения, что приводит к “замытию” тонкой структуры спектров. На **рисунке 1.2.6** приведена схема расщепления энергетических уровней $3d^2$ -конфигурации в случае среднего кристаллического поля.

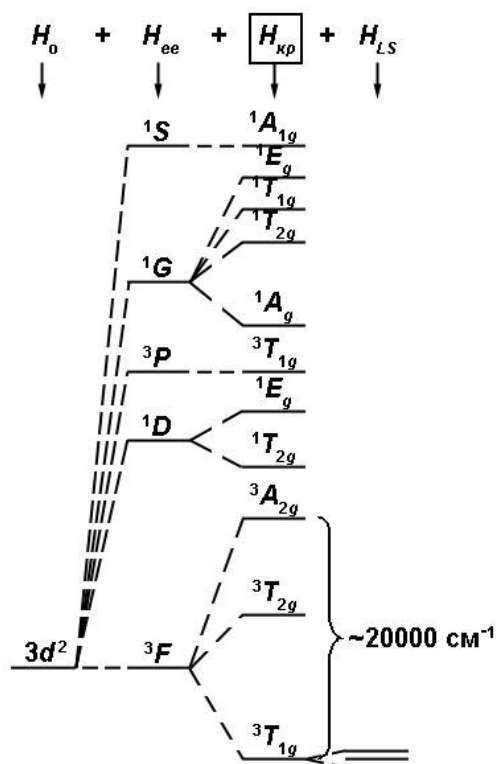


Рис. 1.2.6. – Схема расщепления энергетических уровней $3d^2$ -конфигурации в среднем кристаллическом поле ($H_{ee} \gg H_{кп} \gg H_{LS}$) [40]

Сильное кристаллическое поле соответствует ситуации, когда $H_{кп} \geq H_{ee} \gg H_{LS}$. Это характерно для ионов группы платины и других 4d-, 5d- ионов. В данном случае, разделение атомных орбиталей по энергии происходит непосредственно под влиянием кристаллического поля в соответствии с его пространственной симметрией (октаэдр, тетраэдр и т.п.). Затем необходимо распределить валентные d-электроны по соответствующим орбиталям. Для $4d^2$ -конфигурации, к примеру, два d-электрона в октаэдрическом поле возможно распределить по атомным орбиталям тремя способами – на двух межкоординатных орбиталях (t_{2g}^2), по

одному на межкоординатные и координатные орбитали ($t_{2g}^1 e_g^1$), либо оба электрона расположены на двух координатных орбиталях (e_g^2) (рис. 1.2.7). Соответствующие термы в дальнейшем получают по правилам произведений неприводимых представлений [36, 37]. Здесь, как и в предыдущем случае, сложно увидеть тонкую структуру, обусловленную влиянием спин-орбитального взаимодействия, поскольку из-за сильного влияния кристаллического поля уровни энергии широкие. Расщепление составляет $\sim 40000 \text{ см}^{-1}$

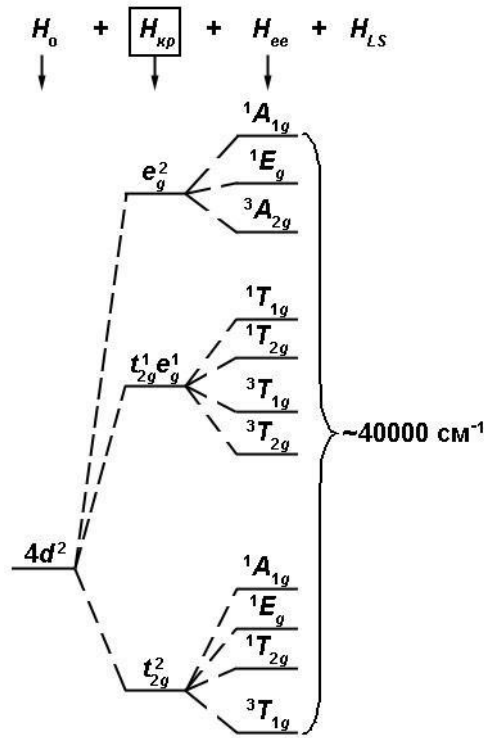


Рис. 1.2.7. – Схема расщепления энергетических уровней $4d^2$ -конфигурации в сильном кристаллическом поле ($H_{кр} \geq H_{ee} \gg H_{LS}$) [40]

Для описания электронного строения иона в отсутствии внешнего поля используют параметры Слейтера-Кондона F_k или параметры Рака A , B и C [36, 38]. Использование параметров Рака является более предпочтительным, так как разности энергий между термами с одинаковой спиновой мультиплетностью для любых конфигураций d^n является функцией только лишь параметра Рака B , что позволяет уменьшить число переменных. Для термов с различной спиновой мультиплетностью разность энергий определяется как сумма величин, кратных параметрам Рака B и C . Параметр A дает одновременное смещение всех термов, которое зависит от средней энергии отталкивания между электронами, поэтому выбор должным образом начала отсчета энергии позволяет исключить параметр A из рассмотрения. Параметры B и C характеризуют межэлектронное и спин-орбитальное взаимодействия. Величины параметров B и C изменяются при воздействии кристаллического поля на

электронные оболочки атомов и ионов. Величина $10Dq$ выражает силу кристаллического поля. Параметры B и C уменьшаются при уменьшении межэлектронного взаимодействия. Увеличение доли ковалентной связи приводит к уменьшению электронной плотности на d -орбиталях и, соответственно, к уменьшению B и C . Такое же снижение параметров B и C будет наблюдаться при увеличении размеров d -орбитали.

Как уже было сказано ранее, существует способ определения параметров Dq , B , C из оптических спектров поглощения (или возбуждения люминесценции). Соотнеся полосы поглощения с определенными переходами между уровнями, образующимися при расщеплении терма основного состояния в октаэдрическом кристаллическом поле, можно определить параметры Dq , B , C с помощью относительно простых систем уравнений. Пример системы уравнений, связывающей энергетические расстояния между термами с параметрами кристаллического поля для иона d^2 -конфигурации (терм основного состояния 3F), приведены ниже [40]:

$$\begin{aligned} {}^3T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g} &= -7.5B + 0.5\Delta + (b^+), \\ {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} &= -7.5B + 1.5\Delta + (b^+), \\ {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P) &= 2(b^+), \\ {}^3T_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g} &= \Delta \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

где $\Delta = 10Dq$, а $(b^+) = \frac{1}{2}[(9B + \Delta)^2 + 144B^2]^{1/2}$.

На практике, вместо параметров B и C часто применяют параметр $\gamma = C/B$. Это позволяет свести число параметров только лишь к B и Dq . Тем самым, выбирая масштаб в единицах B , возможно строить диаграммы уровней энергии, как функции только параметра Dq . Такие диаграммы, являющиеся методом изображения основных и возбужденных состояний ионов d^n ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) конфигураций в кубическом поле, были предложены Танабе и Сугано [38, 43]. В этих диаграммах отсчет энергии ведется от основного состояния иона (пример представлен на **рисунке 1.2.8**). Диаграммы Танабе-Сугано дают самую полную информацию об электронном строении системы в рамках приближения теории кристаллического поля.

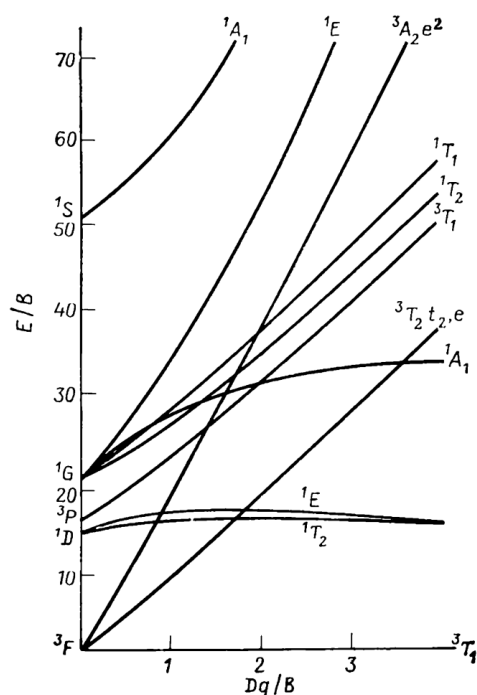


Рис. 1.2.8. – Диаграмма энергетических уровней для ионов d^2 -конфигурации в октаэдрическом поле ($C = 4,42 B$)

1.3 Основы люминесцентной спектроскопии

Известно, что любое тело, нагретое до высокой температуры, обладает свечением. Такое излучение является равновесным, т.е. находящимся в термодинамическом равновесии при определенной температуре с веществом. Любые другие виды испускания света веществом называются *люминесценцией* и представляют собой неравновесное излучение. В соответствии с определением, впервые данным С. И. Вавиловым в 1922 г., *люминесценция* – это спонтанное излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением и с характерной длительностью, значительно превышающей период световых волн ($> 10^{-10}$ с.). Во время акта люминесценции вещество излучает энергию и для ее возбуждения необходимо подводить энергию извне. Люминесценцию классифицируют по некоторым основным свойствам: тип возбуждения, временные характеристики свечения, механизмы миграции энергии и переноса энергии возбуждения люминесценции и ряду других [44 – 46].

По типу возбуждения, различают:

- *Фотолюминесценцию*, возникающую при поглощении света с энергией в инфракрасном, видимом или ультрафиолетовом спектральном диапазоне;
- *Рентгенолюминесценцию*, возникающую при воздействии высокоэнергетических частиц (продукты радиоактивного распада α -, β -, γ - частиц, ядерные частицы и осколки деления, космическая радиация);
- *Хемилюминесценцию*, наблюдаемую в результате химических реакций;

- *Электролюминесценцию*, возникающую под действием приложенного электрического поля;
- *Катодолуминесценцию*, вызываемую облучением пучком электронов с энергией, как правило, $10^3 - 10^6$ эВ;
- *Триболюминесценцию*, наблюдаемую при трении или разрушении некоторых кристаллов;
- *Сонолюминесценцию*, вызванную воздействием звука высокой частоты на жидкость;
- *Термостимулированную люминесценцию*, возникающую при нагреве твердого тела, предварительно облученного ионизирующим излучением.

Переходя к временным характеристикам люминесценции необходимо, прежде всего, ввести понятие времени затухания люминесценции или длительности свечения. Изменение количества возбужденных центров свечения за бесконечно малый промежуток времени dt можно представить в следующем виде:

$$dn = -\alpha n dt \quad (1.3.1)$$

где n – количество возбужденных центров свечения в момент времени t ; α – вероятность перехода в единицу времени из возбужденного состояния центра люминесценции в основное с излучением кванта света.

Из уравнения 1.3.1 с учетом $t = 0$, т.е. в момент времени сразу после выключения возбуждения люминесценции, следует:

$$n = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (1.3.2)$$

где n_0 – количество возбужденных центров свечения в начальный момент времени, в отсутствии возбуждения.

Тогда, выражение для интенсивности люминесценции можно записать в следующем виде:

$$I = \alpha n = \alpha n_0 \exp(-\alpha t) = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (1.3.3)$$

где I_0 – начальная интенсивность люминесценции.

Средняя длительность времени жизни возбужденного состояния центра люминесценции определяется, как:

$$\tau = \frac{1}{n_0} \int \alpha n t dt = \alpha \int t \exp(-\alpha t) dt = \alpha^{-1} \quad (1.3.4)$$

Величину τ называют длительностью свечения люминесценции. По длительности свечения различают быстро затухающую люминесценцию, которую называется *флуоресценцией*

($\tau = 10^{-7} - 10^{-10}$ с) и долгоживущую люминесценцию, называемую *фосфоресценцией* ($\tau = 10^{-6} - 10^{-1}$ с). В общем случае, *флуоресценция* – это излучательный переход между состояниями одинаковой мультиплетности (чаще всего синглет-синглетный переход), а *фосфоресценция* – это излучательный переход между состояниями разной мультиплетности (триплет-синглетный переход). При поглощении энергии веществом, наряду с излучательными (флуоресценцией и фосфоресценцией) также имеют место безызлучательные процессы. Поэтому в общем случае время жизни возбужденного состояния следует переписать в следующем виде:

$$\tau = \frac{1}{\alpha + q} \quad (1.3.5)$$

Где q – вероятность протекания безызлучательных процессов в системе.

Для ясности все эти процессы можно изобразить на диаграмме, получившей в литературе название диаграммы Яблонского [44, 45, 47]. На **рисунке 1.3.1** представлена схема уровней энергии синглетных и триплетных состояний и процессы их возбуждения и дезактивации.

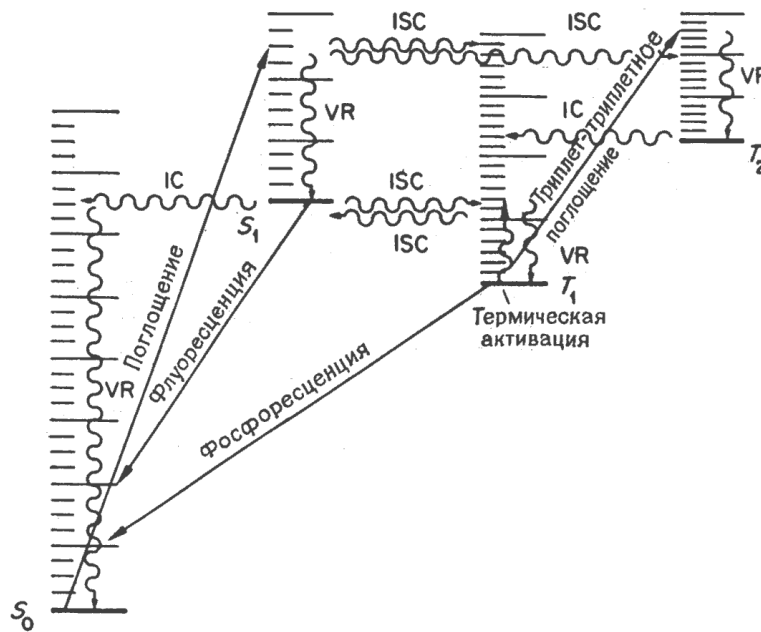


Рис. 1.3.1. – Схема уровней энергии (диаграмма Яблонского) синглетных и триплетных состояний и процессы их возбуждения и дезактивации: S_0 – основное синглетное электронное состояние; S_1 – возбужденное синглетное электронное состояние; T_1 и T_2 – возбужденные триплетные электронные состояния; VR – колебательная релаксация; IC – внутренняя конверсия; ISC – интеркомбинационная конверсия; волнистая стрелка (без обозначений) – безызлучательные процессы [48]

При комнатной температуре молекулы вещества находятся на нулевом колебательном подуровне основного состояния S_0 , откуда и происходит акт поглощения излучения.

Флуоресценция происходит с нулевого колебательного подуровня первого возбужденного состояния S_1 . Таким образом, в поглощении и испускании имеется общий переход, который является переходом между нулевыми колебательными подуровнями основного и возбужденного состояний, так называемый “0 – 0”- переход. Поскольку спектры поглощения и испускания (флуоресценции) характеризуются распределением по энергиям колебательных подуровней основного S_0 и нижайшего возбужденного S_1 состояний, а такое распределение чаще всего одинаково, спектр испускания оказывается близок к зеркальному отражению спектра поглощения (правило Левшина) (см. **рис. 1.3.2**). Как видно из **рисунка 1.3.2** частота “0 – 0”-перехода соответствует частоте в точке пересечения спектров поглощения и испускания. Самая высокая симметрия существует между модифицированными спектрами $\epsilon(\nu)/\nu$ и $F(\nu)/\nu^3$, где $\epsilon(\nu)$ – коэффициент поглощения, а $F(\nu)$ – квантовый выход флуоресценции в интервале волновых чисел $\Delta\nu$.

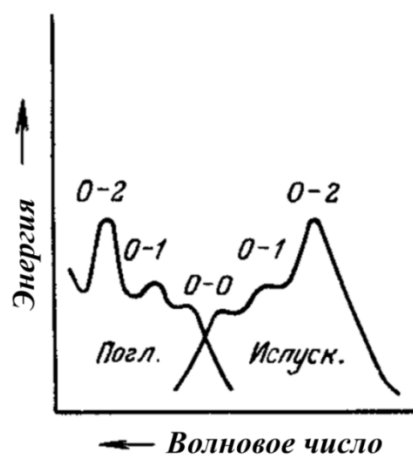


Рис. 1.3.2. – Закон зеркальной симметрии (правило Левшина) [49]

Из **рисунков 1.3.1** и **1.3.2** можно отметить, что энергия излучения флуоресценции (как и фосфоресценции) всегда меньше поглощенной энергии. Эта разница называется *стоксовым сдвигом* (закон Стокса). Одной из основных причин стоксова сдвига является быстрая колебательная релаксация на нижний колебательный подуровень состояния S_1 (**рис. 1.3.1.**, переход VR). Внутренняя конверсия (**рис. 1.3.1.**, переход IC) является разрешенным по спину безызлучательным переходом, который происходит между двумя состояниями с одинаковой мультиплетностью. По причине высокой плотности возбужденных синглетных состояний S_n ($n > 1$) соответствующие кривые потенциальных энергий становятся очень близки друг к другу или перекрываются, в результате скорость внутренней конверсии заметно увеличивается.

Принцип Паули гласит, что электроны, находясь на одной и той же орбитали, имеют противоположно направленные спины и, следовательно, результирующий спин молекулы в основном состоянии равен нулю. Однако, при возбуждении молекулы, когда один из

электронов переходит на верхнюю орбиталь, его спин может быть ориентирован либо в том же, либо в противоположном направлении, что у оставшегося на нижней орбитали электрона. В первом случае результирующее значение спина будет равно $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ и, если система находится в магнитном поле (внешнем или внутреннем), проекция спина будет принимать три значения: +1, 0, -1. Эти три значения соответствуют различным энергиям и, в таком случае, молекула будет находиться в триплетном состоянии. Таким образом, основному (чаще всего синглетному) состоянию соответствует набор различных возбужденных состояний, не только синглетных, но и триплетных. По правилу Хунда, триплетные уровни лежат ниже по энергии, чем соответствующие им синглетные состояния. Фосфоресценции соответствуют излучательные переходы между состояниями разной мультиплетности (триплет-синглетные переходы), которые теоретически запрещены. Однако в действительности запрет снимается вследствие наличия спин-орбитального взаимодействия. Полоса синглет-триплетного поглощения очень слаба, по этой причине заселение триплетного уровня происходит не за счет прямого поглощения в области синглет-триплетной полосы, а за счет интеркомбинационной конверсии (рис. 1.3.1., переход ISC). Следует отметить, что, в соответствии с диаграммой Яблонского (рис. 1.3.1.), спектр фосфоресценции лежит в области меньших энергий, чем спектр флуоресценции.

В настоящее время, говоря о люминесцентных механизмах, происходящих в кристаллофосфорах, пользуются зонной моделью твердого тела [46, 50, 51]. В рамках этой модели при сближении изолированных атомов (или ионов) в твердом теле энергетические уровни валентных электронов дополнительно расщепляются. В результате, полученные уровни энергии настолько близко расположены друг к другу, что сливаются в одну зону, называемую валентной зоной (V). Более высокоэнергетические свободные электронные уровни образуют зону проводимости (C). Для полупроводников и диэлектриков валентная зона и зона проводимости разделены между собой зоной запрещенных состояний – запрещенной зоной (E_g). На рисунке 1.3.3 приведена зонная схема идеального диэлектрика.

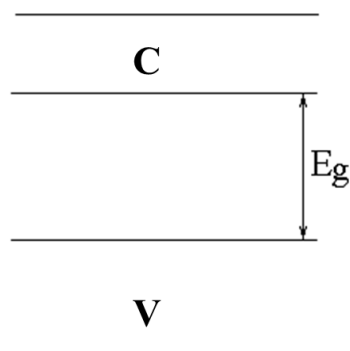


Рис. 1.3.3. – Зонная схема идеального кристалла диэлектрика. V – валентная зона, C – зона проводимости, E_g – ширина запрещенной зоны.

В данном случае энергетическая диаграмма представлена диаграммой всего кристалла, а не отдельных составляющих его атомов или ионов. Таким образом, электроны, расположенные в зоне, принадлежат кристаллу в целом, а не отдельно какому-либо атому или иону.

При наличии в кристалле примесей или дефектов решетки их локальные энергетические уровни располагаются в зоне запрещенных состояний. При воздействии возбуждающего света электрон может быть переброшен с уровня энергии, принадлежащего примесному центру, в зону проводимости. Электрон, попавший в зону проводимости, становится зонным электроном и начинает перемещаться по кристаллу, пока не встретит какое-либо другое нарушение кристаллической решетки диэлектрика. Им может оказаться еще один дефект, образованный активатором и потерявший свой электрон. В таком случае произойдет рекомбинация электрона и ионизованного дефекта, а часть энергии, выделившаяся в результате этого процесса, уйдет в излучение. В этом случае говорят о рекомбинационной люминесценции. Ее особенность заключается в ионизации люминесцентных центров при их возбуждении. Если у примесного центра помимо основного уровня энергии, занятого электроном, имеется и локальный возбужденный уровень, то при поглощении возбуждающего света может произойти электронный переход между двумя данными состояниями. В результате, возвращение электрона в основное состояние будет также сопровождаться излучением. Такую люминесценцию называют внутрицентральной. Кинетика затухания внутрицентральной люминесценции определяется временем жизни возбужденного состояния центра свечения [46, 51].

1.4 Люминесцентные свойства ионов 3d-элементов в Al_2O_3

1.4.1. Люминесцентные свойства ионов хрома в Al_2O_3 .

Многочисленные работы [3, 52 – 55] демонстрируют, что наиболее широко изучены люминесцентные свойства ионов Cr^{3+} , расположенных в решетке Al_2O_3 , в частности в монокристалле корунда ($\alpha-Al_2O_3$). Монокристалл $\alpha-Al_2O_3$ с небольшой примесью ионов Cr^{3+} называется рубином, имеет розовую окраску и обладает люминесценцией в красной области спектра. На основе кристаллов рубина было впервые получено стимулированное излучение в оптическом диапазоне [3, 23, 53]. В монокристалле $\alpha-Al_2O_3$ ионы Cr^{3+} изоморфно и изовалентно замещают ионы Al^{3+} и находятся в тригонально искаженных кислородных октаэдрах [21, 23]. На **рисунке 1.4.1.1** приведена диаграмма Танабе-Сугано для иона d^3 конфигурации в поле кубической симметрии и схема расположения энергетических уровней иона Cr^{3+} в рубине.

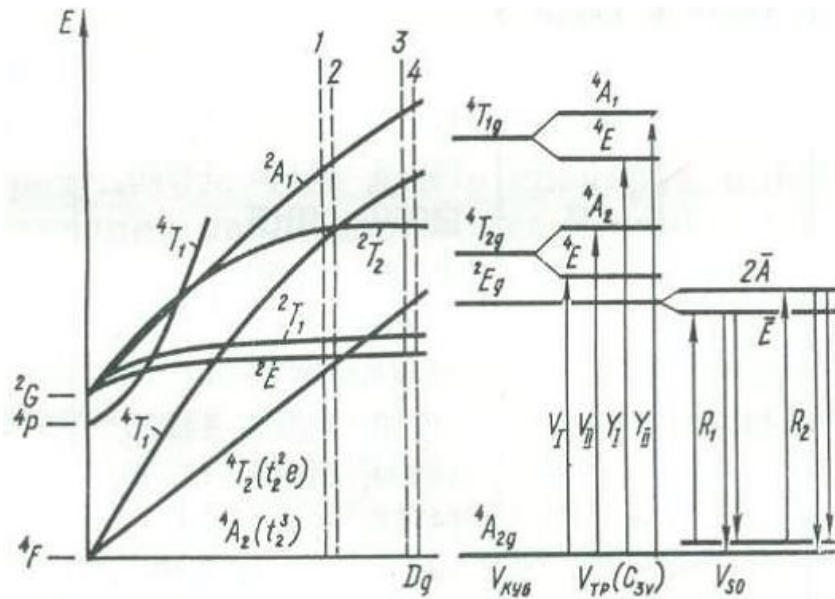


Рис. 1.4.1.1. – Диаграмма Танабе-Сугано для иона d^3 конфигурации в поле кубической симметрии и схема расположения энергетических уровней иона Cr^{3+} в рубине [51]

В ближней ультрафиолетовой и видимой области спектр поглощения $\alpha-Al_2O_3:Cr^{3+}$ определяется электронными переходами в ионах Cr^{3+} [23, 38, 51]. В спектре поглощения рубина имеются три широкие полосы с максимумами при значениях 39063 см^{-1} (256 нм), 24390 см^{-1} (410 нм), 18182 см^{-1} (550 нм), которые отождествлены переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2e^2)$ (V), ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2^2e)$ (Y), ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(t_2^2e)$ (U), соответственно. При увеличении концентрации хрома, вследствие изменения параметров решетки Al_2O_3 , полосы поглощения смещаются в длинноволновую область спектра. В работах [23, 56, 57] выявлено, что полосы поглощения ионов Cr^{3+} в рубине обладают оптической анизотропией. В случае поляризации падающего излучения параллельно оптической оси рубина C_3 положения максимумов полос поглощения U и Y соответствуют меньшим длинам волн, чем для случая поляризации, перпендикулярной оси C_3 . Спектр люминесценции $\alpha-Al_2O_3:Cr^{3+}$ характеризуется наличием узких $R_{1,2}$ -линий высокой интенсивности с максимумами при $R_1 = 14403\text{ см}^{-1}$ (694,3 нм) и $R_2 = 14432\text{ см}^{-1}$ (692,9 нм). Такая люминесценция обусловлена излучательным электронным переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 [23]. На **рисунке 1.4.1.2** в качестве примера представлены спектры поглощения и люминесценции монокристалла рубина (0,05% Cr_2O_3), взятые из [58].

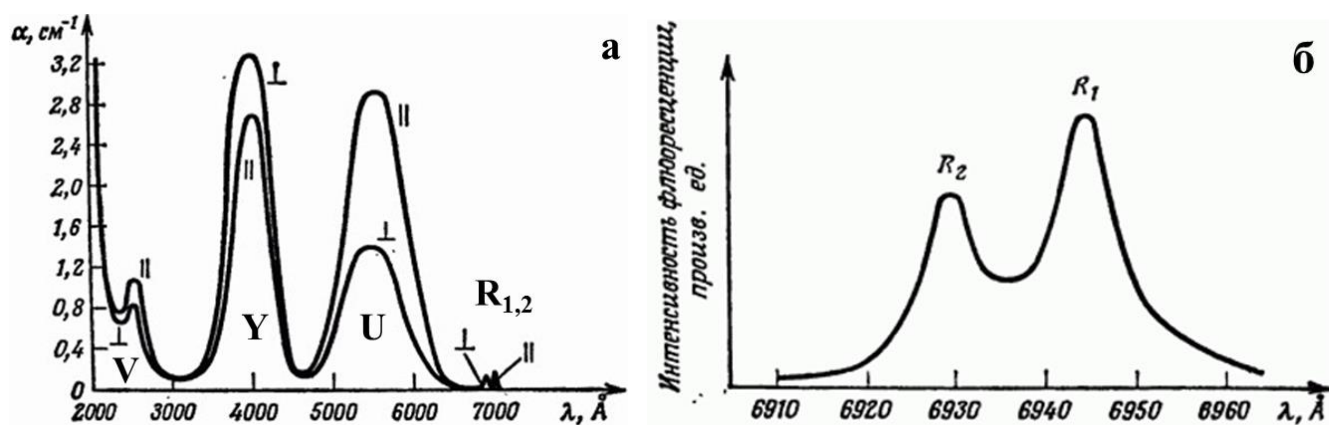


Рис. 1.4.1.2. – Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) монокристалла рубина (0,05% Cr_2O_3). || – падающий свет параллелен оси C_3 , \perp – падающий свет перпендикулярен оси C_3 [58]

Установлено, что положение R-линий люминесценции ионов Cr^{3+} в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зависит от прикладываемого давления на кристалл [59, 60]. Так, с ростом давления происходит смещение R-линий в сторону больших длин волн. Помимо узких R-линий люминесценции ионов Cr^{3+} в рубине, при увеличении концентрации хрома (≥ 0.1 масс.%) в длинноволновой части спектра начинают проявляться более слабые по интенсивности линии свечения, так называемые N_a -линии [60 – 62]. Их природа обусловлена обменным взаимодействием пар ионов $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ближайшего окружения в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кинетика затухания люминесценции рубина в области R-линий обусловлена временем жизни возбужденного состояния 2E , значение времени жизни составляет 3,8 мс [63], однако в ряде случаев оно может достигать 12 мс [63 – 65]. Например, в работе [66] показано, что время жизни 2E состояния ионов Cr^{3+} в рубине линейно растет с увеличением прикладываемого давления и при величине 120 кбар достигает 7 мс.

Как показал литературный поиск, более узкий круг работ имеется по исследованию люминесцентных свойств ионов Cr^{3+} в других полиморфных модификациях Al_2O_3 , помимо $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [67 – 71]. В работах [72, 73] проведены исследования люминесцентных свойств нанокристаллических порошков модификации $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектр люминесценции ионов Cr^{3+} в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, по аналогии с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, также демонстрирует наличие R-линий, расположенных при более низких значениях длин волн по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На **рисунке 1.4.1.3** приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) нелегированного нанопорошка $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектры получены при различных температурах образца, – при комнатной ($T= 300$ К) и температуре жидкого азота ($T= 77$ К).

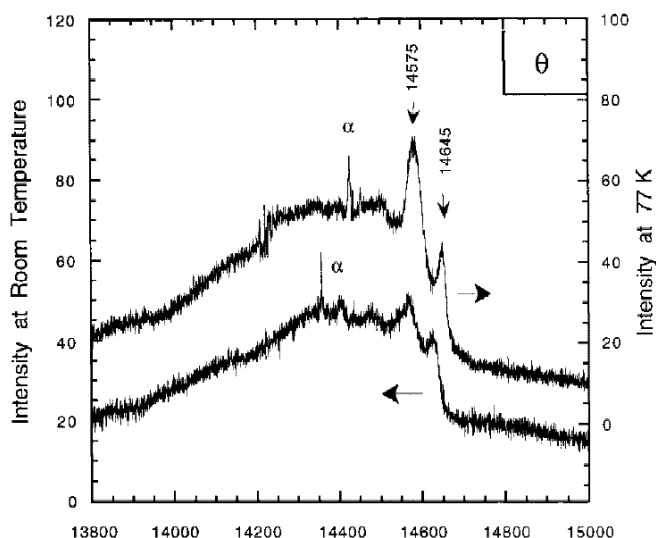


Рис. 1.4.1.3. – Спектры фотолюминесценции нелегированного нанопорошка θ - Al_2O_3 , полученные при $T=77$ К (верхняя кривая), 300 К (нижняя кривая). Линии обозначенные “ α ” указывают на присутствие в порошке незначительного количества α - Al_2O_3 [72]

На **рисунке 1.4.1.3** вертикальными стрелками обозначены $R_{1,2}$ -линии свечения ионов Cr^{3+} в решетке θ - Al_2O_3 . Максимумы люминесценции принимают значения $R_1=14575$ cm^{-1} (686,1 нм) и $R_2=14645$ cm^{-1} (682,8 нм) [72]. Время жизни такой ФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 686$ нм) по данным работы [68] составляет 12 мс. Наряду с R -линиями, авторы работы [74] впервые детектируют в наноразмерном порошке θ - Al_2O_3 , легированном хромом в концентрации свыше 0,1 масс.%, N_θ -линии, указывающие на обменные взаимодействия Cr^{3+} - Cr^{3+} в θ - Al_2O_3 (**рис. 1.4.1.4**).

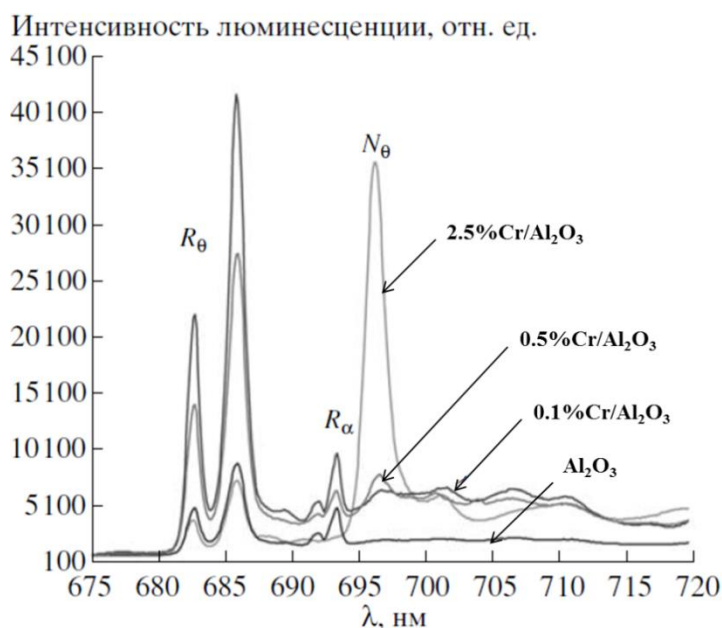


Рис. 1.4.1.4. – Спектры ФЛ порошков Al_2O_3 с различным содержанием хрома (0, 0,1, 0,5, 2,5 масс.%), прокаленных при 970°C . Температура образцов 77 К [74]

Несмотря на то, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является единственной термодинамически стабильной модификацией оксида алюминия, наличие R-линий люминесценции в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть связано с упорядоченностью подрешетки ионов Al^{3+} , занимающих тетраэдрические позиции [68, 75].

Спектр люминесценции ионов Cr^{3+} в низкотемпературной модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляют собой широкую несимметричную полосу люминесценции с отсутствием узких линий свечения, характерных для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} в данной ситуации связана с проявлением сильного неоднородного уширения электронного перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, которое скрывает расщепление возбужденного состояния ${}^2\text{E}$, и наличием электрон-фононного взаимодействия [68, 76 – 78]. Спектр ФЛ системы $\text{Cr}^{3+}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведен на **рисунке 1.4.1.5**. Максимум ФЛ принимает значение $\lambda_{\text{макс.}} = 697,5$ нм.

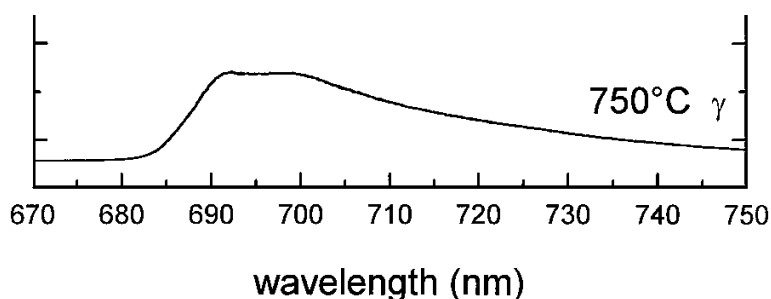


Рис. 1.4.1.5. – Спектр фотолюминесценции нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{at.}\%\text{Cr}^{3+}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленного при 750°C до формирования преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\lambda_{\text{возб.}} = 514,5$ нм, $T = 77$ К [78]

Здесь следует отметить, что работ, посвященных установлению характерных особенностей люминесценции ионов Cr^{3+} в высокотемпературной фазе $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ходе литературного обзора найдено не было. Авторы работ [68, 75] считают, что причиной тому является сильная разупорядоченность структуры исследуемого образца $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, как и у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая приводит к неоднородному уширению спектров свечения ионов Cr^{3+} в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате чего спектры люминесценции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ становятся неразличимыми.

О люминесценции ионов Cr^{3+} в еще одной низкотемпературной модификации $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ говорится в работе [79]. Данная работа посвящена исследованию влияния осаждения углерода на поверхности наноразмерного порошка $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ на устойчивость в последовательности фазовых превращений $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Покрытие слоем углерода препятствует фазовому переходу из $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вплоть до температуры 1100°C , что подтверждается данными РФА. В результате проведенных исследований характерных особенностей

люминесценции ионов Cr^{3+} в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявлено не было. Также, литературный обзор показал отсутствие работ, посвященных исследованию люминесцентных свойств ионов Cr^{3+} в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Следует отметить, что спектры поглощения (возбуждения люминесценции) ионов Cr^{3+} в структуре Al_2O_3 различных полиморфных модификаций имеют две широкие полосы в областях 400 – 450 нм и 500 – 650 нм с близкими, но не совпадающими по значению максимумами. Такое несовпадение в спектроскопических данных указывает на структурные различия фаз Al_2O_3 между собой. И, как будет показано ниже, анализируя спектроскопические различия возможно исследовать структурные особенности разных полиморфных модификаций Al_2O_3 .

Люминесценция ионов Cr^{n+} ($n = 2, 4, 5, 6$) в матрице Al_2O_3 выявлена не была. В ходе литературного поиска, найдена работа, в которой методом ЭПР – спектроскопии обнаружено присутствие катионов Cr^{4+} в монокристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [80]. Ионы Cr^{4+} входят в монокристалл $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при совместном введении ионов Cr^{4+} и N^{3-} , которые замещают O^{2-} , Al^{3+} , обеспечивая компенсацию заряда, необходимую для стабилизации состояния Cr^{4+} .

Авторы монографии [23] ссылаются на работы Г. Е. Архангельского, З. Л. Моргенштерна и В. Б. Неуструева, которые занимались изучением влияния центров окраски на спектры поглощения ионов Cr^{3+} в рубине. Проведя исследования спектров поглощения оптически окрашенного и неокрашенного монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Cr^{3+} , спектрального распределения квантового выхода люминесценции, термовысвечивания и спектров излучения при термовысвечивании, оценивая методом ЭПР – спектроскопии изменение концентрации ионов Cr^{3+} при окрашивании, Г. Е. Архангельский и др., пришли к заключению, что ряд полос дополнительного поглощения в монокристалле рубина связан с состояниями Cr^{2+} и Cr^{4+} . Полосы поглощения с максимумами в области 400 и 550 нм они связывают с поглощением ионами Cr^{4+} .

В Al_2O_3 и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ системах, наличие и спектральные особенности иона Cr^{5+} исследованы преимущественно методом ЭПР – спектроскопии [81 – 86]. Авторы работы [85], основываясь на результатах проведенных ранее исследований физико-химических свойств алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома, связывают наличие сигнала $g = 1,973$ в спектре ЭПР с присутствием в катализаторе изолированных ионов Cr^{5+} , которые стабилизируются на поверхности Al_2O_3 .

Ион Cr^{6+} обладает электронной конфигурацией d^0 . Вследствие того, что ион Cr^{6+} обладает незаполненной электронами внешней d -оболочкой и является диамагнитным, обнаружение его с применением методов спектрально-люминесцентного анализа весьма затруднительно. Спектральные свойства иона Cr^{6+} успешно изучают с применением метода электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) [74, 84, 87]. Известно, что в спектрах ЭСДО системы $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ широкие полосы поглощения в УФ области спектра

относятся к полосам переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$ ионов Cr^{6+} в тетраэдрической координации (Cr^{6+}_{Td}) [74, 84, 88 – 91].

1.4.2. Люминесцентные свойства ионов марганца в Al_2O_3 .

На сегодняшний день различными спектральными методами установлено, что марганец может присутствовать в Al_2O_3 в виде ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} [92 – 94]. Ион Mn^{4+} , как и ион Cr^{3+} , имеет электронную конфигурацию $3d^3$, поэтому спектры Mn^{4+} похожи на спектры иона Cr^{3+} в октаэдрической координации. В спектре поглощения Mn^{4+} (к.ч. 6) в корунде в явном виде наблюдается только одна широкая полоса поглощения при 21300 см^{-1} , отнесенная к переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, тогда как вторая полоса перекрывалась полосой переноса заряда лиганд-металл и не наблюдалась в спектре. В спектре люминесценции Mn^{4+} в $\alpha-Al_2O_3$ характерно наличие узких R-линий свечения (переход ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) с максимумами при $R_1 = 14786\text{ см}^{-1}$ (676,3 нм) и $R_2 = 14866\text{ см}^{-1}$ (672,7 нм) [94]. Спектры поглощения и люминесценции ионов Mn^{4+} в монокристалле $\alpha-Al_2O_3$ показаны на рисунке 1.4.2.1. Время жизни люминесценции Mn^{4+} в $\alpha-Al_2O_3$ для R₁-линии по данным работы [95] составляет 0,8 мс.

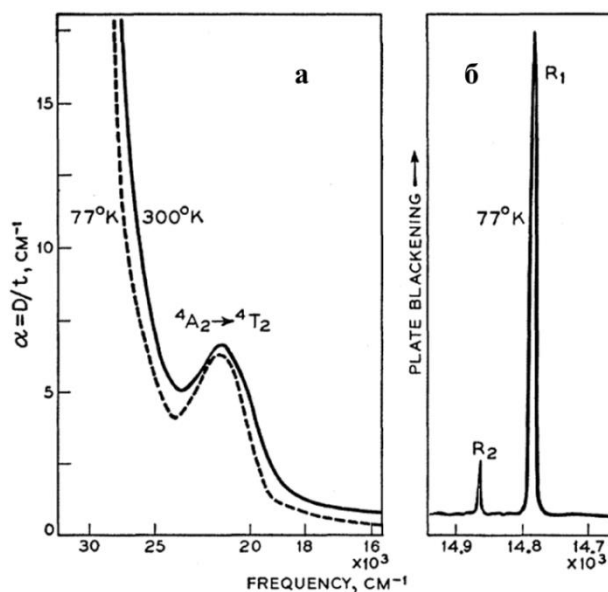


Рис. 1.4.2.1. – Спектр поглощения (а) и люминесценции (б) ионов Mn^{4+} в монокристалле $\alpha-Al_2O_3$. Концентрация $Mn^{4+} < 0,08$ масс.%. $T = 77, 300\text{ К}$ [94]

Спектр поглощения октаэдрически координированных ионов Mn^{3+} ($3d^4$) в монокристалле $\alpha-Al_2O_3$ исследован в работах [56, 93]. Показано, что Mn^{3+} в корунде имеет одну полосу поглощения, которая соответствует разрешенному по спину переходу ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ и центрируется с максимумом при значении в области $18500 - 18700\text{ см}^{-1}$, либо $20600 - 20800\text{ см}^{-1}$

в зависимости от поляризации падающего излучения (рис. 1.4.2.2). В видимой области спектра люминесценция ионов Mn^{3+} в Al_2O_3 отсутствует [93].

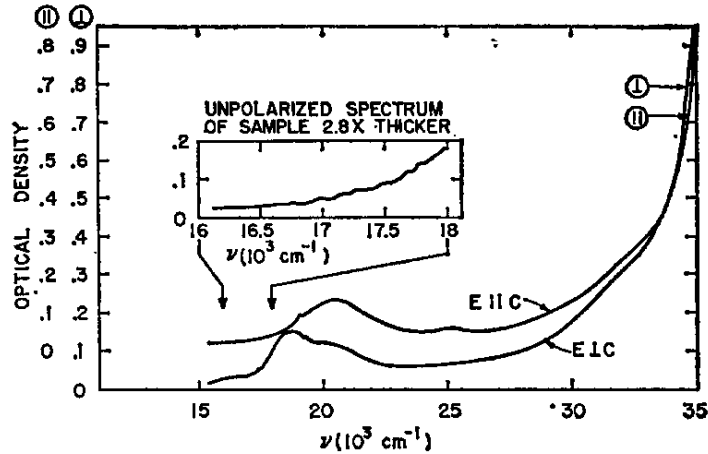


Рис. 1.4.2.2. – Спектр поглощения ионов Mn^{3+} в корунде. || – падающий свет параллелен оси C_3 , \perp – падающий свет перпендикулярен оси C_3 . $T = 77\text{ K}$ [56]

В книге [93] показано, что по спектрам поглощения и люминесценции наличие ионов Mn^{2+} ($3d^5$) в Al_2O_3 выявить не удалось. Однако, в работах [67, 96 – 98] авторы указывают, что свечение ионов Mn^{2+} в Al_2O_3 выявляется и полоса люминесценции центрируется при $\lambda_{\text{макс.1}} = 515\text{--}520\text{ нм}$ ($19417\text{--}19231\text{ см}^{-1}$), в случае, когда ион Mn^{2+} занимает тетраэдрические позиции (рис. 1.4.2.3) и $\lambda_{\text{макс.2}} = 620\text{ нм}$ (16129 см^{-1}), когда Mn^{2+} находится в октаэдрическом кислородном окружении (рис. 1.4.2.4). На рисунках 1.4.2.3 и 1.4.2.4 представлены спектры ФЛ и ВФЛ наноразмерного порошка Al_2O_3 ($\delta+\theta$ - Al_2O_3), допированного марганцем в концентрации 0,1 ат. % (рис. 1.4.2.3) и тонкой пленки Al_2O_3 , допированной ионами Ce^{3+} и Mn^{2+} (рис. 1.4.2.4).

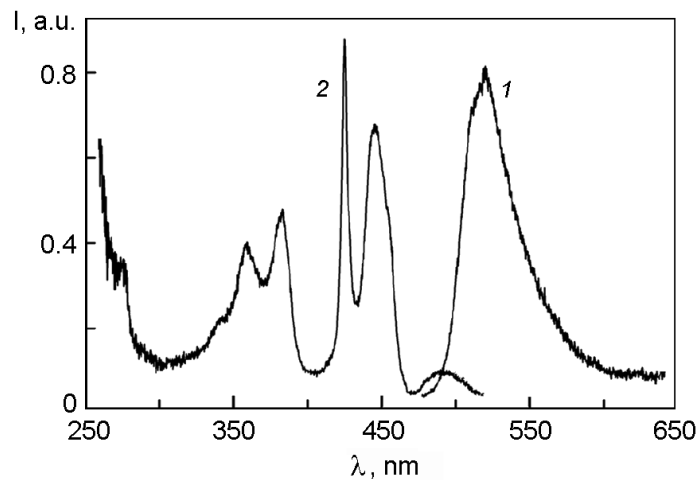


Рис. 1.4.2.3. – Спектр ФЛ (1), записанный при $\lambda_{\text{возб.}} = 445\text{ нм}$ и спектр ВФЛ (2) нанопорошка $Al_2O_3:Mn$ ($\lambda_{\text{изл.}} = 520\text{ нм}$). $T = 293\text{ K}$ [98]

Наблюдаемая люминесценция ионов Mn^{2+} соответствует электронному переходу ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ [96, 98, 99]. В соответствии с диаграммой Танабе-Сугано для ионов с d^5 -конфигурацией [38] широкие полосы с максимумами при 445 нм (22471 см^{-1}) и 490 нм (20408 см^{-1}), наблюдаемые в спектре ВФЛ ионов Mn^{2+} (рис. 1.4.2.3.), соответствуют переходам ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ и ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$, соответственно. Относительно узкая полоса при 425 нм (23529 см^{-1}) соотносится с переходом ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1(\text{G})$. Три полосы, присутствующие в области коротких длин волн с максимумами 342 нм (29240 см^{-1}), 358 нм (27933 см^{-1}) и 383 нм (26110 см^{-1}) могут быть отнесены к переходам ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(\text{D})$ и ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{D})$, соответственно [98, 99].

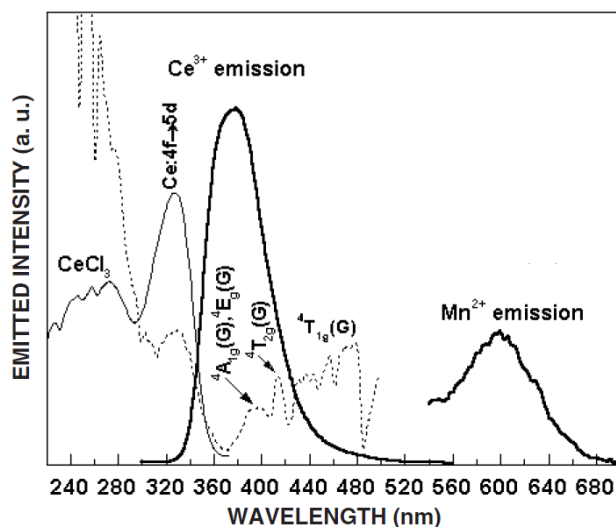


Рис. 1.4.2.4. – Спектры ФЛ и ВФЛ тонкой пленки $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$. Спектр ВФЛ, записанный для полосы свечения ионов Mn^{2+} ($\lambda_{\text{изл.}} = 600 \text{ нм}$) показан пунктирной линией [96]

1.4.3. Люминесцентные свойства ионов железа в Al_2O_3 .

Ионы железа в Al_2O_3 присутствуют преимущественно в состоянии Fe^{3+} ($3d^5$). В Al_2O_3 ионы Fe^{3+} изоморфно замещают ионы Al^{3+} [56, 67]. Диаграмма энергетических уровней конфигурации d^5 в октаэдрическом поле приведена на рисунке 1.4.3.1. Однако, в ряде работ, посвященных исследованию Fe-содержащих сапфиров [100 – 102] в их спектрах поглощения наблюдается полоса с максимумом при $\sim 11450 \text{ см}^{-1}$, происхождение которой связывают с примесью ионов Fe^{2+} ($3d^6$), которые замещают ионы Al^{3+} в структурных позициях. Эту полосу приписывают электронному переходу с переносом заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Во многих минералах ион Fe^{2+} характеризуется чрезвычайно сильным поглощением и является сильным тушителем люминесценции [103].

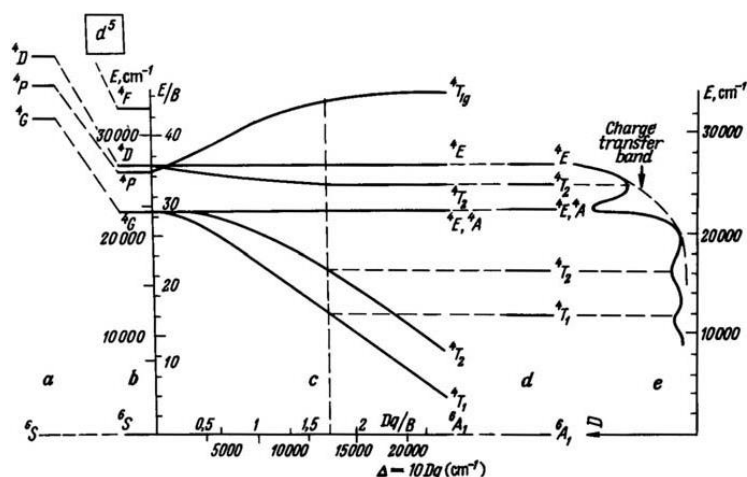


Рис. 1.4.3.1. – Диаграмма Танабе-Сугано для ионов d^5 -конфигурации в октаэдрическом поле [103]

В спектре поглощения ионов Fe^{3+} (к.ч. 6) в $\alpha-Al_2O_3$ наблюдаются две широкие полосы в длинноволновой области спектра, которые можно отнести к переходам с основного ${}^6A_{1g}({}^6S)$ состояния на кватертные уровни ${}^4T_{1g}(G)$ и ${}^4T_{2g}(G)$, а более узкие полосы в УФ области – к переходам ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$, не зависящим от силы кристаллического поля [38, 23]. Спектр поглощения ионов Fe^{3+} (к.ч. 6) в $\alpha-Al_2O_3$ приведен на рисунке 1.4.3.2.

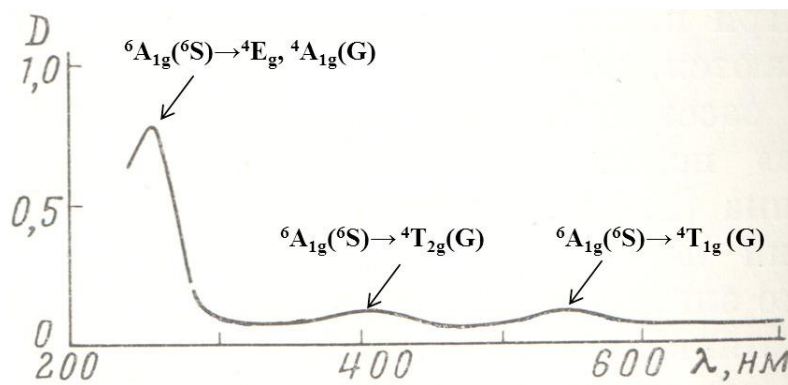


Рис. 1.4.3.2. – Спектр поглощения ионов Fe^{3+} (0,03%) в $\alpha-Al_2O_3$ [104]

При увеличении концентрации ионов Fe^{3+} в $\alpha-Al_2O_3$ (>0,5 ат.%) происходит образование обменно-связанных пар ионов Fe^{3+} [105, 106]. На рисунке 1.4.3.3 представлена схема уровней основного ($Fe - Fe$) и возбужденного ($Fe - Fe^*$) состояния пары $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ при возбуждении одного иона в паре. Из рисунка видно, что при парном взаимодействии снимается запрет по спину, поскольку возможны переходы без изменения спина ($\Delta S=0$).

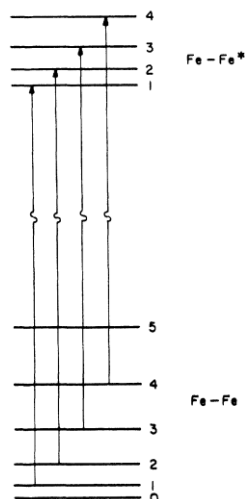


Рис. 1.4.3.3. – Схема энергетических уровней обменно-связанной пары $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ [105]

Полосы поглощения вышеуказанных переходов проявляются в той же области, что и для изолированных ионов Fe^{3+} , однако имеют большую интенсивность, потому что снимается запрет по спину, и выраженную структуру в результате расщепления уровней при обменном взаимодействии.

Люминесценцию ионов Fe^{3+} в Al_2O_3 наблюдали и анализировали в работах [67, 74, 71, 107]. В работах [67, 74, 71, 108] свечение ионов Fe^{3+} в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляет собой широкую полосу люминесценции с максимумом при 760-770 нм. Данное свечение соответствует электронному переходу ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ в тетраэдрически координированных ионах Fe^{3+} . По данным работы [67] время жизни такой ФЛ составляет 9 мс. В спектрах ВФЛ этой полосы наблюдаются две компоненты с максимумами при 260 нм (38462 см^{-1}) и 320 нм (31250 см^{-1}) [71]. Спектры ФЛ и ВФЛ ионов Fe^{3+} в Al_2O_3 , взятые из разных работ приведены на рисунках 1.4.3.4 и 1.4.3.5.

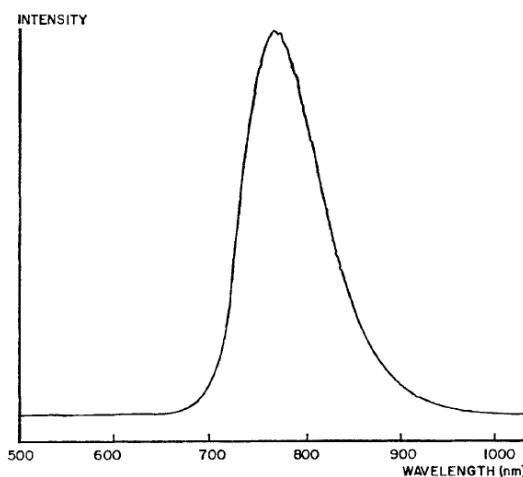


Рис. 1.4.3.4. – Спектр ФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 765 \text{ нм}$ (13072 см^{-1})) порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленного при 600°C

[67]

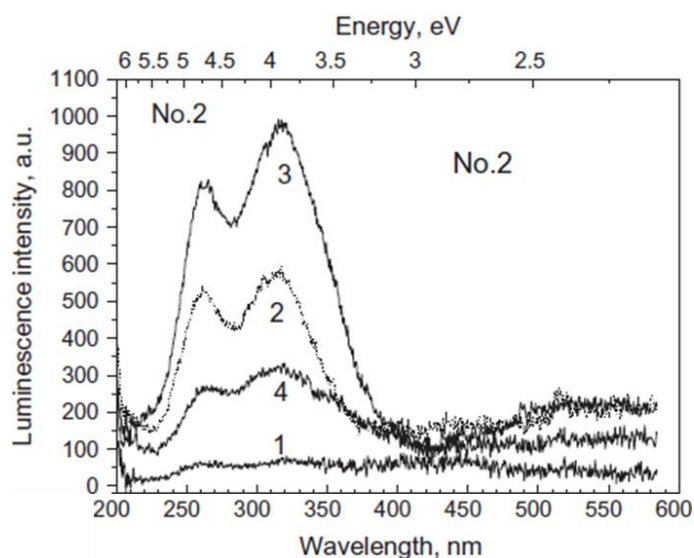


Рис. 1.4.3.5. – Спектры ВФЛ нанопорошка δ - Al_2O_3 , полученные для различных полос ФЛ. Кривые 2 и 3 получены для полос ФЛ с максимумами $\lambda_{\text{макс.}} = 730$ нм (13699 cm^{-1}) и 780 нм (12821 cm^{-1}) [71]

Авторы работы [107] дают другую интерпретацию спектров ФЛ ионов Fe^{3+} в Al_2O_3 . По их мнению, люминесценция ионов Fe^{3+} в переходных формах η - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 проявляется в области $20000 - 14500$ cm^{-1} ($500 - 690$ нм) с максимумом при ~ 560 нм (17857 cm^{-1}).

Следует обратить внимание, что авторы работы [109] приписывают узкие полосы свечения с максимумами при $1,833$ эВ ($676,4$ нм) и $1,843$ эВ ($672,7$ нм) в спектре ФЛ α - Al_2O_3 к люминесценции ионов Fe^{3+} , занимающих октаэдрические позиции. Однако, на сегодняшний день, накоплен большой объем экспериментальных данных [93 – 95] и ссылки в них, который ставит под сомнение такую интерпретацию. По всей видимости, наблюдаемое свечение связано с наличием в исследуемых образцах следовых количеств примесных ионов Mn^{4+} .

1.4.4. Люминесцентные свойства ионов титана в Al_2O_3 .

Титан может находиться в структуре Al_2O_3 в двух зарядовых состояниях: Ti^{3+} и Ti^{4+} . В решетке Al_2O_3 ионы Ti^{3+} ($3d^1$) изоморфно замещают ионы Al^{3+} , при этом ионы Ti^{3+} находятся в деформированных октаэдрах с локальной симметрией C_3 [23, 53]. Основное 2D состояние свободного иона Ti^{3+} расщепляется в кубическом кристаллическом поле на два уровня ${}^2T_{2g}$ и 2E_g . Энергетический зазор между ними для монокристалла корунда составляет $10Dq \sim 19000$ cm^{-1} . Тригональная составляющая кристаллического поля приводит к дальнейшему расщеплению состояния ${}^2T_{2g}$ на мультиплеты 2E и 2A_1 , а уровень 2E в дальнейшем расщепляется в результате спин-орбитального взаимодействия. Состояние 2E_g расщепляется в результате динамического

эффекта Яна-Теллера [110]. Схема уровней иона Ti^{3+} в Al_2O_3 и диаграмма Танабе-Сугано для d^1 -конфигурации приведена на **рисунке 1.4.4.1**.

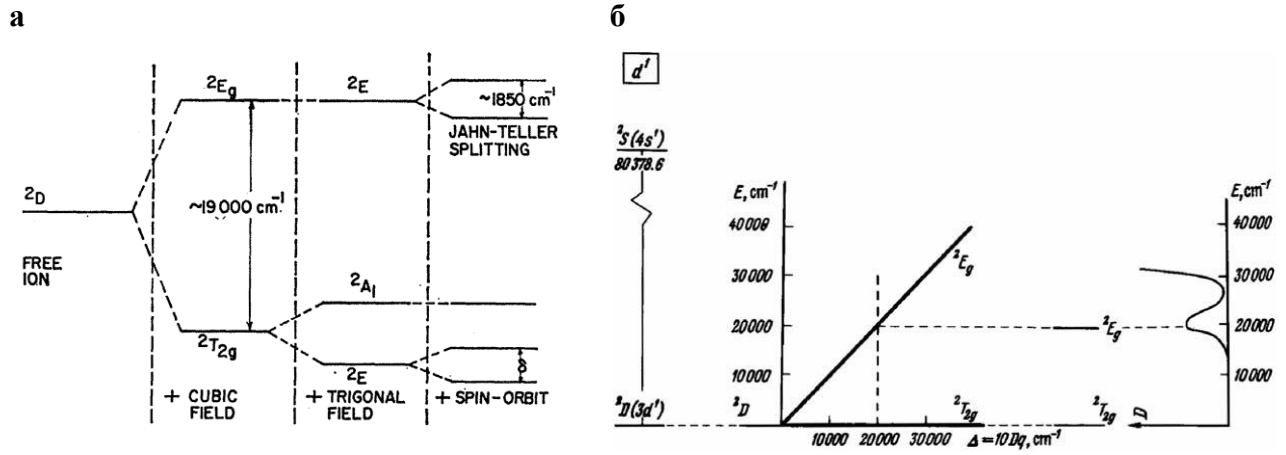


Рис. 1.4.4.1. – Схема уровней иона Ti^{3+} в Al_2O_3 (а) и диаграмма Танабе-Сугано для d^1 -конфигурации в октаэдрическом поле [103, 110]

В спектре поглощения ионов Ti^{3+} в Al_2O_3 наблюдается единственная широкая полоса, соответствующая переходу ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. Полоса поглощения ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ имеет асимметричную форму, вызванную наложением полос с максимумами при 490 нм и 550 нм.

Особый интерес к исследованию люминесцентных свойств кристаллов $Ti^{3+}:\alpha-Al_2O_3$ появился с момента создания титан-сапфирового лазера с возможностью перестройки длины волны излучения в длинноволновой области спектра [53, 111, 112]. В Al_2O_3 при возбуждении в полосе ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ионы Ti^{3+} обладают интенсивной люминесценцией с уровня 2E_g с максимумом, лежащим в области 750 – 800 нм [69, 70, 112 – 116]. Кинетика затухания такой ФЛ происходит по экспоненциальному закону со временем затухания $\tau = 3,7$ мкс [112]. На **рисунке 1.4.4.2** приведены спектры люминесценции кристалла $Ti^{3+}:\alpha-Al_2O_3$, полученные при различных температурах образца.

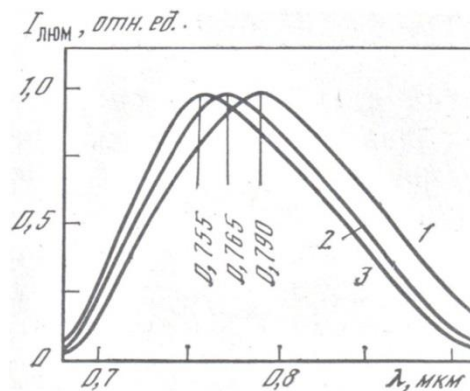


Рис. 1.4.4.2. – Спектры люминесценции кристалла $Ti^{3+}:\alpha-Al_2O_3$: 1 – $T = 300$ К; 2 – $T = 77$ К; 3 – $T = 4,2$ К [53]

Как видно из **рисунка 1.4.4.2** люминесценция ионов $Ti^{3+}:\alpha-Al_2O_3$, характеризуется широкой (полуширина ~ 100 нм) бесструктурной полосой даже при температуре образца 4,2 К. С понижением температуры максимум смещается в коротковолновую область.

Люминесценцию ионов Ti^{4+} в Al_2O_3 регистрировали в работах [115, 117, 118]. В спектре люминесценции ионов Ti^{4+} в Al_2O_3 наблюдается одна полоса в “синей” области спектра с максимумом при ~ 420 нм, а в спектре возбуждения – полоса с максимумом ~ 240 нм (**рис. 1.4.4.3**).

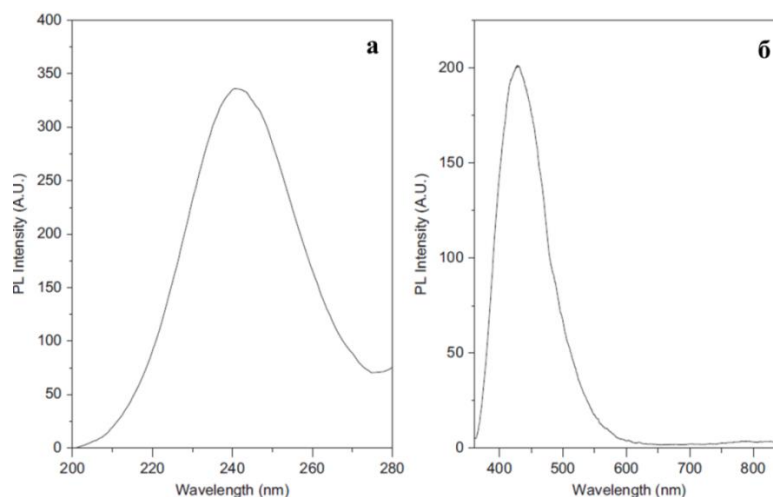


Рис. 1.4.4.3. – Спектры ФЛ и ВФЛ порошка $Al_2O_3:Ti$. (а) Спектр ВФЛ для полосы при $\lambda_{\text{макс.}} = 420$ нм (23810 см^{-1}). (б) Спектр ФЛ при возбуждении с $\lambda_{\text{возб.}} = 240$ нм (41667 см^{-1}) [118]

Авторы работ [117, 119] придерживаются мнения, что данная люминесценция в системе $Al_2O_3:Ti$ характерна свечению ионов Ti^{4+} при возбуждении в области перехода с переносом заряда $2pO^{2-} \rightarrow 3dTi^{4+}$. В работе [115] показано, что в процессе возбуждения люминесценции ионов Ti^{4+} в Al_2O_3 участвуют собственные дефекты решетки Al_2O_3 , в частности кислородные вакансии.

1.5 Люминесцентные свойства кислородных вакансий различного зарядового типа в Al_2O_3

Структурно-чувствительные свойства Al_2O_3 определяются не только примесными дефектами, которые всегда присутствуют в Al_2O_3 в качестве неконтролируемых примесей, но и собственными дефектами, в частности, кислородными вакансиями, захватившими один или несколько электронов (центры F-типа), и их агрегатными центрами [7, 120 – 124]. К примеру, на основе анион-дефектного монокристалла $\alpha-Al_2O_3$ были созданы и активно применяются дозиметрические датчики ТЛД-500К [7]. На сегодняшний день, с практической точки зрения, перспективны исследования наноструктурных материалов Al_2O_3 (порошки, керамика), предназначенных для высокодозной дозиметрии ионизирующего излучения (1 – 100 кГр), которые в отличие от монокристалла обладают развитой поверхностью и скоростью

накопления радиационных дефектов [7]. В Al_2O_3 основными типами дефектов в анионной подрешетке являются F- и F^+ -центры, которые представляют собой кислородные вакансии, захватившие два и один электрон, соответственно [125, 126]. Известны два основных способа создания таких типов дефектов в Al_2O_3 : радиационное и термохимическое окрашивание. При радиационном окрашивании Al_2O_3 подвергается воздействию высокоэнергетического излучения (поток нейтронов, быстрых электронов, ускоренных ионов и т.п.) [7, 127, 128]. Установлено, что при таком воздействии в оксидных материалах не происходит образования новых дефектов, а изменяются зарядовые состояния дефектов, уже присутствующих в материале до облучения. В случае термохимического окрашивания происходит создание анионных дефектов в результате термообработки Al_2O_3 в различных условиях. Например, часто в процессе роста кристалла Al_2O_3 или при его термообработке при высокой температуре это происходит в восстановительных условиях, создаваемых присутствием углерода в виде графита. Наличие углерода обеспечивает низкое парциальное давление кислорода, вследствие чего атомы кислорода эффективно диффундируют в окружающую атмосферу, создавая анионные вакансии в решетке Al_2O_3 [7, 129, 130]. В дальнейшем, для компенсации заряда, кислородные вакансии захватывают один или два электрона, образуя F^+ - и F-центры, соответственно.

По современным представлениям, электронная структура F-центра соответствует структуре квазиатома гелия [131]. Основное состояние характеризуется уровнем 1S . Имеются также синглетное (1P) и триплетное (3P) возбужденные состояния (**рис. 1.5.1**).

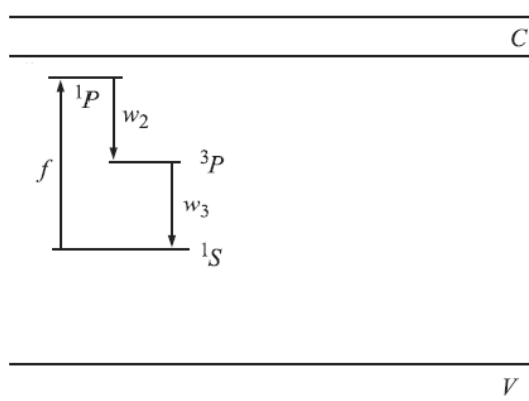


Рис. 1.5.1. – Модель электронной структуры F-центра в оксиде алюминия. V, C – валентная зона и зона проводимости, соответственно [131]

Возбуждение F-центра соответствует переходу $^1S \rightarrow ^1P$ (переход f), при возбуждении светом в полосе поглощения с максимумом при 6,05 эВ (205 нм). Возбуждение в этой полосе приводит к люминесценции с максимумом в спектре свечения при 3,0 эВ (410 нм) с постоянной

времени затухания 36 – 40 мс (переход $^3P \rightarrow ^1S$) (w_3 переход). Наивысшее возбужденное состояние F-центра находится вблизи дна зоны проводимости [131]. На **рисунке 1.5.2** приведены спектры ФЛ и ВФЛ монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноструктурной керамики Al_2O_3 , надежно относимые к спектральному проявлению F-центров в исследуемых образцах [132].

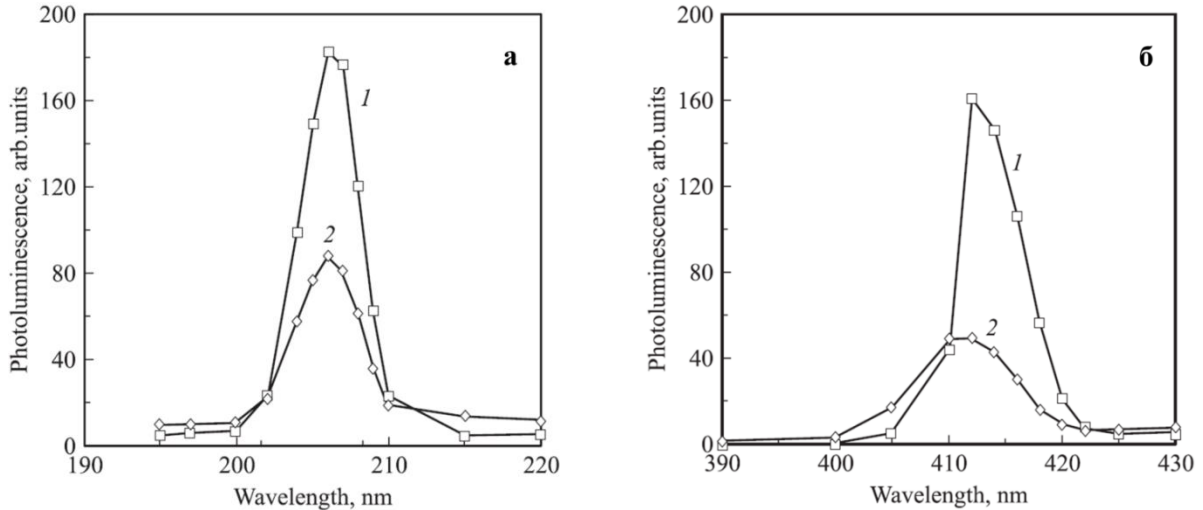


Рис. 1.5.2. – Спектры ВФЛ (а) и ФЛ (б) монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наноструктурной керамики Al_2O_3 . Спектры ВФЛ получены для полосы свечения с $\lambda_{\text{макс.}} = 410$ нм (24390 см^{-1}), а спектры ФЛ при $\lambda_{\text{возб.}} = 205$ нм (48781 см^{-1}) [132].

На **рисунке 1.5.3** приведена зонная схема $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кислородными вакансиями в различных зарядовых состояниях, взятая из [126].

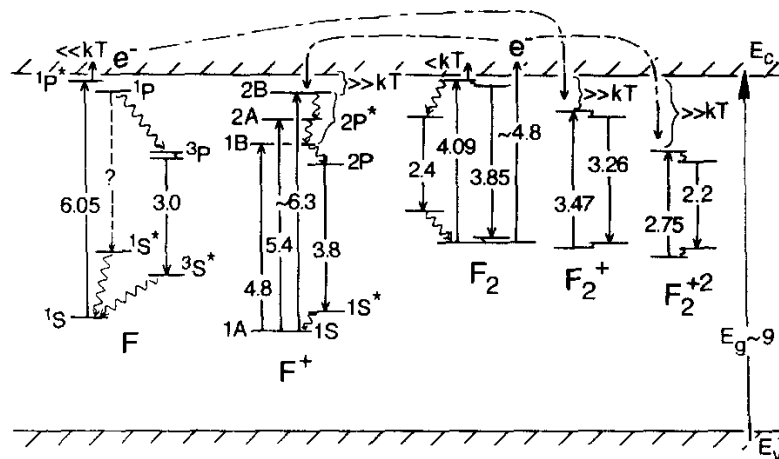


Рис. 1.5.3. – Зонная схема $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кислородными вакансиями в различных зарядовых состояниях (центры F-типа) [126]

Энергетические положения уровней F^+ -центра в Al_2O_3 приведены на схеме, на **рисунке 1.5.3**. Возбужденное состояние центра расщеплено кристаллическим полем на три – 1В, 2А и 2В. Переходам из основного состояния в возбужденное соответствует поглощение квантов

света с энергиями 4,8 эВ, 5,4 эВ и ~6,3 эВ (258 нм, 230 нм, ~197 нм). Люминесценция F^+ -центров характеризуется полосой с максимумом при 3,8 эВ (330 нм) и временем затухания 7 нс [126, 133]. Спектры ФЛ и ВФЛ F^+ -центров в монокристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергшемся бомбардировке протонами ($1,0 \times 10^{16}$ протонов/см² с энергией 200 кэВ) показаны на **рисунке 1.5.4**.

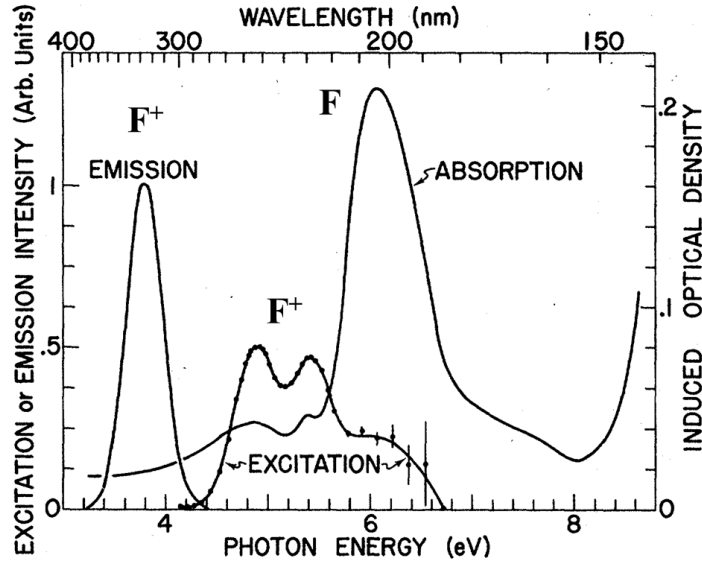


Рис. 1.5.4. – Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 257 \text{ нм}$ (38911 см^{-1})) и ВФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 330 \text{ нм}$ (30303 см^{-1})) F^+ -центров в монокристалле $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергшемся бомбардировке протонами ($1,0 \times 10^{16}$ протонов/см² с энергией 200 кэВ) [133]

Помимо F^- и F^+ -центров в Al_2O_3 существуют агрегатные центры F -типа, которые также являются дефектами электронной природы. Такими центрами являются F_2^- , F_2^+ и F_2^{2+} -центры, которые представляют собой кислородные дивакансии, – пара кислородных вакансий, близко расположенных друг к другу, – захватившие четыре, три и два электрона, соответственно [7, 133]. Формирование таких центров требует сравнительно большой концентрации F -центров. Люминесценция F_2^- , F_2^+ и F_2^{2+} -центров в Al_2O_3 ожидается в “сине-зеленой” области спектра с максимумами на при 2,4 эВ (517 нм), 3,26 эВ (380 нм) и 2,2 эВ (564 нм), соответственно (см. **рис. 1.5.3**). Из **рисунка 1.5.3** также видно, что возбужденные состояния агрегатных F_2^+ - и F_2^{2+} -центров расположены при меньших значениях энергии, чем соответствующие состояния для F^- и F^+ -центров в Al_2O_3 . Этот факт, в свою очередь, позволяет F_2^+ - и F_2^{2+} -центрам выполнять роль глубоких ловушек носителей заряда [7, 134].

Следует отметить, что в ряде работ [69, 135 – 137] при исследовании наноструктурного Al_2O_3 в спектрах проявлялась полоса люминесценции, в области 360 – 390 нм, в сочетании с присутствием в спектрах возбуждения данной люминесценции полосы в области 240-260 нм.

Авторы приписывали наблюдаемое свечение либо F-центрам [136], либо F^+ -центрам [135, 137], расположенным на поверхности Al_2O_3 .

Литературный поиск показал сравнительно небольшое количество работ, посвященных люминесцентному исследованию F-центров в нанодисперсных порошках Al_2O_3 различных полиморфных модификаций, отличных от α -фазы Al_2O_3 [69, 136, 138, 139].

1.6 Физико-химические свойства алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3

Алюмохромовые катализаторы на основе двойной системы CrO_x/Al_2O_3 были открыты в 1933 г. американскими исследователями F.E. Frey и W.F. Nuppke [140] и насчитывают более чем 70-ти летний период их исследования и промышленной эксплуатации. Основные научные взгляды по таким системам сформировались уже 30 – 40 лет назад и незначительно модифицировались в последние 15 – 20 лет. Они отражены в большом количестве научных статей и обзоров, например [84, 141 – 146]. Алюмохромовые катализаторы широко применяются в реакциях дегидрирования парафинов и в России, на сегодняшний день, сто процентов рынка промышленных катализаторов дегидрирования приходится именно на CrO_x/Al_2O_3 системы [87]. Характерной чертой нанесенных алюмохромовых катализаторов является большое разнообразие различных состояний нанесенных частиц оксида хрома. Это связано, с одной стороны, с особенностями приготовления и эксплуатации данных катализаторов, обусловленных чередованием окислительных и восстановительных сред, а с другой стороны – с существенным влиянием химической природы исходного носителя на свойства конечных нанесенных оксидов хрома на Al_2O_3 . Авторы работ [145, 147 – 150] изучали влияние химической природы носителя на состояние образующихся ионов хрома и каталитическую активность. Это влияние проявляется в сильном взаимодействии нанесенного оксида хрома с поверхностью носителя Al_2O_3 , в результате чего происходит стабилизация ионов хрома в различных степенях окисления и в разной координации в условиях, нетипичных для массивных оксидных частиц хрома. Так, хромовый ангидрид (CrO_3), используемый наиболее часто в качестве исходного соединения при приготовлении катализаторов, в массивном состоянии стабилен только при температурах ниже $300^\circ C$, а при более высокой температуре он превращается в Cr_2O_3 . При нанесении CrO_3 на Al_2O_3 и последующем прокаливании при температуре выше $500^\circ C$ происходит только частичное восстановление CrO_3 до Cr_2O_3 , а большая часть ионов хрома стабилизируется в исходной степени окисления Cr^{6+} , благодаря взаимодействию хрома с оксидом алюминия. В качестве носителя для приготовления микросферических алюмохромовых катализаторов используют низкотемпературную модификацию $\gamma-Al_2O_3$ [151 – 153] с развитой удельной поверхностью (до $200\text{ м}^2/\text{г}$), но известны попытки использования и других модификаций, например, $\eta-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$ [154].

Указанные модификации Al_2O_3 ко всему прочему обладают сравнительно низкой поверхностной кислотностью [155], что обеспечивает высокую селективность в реакции. Однако, стоит заметить, что на практике промышленные носители Al_2O_3 являются многокомпонентными системами с точки зрения фазового состава и могут содержать примеси других полиморфных модификаций оксида алюминия и/или аморфный Al_2O_3 . На поверхности носителя Al_2O_3 присутствуют гидроксильные группы, а также координационно-ненасыщенные центры алюминия и кислорода, которые в ходе реакции дегидрирования могут взаимодействовать с исходным сырьем и продуктами реакции, катализируя побочные процессы крекинга и коксообразования [156].

В литературе нет однозначного ответа на вопрос, что является активным центром алюмохромовых катализаторов в реакциях дегидрирования. В более ранних исследованиях в качестве активных центров рассматривались ионы Cr^{2+} [157, 158]. Сложность идентификации активных центров состоит в том, что в прокаленных на воздухе $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах хром может находиться в различных степенях окисления и координации. В ходе каталитической реакции под действием реакционной среды высокозарядные ионы Cr^{6+} и Cr^{5+} восстанавливаются до Cr^{3+} , поэтому в работающем катализаторе на поверхности присутствуют только ионы Cr^{3+} в различных состояниях: центры Cr^{3+} сформированные при восстановлении Cr^{6+} и Cr^{5+} ионов, изолированные ионы Cr^{3+} , в решетки носителя в виде твердого раствора, высокодисперсные частицы Cr_2O_3 , грубодисперсные частицы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [87]. Показано, что грубодисперсные частицы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ малоактивны в реакции дегидрирования парафинов [159], а ионы Cr^{3+} в составе твердого раствора с носителем не доступны для реагирующих молекул, но могут стабилизировать структуру носителя при прокаливании. Со временем, большинство исследователей пришло к выводу, что активность обеспечивается координационно-ненасыщенными ионами Cr^{3+} [84, 140, 147, 160]. Одним из наиболее важных является вопрос о способах образования активных ионов Cr^{3+} . Некоторые авторы считают, что активными являются как ионы Cr^{3+} , образующиеся под действием реакционной среды при восстановлении ионов Cr^{6+} , так и ионы Cr^{3+} , исходно присутствующие в катализаторах [161]. Однако какие из них являются более активными, не ясно. С другой стороны утверждается, что только поверхностные $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{5+}$ ионы являются предшественниками активных дегидрирующих центров Cr^{3+} [140], и каталитическая активность пропорциональна содержанию высоковалентного хрома (Cr^{5+} и Cr^{6+}) [143, 162]. В то же время авторы [162] отмечают, что при увеличении общего содержания хрома в катализаторе доля восстановленных из ионов Cr^{6+} ионов Cr^{3+} уменьшается, при этом активность катализатора продолжает расти. Поэтому не исключено, что при высоком содержании хрома могут образовываться дополнительные активные центры Cr^{3+} , которые формируются сразу, а не при восстановлении катализатора.

Однако на настоящий момент нет достоверных данных, позволяющих различить вклады таких состояний Cr^{3+} -центров в общую каталитическую активность и селективность.

Существует целый комплекс физико-химических методов исследования различных состояний хрома в алюмохромовых катализаторах: Cr^{6+} [163 – 166], Cr^{3+} [140, 145, 157, 167 – 171] и в небольшом количестве Cr^{5+} [157, 167 – 170]. Степень конденсации моно- и полихроматов (хроматы, бихроматы и трихроматы) исследуют методами Рамановской спектроскопии [140, 141, 166], ЭСДО спектроскопии в УФ-видимой области [140]. Количественно общее содержание ионов Cr^{6+} и Cr^{5+} определяют методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) [145, 164, 166]. Также для количественного определения Cr^{6+} широко используют метод химического анализа и ЭСДО спектроскопии в УФ-видимой области [143, 161, 162, 172]. Общее содержание хрома в катализаторах измеряют методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (после полного растворения образца в кислоте) [167, 173, 174], рентгенофлуоресцентного анализа [165, 166]. Литературный поиск показал, что имеется крайне мало работ, посвященных исследованию различных состояний хрома в алюмохромовых катализаторах с разным содержанием хрома с использованием метода ФЛ спектроскопии [16, 74, 175, 176].

1.7 Выводы к Главе 1

Оксид алюминия обладает большим набором полиморфных модификаций (например, η -, δ -, θ -, γ -, κ -, α - Al_2O_3). Многие из них в виде монокристалла, порошков, пленок, керамики и т.п. активно применяются в различных областях науки и техники. В частности, низкотемпературная модификация γ - Al_2O_3 используется в качестве носителя для гетерогенных катализаторов, к примеру, алюмохромовых катализаторов дегидрирования C_3 - C_5 парафинов.

В оксиде алюминия, независимо от метода его получения, всегда присутствуют неконтролируемые примеси ионов переходных металлов. Эти примеси, являясь дефектами решетки Al_2O_3 , обладают структурно-чувствительными свойствами. Кроме того в структуре оксида алюминия всегда присутствуют собственные дефекты, кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии (F -, F^{+} -, F_2 -, F_2^{+} -центры и др.), которые могут взаимодействовать с примесными дефектами в процессах обмена энергии и/или заряда. Эти примеси можно исследовать с применением широкого класса физико-химических методов, в числе которых метод ФЛ спектроскопии, обладающий более высокой чувствительностью в сравнении с другими спектрофотометрическими методами исследования.

В то же время, как показывает литературный поиск, физико-химические свойства алюмохромовых катализаторов, во многом определяются структурой и составом (как фазовым,

так и примесным) самого носителя Al_2O_3 , соотношением основных видов зарядовых состояний ионов Cr^{n+} ($n= 2-6$) на поверхности и в объеме Al_2O_3 . На сегодняшний день нет полной ясности о природе каталитически активных центров хрома в двойной системе $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакциях дегидрирования алканов. Литературный обзор показал, что задачи, связанные с использованием эффективных физико-химических методов, в частности метода люминесцентной спектроскопии, для исследования состава, объемной и поверхностной структуры Al_2O_3 и алюмохромовых катализаторов остаются актуальными.

Глава 2. СИНЕТЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ ОДНОФАЗНЫХ Al_2O_3 И $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА

2.1 Синтез порошков однофазных χ -, η -, γ_{Be} -, γ_{Pb} -, θ -, α - Al_2O_3

Синтез порошков однофазных Al_2O_3 был выполнен сотрудниками Лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Института катализа СО РАН д.х.н. О. П. Криворучко и к.х.н. А. В. Жужговым.

χ - Al_2O_3 . При приготовлении порошка χ - Al_2O_3 в качестве исходного вещества был использован гидроксид алюминия γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гиббсит (ГБ) марки ГД–О производства Ачинского глинозёмного комбината, подвергнутый обработке в двухдисковом дезинтеграторе DESI-15 до получения порошка с распределением частиц по размерам, имеющим максимум около ~ 50 мкм. Содержание примесей в ГБ (в масс. %): Na = 0,11; K = 0,03 и Si = 0,01. Величина удельной поверхности высушенного при 110°C порошка ГБ составляла $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

На термограмме исходного ГБ (рис. 2.1.1) присутствует эндотермический эффект с максимумом вблизи 260°C , обусловленный разложением 2D-кристаллитов пластинчатой формы, и более интенсивный эндо-эффект дегидратации 3D-монокристаллов при 313°C . Эндотермический эффект при 528°C относится к разложению фазы бемита, который образуется в процессе термогравиметрического анализа ГБ.

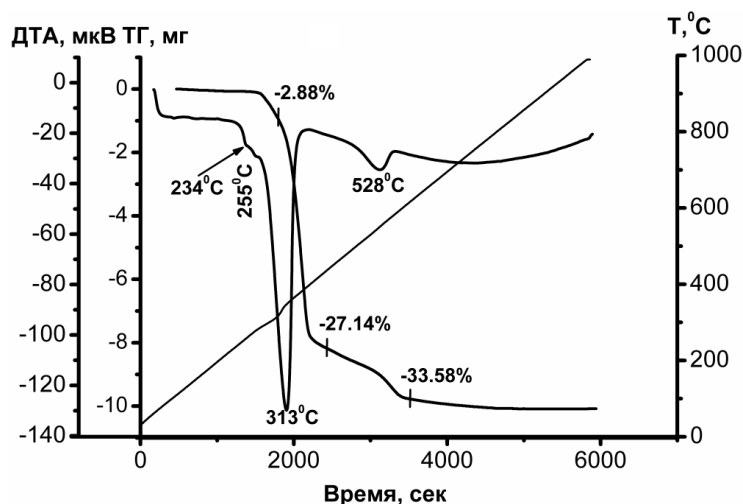


Рис. 2.1.1. – Данные термогравиметрического анализа исходного гиббсита

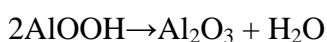
Известно [177, 178], что в процессе прокаливания ГБ в условиях медленного нагрева при 550 – 600°C образуется смесь двух модификаций χ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 . Однако, при термическом разложении ГБ в этих же условиях, но предварительно измельченного до размера частиц около 1 – 5 мкм, формируется только χ - Al_2O_3 . Таким образом, для приготовления однофазного χ - Al_2O_3 из данного ГБ, последний был предварительно измельчен в шаровой мельнице в течение пяти

суток. Далее навеску образца в необходимом количестве прокаливали в муфельной печи в течение шести часов при температуре 550°C до формирования модификации χ -Al₂O₃. Фазовый состав полученного порошка χ -Al₂O₃ и всех последующих синтезируемых однофазных образцов Al₂O₃ здесь и далее контролировался методом РФА (данные представлены в **параграфе 2.3**).

$\gamma_{\text{Бе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Две отличающиеся по рентгеноструктурным данным модификации $\gamma_{\text{Бе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезированы термообработкой на воздухе кристаллического бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$) и псевдобемита ($\gamma\text{-AlOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) при 550°C в течение четырех часов.

Кристаллический бемит получен гидротермальной обработкой ГБ в автоклаве из нержавеющей стали при 250°C в среде насыщенных паров воды. Псевдобемит синтезирован путем одновременного сливания эквинормальных водных (дистиллят) растворов соли Al(NO₃)₃·9H₂O и гидрокарбоната аммония при постоянном значении pH = 7,0. Для формирования осадка псевдобемита смешанные растворы выдерживали при 80°C в течение двух часов. Полученный при этом осадок отделяли от водного раствора методом декантации, отмывали от примесей дистиллированной водой, сушили в токе воздуха при 150°C в течение 12 ч. до постоянного веса. Все используемые реагенты были марки (квалификации) ч.д.а.

По данным комплексного термогравиметрического анализа исходный бемит характеризуется наличием эндотермического эффекта при 550°C обусловленного его дегидратацией и фазовым переходом в кристаллическую модификацию $\gamma_{\text{Бе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 2.1.2, а**). При этом суммарные потери массы (воды) составляют 13,88%, что практически соответствует теоретическим данным (15%), рассчитанным из уравнения:



На термограмме псевдобемита (**рис. 2.1.2, б**) присутствуют три тепловых эффекта: широкий эндо-эффект с максимумом 97°C, обусловленный удалением слабосвязанной молекулярной воды; основной эндотермический эффект при 381°C, свидетельствующий о дегидратации псевдобемита (удалении структурных ОН-групп) и его фазовом превращении в $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

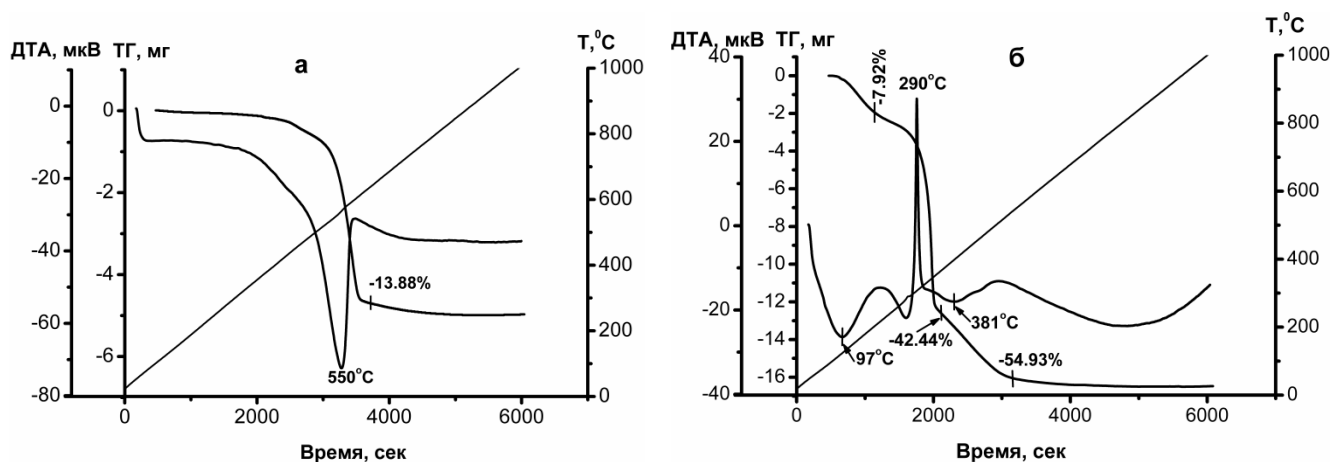


Рис. 2.1.2. – Данные комплексного термогравиметрического анализа (потери в масс. %):

а – кристаллический бемит; б – псевдобемит

Наличие экзотермического эффекта при 290°C обусловлено процессом разложения (диссоциации) примеси нитрата аммония (NH_4NO_3), образованного на стадиях синтеза псевдобемита, потеря массы при удалении которого составляет 34,52%. Общая потеря массы для синтезированного образца составляет 54,93% (**рис. 2.1.2, б**). При этом величина, получаемая путем вычитания из этого значения доли потерянной массы, приходящейся на разложение NH_4NO_3 , будет соответствовать общему содержанию воды (в молекулярной форме и в виде OH-групп) в псевдобемите. Таким образом, потери массы при прокаливании для псевдобемита из данных ТГА составляют 20,41% и брутто-химическая формула данного гидроксида может быть представлена в виде $\text{AlOOH} \cdot 0,37\text{H}_2\text{O}$. Следует также отметить, что температура фазового перехода $\text{AlOOH} \cdot 0,37\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с кристаллическим бемитом, на 170 °C ниже, что указывает на неупорядоченное (лабильное) состояние псевдобемитной системы.

При дополнительном прокаливании в интервале 550-1250°C образцов $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ до образования фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказалось, что содержание в них воды (в основном не удаленные ранее примесные объемные и поверхностные OH-группы) для $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 4,3 масс.%, а в $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 14,2 масс.%.

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В качестве исходного вещества для получения $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали байерит ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$). Байерит был синтезирован методом осаждения ионов Al^{3+} из водного раствора соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Старение суспензии проводили при pH=10,0 при температуре 90°C в течение 12 ч. После этого, полученный гель отмывали от примесей и сушили до постоянного веса при 150°C до состояния ксерогеля. Образцы $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ были получены прокаливанием байерита на воздухе в течение четырех часов при 550°C и 950°C, соответственно.

α - Al_2O_3 . Образцы $\alpha_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены путем прокаливании на воздухе в течение четырех часов при 1250°C порошков $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно.

2.2 Приготовление модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0.1–11 масс.%

2.2.1 Модельные $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с содержанием хрома 0.1–11 масс.% (носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА))

Образцы $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,1; 1,0; 4,0; 8,0; 11,0 масс.% в пересчете на Cr_2O_3 готовили методом пропитки носителя водным раствором хромового ангидрида. В качестве носителя использовали аморфный оксид Al_2O_3 , полученный методом центробежной термоактивации (ЦТА) гиббсита [87]. Продукт ЦТА обладал следующими характеристиками [87]:

- фазовый состав, в масс.‰: гиббсит — 1,0, бемит — 7,4, аморфная фаза — 91,6;
- потери массы при прокаливании (ППП) при 800°C — 4,9 масс.‰;
- удельная поверхность — $230\text{ м}^2/\text{г}$;
- объем пор (влагоемкость) — $0,23\text{ см}^3/\text{г}$.

Пропитку проводили по влагоемкости носителя. Для приготовления пропиточного раствора навеску хромового ангидрида растворяли в дистиллированной воде, полученный раствор приливали к носителю. Пропитку проводили в течение 30 минут при непрерывном перемешивании суспензии. Полученные образцы сушили на воздухе при комнатной температуре до сыпучего состояния, после чего сушили в течение двух часов в сушильном шкафу при температуре 100°C . Высушенные образцы прокаливали на воздухе в муфельной печи при температуре 750°C в течение одного часа. При этой температуре завершалось формирование фазового состава носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и формирование нанесенного оксида хрома в степенях окисления Cr^{6+} и Cr^{3+} [87]. В модельный алюмохромовый катализатор (МАК) с концентрацией хрома 8,0 масс.‰ дополнительно были введены промотирующие добавки K_2O и ZrO_2 .

2.2.2 Модельные $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с содержанием хрома 0,25 – 1 масс.‰ (носители $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$).

В процессе приготовления модельных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на каждую модификацию носителя Al_2O_3 ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$) наносили суммарную концентрацию ионов Cr^{3+} – 0.25, 0.5 и 1 масс.‰ методом пропитки по влагоемкости водными растворами хлорида хрома (III) ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Процесс синтеза вышеуказанных образцов однофазных Al_2O_3 подробно описан в **параграфе 2.1**. После завершения стадии пропитки все

образцы $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявляли на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Далее сушили при 110°C в течение 6 ч и прокаливали при 550°C в течение 4 ч в среде воздуха.

2.3. Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА образцов проводили на дифрактометре D-500 фирмы «Siemens» с использованием CuK_α излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке. Съемку дифрактограмм образцов осуществляли методом сканирования в области значений углов $2\theta = 10 - 70^\circ$ с шагом 0.05° и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с данными, собранными в базе данных ICDD, PDF 2.

Согласно данным РФА (рисунки 2.3.1, 2.3.2) исследуемые в работе образцы Al_2O_3 являются однофазными системами. На рисунке 2.3.1 представлены рентгенограммы образцов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Pb6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$.

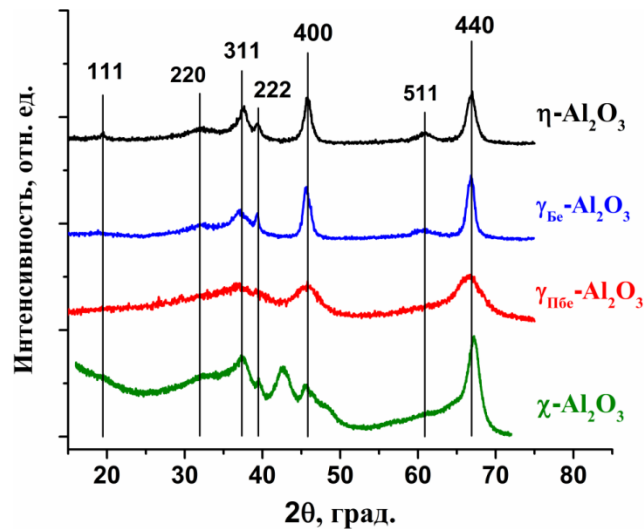


Рис. 2.3.1. – Дифрактограммы образцов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Pb6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$

Из анализа дифрактограмм (рис. 2.3.1, красная и синяя кривые) видно, что для образца $\gamma_{\text{Pb6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ положение максимумов для наблюдаемых рефлексов 400 и 440 идентично $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом наличие широких гало свидетельствует о меньшем размере частиц для образца $\gamma_{\text{Pb6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Основные рентгенографические различия между $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ сводятся к расщеплению линий 400 и 440 для $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ вследствие тетрагонального искажения решетки. Вместе с тем, явные отличия наблюдаются и в соотношении интенсивности линий I_{311}/I_{222} , которое составляет ~ 1.0 и 1.8 , соответственно, для $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также форме рефлекса 311 (рис. 2.3.1, черная и синяя кривые).

Характерным признаком γ - Al_2O_3 по данным РФА является наличие ярко выраженного дифракционного максимума при $2\theta = 43^\circ$, а также наличие широкого фона в области углов $2\theta = 30$ - 50° (рис. 2.3.1, зеленая кривая).

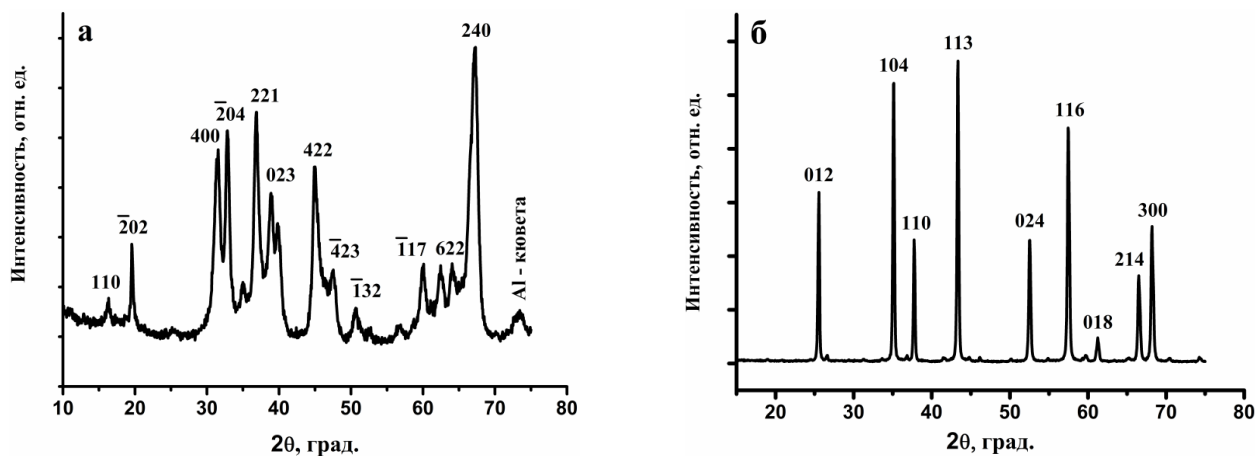


Рис. 2.3.2. – Дифрактограммы образцов θ - Al_2O_3 (а) и α - Al_2O_3 (б)

На рисунке 2.3.2 (а, б) приведены дифрактограммы образцов θ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 . Сопоставление экспериментально полученных дифрактограмм этих образцов с данными, собранными в базе рентгенографических данных ICDD, PDF 2 свидетельствует о сформировавшихся структурах высокотемпературных модификаций θ - и α - Al_2O_3 , соответственно.

Данные РФА модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% приведены в работе [87]. Анализ рентгенограмм, проведенный в [87] показал, что в исследуемых катализаторах присутствуют преимущественно дифракционные максимумы носителя γ - Al_2O_3 (ЦТА). В образце с максимальным содержанием хрома (11 масс.%) фиксируются линии фазы кристаллического α - Cr_2O_3 .

На рисунке 2.3.3 (а, б) представлены дифрактограммы промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ и ИМ-2201.

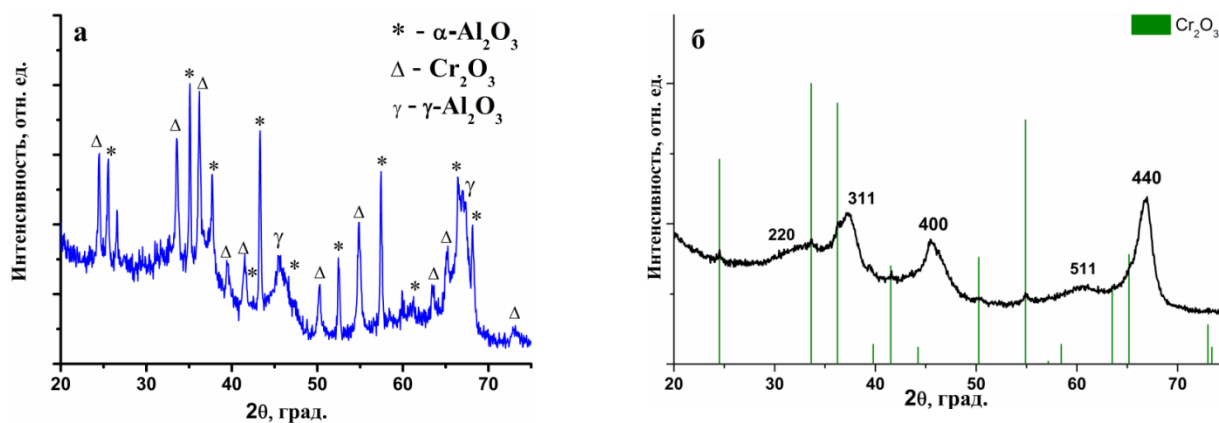


Рис. 2.3.3. – Дифрактограммы промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ 2201 (а) и КДМ (б)

По данным РФА показано, что в катализаторах ИМ-2201 и КДМ кроме фаз, которые характерны для состава глинозема, присутствуют также фаза Cr_2O_3 (см. **рис. 2.3.3**). Кроме того, на дифрактограмме катализатора ИМ-2201 выявляется фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные РФА также исследуемых в работе промышленных катализаторов КДМ-М и ИМ-2201П аналогичны дифрактограммам катализаторов КДМ и ИМ-2201, соответственно.

2.4. Термогравиметрический анализ (ТГА)

ТГА проведен на дериватографе фирмы «NETZSCH» (Германия) в интервале температур от 20 до 1000 °С со скоростью нагрева 10°С/мин с использованием навесок 30 мг. Данные ТГА получены только для гидроксидов алюминия – гиббсита, кристаллического бемита и псевдобемита, – используемых для приготовления соответствующих образцов однофазных Al_2O_3 (**параграф 2.1**).

2.5. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФЛА)

Элементный химический анализ образцов выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh – анодом рентгеновской трубки. Предел обнаружения данного прибора составлял 0,01 масс.%. В **таблице 2.5.1** приведены данные элементного состава исследуемых порошков Al_2O_3 различных полиморфных модификаций.

Таблица 2.5.1. Элементный состав образцов однофазных $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в масс.%).

Элемент Образец	Al	Si	Ti	Ca	K	Cu	P	Cl	Ni	Mg	Zn	S	Na	Fe	Элементы легче F
$\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	52,37	0,23	0,06	0,02	0,03	0,01	0,01	–	–	–	–	–	–	–	47,27
$\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	52,25	0,05	–	0,01	–	–	–	0,02	0,01	–	–	–	–	–	47,66
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	52,14	0,03	–	–	–	0,02	–	0,06	–	0,19	0,24	0,02	–	0,04	47,26
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	52,63	0,10	–	0,03	0,04	–	–	–	–	–	–	–	0,14	–	47,06
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	52,24	0,02	–	–	–	–	–	0,03	–	0,19	0,16	–	0,01	0,03	47,32
$\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	51,87	0,21	0,08	–	0,05	–	–	–	–	0,13	–	–	0,10	–	47,56
$\alpha_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	51,41	0,06	–	0,12	0,19	–	–	–	–	0,18	–	–	–	–	48,04

Как видно из **таблицы 2.5.1** ни в одном из исследуемых образцов однофазных Al_2O_3 не выявлено наличие примесных ионов хрома и марганца. Примесь титана присутствует только в образце $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Примесь железа выявляется в образцах $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В **таблице 2.5.2** приведены данные по элементному составу носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и модельных алюмохромовых катализаторов с содержанием хрома 0,1 – 11 масс. %.

Таблица 2.5.2. Элементный состав носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и модельных алюмохромовых катализаторов с содержанием хрома 0,1 – 11 масс. %.

№	Содержание хрома при пропитке в пересчете на Cr_2O_3 (масс.%)	Содержание элементов, масс. %						
		Al	Si	K	Ca	Zr	Hf	Na
1	0 (носитель)	52,88	0,01	0,02	–	–	–	0,03
2	0,1	52,86	–	0,02	–	–	–	0,05
3	1,0	52,77	–	0,01	0,01	–	–	0,06
4	4,0	52,19	0,02	0,01	0,01	–	–	0,04
5	8,0	50,08	–	0,8	0,03	0,3	0,07	0,1
6	11,0	48,48	0,02	0,02	0,01	–	–	0,04

Таблица 2.5.3. Элементный состав промышленных катализаторов ИМ-2201П, КДМ-М, катализатор 101

Элемент Образец	Al	Cr	Si	K	Cl	Hf	Na	Fe	Zr
ИМ-2201П	37,40	8,44	0,58	1,82	0,2	–	0,07	0,01	–
КДМ-М	40,22	13,95	–	1,26	–	–	–	–	1,33
кат. 101	39,76	14,40	0,02	1,16	–	0,08	–	–	–

Химический состав промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201П, КДМ-М, катализатор 101 приведен в **таблице 2.5.3**.

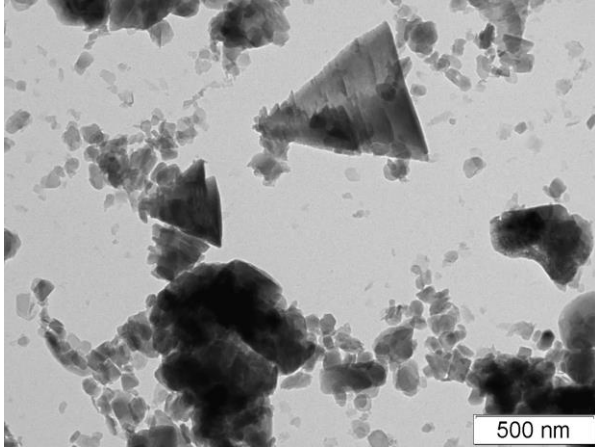
2.6. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР)

Морфологию образцов характеризовали методом ПЭМВР на электронном микроскопе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ с разрешающей способностью 1,4 Å. Образцы

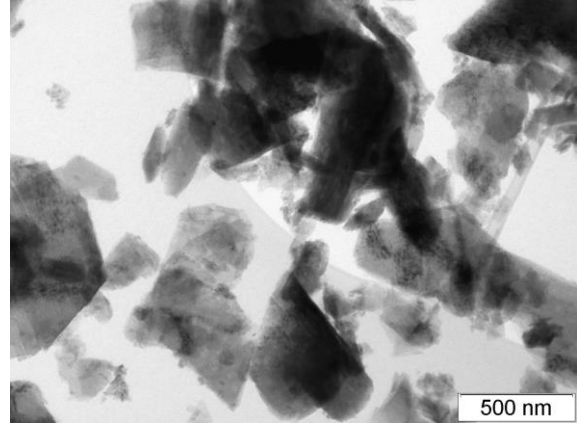
наносили на медную сетку диспергированием взвеси твердой фазы в спирте с использованием ультразвукового диспергатора.

Снимки ПЭМВР образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рисунке 2.6.1.

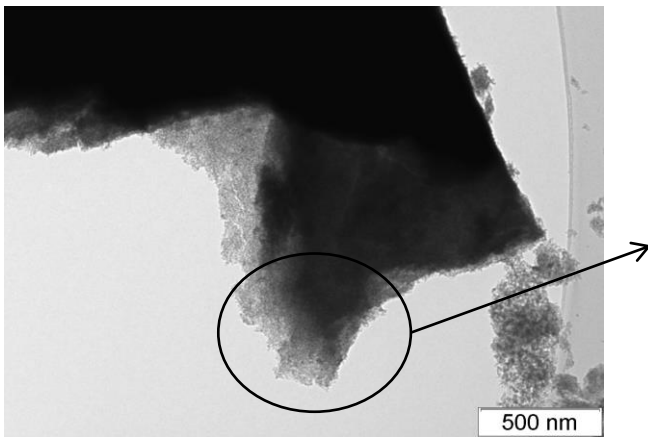
а



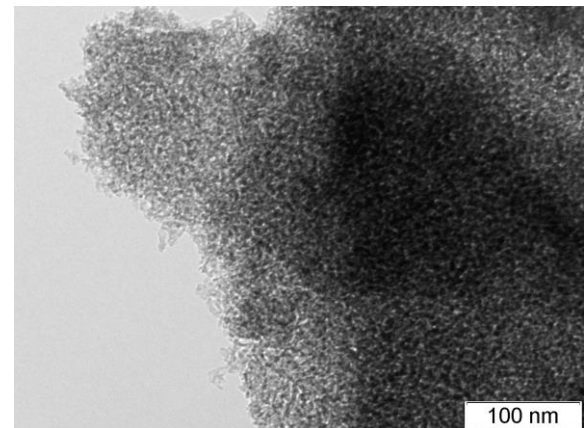
б



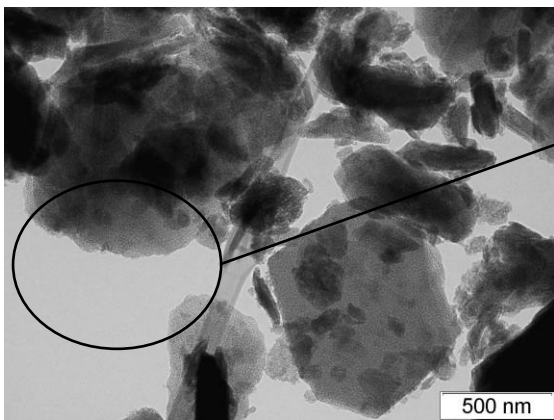
в



г



д



е

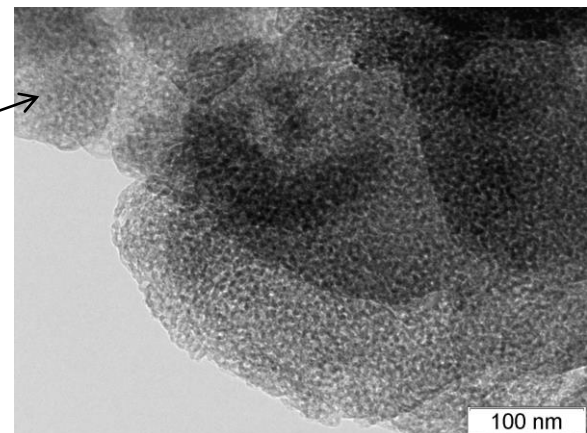


Рис. 2.6.1. – Электронно-микроскопические изображения образцов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в, г) и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (д, е)

По данным ПЭМВР образец η - Al_2O_3 в основном состоит из агрегатов треугольной формы с размерами около 500 нм (рис. 2.6.1, а). Морфология образца γ_{Be} - Al_2O_3 характеризуется наличием крупных 3D-монокристаллитов пластинчатой формы с размерами от 100 нм до нескольких микрон (рис. 2.6.1, б). В свою очередь образец γ_{PbCe} - Al_2O_3 состоит из разупорядоченных относительно друг друга нанокристаллитов с диаметром 10-15 нм, образующих поликристаллические агрегаты микронных размеров (рис. 2.6.1, в, г). По снимку ПЭМВР образца χ - Al_2O_3 (рис. 2.6.1, д, е) видно, что морфология этого образца отличается наличием мелких частиц, размерами более 10 нм, которые также формируют агрегаты с размерами более 1 мкм.

Соответствующие снимки ПЭМВР образцов α_{PbCe} - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 представлены на рисунке 2.6.2, а, б. Из данных ПЭМВР образца α_{PbCe} - Al_2O_3 установлено, что он состоит из массивных микрокристаллов с размерами от 500 нм до нескольких микрометров (рисунке 2.6.2, а).

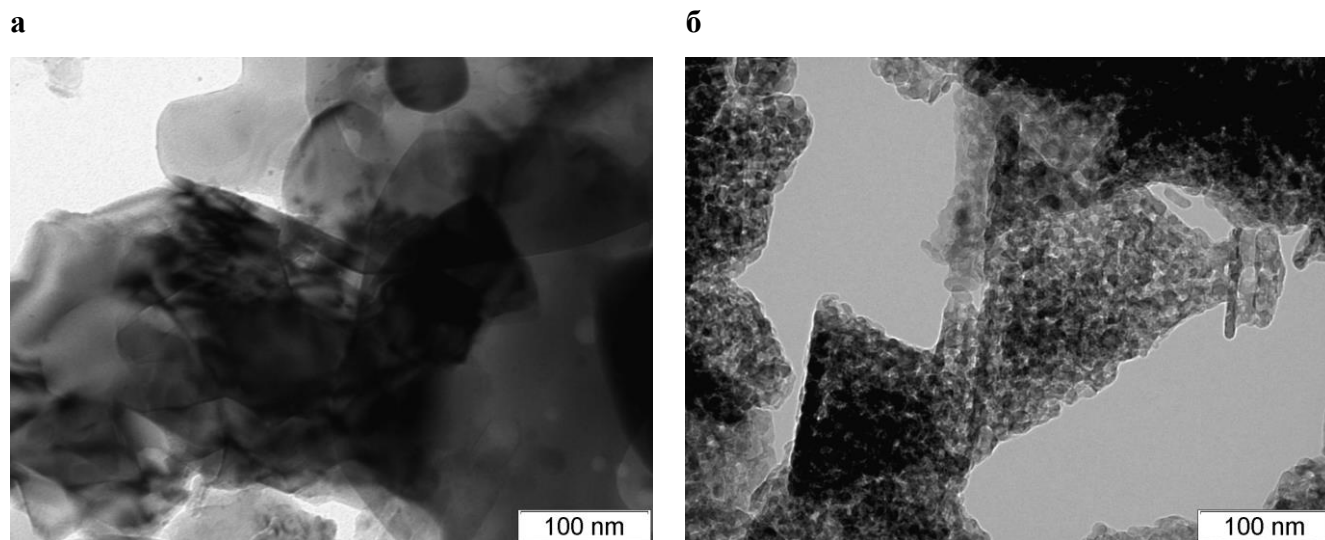


Рис. 2.6.2. – Электронно-микроскопические изображения образцов α_{PbCe} - Al_2O_3 (а) и θ - Al_2O_3 (б)

Образец θ - Al_2O_3 состоит из кристаллитов пластинчатой формы с размерами в десятки нанометров, которые образуют агрегаты микронных размеров (рисунок 2.6.2, б).

2.7. Низкотемпературная физическая сорбция азота

Величину площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов рассчитывали методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции N_2 при 77 К с использованием автоматической сорбционной установки объемного типа DigiSorb-2600 (Micromeritics, USA). Все образцы предварительно подвергали термовакuumной тренировке при 200 °С и остаточном давлении 10^{-4} мм.рт.ст. в течение 5 ч.

Значения $S_{уд.}$ (m^2/g) для некоторых образцов однофазных Al_2O_3 и алюмохромовых катализаторов представлены в **таблице 2.7.1.**

Таблица 2.7.1. Значения величины удельной поверхности $S_{уд.}$ (m^2/g) порошков однофазных $\eta-Al_2O_3$, $\gamma_{Be}-Al_2O_3$, $\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$, $\chi-Al_2O_3$, $\alpha_{Pbe}-Al_2O_3$ и промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201П, КДМ-М и катализатора 101

Образец	$S_{уд.}, m^2/g$
$\eta-Al_2O_3$	190
$\gamma_{Be}-Al_2O_3$	85
$\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$	241
$\chi-Al_2O_3$	189
$\alpha_{Pbe}-Al_2O_3$	8
ИМ-2201П	88
КДМ-М	94
катализатор 101	99

2.8. Электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО)

Спектры ЭСДО исходных носителей Al_2O_3 и модельных CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISR-240 А. Все образцы в виде порошка помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Спектры регистрировали относительно стандарта отражения - $BaSO_4$ в диапазоне 190 – 900 нм ($11000 - 54000 \text{ cm}^{-1}$). Данные ЭСДО представлены в координатах: функция Кубелки – Мунка, $F(R)$ – волновое число.

Для удобства соотнесения и интерпретации спектров ЭСДО с люминесцентными данными, в частности, со спектрами ВФЛ ионов $3d$ -элементов в однофазных Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторах с различным содержанием хрома, полученные методом ЭСДО результаты и их обсуждение приведены в **Главах 3, 4 и 6** диссертации.

2.9. Рамановская спектроскопия

Спектры Рамановского рассеяния двух различающихся между собой по рентгеноструктурным данным $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ и $\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$ получены на спектрометре LabRamHR 800 (Horiba Jobin Yvon), который оснащен конфокальным микроскопом. Источником излучения является непрерывный гелий - кадмиевый лазер с $\lambda_{\text{макс.}} = 325 \text{ нм}$. Измерения спектров PC

образцов $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ были проведены без использования кювет в одинаковых условиях.

На **рисунке 2.9.1** представлены спектры РС образцов $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

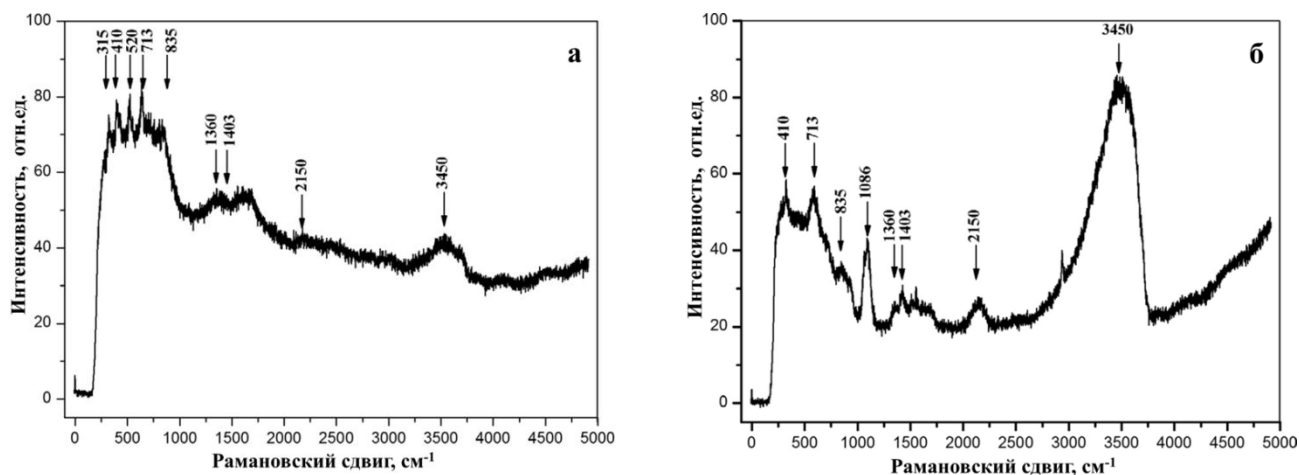


Рис. 2.9.1. – Рамановские спектры образцов $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б)

Согласно работам [179 – 182] $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ демонстрирует отсутствие сигнала в спектрах рамановского рассеяния в области частот $200 - 1200 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на это, полученные спектры рамановского рассеяния образцов $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ не только демонстрируют ряд особенностей в этой области частот, но и выявляют некоторые различия между этими образцами. Как видно из **рисунка 2.9.1**, особо сильные отличия проявляются в интервалах частот $300 - 1200 \text{ см}^{-1}$ и $2000 - 3800 \text{ см}^{-1}$. Основываясь на литературных данных [182], полосы в области частот $2000 - 3800 \text{ см}^{-1}$ с максимумами при 2150 см^{-1} и 3450 см^{-1} для $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно приписать к проявлению валентных колебаний в молекулах воды. Как видно из **рисунка 2.9.1** эти полосы имеют разные значения интенсивности и обладают неэлементарной формой. Соотношение интенсивностей полос указывает на более высокое содержание воды в образце $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$, что согласуется, в частности, с данными термогравиметрического анализа, полученными для этих образцов [183] и с результатами потерь массы при прокаливании. Различия в спектрах рамановского рассеяния образцов $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области частот $300 - 1200 \text{ см}^{-1}$ можно интерпретировать следующим образом. В работах [180, 181] показано, что в спектрах рамановского рассеяния объемного Al_2O_3 в этой области лежат частоты колебаний связи Al-O для тетраэдрических (AlO_4) структур. Резкие пики в области частот $400 - 850 \text{ см}^{-1}$ с максимумами при 410 см^{-1} , 520 см^{-1} , 713 см^{-1} , 835 см^{-1} в рамановском спектре $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 2.9.1, а**) относятся к колебаниям связи Al-O в тетраэдрической структуре AlO_4 и их присутствие в спектре может свидетельствовать о наличии в $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ AlO_4 – тетраэдров. Некоторые из этих пиков (410 см^{-1} , 713 см^{-1} , 835 см^{-1}) имеются и в рамановском спектре образца $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 2.9.1, б**), однако они уширены по

сравнению со спектром $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наличие рефлексов при 1360 см^{-1} и 1403 см^{-1} в спектрах рамановского рассеяния как $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствует о присутствии колебаний связи Al-O в октаэдрической (AlO_6) структуре [181]. Видно, что эти компоненты уширены в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, в отличие от $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.9.1, а, б). Из рентгеноструктурных данных известно, что $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ различаются в том числе и параметрами элементарных ячеек нанокристаллитов [183], таким образом, в данном случае подобное уширение полос в спектрах рамановского рассеяния можно связать с проявлением размерных эффектов. Природа полосы с максимумом при 1086 см^{-1} , которая наблюдается только в рамановском спектре $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.9.1, б), остается неясной. Однако, согласно литературным данным, в работах [184, 185] полосы с частотами при 1080 см^{-1} и 1110 см^{-1} в рамановских спектрах связаны с деформационными колебаниями гидроксильных групп ($\delta(\text{OH})$) в структуре бемита.

2.10. Фотолюминесцентные измерения

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) регистрировали с использованием нескольких спектрально-люминесцентных приборов. Изучение люминесцентных свойств примесных ионов $3d$ -элементов в исследуемых Al_2O_3 и $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах было проведено с использованием промышленного спектрофлуориметра CaryEclipse (Varian) и спектрального комплекса открытой архитектуры УФ-видимого диапазона, спроектированного сотрудниками Группы аэрозольного катализа Института катализа СО РАН и описанного в работе [186]. Диапазон измерений спектров ФЛ составлял $590 - 900\text{ нм}$ ($11000 - 17000\text{ см}^{-1}$), спектры ВФЛ регистрировали в области $350 - 710\text{ нм}$ ($14000 - 28000\text{ см}^{-1}$). Образцы помещали в кварцевые кюветы марки КУ-1, облучение и сбор свечения осуществляли фронтально с минимизацией отраженного света возбуждения. Для всех используемых кювет регистрировали спектры ФЛ и ВФЛ, учитывая их возможный вклад в спектры исследуемых образцов. Применение спектрального комплекса УФ – видимого диапазона в ряде случаев было оправдано, поскольку его использование позволило достичь более высокого спектрального разрешения и, вследствие наличия возможности накапливать сигнал люминесценции, получать спектры ФЛ с приемлемым соотношением сигнал-шум для высококонцентрированных образцов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Спектры ФЛ скорректированы на спектральное распределение чувствительности фотоумножителя, а спектры ВФЛ на распределение интенсивности свечения лампы по длинам волн.

При проведении люминесцентных исследований используемых в работе пустых кварцевых кювет было обнаружено, что они обладают паразитной люминесценцией в области $350 - 600\text{ нм}$, центрированной при $\lambda_{\text{макс.}} = 485\text{ нм}$. Данная “паразитная” ФЛ эффективно возбуждалась в УФ области. В области $350 - 600\text{ нм}$ проявляют люминесценцию кислородные

вакансии в различном зарядовом состоянии в Al_2O_3 , а также некоторые примесные ионы 3d-элементов, например ионы Mn^{2+} в тетраэдрических позициях. Кроме того, ни Cary Eclipse, ни спектральный комплекс УФ – видимого диапазона, на текущий момент, не позволяют регистрировать ФЛ вакансии с наносекундной длительностью свечения. В результате, спектры ФЛ кислородных вакансий были получены с использованием спектрометра LabRamHR 800 (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении ФЛ излучением непрерывного гелий–кадмиевого лазера с $\lambda_{возб.} = 325$ нм. Как и в случае регистрации рамановских спектров, люминесцентные измерения в данном случае проведены без использования кювет. Приёмником излучения служил охлаждаемый жидким азотом CCD детектор (Synapse CCD, Horiba Jobin Yvon) с матрицей 1024×256 пикселей, работающий в спектральной области 200 — 900 нм. Все люминесцентные измерения выполнены при комнатной температуре.

Для удобства анализа и обсуждения результатов все полученные в работе спектры ФЛ и ВФЛ приведены в соответствующих главах (**Главы 3 – 6**) экспериментальной части диссертации. Все спектры ФЛ, ВФЛ и кинетики затухания ФЛ были проанализированы в программе OriginPro 8.0.

Ниже приведены некоторые технические характеристики используемых в работе спектрометров для регистрации спектров ФЛ и ВФЛ исследуемых образцов.

2.10.1 Техническое описание спектрофлуориметра Cary Eclipse

Cary Eclipse – спектрофлуориметр с двумя сканирующими монохроматорами, построенный на основе импульсной ксеноновой лампы и полностью отражающей оптики с кварцевым покрытием (оптики Шварцшильда). Геометрия горизонтального пучка обеспечивает максимальную эффективность светоотдачи освещенной части пробы, а применение оптики Шварцшильда – максимальную эффективность использования источника света. Оптические компоненты Cary Eclipse смонтированы на трехмерной стальной базе для повышенной стабильности при проведении измерений. Cary Eclipse обеспечивает работу в режимах измерения флюоресценции, фосфоресценции, хеми- и биолюминесценции. В **таблице 2.10.1.1** приведены технические характеристики спектрофлуориметра Cary Eclipse.

Таблица 2.10.1.1. Технические характеристики спектрофлуориметра Cary Eclipse.

Источник света	Импульсная Хе-лампа. Частота импульсов 80 Гц. Ширина импульса на полувысоте 2 мкс, пиковая мощность 75 кВт
Монохроматор	Конструкция Черни – Тернера 0,125 м.

	Дифракционные решетки 30 x 35 мм, 1200 линий/мм.
Спектральная ширина щели, нм	Возбуждение: 1,5; 2,5; 5; 10; 20 и круглая 10 Эмиссия: 1,5; 2,5; 5; 10; 20 и круглая 10 При использовании горизонтальной щели минимальный объем образца <0,5 мл в стандартной 10 мм кювете
Диапазон длин волн, нм	(190 – 1100) – конструктивный (200 – 900) – рабочий
Спектральная точность, нм	± 1,5
Воспроизводимость длины волны, нм	± 0,2
Детектор излучения	Высокоэффективный ФЭУ R928. Один на весь диапазон. Отдельный ФЭУ R928 для опорного сигнала.
Скорость сканирования, нм/мин	0,01 – 24000 (400 нм/с)
Усреднение сигнала	Флуоресценция: 0,0125 – 999 с Фосфоресценция: 1 мкс – 10 с Био – и хемилюминесценция: 40 мкс – 10 с
Размер кюветного отделения (Ш x Г x В), мм	198 x 273 x 205

Чувствительность спектрофлуориметра Cary Eclipse, определенная по Рамановской линии воды на длине волны 350 нм составляет 750:1, а на длине волны 500 нм – 500:1.

На рисунке 2.10.1.1 представлена оптическая схема спектрофлуориметра Cary Eclipse. Свет от источника излучения 1 (Xe лампа) с помощью плоского зеркала 2 попадает на зеркальный сферический объектив 3 в фокальной плоскости которого расположена входная щель первого монохроматора (M1). Зеркальный сферический объектив 3 формирует параллельный пучок света, который в дальнейшем падает на дифракционную решетку 4.

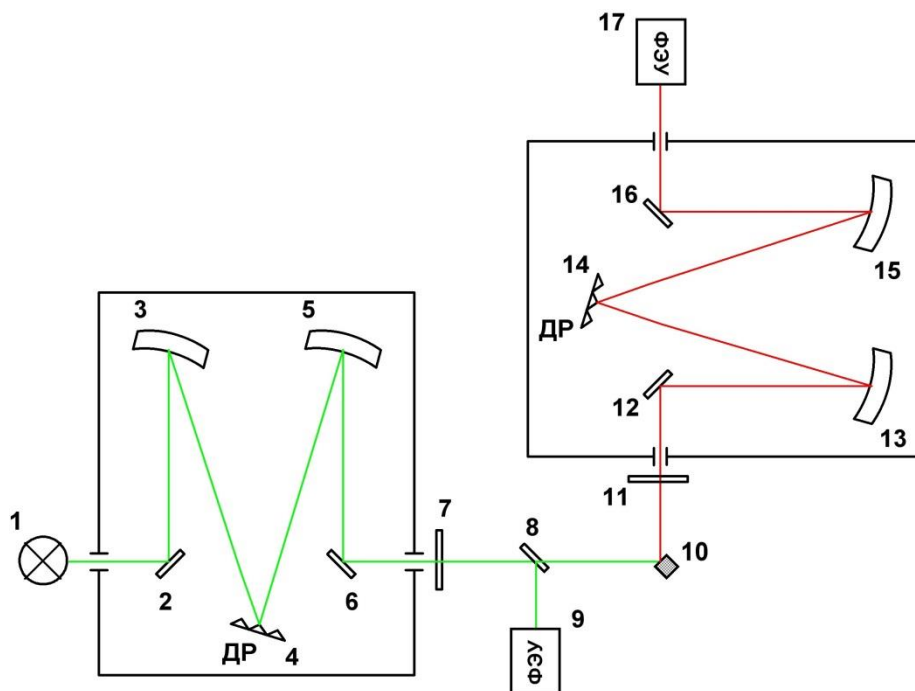


Рис. 2.10.1.1. – Оптическая схема спектрофлуориметра Cary Eclipse, где: 1 – источник излучения (Xe-лампа); 2, 6, 8, 12, 16 – поворотные зеркала; 3, 5, 13, 15 – сферические зеркала; 4, 14 – дифракционные решетки; 7, 11 – светофильтры; 9, 17 – ФЭУ (тип R928); 10 – образец

После этого дифрагированный параллельный пучок света фокусируется зеркальным сферическим объективом 5 на выходную щель монохроматора. За входной щелью монохроматора M1 располагается барабан со светофильтрами 7 на различные спектральные диапазоны (250 – 1100 нм) с целью дополнительной фильтрации излучения возбуждения. После прохождения светофильтра пучок света попадает на полупрозрачное зеркало 8, в результате чего 50% света уходит в кюветное отделение и падает на образец 10, возбуждая его люминесценцию, а другие 50% света уходит на ФЭУ 9 (R928, рабочая область 200 – 900 нм). Образец располагался в кварцевой кювете, которая, в свою очередь, располагалась в металлическом держателе. Держатель находился в положении 45° относительно пучка возбуждающего света, что давало возможность проводить измерения ФЛ спектров исследуемых порошков в режиме отражения. Излучение люминесценции попадает через входную щель второго монохроматора (M2) и светофильтр 11 на поворотное зеркало 12 и зеркальный сферический объектив 13, который фокусирует излучение ФЛ на плоскость дифракционной

решетки 14. Затем, дифрагированный пучок света люминесценции фокусировался сферическим зеркалом 15 и попадал на фотокатод ФЭУ 17 (R928). Таким образом, распространение света в монохроматоре М2 происходило тем же путем, что и в М1.

2.10.2 Техническое описание спектрально-люминесцентного комплекса открытой архитектуры УФ – видимого диапазона.

Спектрально-люминесцентный комплекс открытой архитектуры УФ-видимого диапазона представляет собой комплекс, предназначенный для регистрации спектральных характеристик излучения в широком диапазоне длин волн (от УФ – до видимой области спектра). Возможности комплекса позволяют проводить измерения в различных режимах анализа (абсорбционная и эмиссионная спектрофотометрия, спектрофлуориметрия), и различных режимах сканирования (длины волны возбуждения, флуоресценции и “синхронном”). Оригинальная открытая архитектура аппаратных и программных средств автоматизации дает возможность изменять конфигурацию и режим работы комплекса, расширять номенклатуру и состав спектральных приборов.

На данный момент в состав комплекса входят:

- Персональный компьютер (ПК);
- Контроллер управления и сбора данных;
- Источники излучения:

1) Ламповые источники, для работы в различных спектральных областях. Имеют сплошной или линейчатый спектр излучения – лампы сверхвысокого и высокого давления;

Со сплошным спектром: галогенная лампа накаливания;

С квазисплошным спектром излучения: ксеноновая – ДКСШ – 200, – 1000, водородно-дейтериевая - ЛДД-400

С линейчатым спектром: ртутная - ДРШ-250.

2) Лазерные источники излучения: гелий–неоновый лазер (He-Ne – лазер) ЛГ-72, Nd:YAG – лазер, набор полупроводниковых лазеров;

- Блоки питания источников излучения;
- Два монохроматора типа МДР-23 со сменными дифракционными решетками (в зависимости от области сканирования);
- Фотоумножители: ФЭУ-100, ФЭУ-106, ФЭУ-79, ФЭУ-62, ФЭУ-83;
- Усилители – преобразователи ФЭУ с низким уровнем шума;
- Спектрометр ДФС-24;
- Оптический микроскоп – спектрофотометр МСФП-2;

- Гелиевый криостат для образцов;
- Криостат для ФЭУ;
- Вакуумная система (форвакуум и высокий).

В основу спектрального комплекса был положен метод сканирующей спектроскопии с использованием в качестве спектральных приборов набора монохроматоров. Оптическая схема установки представлена на **рисунке 2.10.2.1**.

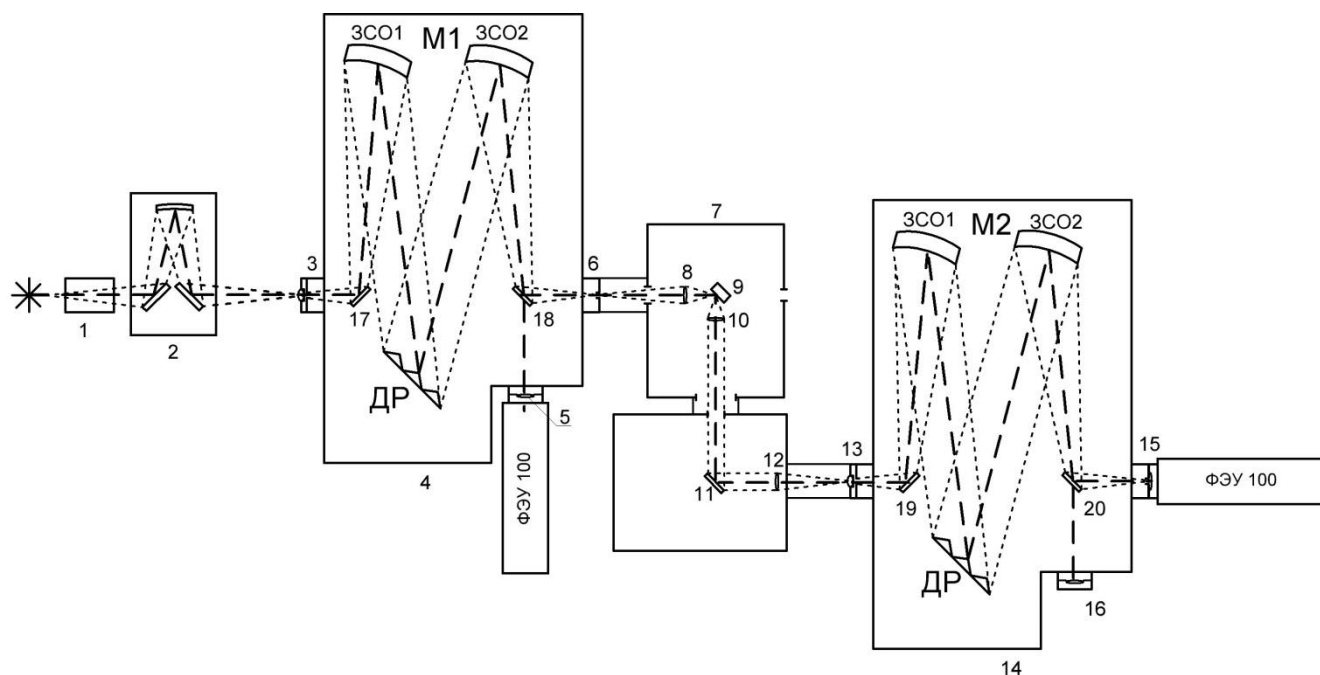


Рис. 2.10.2.1. – Оптическая схема спектрального комплекса открытой архитектуры УФ - видимого диапазона, где: 1 – водяной фильтр; 2 – зеркальный конденсор; 4, 14 – монохроматоры М1, М2 (МДР-23); 3, 5, 6, 13, 15 – входные/выходные щели М1, М2; ЗСО1, ЗСО2 – зеркальные сферические объективы; ДР – дифракционная решетка; 7 – камера с образцом; 8, 10, 12 – собирающие линзы; 9 – образец; 11, 17–20 – поворотные зеркала

Свет от источника излучения проходит через водяной фильтр (1), где происходит частичное поглощение излишней тепловой энергии. Водяной фильтр применяется в случае использования мощных ламп, например, ДКСШ-1000. Далее световой поток от источника излучения попадает на входное отверстие зеркального конденсора (2), в котором при помощи сферического зеркального объектива и плоских зеркал излучение направляется на входную щель монохроматора М1. Возможность перемещения источника излучения и зеркального конденсора вдоль оптической оси монохроматора позволяет варьировать фокусное расстояние. Стандартная кварцевая линза (3), закрепленная внутри насадки на входную щель монохроматора М1 обеспечивает фокусировку излучения от лампы на поворотное зеркало (17), расположенное прямо за входной щелью. Поворотное зеркало (17) и зеркальный сферический

объектив ЗСО1, в фокальной плоскости которого расположена входная щель, направляют параллельный пучок на дифракционную решетку ДР. После дифракции параллельный пучок лучей фокусируется зеркальным сферическим объективом ЗСО2 на выходную щель. В зависимости от положения поворотного зеркала (18) пучок света попадает на выходные щели: либо на щель (5), либо на щель (6). После выходной щели (6) излучение фокусируется с помощью собирающей кварцевой линзы (8) на образец (9), находящийся в камере (7).

Свет люминесценции собирается с помощью кварцевой линзы (10) и, после прохождения поворотного зеркала (11), при помощи кварцевой линзы (12) направляется на входную щель (13) монохроматора М2. Далее, так же, как и в случае, монохроматора М1, после дифракции параллельный пучок излучения люминесценции фокусируется зеркальным сферическим объективом ЗСО2 на выходную щель (15 либо 16) монохроматора М2 и попадает на ФЭУ. Сигнал с ФЭУ поступает на усилитель постоянного тока, откуда подается на АЦП и далее обрабатывается с помощью специально созданного для данной установки программного обеспечения.

В установке применены монохроматоры МДР-23 (Рис. 2.10.2.1, 4 и 14) с поворотной дифракционной решеткой (производства АО “Ленинградский оптико-механический завод”). Монохроматор МДР-23 имеет следующие технические данные [187]:

Диапазон работы, нм.....	от 200 до 2000
Фокусное расстояние зеркального объектива, мм.....	600
Относительное отверстие.....	1:6
Дифракционные решетки (реплики) – сменные:	
число штрихов на миллиметр.....	1200, 1200, 600
рабочая область, нм.....	200-500, 350-1000, 700-2000
область максимальной концентрации (соответственно)	
энергии, нм.....	250, 500, 1000
обратная линейная дисперсия, нм/мм.....	1,3; 1,3; 2,6
размер заштрихованной части, мм.....	100 x 100
рабочий порядок.....	первый

Щели:

пределы раскрытия, мм.....	от 0 до 2.2
точность отсчета, мм:	
при раскрытии от 0 до 2.2 мм.....	0.001
при раскрытии от 0.2 до 2.2 мм.....	0.01
радиус кривизны, мм:	

входной щели.....	130,3
выходной щели.....	140,6

Оптическая схема комплекса допускает возможность работы с любым из двух монохроматоров в качестве устройства селекции и развертки спектра, а также в различных их попарных комбинациях. Таким образом, можно выбрать ту или иную оптическую схему измерения. Управляя приводами соответствующих монохроматоров при одновременной регистрации интенсивности светового потока, падающего на фотоприемник, можно реализовать различные аналитические методы сканирующей спектроскопии в широком диапазоне спектра (200 – 1200 (нм)), при различных значениях спектральной ширины щели, с различным шагом сканирования (до 0,01 (нм) для МДР-23). Например, при использовании лазерных источников излучения для возбуждения люминесценции свет от лазера можно заводить непосредственно в камеру с образцом с помощью световода минуя необходимость использования одного из монохроматоров.

Регистрация интенсивности светового потока производится фотоприемником на основе ФЭУ. Наличие усилителя-преобразователя с низким уровнем шума входного тока (1,5 (фА) в полосе 0 – 1 (Гц)), подключенного к ФЭУ, позволяет регистрировать сверхслабые световые потоки [186]. В проведенных в работе ФЛ измерениях высокообогащенных хромом модельных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с использованием данного комплекса в качестве источника возбуждения применялась ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКсШ-1000. Регистрация сигнала люминесценции осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-100, область спектральной чувствительности которого составляет 170 – 830 нм.

Центральным управляющим элементом комплекса является ПК, ресурсы которого используются для обработки и визуализации полученной информации. ПК оснащен встроенным через ISA-шину интеллектуальным контроллером. Контроллер управления и сбора данных выполнен на процессоре i80C188EB (фирма Intel).

Программный интерфейс пользователя выполнен в виде библиотеки «виртуальных» приборов в среде интегрированной измерительной оболочки LabVIEW (National Instruments). Пользовательский интерфейс обеспечивает: выбор конфигурации оптической схемы, синхронизацию выбранных приборов (определение текущей длины волны), позиционирование приборов (установление заданной длины волны), выбор режима сканирования (первый прибор, второй прибор или оба синхронно), ввод параметров сканирования (начальное и конечное положение, шаг, время накопления), сканирование заданного спектрального интервала с визуализацией регистрируемой информации в реальном времени, калибровку приборов по линейчатому спектру с записью результата в специальный файл. Сглаживание данных

(линейный фильтр, метод Савицкого – Галяя), запись данных в двухколоночный файл ASCII-формата для последующей обработки [186]. Вид главной панели пользовательского интерфейса представлен на рисунке 2.10.2.2.

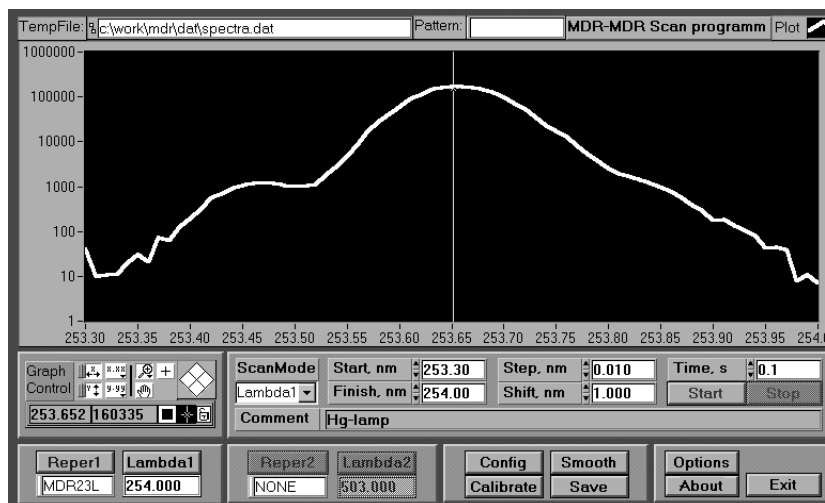


Рис. 2.10.2.2. – Вид главной панели пользовательского интерфейса.

Стоит отметить, что данная архитектура средств управления спектральным комплексом УФ – видимого диапазона специально разработана для осуществления совокупных измерений различных характеристик исследуемых объектов.

2.10.3 Техническое описание Рамановского спектрометра LabRam HR 800.

Рамановский спектрометр LabRam HR 800 (Horiba Jobin-Yvon) предназначен для получения спектров рамановского (комбинационного) рассеяния с целью идентификации изучаемых веществ в твердом, жидком или газообразном состоянии. Наличие встроенного микроскопа позволяет получать информацию с микрометровых объектов. Конфокальная оптическая схема позволяет добиваться максимальной степени детализации при сохранении высокой скорости получения изображения. В таблице 2.10.3.1 приведены некоторые технические характеристики спектрометра LabRam HR 800.

Таблица 2.10.3.1. Технические характеристики Рамановского спектрометра LabRam HR 800

Источник света	Гелий–кадмиевый лазер ($\lambda_{\text{изл.}} = 325 \text{ нм}$)
Спектрограф	Фокусное расстояние 800 мм с двумя решетками 600 ш/мм и 1800 ш/мм
Спектральный диапазон, см^{-1}	4000 – 100 см^{-1}
Спектральное разрешение, см^{-1}	до 1,5 см^{-1}
Точность воспроизведения волнового числа, см^{-1}	1 см^{-1}

Кроме вышеперечисленных возможностей, спектрометр LabRam HR 800 позволяет попутно регистрировать спектры лазерно-индуцированной люминесценции при комнатной температуре, что позволяет идентифицировать примесно-вакансионные центры в исследуемых объектах.

2.11. Каталитические эксперименты в реакции дегидрирования изобутана

Исследуемые образцы носителей Al_2O_3 ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$) и модельных $\text{Cr/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, а также промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ-М, ИМ-2201П, катализатор 101 были испытаны в реакции дегидрирования изобутана. Измерения активности и селективности были проведены в кинетической области протекания реакции. Каталитические эксперименты выполняли на автоматизированном лабораторном стенде с компьютерным управлением основными режимами работы установки. Тестирование образцов проводили в кварцевом реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Объемная скорость подачи сырья составляла 1800 ч^{-1} , длительность подачи сырья – 10 минут.

Анализ исходных газов и продуктов реакции проводили на хроматографе «ХРОМОС ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой с SiO_2 длиной 30 м. Пробу на анализ отбирали непосредственно из газового потока, выходящего из реактора, в режиме on-line автоматическими кранами-дозаторами. Хроматограммы обрабатывали на управляющем компьютере методом внутренней нормировки.

Каталитические характеристики оценивали по следующим показателям:

- X – степень превращения парафина (конверсия)

$$X = (C_0 - C_\tau) \cdot 100 / C_0, \%$$

- Y – выход олефина на пропущенный парафин

$$Y = C_i \cdot 100 / C_0, \text{ масс. } \%$$

- S – выход олефина на разложенный парафин (селективность)

$$S = Y/X = C_i \cdot 100 / (C_0 - C_\tau), \text{ масс. } \%$$

где C_0 – концентрация парафина в исходной смеси;

C_τ – концентрация парафина в продуктах реакции за определенное время реакции τ ;

C_i – концентрация олефина в продуктах реакции.

Стенд оснащен также системой из проточных газоанализаторов ТЕСТ-1 с непрерывной регистрацией содержания CO , CO_2 , O_2 и H_2 в газовой смеси. Система позволяет оценивать содержание образующихся коксовых отложений после каждого опыта в процессе регенерации

катализатора при подаче азотно-воздушной смеси без выгрузки образцов катализаторов из реактора.

Результаты каталитических экспериментов модельных алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома и носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также промышленных катализаторов ИМ-2201П, КДМ-М и катализатора 101 в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен (без регенерации катализаторов) приведены в **таблицах 2.11.1** и **2.11.2**, соответственно.

Таблица 2.11.1. Каталитические характеристики в реакции дегидрирования изобутана серии модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов (концентрация ионов $\text{Cr}^{3+} = 0,25, 0,5$ и 1 масс.%) на основе носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$

Состав катализатора	Выход изобутилена (Y) масс. %;	Конверсия (X), %	Селективность по изобутилену (S), масс. %
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,1	5,4	38,9
0,25% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,6	6,7	38,8
0,5% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,9	6,8	33,7
1% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,1	7,9	51,9
$\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,6	2,4	66,7
0,25% Cr/ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,9	7,7	50,7
0,5% Cr/ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,2	6,9	89,9
1% Cr/ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	18,8	19,9	94,5
$\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,6	4,6	35,7
0,25% Cr/ $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,6	8,0	45,2
0,5% Cr/ $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,2	6,5	33,9
1% Cr/ $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,4	6,9	34,8

Таблица 2.11.2. Каталитические характеристики в реакции дегидрирования изобутана промышленных алюмохромовых катализаторов модельных ИМ-2201П, КДМ-М и катализатора 101

Катализатор	Выход изобутилена (Y) масс. %;	Конверсия (X), %	Селективность по изобутилену (S), масс. %
КДМ-М	27,0	28,0	96,3
ИМ-2201П	28,5	29,3	97,3
катализатор 101	35,3	36,1	97,9

Глава 3. ЛОКАЛЬНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА χ -, η -, γ_{Be^-} , γ_{Pb6e^-} , θ -, α_{Be^-} , α_{Pb6e^-} - Al_2O_3 , УСТАНОВЛЕННАЯ ПОСРЕДСТВОМ ФЛ ЗОНДИРОВАНИЯ ИОНАМИ Cr^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+}

Известно, что примеси d -элементов, такие как хром, железо, марганец и др. могут присутствовать в Al_2O_3 в следовых количествах ($< 10^{-4}$ масс.%) в качестве неконтролируемых (естественных) примесей [188 – 190]. Выбор вещества-предшественника (гидраргиллит, бемит, псевдобемит, байерит), а также методов и режимов синтеза Al_2O_3 сильно влияет на степень окисления, координационное число, соотношение основных видов зарядовых состояний примесных ионов d -элементов на поверхности и в объеме исследуемых образцов Al_2O_3 . Способность к люминесценции ионов Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , внедренных в решетку Al_2O_3 различного фазового состава, изученность собственного электронного строения ионов позволяет использовать их в качестве структурно-чувствительных зондов локальной и электронной структуры Al_2O_3 . Важно отметить, что наличие следовых концентраций примесных ионов d -элементов в Al_2O_3 не оказывает существенного влияния на кинетику фазовых превращений в цепочке $\gamma \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 . Это, в свою очередь, дает возможность по люминесцентным свойствам зондирующего иона судить об особенностях его ближайшего окружения и в целом о фазовом составе исследуемых образцов Al_2O_3 . Кроме того, использование низких концентраций примесных d -элементов в качестве люминесцентных ионов-зондов позволяет обойтись без специального легирования образцов Al_2O_3 и, тем самым, избежать внесения дополнительных искажений в структуру исследуемого материала.

Целью данного этапа работ являлось исследование методом фотолюминесцентного зондирования ионами $3d$ -элементов (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+}) в их естественной концентрации (на уровне 10^{-3} - 10^{-4} масс.%) локальной и электронной структуры, фазового состава широкого набора образцов однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций (γ_{Be^-} , γ_{Pb6e^-} , χ -, η -, θ -, α_{Be^-} , α_{Pb6e^-} - Al_2O_3) в виде наноразмерных порошков, приготовленных методом золь-гель технологии, часть из которых, в дальнейшем, используется в качестве носителей для модельных алюмохромовых катализаторов. Получение и анализ спектров ФЛ, ВФЛ, кинетики затухания ФЛ ионов Cr^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} в исследуемых образцах Al_2O_3 . Анализ полученных спектральных данных для ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} с применением теории кристаллического поля – расчет силы кристаллического поля (Dq), параметров Рака (B , C), степени ковалентности (β).

Как было показано ранее (Глава 2, параграф 2.3) по данным РФА все исследуемые порошки Al_2O_3 представляют собой однофазные системы. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛС) примеси d -элементов выявлены только в образцах γ_{Be^-} - Al_2O_3 (Cu 0,01 масс.%; Ti 0,06 масс.%), η - Al_2O_3 (Cu 0,03 масс.%; Fe 0,06 масс.%) и θ - Al_2O_3 (Fe 0,03 масс.%). На рисунке 3.1 представлены спектры ФЛ и ВФЛ исследуемых порошков α_{Be^-} - Al_2O_3 и α_{Pb6e^-} - Al_2O_3 , а

также монокристалла рубина ($\text{Cr}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с концентрацией хрома 0,01 масс.%. Данные люминесцентные измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. Спектры ФЛ получены при возбуждении импульсной ксеноновой лампой на длине волны $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм. Спектры ВФЛ сняты для максимума люминесценции $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм.

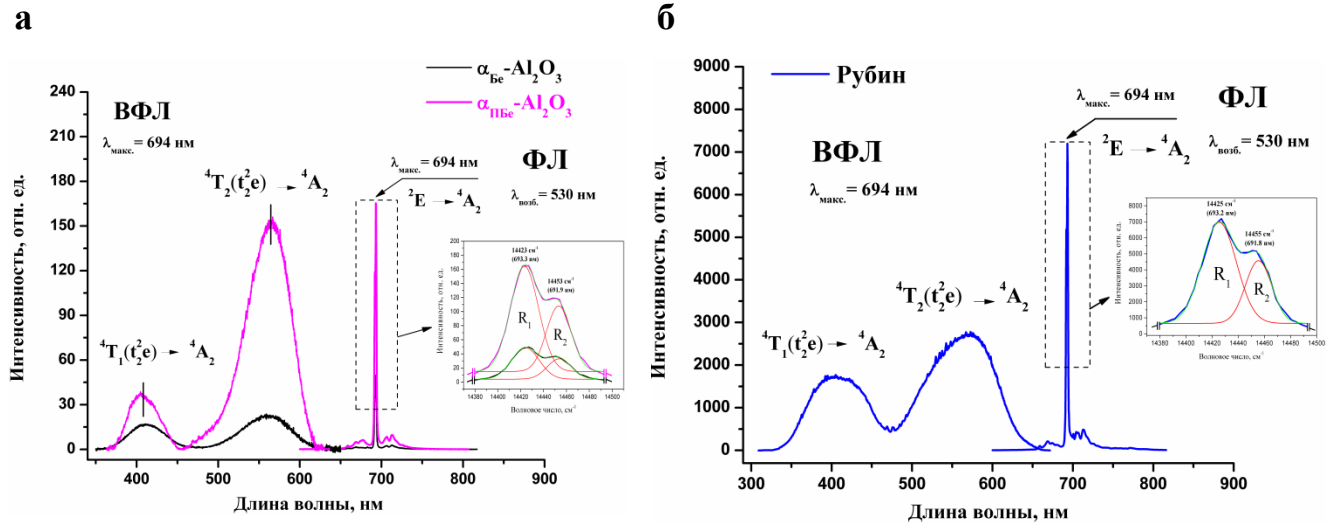


Рисунок 3.1. – Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм) и ВФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм) порошков $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и монокристалла рубина ($[\text{Cr}] = 0,01$ масс.%) (б). Спектральное разрешение 1,5 нм.

Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $T = 300$ К

Спектроскопическое поведение ионов Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 наиболее хорошо изучено именно на примере монокристалла рубина [3, 36, 53, 104, 191] и ссылки в них. Известно, что ион Cr^{3+} ($3d^3$), встраиваясь в решетку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, изоморфно замещает ион Al^{3+} и занимает тригонально искаженные октаэдрические позиции. Влияние тригональной составляющей кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению нижайшего возбужденного состояния ${}^2\text{E}$ иона Cr^{3+} на две компоненты – $2\bar{\text{A}}$ и $\bar{\text{E}}$ с разницей по энергии в 29 см^{-1} . Электронные переходы с состояний $\bar{\text{E}}(2\text{E})$ и $2\bar{\text{A}}(2\text{E})$ на основное состояние ${}^4\text{A}_2$ иона Cr^{3+} в корунде дают две узкие полосы свечения с максимумами $\lambda_{\text{макс.1}} = 694,3$ нм (14403 см^{-1}) и $\lambda_{\text{макс.2}} = 692,9$ (14432 см^{-1}) нм при $T = 300$ К, соответственно, которые хорошо наблюдаются в спектрах люминесценции рубина. Именно эти полосы являются его характерными линиями свечения, так называемыми R_1 - и R_2 -линиями. Излучательное время жизни метастабильного возбужденного состояния ${}^2\text{E}$ ионов Cr^{3+} в матрице $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет значение 3,8 мс [63]. Однако, в ряде работ показано, что это значение может варьироваться и достигать 12 мс [63, 64, 65]. Оптический спектр поглощения рубина демонстрирует наличие трех широких полос поглощения с максимумами при 550 нм (18182 см^{-1}) (U- полоса), 410 нм (24390 см^{-1}) (Y- полоса) и 256 нм (39062 см^{-1}) (V-полоса). В соответствии с расчетами Танабе и Сугано для схемы сильного кубического поля вышеуказанные полосы поглощения в рубине

могут быть соотнесены с переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 (t_2^2 e)$ (U), ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (t_2^2 e)$ (Y), ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (t_2 e^2)$ (V), соответственно [23]. При увеличении концентрации ионов Cr^{3+} широкие полосы поглощения сдвигаются в длинноволновую область, что соответствует изменению межатомных расстояний Cr-O при переходе от $\alpha-Al_2O_3$ к Cr_2O_3 [23].

Как видно из **рисунка 3.1 (б)**, в спектре ФЛ монокристалла рубина в диапазоне 680 – 700 нм наблюдается интенсивное свечение с максимумом $\lambda_{\text{макс.}} \sim 694$ нм (14409 cm^{-1}). На вставке представлен увеличенный фрагмент данной ФЛ с разложением на гауссовы составляющие. В результате разложения имеются две компоненты с максимумами 693.2 нм (14425 cm^{-1}) и $691,8$ нм (14455 cm^{-1}). Помимо этого наблюдается набор значительно менее интенсивных линий с максимумами $\lambda_{\text{макс.}} = 658,8$ нм, $668,8$ нм, $674,4$ нм, $704,2$ нм, $706,5$ нм, $713,2$ нм, расположенных в стоксовой и антистоксовой области спектра ФЛ. В спектре ВФЛ рубина (**рис. 3.1 б**), который является аналогом спектра поглощения для конкретно выбранной полосы люминесценции, наблюдаются две широкие полосы с максимумами при $\lambda_{\text{макс.1}} = 409$ нм (24500 cm^{-1}) и $\lambda_{\text{макс.2}} = 568$ нм (17606 cm^{-1}). Соответствующая кривая затухания люминесценции ионов Cr^{3+} в монокристалле $\alpha-Al_2O_3$ приведена на **рисунке 3.2**. Полученная кривая затухания ФЛ хорошо аппроксимируется одной экспонентой ($R^2 = 0,99$). Таким образом, измеренное значение времени затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм составило $3,7$ мс.

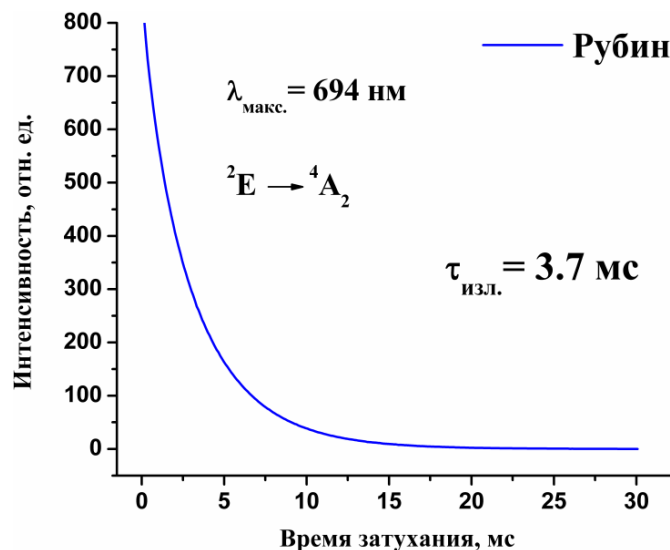


Рисунок 3.2. – Кинетика затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм монокристалла рубина. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $T = 300$ К

Анализ спектров ФЛ, ВФЛ и кинетики затухания ФЛ монокристалла рубина, сравнение с многочисленными литературными данными позволяет надежно соотнести наблюдаемое свечение рубина при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 694$ нм (14409 cm^{-1}) с излучательным электронным переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} , занимающих тригонально искаженные октаэдрические позиции в матрице

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Две компоненты гауссового разложения данной ФЛ с максимумами 693,2 нм (14425 см^{-1}) и 691,8 нм (14455 см^{-1}) являются характерными $R_{1,2}$ - линиями люминесценции ионов Cr^{3+} в рубине. Существенно менее интенсивные полосы ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 658,8\text{ нм}$, 668,8 нм, 674,4 нм, 704,2 нм, 706,5 нм, 713,2 нм (рис. 3.1) являются вибронными повторениями основного перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ ионов Cr^{3+} в системе $\text{Cr}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В спектре ВФЛ полосы с максимумами 407 нм (24570 см^{-1}) и 560 нм (17857 см^{-1}) соответствуют переходам ${}^4\text{T}_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и ${}^4\text{T}_1(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} , внедренных в решетку Al_2O_3 . Полученное экспериментально значение времени затухания ФЛ рубина $\tau_{\text{изл.}} = 3,7\text{ мс}$ соответствует известным литературным данным [63].

Аналогичные рассуждения справедливо использовать при анализе спектров ФЛ и ВФЛ исследуемых порошков $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как и в случае монокристалла рубина, спектры ФЛ образцов $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{возб.}} = 530\text{ нм}$ (рис. 3.1, а) демонстрируют наличие узкой интенсивной полосы люминесценции с максимумом при 694 нм, которая соответствует ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ переходу в ионах Cr^{3+} в Al_2O_3 . Аналогично, как и для люминесценции рубина, наблюдаются узнаваемые $R_{1,2}$ - линии при 693.3 нм (14423 см^{-1}) и 691.9 нм (14453 см^{-1}) (вставка на рисунке 3.1 (а)). В спектрах ВФЛ порошков $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ также присутствуют характерные широкие полосы с максимумами $\lambda_{\text{макс.1}} = 407\text{ нм}$ (24570 см^{-1}) и $\lambda_{\text{макс.2}} = 560\text{ нм}$ (17857 см^{-1}), которые соответствуют переходам с возбужденных ${}^4\text{T}_1(t_2^2e)$ и ${}^4\text{T}_2(t_2^2e)$ состояний на основное состояние ${}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 . На рисунке 3.3 представлены кривые затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 694\text{ нм}$ порошков однофазных $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

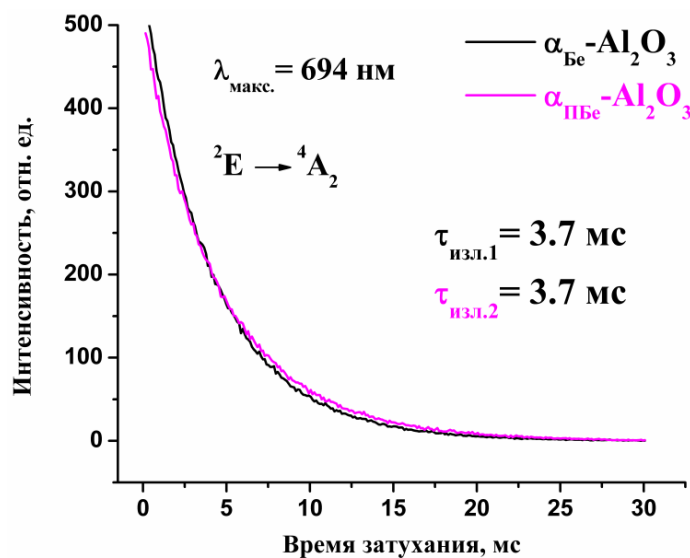


Рисунок 3.3. – Кинетика затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 694\text{ нм}$ порошков однофазных $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $T = 300\text{ К}$

В данном случае полученные кривые затухания ФЛ также хорошо аппроксимируются одной экспонентой ($R^2 = 0.99$). Полученные значения времен затухания ФЛ составили $\tau_{\text{изл.1}} = 4.2$ мс и $\tau_{\text{изл.2}} = 4.6$ мс для $\alpha\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-PbBe-Al}_2\text{O}_3$, соответственно. Эти значения хорошо согласуются с известными литературными данными и соответствуют времени жизни ФЛ ионов Cr^{3+} в Al_2O_3 .

Таким образом, проведенные ФЛ исследования монокристалла рубина и специально нелегированных однофазных порошков $\alpha\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-PbBe-Al}_2\text{O}_3$ показали, что при выбранных условиях измерений ($\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм; $T = 300$ К) люминесцентные свойства исследуемых образцов обусловлены свечением ионов Cr^{3+} (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$), занимающих тригонально искаженные октаэдрические позиции в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Еще одной высокотемпературной модификацией оксида алюминия является $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как и в случае $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, примесный ион Cr^{3+} , встраиваясь в структуру $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, замещает ион Al^{3+} . В отличие от α - фазы, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит как октаэдрические, так и тетраэдрические катионные позиции. В литературе имеется некоторое количество работ, посвященных исследованию люминесцентных свойств примесных ионов d элементов, внедренных в структуру $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [72, 73, 188, 192]. Показано, что для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ также характерно наличие R-линий в люминесценции ионов Cr^{3+} , они центрированы при $\lambda_{\text{макс.}} = 684$ нм и 686 нм. Их положение меняется в отличие от положения R-линий свечения ионов Cr^{3+} в корунде, поскольку локальное окружение иона Cr^{3+} в θ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ несколько различается – ион Cr^{3+} находится в разной степени деформированных кислородных октаэдрах в той или иной фазе Al_2O_3 . Более подробно об этом будет сказано ниже.

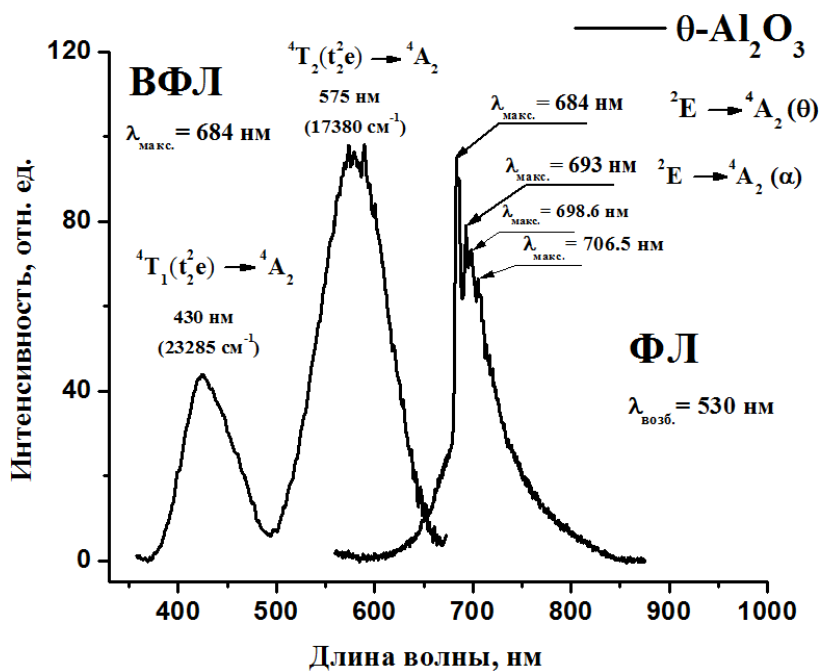


Рисунок 3.4. – Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм) и ВФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 684$ нм) порошка $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектральное разрешение 2.5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse.

$T = 300$ К

На **рисунке 3.4** представлены спектры ФЛ и ВФЛ порошка однофазного $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приведенные на **рисунке 3.4** спектры образца $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ также сняты на спектрофлуориметре Cary Eclipse при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм. Значение спектральной ширины щели составляло 2.5 нм.

В спектре ФЛ порошка $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 3.4**) наблюдается широкая полоса люминесценции в области 600 – 800 нм, а также несколько узких пиков с максимумами 684 нм, 693 нм, 698,6 нм, 706,5 нм. Спектр ВФЛ демонстрирует наличие двух широких полос в “синей” (380 – 480 нм) и “зеленой” (500 – 650 нм) области спектра с максимумами при 407 нм и 560 нм, соответственно. Спектр ВФЛ был сглажен в программе OriginPro 8.0 по десяти точкам с использованием фильтров Савицкого-Голая. Широкое крыло в длинноволновой области спектра ФЛ (700 – 850 нм) является результатом неоднородного уширения основного ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ перехода в ионах Cr^{3+} в Al_2O_3 . Подобные спектры характерны для ионов Cr^{3+} , находящихся в слабом кристаллическом поле в разупорядоченных системах, например в стеклах [188]. Наряду с люминесценцией при $\lambda_{\text{макс.1}} = 684$ нм в спектре ФЛ образца $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается узкая полоса свечения с максимумом при $\lambda_{\text{макс.2}} = 693,5$ нм. Как было показано ранее такое свечение характерно для ионов Cr^{3+} , находящихся в сильном кристаллическом поле, подобно $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полосы с максимумами $\lambda_{\text{макс.3}} = 698,6$ нм и $\lambda_{\text{макс.4}} = 706,5$ нм по всей видимости являются вибронными повторениями ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ перехода ($\lambda_{\text{макс.2}} = 693,5$ нм). Таким образом, в спектре ФЛ образца $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 3.4**) проявляется не только ФЛ, характерная для ионов Cr^{3+} в матрице $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, но и наблюдается люминесценция, соответствующая свечению ионов Cr^{3+} , расположенных в локальном октаэдрическом окружении, сходным с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что разделить в явном виде $\text{R}_{1,2}$ -линии свечения ионов Cr^{3+} в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ не удалось, они сливаются в одну с максимумом $\lambda_{\text{макс.1}} = 684$ нм. Полосы с максимумами $\lambda_{\text{макс.1}} = 407$ нм и $\lambda_{\text{макс.2}} = 560$ нм в спектре ВФЛ образца $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 3.4**) соответствуют переходам ${}^4\text{T}_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и ${}^4\text{T}_1(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. На **рисунке 3.5** показана кривая затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.1}} = 684$ нм (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) для образца $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В отличие от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кинетика затухания ФЛ ионов Cr^{3+} в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена биэкспоненциальной зависимостью со значениями времен затухания $\tau_{\text{изл.1}} = 4,8$ мс и $\tau_{\text{изл.2}} = 0,3$ мс. Второе значение времени затухания ФЛ ($\tau_{\text{изл.2}} = 0,3$ мс) характерно для центров свечения Cr^{3+} , расположенных в сильно искаженных кислородных октаэдрах, в условиях слабого кристаллического поля. Подобная ситуация реализуется, например, в системе $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$, где наряду с узкополосным свечением хрома (переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) регистрируется широкая вибронная полоса люминесценции при $\lambda_{\text{макс.}} = \sim 700$ нм, которая соответствует разрешенному переходу с возбужденного ${}^4\text{T}_2$ на основное ${}^4\text{A}_2$ состояние в ионах Cr^{3+} [103, 193]. По литературным данным время жизни люминесценции при $\lambda_{\text{макс.}} = \sim 700$ нм (переход ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$) в системе $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$ составляет 290 мкс [193]. В

исследуемых в работе порошках Al_2O_3 такие октаэдрические структуры, по всей видимости, располагаются вблизи поверхности нанокристаллитов Al_2O_3 . Таким образом, из-за возрастающего влияния поверхностной энергии локальное окружение иона Cr^{3+} претерпевает более сильные искажения по сравнению с центрами, расположенными в объеме Al_2O_3 .

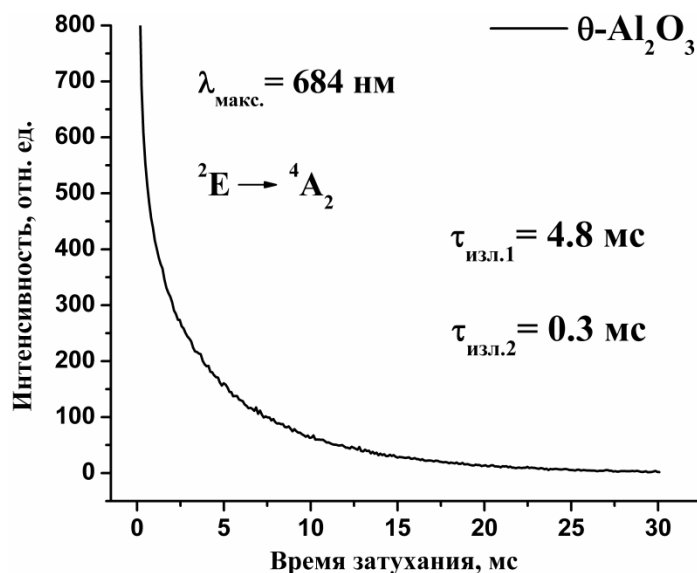


Рисунок 3.5. – Кинетика затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 684 \text{ нм}$ порошка однофазного $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $T = 300 \text{ К}$

Наряду с люминесцентными исследованиями высокотемпературных фаз θ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в работе методом ФЛ зондирования ионами 3d элементов, в частности Cr^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} , исследованы низкотемпературные модификации η -, χ - и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На рисунках **3.6**, **3.7** приведены спектры ФЛ и ВФЛ порошков $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит), а также $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Помимо этого были сняты спектры ФЛ и ВФЛ порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА), полученного методом центробежной активации гиббсита, который был использован в качестве носителя для модельных алюмохромовых катализаторов (**Глава 4**). Подробно об условиях синтеза данного носителя сказано в **Главе 2, параграф 2.2.1**.

Спектры ФЛ, ВФЛ и кинетика затухания ФЛ исследуемых порошков низкотемпературных модификаций Al_2O_3 были сняты на спектрофлуориметре Cary Eclipse в условиях, близких для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$; $T = 300 \text{ К}$), но при других значениях спектральной ширины щели (5 нм), поскольку для образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ существенно не хватало интенсивности сигнала. Кривые затухания ФЛ ионов Cr^{3+} в исследуемых порошках $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) представлены на **рисунке 3.8**.

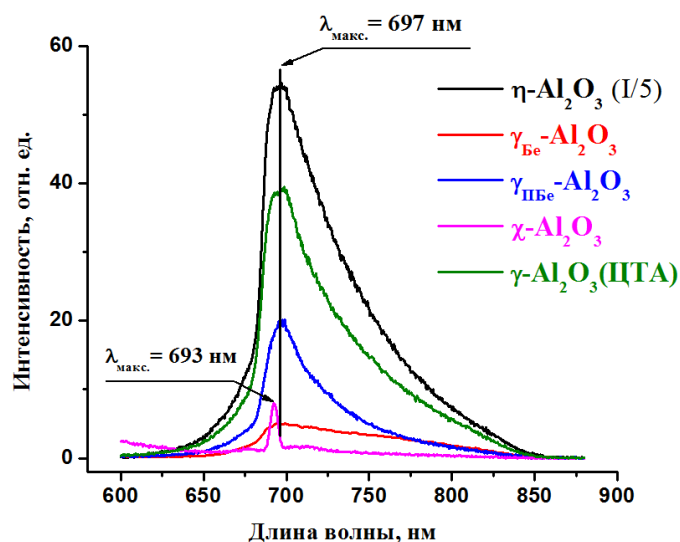


Рисунок 3.6. – Спектры ФЛ порошков η - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , γ_{Be} - Al_2O_3 , $\gamma_{\text{ПBe}}$ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 (ЦТА). Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм; $T = 300$ К

Из **рисунка 3.6** видно, что спектры ФЛ образцов η - Al_2O_3 , γ_{Be} - Al_2O_3 , $\gamma_{\text{ПBe}}$ - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 (ЦТА) представлены широкими несимметричными кривыми с явно выраженным плечом в длинноволновой части спектра в области 700 – 850 нм. Для образцов η - Al_2O_3 , γ_{Be} - Al_2O_3 , $\gamma_{\text{ПBe}}$ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 (ЦТА) максимум люминесценции принимает значение $\lambda_{\text{макс.}} = 697$ нм. В случае χ - Al_2O_3 (**рис. 3.6**, розовая кривая) максимум ФЛ центрирован при значении $\lambda_{\text{макс.}} = 693$ нм. Интенсивность ФЛ образца η - Al_2O_3 была уменьшена в 5 раз. Спектр ФЛ образца γ_{Be} - Al_2O_3 был сглажен в программе OriginPro 8.0 по десяти точкам с использованием фильтров Савицкого-Голая.

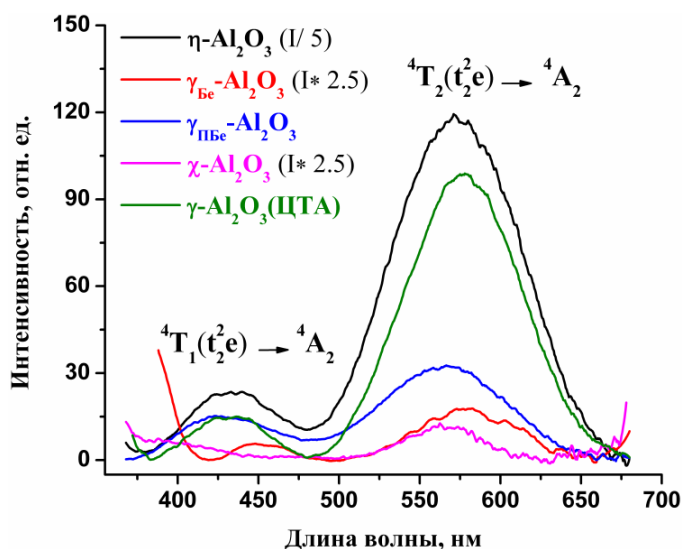


Рисунок 3.7. – Спектры ВФЛ порошков η - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , γ_{Be} - Al_2O_3 , $\gamma_{\text{ПBe}}$ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 (ЦТА). Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse.

$\lambda_{\text{макс.}} = 697$ нм; $T = 300$ К

В спектрах ВФЛ исследуемых низкотемпературных фаз Al_2O_3 (рис. 3.7) присутствуют характерные широкие полосы в области 380 – 480 нм и 500 – 650 нм с близкими, но различающимися по значению максимумами. Интенсивность сигнала в спектрах ВФЛ образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличена в 2,5 раза, а в спектре ВФЛ порошка $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшена в 5 раз. Кривые затухания ФЛ для всех образцов низкотемпературных фаз Al_2O_3 , приведенные на рисунке 3.8, так же, как и в случае с порошком $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ аппроксимируются двумя экспонентами ($R^2=0,99$). Соответствующие времена затухания ФЛ приведены на рисунке 3.8 и в сводной таблице 3.1.

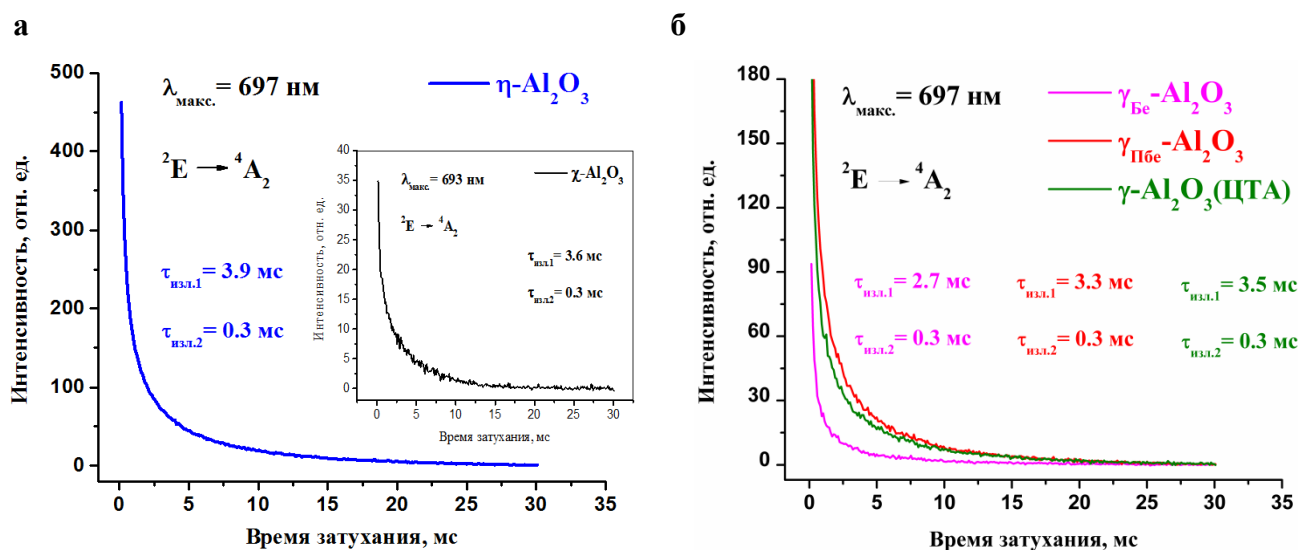


Рисунок 3.8. – Кинетика затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 697$ нм порошков однофазных $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) (б). Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $T = 300$ К

Анализируя полученные спектры ФЛ образцов низкотемпературных модификаций Al_2O_3 можно сделать вывод, что при данных условиях измерений за ФЛ свойства также ответственны ионы Cr^{3+} , занимающие искаженные октаэдрические позиции в решетке Al_2O_3 . Наблюдаемая форма полос ФЛ связана с неоднородным уширением перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} в Al_2O_3 . Данное отнесение подтверждается спектрами ВФЛ и кривыми кинетики затухания ФЛ ионов Cr^{3+} в исследуемых образцах Al_2O_3 . Более того, на рисунке 3.9 для примера приведен сравнительный спектр ФЛ образцов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 0.25% $\text{Cr}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что при увеличении содержания хрома растет и интенсивность сигнала люминесценции. Так интенсивность ФЛ, относимой к свечению ионов Cr^{3+} в Al_2O_3 , в образце 0.25% $\text{Cr}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше приблизительно в 2 раза, по сравнению со спектром ФЛ специально нелегированного $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом полосы ФЛ имеют близкую форму и практически одинаковые значения полуширин. Отметим, что по данным ЭСДО в образце 0.25% $\text{Cr}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствует полоса поглощения с максимумом при

22500 cm^{-1} (444 нм), которая обусловлена как раз-таки проявлением $d-d$ перехода ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (t_2^2 e)$ ионов Cr^{3+} в октаэдрической кислородной координации, стабилизированных в матрице Al_2O_3 [38].

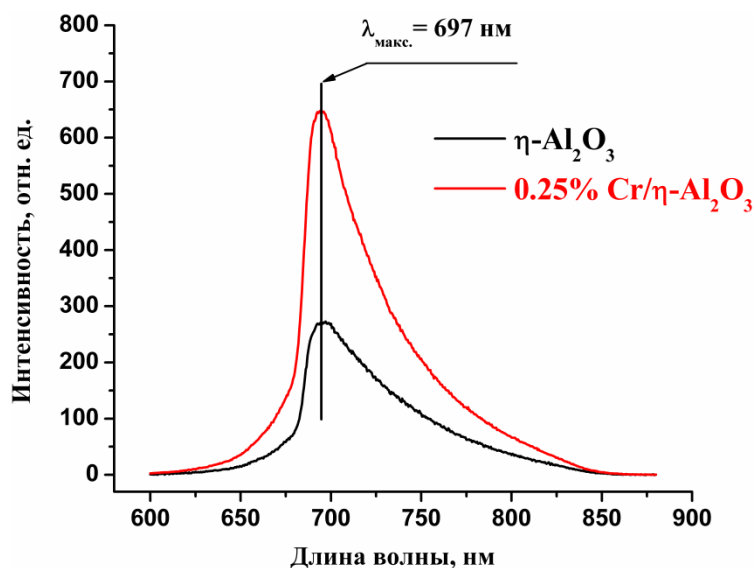


Рисунок 3.9. – Спектры ФЛ порошков $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $0.25\% \text{Cr}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм; $T = 300$ К

Более того исследуемые в работе порошки $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которых обнаружено свечение примесных ионов Cr^{3+} , получены путем термообработки $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно. Таким образом, в спектрах ФЛ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, записанных в тех же условиях что и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, логично было бы ожидать проявление ФЛ именно ионов Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 .

Как видно из **таблицы 3.1** происходит уменьшение времен жизни излучательного уровня 2E ионов Cr^{3+} в ряду от монокристалла рубина и порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и γ -фазам Al_2O_3 . Это может быть связано, прежде всего, с влиянием тушащего действия молекулярной воды и OH - групп, содержание которых в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 выше, чем в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, поскольку существенно возрастает величина удельной поверхности, от 8 m^2/g для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 241 m^2/g для $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Большое содержание гидроксильных групп на поверхности исследуемых низкотемпературных фаз Al_2O_3 по сравнению с $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ связано также с более высокими концентрациями Льюсовских (ЛКЦ) и Бренстедовских (БКЦ) кислотных центров. Например, их содержание в образце $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 700 $\mu\text{mol/g}$ (ЛКЦ) и 217 $\mu\text{mol/g}$ (БКЦ) против 500 $\mu\text{mol/g}$ и 81 $\mu\text{mol/g}$, соответственно, для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Кроме того, уменьшение $\tau_{\text{изл.}}$ может быть связано с процессами безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения ионов Cr^{3+} на различные примесные дефекты,

например, другие, помимо хрома, примесные d- элементы или собственные дефекты структуры Al_2O_3 , например кислородные вакансии в различных зарядовых состояниях.

Таблица 3.1. Значения времен затухания ФЛ ионов Cr^{3+} в порошках однофазных Al_2O_3 и монокристалле рубина.

Образец	$\tau_{\text{изл.1}}$, мс	$\tau_{\text{изл.2}}$, мс
$\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,7	0,3
$\gamma_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,3	0,3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА)	3,5	0,3
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,9	0,3
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,6	0,3
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,8	0,3
$\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,2	–
$\alpha_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,6	–
Рубин	3,7	–

Максимум люминесценции в спектрах ФЛ образцов низкотемпературных однофазных Al_2O_3 не меняется и принимает значение ~ 697 нм, что отличается от положения максимума полос свечения ионов Cr^{3+} в рубине, $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{ПBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.1, 3.4). Исключением является спектр ФЛ ионов Cr^{3+} в $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, где максимум люминесценции лежит при $\lambda_{\text{макс.}} = 693$ нм. Как было установлено ранее такое люминесцентное поведение характерно ионам Cr^{3+} , находящимся в более сильном кристаллическом поле, наподобие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Положение полос в спектрах ВФЛ всех исследуемых в работе порошков однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций также отличается в зависимости от той или иной фазы Al_2O_3 . Все эти различия в первую очередь указывают на разную степень искажения локальной структуры кислородного октаэдра, в котором находится ион Cr^{3+} в решетке Al_2O_3 . Сдвиг максимума полосы ФЛ в сторону больших длин волн (меньших энергий) соответствует уменьшению расстояния между уровнями e_g и t_{2g} иона переходного металла, находящегося в октаэдрическом кристаллическом поле лигандов, что, соответственно, отражает уменьшение силы кристаллического поля (Dq). Уменьшение силы кристаллического поля, в свою очередь, свидетельствует о возрастании степени искажения кислородного октаэдра, в котором находится ион Cr^{3+} , то есть об увеличении длин связей Cr-O. Для ионов d^3 - конфигурации из теории кристаллического поля следует, что значение $10Dq$ соответствует положению центра тяжести полосы в спектрах поглощения, или в спектрах возбуждения ФЛ, отождествляемой переходу ${}^4T_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4A_2$ [23, 37]. В таблице 3.2 приведены положения центров тяжести полос в спектрах ФЛ и ВФЛ и значения силы кристаллического поля Dq для всех исследуемых в работе однофазных Al_2O_3 , а также для монокристалла рубина, спектроскопические данные которого

взяты из литературных источников [23]. Для более точного определения и дальнейшего анализа значений Dq и параметров Рака спектры ВФЛ всех исследуемых образцов Al_2O_3 были перестроены в координатах: Интенсивность, относительные единицы – Волновое число, cm^{-1} .

Таблица 3.2. Положение центров тяжести полос в спектрах ВФЛ иона Cr^{3+} и значения силы кристаллического поля Dq в исследуемых образцах Al_2O_3 .

Образец	${}^4T_2 (t_2^2 e)$ (F), cm^{-1}	${}^4T_1 (t_2^2 e)$ (F), cm^{-1}	2E , cm^{-1}	Dq , cm^{-1}
$\eta-Al_2O_3$	17600	23010	14380	1760
$\gamma_{Be}-Al_2O_3$	17380	22380	14380	1738
$\gamma_{PbBe}-Al_2O_3$	17570	23200	14350	1757
$\gamma-Al_2O_3$ (ЦТА)	17420	23220	14390	1742
$\chi-Al_2O_3$	17760	23880	14420	1776
$\theta-Al_2O_3$	17380	23290	14600	1738
$\alpha_{Be}-Al_2O_3$	17920	24290	14410	1792
$\alpha_{PbBe}-Al_2O_3$	17830	24420	14410	1783
Рубин (исследуемый в работе)	17930	25430	14410	1793
Рубин [23]	18150	25730	14410	1815
Точность измерения параметров	± 20	± 27	± 11	± 2

Из полученных данных видно, что наблюдается тенденция к увеличению параметра силы кристаллического поля Dq в ряду от η -, $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$. Такое поведение свидетельствует об имеющих место различиях в локальном окружении ионов хрома в каждом из образцов Al_2O_3 . Увеличение Dq в ряду от $\eta-Al_2O_3$ к $\alpha-Al_2O_3$ означает уменьшение расстояний Cr-O по сравнению с расстоянием Cr-O в низкотемпературных η -, γ - фазах Al_2O_3 . Несовпадение в значениях Dq для монокристаллов является указанием на степень их совершенства, к примеру, на различное содержание точечных дефектов в виде катионных и анионных вакансий. Стоит отметить, что положение максимума ФЛ ионов Cr^{3+} в матрице $\theta-Al_2O_3$ ($\lambda_{max.} = 684$ нм) по отношению к максимуму свечения ионов Cr^{3+} в рубине и порошках $\alpha_{Be}-Al_2O_3$ и $\alpha_{PbBe}-Al_2O_3$ ($\lambda_{max.} = 693$ нм) сдвинуто в сторону меньших длин волн. Однако положение центра тяжести полосы ФЛ, соответствующей переходу ${}^4T_2 (t_2^2 e) \rightarrow {}^4A_2$ сдвинуто в сторону больших длин волн (меньших энергий) по сравнению с $Cr^{3+}:\alpha-Al_2O_3$ (см. табл. 3.2), что указывает на наличие более искаженных локальных кислородных октаэдрических позиций в структуре $\theta-Al_2O_3$ по сравнению с исследуемыми образцами $\alpha_{Be}-Al_2O_3$, $\alpha_{PbBe}-Al_2O_3$ и монокристаллом рубина. Уширение полосы люминесценции ионов Cr^{3+} в спектрах ФЛ исследуемых образцов Al_2O_3 в ряду $\alpha-Al_2O_3 \rightarrow \eta$ -, $\gamma-Al_2O_3$ также связано с изменением кристаллического поля лигандов. В

случае сильного кристаллического поля, как для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, было показано, что в спектрах ФЛ наблюдается узкая полоса свечения, обусловленная излучательным ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ переходом в ионах Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 и набор электронно-колебательных повторений. При уменьшении Dq в спектрах ФЛ появляется широкополосная люминесценция в длинноволновой части спектра (700 – 800 нм). Ее проявление, по всей видимости, связано с электронно-колебательными переходами с возбужденного уровня ${}^4\text{T}_2$ на основное состояние ${}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} . Это означает, что с уменьшением Dq для низкотемпературных модификаций Al_2O_3 проявляется тенденция к возрастанию интенсивности широкополосной люминесценции, обусловленной разрешенным ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ переходом, и уменьшению энергетического зазора между уровнями ${}^2\text{E}({}^4\text{F})$ и ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$.

Различия в спектрах ФЛ и ВФЛ образцов однофазных Al_2O_3 можно проанализировать с помощью теории кристаллического поля с использованием системы линейных уравнений, описывающих энергии состояний d^3 -конфигурации в кубическом октаэдрическом поле, выраженные через параметры Рака (A, B, C) [38]:

$$E({}^4\text{A}_2) = 3A - 15B - 12Dq$$

$$E({}^2\text{E}) = 3A - 6B + 3C - 12Dq$$

$$E({}^4\text{T}_2) = 3A - 15B - 2Dq$$

$$E({}^4\text{T}_1) = 3A - 3B - 2Dq$$

Результаты расчетов приведены в **таблице 3.3**. На ряду с уменьшением силы кристаллического поля Dq в ряду от $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и монокристаллам рубина к низкотемпературным $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. **табл. 3.2**) из **таблицы 3.3** видно, что параметр B в целом также уменьшается. Уменьшение параметра B связано с уменьшением межэлектронного взаимодействия. Увеличение доли ковалентной связи приводит к уменьшению электронной плотности на d-орбиталях и, следовательно, к уменьшению параметра B. Сила кристаллического поля Dq отражает не только величину электростатического взаимодействия зарядов, но и зависит от особенностей влияния p – d связей (анион – катион). Полученные значения C и C/B фактически позволяют судить об изменениях связи Cr^{3+} с окружением. Уменьшение межэлектронного отталкивания приводит к расширению электронного облака d – электронов, что обычно связано с эффектами ковалентности. Показателем степени ковалентности служит отношение параметров Рака B и свободного иона B_0 , $\beta = B/B_0$ [195]. Изменение параметра β при переходе от монокристалла к образцу, например, низкотемпературной $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет более 50%. Полученное значение существенно больше 40%, которое получается для элементов с 3d – электронами при комплексобразовании [195].

Таблица 3.3. Параметры Рака (B, C) и значения степени ковалентности для $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	B (см^{-1})	Dq/B	C (см^{-1})	C/B	$\beta = B/B_0^*$
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	451	3,90	3441	7,63	0,491
$\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	417	4,16	3543	8,50	0,454
$\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	469	3,75	3376	7,20	0,511
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА)	483	3,61	3347	6,93	0,526
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	510	3,48	3277	6,43	0,556
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	492	3,53	3389	6,89	0,536
$\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	531	3,37	3211	6,05	0,578
$\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	549	3,25	3156	5,75	0,598
Рубин (исследуемый в работе)	625	2,87	2928	4,68	0,681
Рубин [23]	632	2,90	2908	4,60	0,688
Точность измерения параметров	± 1	$\pm 0,01$	± 1	$\pm 0,02$	$\pm 0,001$

* $B_0 = 918 \text{ см}^{-1}$ – параметр межэлектронного взаимодействия свободного иона Cr^{3+} , определенный из атомных спектров [194]

Из таблиц 3.2 и 3.3 видно, что среди всех исследуемых низкотемпературных фаз Al_2O_3 значения силы кристаллического поля Dq и параметров Рака B и C для образца $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ наиболее близки к значениям, полученным для высокотемпературных $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и монокристаллу рубина. Кроме того, как было показано ранее, для этих образцов близки между собой также положения максимумов ФЛ и времена затухания ФЛ ($\tau_{\text{изл.1}}$). В совокупности все эти данные подтверждают предположение о том, что ФЛ свойства образца $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, в данных условиях измерений, преимущественно обусловлены свечением ионов Cr^{3+} , находящихся в октаэдрическом кислородном окружении в условиях сильного кристаллического поля, наподобие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Причиной наличия длинноволнового плеча в области 700 – 850 нм в спектрах ФЛ исследуемых порошков низкотемпературных модификаций Al_2O_3 может являться не только неоднородное уширение основного перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, а также подмешивание разрешенного перехода ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в системе $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, но и наличие в структуре исследуемых Al_2O_3 примесей иных, помимо хрома, 3d- элементов, обладающих люминесценцией в данной спектральной области. В частности, среди возможных примесных ионов 3d- элементов, способных к ФЛ в данной спектральной области в Al_2O_3 можно выделить: Fe^{3+} [74, 196, 197] и Ti^{3+} [69, 70, 113,

116]. Как следует из результатов элементного анализа, в частности, в образцах η - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 присутствует примесь железа с концентрациями 0,06 масс.% и 0,04 масс.%, соответственно. Поэтому, прежде всего, в спектрах ФЛ исследуемых образцов Al_2O_3 в области 700 – 850 нм была ожидаема именно люминесценция ионов $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, которые изовалентно замещают Al^{3+} в решетке Al_2O_3 . Как следует из теории кристаллического поля, для конфигурации d^5 энергия стабилизации кристаллическим полем принимает равные значения как для случая октаэдрического окружения, так и в случае тетраэдра. Таким образом, в Al_2O_3 ионы Fe^{3+} могут находиться и в октаэдрах и в тетраэдрах. Однако, в ряде работ авторы указывают на то, что ионы Fe^{3+} в оксидных соединениях предпочтительно занимают тетраэдрически координированные позиции [51, 67, 198 – 200]. Из литературных данных известно, что ион Fe^{3+} , занимая тетраэдрические позиции в структуре Al_2O_3 , поглощает излучение в области 370 – 450 нм и обладает широкополосной люминесценцией при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 760$ (770) нм [196, 197]. В то время как Fe^{3+} в октаэдрической координации либо не люминесцирует вовсе, либо предположительно может давать свечение в ближнем ИК диапазоне около 900-1000 нм [103]. Кинетика затухания ФЛ тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+} , как и в случае с Cr^{3+} , лежит в миллисекундном диапазоне [201].

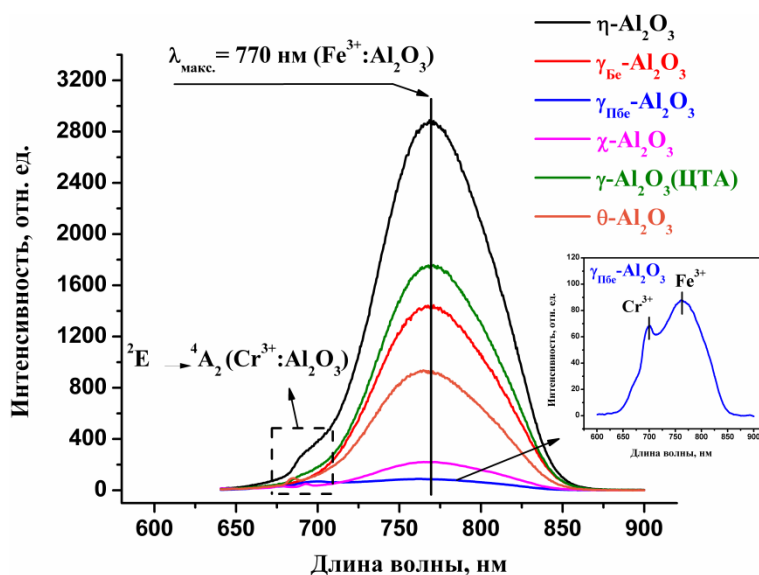


Рисунок 3.10. – Спектры ФЛ порошков η - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , γ - $\text{Be-Al}_2\text{O}_3$, γ - $\text{Pb-Be-Al}_2\text{O}_3$, γ - Al_2O_3 (ЦТА) и θ - Al_2O_3 . Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 380$ нм; $T = 300$ К

На **рисунке 3.10** представлены спектры ФЛ исследуемых порошков однофазных η - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , γ - $\text{Be-Al}_2\text{O}_3$, γ - $\text{Pb-Be-Al}_2\text{O}_3$, γ - Al_2O_3 (ЦТА) и θ - Al_2O_3 . Спектры ФЛ записаны при возбуждении с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 380$ нм и спектральном разрешении 5 нм.

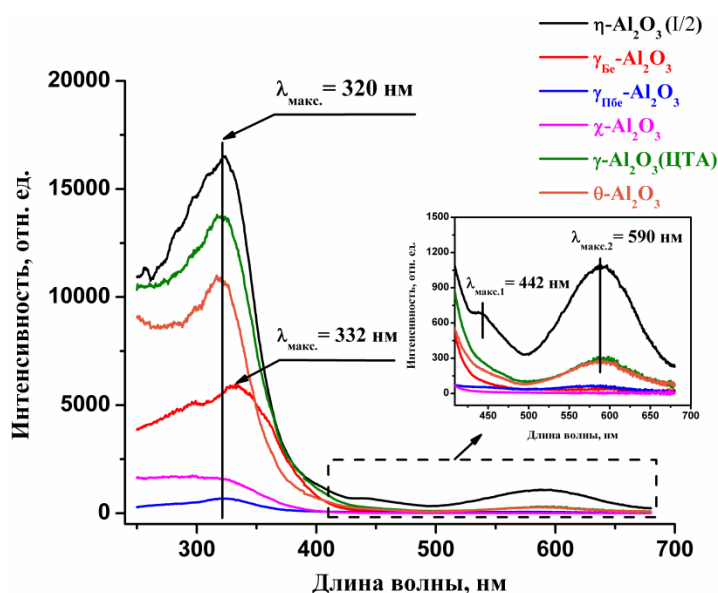


Рисунок 3.11. – Спектры ВФЛ порошков η - Al_2O_3 , χ - Al_2O_3 , $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм; $T = 300$ К

На **рисунках 3.11, 3.12** приведены соответствующие спектры ВФЛ и кривые затухания ФЛ, полученные для полосы люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм. **Рисунок 3.13** демонстрирует спектры ФЛ образцов $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $0.05\% \text{ Fe}/\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные также при возбуждении светом с длиной волны 380 нм. Все измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse при комнатной температуре.

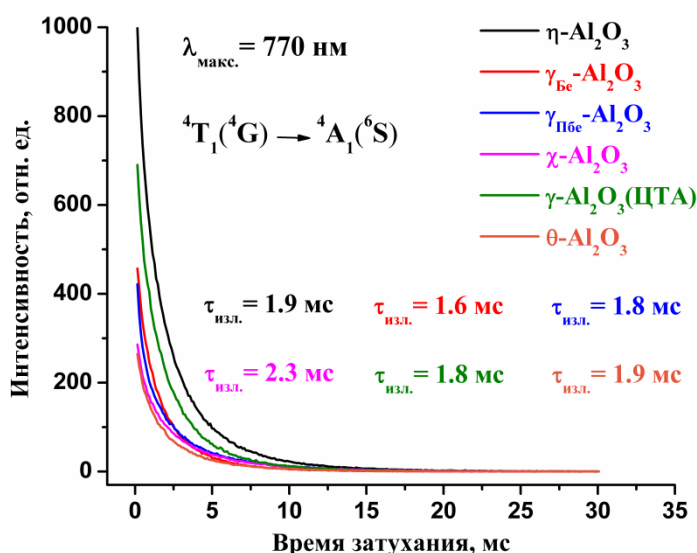


Рисунок 3.12. – Кинетика затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм порошков однофазных $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $T = 300$ К

Спектры ФЛ (рис. 3.10) демонстрируют наличие широкой интенсивной полосы с максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм и плеча малой интенсивности в области 670 – 710 нм. Спектры ФЛ образцов $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ были сглажены в программе OriginPro 8.0 по пятнадцати точкам с использованием фильтров Савицкого-Голая. В спектрах ВФЛ (рис. 3.11) исследуемых образцов наблюдается широкая полоса в УФ-области. Для образцов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ она центрирована при 320 нм, а для $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ее максимум несколько сдвинут в длинноволновую область спектра, и принимает значение 332 нм. Помимо этого, в спектрах ВФЛ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается слабоинтенсивная полоса при $\lambda_{\text{макс.}} = 590$ нм, а для образца $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ кроме нее прописывается плечо с максимумом при 442 нм. Кривые затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм во всех случаях хорошо аппроксимируются одной экспонентой ($R^2 = 0.99$) со временами затухания ~ 2 мс.

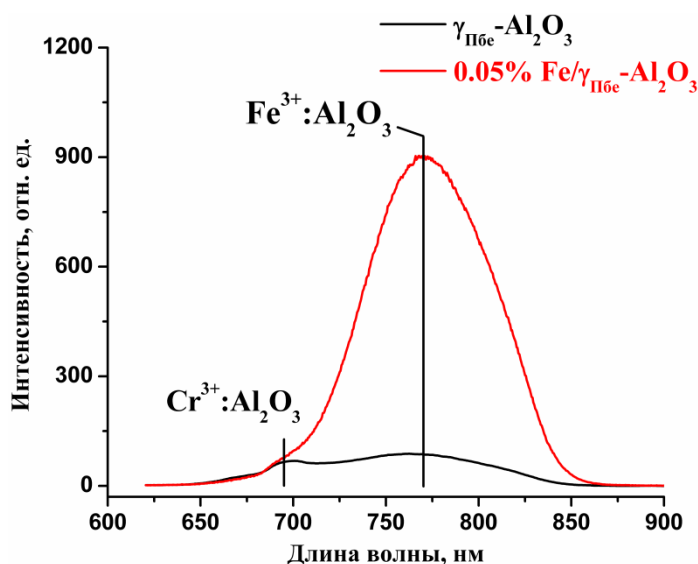


Рисунок 3.13. – Спектры ФЛ порошков $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $0.05\% \text{Fe}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 380$ нм; $T = 300$ К

Анализ литературных данных и сопоставление их с полученными экспериментальными результатами позволил отнести наблюдаемую люминесценцию при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм к свечению тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+} , расположенных в решетке Al_2O_3 (запрещенный по спину переход ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$) [197]. Экспериментально показано, что кинетика затухания данной ФЛ лежит в миллисекундном диапазоне, что не противоречит известным литературным данным [202]. Из рисунка 3.13 видно, что при повышении концентрации Fe в образце $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 0,05 масс.%, интенсивность сигнала при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм увеличивается более чем в десять раз. Дополнительным подтверждением того, что ион Fe^{3+} занимает именно

тетраэдрические позиции в структуре исследуемых Al_2O_3 является факт отсутствия ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм в образцах $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и монокристалле рубина. Плечо малой интенсивности в области 670 – 710 нм, которое наряду с люминесценцией ионов Fe^{3+} наблюдается в спектрах ФЛ всех исследуемых образцов однофазных Al_2O_3 (рис. 3.10, 3.13), относится к свечению октаэдрически координированных ионов Cr^{3+} в Al_2O_3 (переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$). Следует отметить, что в спектре ФЛ образца $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.10, вставка) помимо полос ФЛ, относимых к свечению ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в Al_2O_3 , присутствует также плечо низкой интенсивности в области 650-680 нм. Природа его возникновения будет обсуждаться ниже в данной главе. В спектрах ВФЛ, широкую интенсивную полосу при $\lambda_{\text{макс.}} = 320$ нм (332 нм для $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$) можно соотнести с полосой переноса заряда лиганд-металл $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [23, 203]. Как известно, вследствие высокой окислительной способности ионов Fe^{3+} полосы переноса заряда лиганд-металл зачастую маскируют слабоинтенсивное d-d поглощение [38, 92]. Вероятнее всего, именно по этой причине в полученных спектрах ВФЛ (рис. 3.11) в явном виде не наблюдаются полосы поглощения в области 370 – 400 нм, соответствующие внутрицентровым переходам ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{G})$, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ в ионах Fe^{3+} , внедренных в Al_2O_3 [23, 74, 196, 203]. Таким образом, полосы в “синей” и “зеленой” области спектров ВФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 442$ нм, 590 нм (рис. 3.11) не являются полосами поглощения ионов Fe^{3+} и соответствуют переходам ${}^4\text{T}_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и ${}^4\text{T}_1(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 .

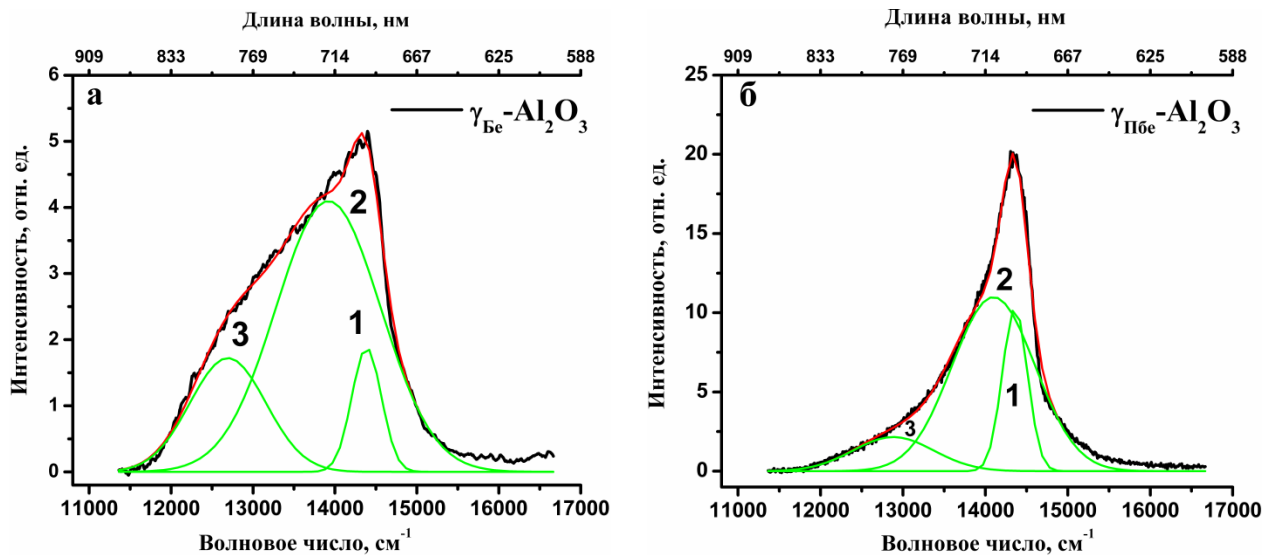


Рисунок 3.14. – Спектры ФЛ порошков $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, разложенные на гауссовы составляющие. Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре

Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм; $T = 300$ К

Более детально различия в ФЛ свойствах ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} рассмотрены в образцах $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, различающихся между собой по ряду физико-химических характеристик, в частности по данным РФА и ПЭМВР. На **рисунке 3.14** представлены спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$) однофазных $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, разложенные на гауссовы компоненты ($R^2 = 0,99$). Разложение спектров ФЛ образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, дало по три гауссиана в каждом случае. Значения максимумов полученных компонент разложения спектров ФЛ приведены в **таблице 3.4**.

Таблица 3.4. Значения максимумов гауссовых компонент разложения спектров ФЛ образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	$E_{\text{макс.}}, \text{ см}^{-1}$		
	1	2	3
$\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	14384±11	14000±11	12700±10
$\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	14351±11	14100±11	12800±10

Низкоэнергетическая 3-я компонента разложения спектров ФЛ гамма-фаз относится к свечению ионов Fe^{3+} , расположенных в решетке Al_2O_3 . Кривые 1 и 2 соответствуют ФЛ ионов Cr^{3+} в Al_2O_3 , находящихся в октаэдрических позициях с разной степенью искажения локального окружения иона. Компонента 1 характеризует люминесценцию центров Cr^{3+} , находящихся в октаэдрических позициях в условиях сильного кристаллического поля (переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$; $Dq/B = 3,4$), а кривая 2 относится к ФЛ ионов Cr^{3+} , расположенных в сильно искаженных октаэдрических позициях в условиях слабого кристаллического поля ($Dq/B = 1,4 - 1,8$) (см. **рис. 3.14, табл. 3.4**). 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 ${}^2\text{E}$ [204 – 206]. Таким образом, компонента 2 в спектрах ФЛ образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствует разрешенному по спину переходу ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Отношение площадей гауссианов в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ для $S(E_{\text{макс.2}} = 14000 \text{ см}^{-1})/S(E_{\text{макс.1}} = 14384 \text{ см}^{-1})$ равно ≈ 6 . Для $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ крупнее, чем в $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, что согласуется с данными ПЭМВР (**Глава 2, параграф 2.6**).

Используя в качестве эталонных образцов порошки 0,05% Cr, Fe/ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ из люминесцентных данных были проведены оценки содержания ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} в исследуемых $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученные значения концентраций хрома и железа представлены в **таблице 3.5**.

Таблица 3.5. Рассчитанные концентрации хрома и железа в образцах $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (масс.%).

Образец	Концентрация хрома	Концентрация железа
$\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

После проведения оценок содержания хрома и железа в образцах $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ становится возможным провести сравнение полученных спектров ФЛ по интенсивности, что демонстрирует **рисунок 3.15**.

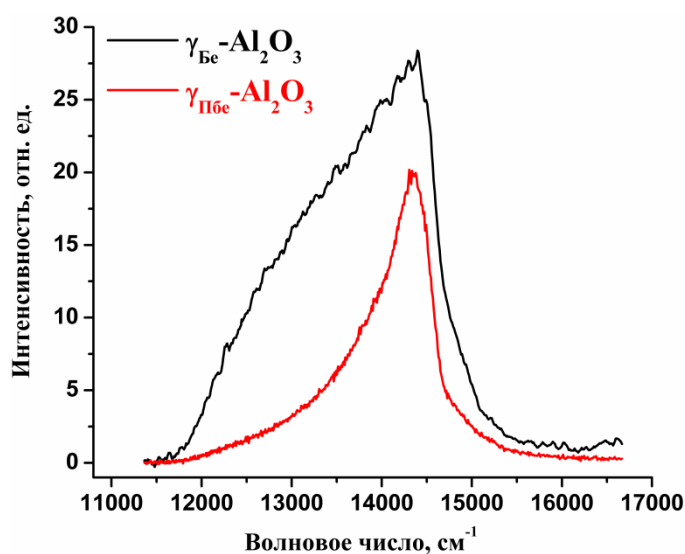


Рисунок 3.15. – Спектры ФЛ образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сопоставимых концентрациях Cr^{3+} . $\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$ (18870 см^{-1})

Из спектров, приведенных на **рисунке 3.15** следует, что интегральная интенсивность ФЛ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\sim 1,5$ раза выше, чем интенсивность сигнала ФЛ $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вместе с тем, содержание примесных не удаленных ОН-групп в $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 3,3 раза больше чем в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Если различие в интенсивностях ФЛ обусловлено тушащим действием остаточных или ОН-группы, то предположительно она должна входить в координационную сферу ионов хрома.

Выше было указано, что одним из различий в строении $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ является соотношение тетраэдрических катионных позиций к октаэдрическим – Td/Oh. Пренебрегая изменением квантового выхода ФЛ и насыпной плотностью образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно оценить отношение Td/Oh в каждом из образцов. Отношение площади под гауссианом, ответственным за ФЛ ионов Fe^{3+} , к суммарной площади гауссианов, ответственных за ФЛ Cr^{3+} ,

характеризует отношение Td/Oh. Для исследуемых в работе образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ оно равно 1 и 0,3, соответственно.

Ранее было также показано, что существенным образом (более чем на 50%) изменяется параметр ковалентности β в ряду от монокристалла рубина к низкотемпературным модификациям η -, γ - Al_2O_3 . Одной из причин высокого значения параметра β для изучаемых образцов может являться взаимодействие между ионами Cr^{3+} и OH-группами, концентрация которых существенно отличается в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Известно, что молекулярная вода и OH-группы обладают интенсивным поглощением в зелёно-красной области спектра. Соответствующие переходы являются переходами с основного уровня энергии на возбуждённые колебательные состояния того же уровня. Наличие такого поглощения должно сопровождаться “вырезанием” в спектре ВФЛ в его длинноволновой части полосы, отвечающей переходу ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (Cr^{3+}). Возможно, именно поэтому не наблюдается сдвига этой полосы в длинноволновую область, что должно быть характерным для поведения иона хрома в полях низкой симметрии [23]. Другой возможной причиной высокого значения ковалентности может быть и взаимодействие иона хрома с нанодфектами. В работе [35] сделан вывод о том, что классификацию низкотемпературных форм оксидов алюминия следует вести на основе наноструктурных признаков. Для шпинелей различия в фазах оксида алюминия могут быть обусловлены их наноструктурой, в частности, морфологией и способами стыковки наночастиц при одинаковой кристаллической структуре отдельных частиц [35]. Не исключено, что для трёхмерных наноразмерных слоев положение уровней энергии, ответственных за поглощение, может находиться именно в области перехода ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (Cr^{3+}). Такая гипотеза объясняет и различия в ФЛ свойствах $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Как было показано выше, в спектре ФЛ образца $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 3.10**, вставка) при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{макс.}} = 380$ нм, помимо люминесценции хрома и железа, наблюдается малоинтенсивное плечо в области 650-680 нм. Обзор литературы показал, что существует достаточно большое количество работ, в которых люминесценцию в данной области в Al_2O_3 приписывают свечению ионов Mn^{4+} [23, 71, 94, 205, 207 – 209]. Большинство работ посвящено исследованию системы $\text{Mn}^{4+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде монокристалла и порошков с различным размером частиц. Как известно, ион Mn^{4+} ($3d^3$) изоэлектронен иону Cr^{3+} , однако, для возможности изоморфного замещения ионов Al^{3+} ионами Mn^{4+} в структуре Al_2O_3 необходима компенсация избыточного заряда. В кристаллах $\text{Mn}^{4+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ была обнаружена тонкая структура в спектре люминесценции, характерная для $3d^3$ -конфигурации, что подтверждает присутствие ионов марганца в зарядовом состоянии Mn^{4+} в кристаллической матрице Al_2O_3 . В спектре люминесценции наблюдается дублет $\text{R}_{1,2}$ - линий с максимумами при $\lambda_{\text{макс.1}} = 676.8$ нм (14775 см^{-1}) и $\lambda_{\text{макс.2}} = 673.1$ (14855 см^{-1}) нм при $T = 300$ К [23, 67]. Аналогично, как и в случае с

системой $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, в спектрах поглощения $\text{Mn}^{4+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ присутствуют полосы, соответствующие переходам с основного ${}^4\text{A}_2$ на возбужденные ${}^4\text{T}_1$ и ${}^4\text{T}_2$ состояния. Согласно работам [209 – 211] в спектрах поглощения ионов Mn^{4+} в Al_2O_3 имеются две широкие полосы в УФ-области 320-380 нм (${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$) и в видимой области спектра 400 – 550 нм (${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$). Также, интенсивное поглощение в области свыше 30000 см^{-1} (330 нм) связано с переносом заряда лиганд-металл $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ [23]. Нередко, полоса, относимая к переходу ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Mn^{4+} в решетке Al_2O_3 перекрывается существенно более интенсивной полосой переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Кинетика затухания ФЛ ионов Mn^{4+} в Al_2O_3 лежит в миллисекундном диапазоне в интервале 0,7 – 1 мс [95].

Наглядно, свечение ионов Mn^{4+} в матрице Al_2O_3 демонстрирует спектр ФЛ образца $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный на спектрометре KP Lab Ram HR 800 при возбуждении He-Cd лазером с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 325 \text{ нм}$ (рис. 3.16). В спектре ФЛ видна характерная узкая полоса люминесценции ионов Mn^{4+} с максимумом 677 нм, которая при детальном рассмотрении представляет собой полосу ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 678.3 \text{ нм}$ и плечо при $\lambda_{\text{макс.}} = 675.3 \text{ нм}$. Также наблюдаются характерные $\text{R}_{1,2}$ -линии люминесценции ионов Cr^{3+} , внедренных в матрицу Al_2O_3 , с максимумами при $\lambda_{\text{макс.1}} = 692.7 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{макс.2}} = 694.2 \text{ нм}$.

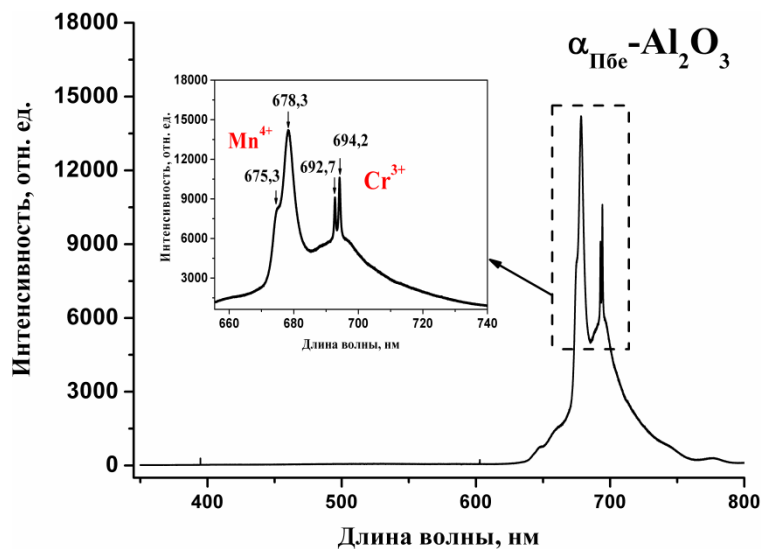


Рисунок 3.16. – Спектр ФЛ порошка $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектральное разрешение 0,3 нм. Измерения проведены на спектрометре Lab Ram HR 800. $\lambda_{\text{возб.}} = 325 \text{ нм}$. $T = 300 \text{ К}$

Для выявления люминесценции примесных ионов Mn^{4+} в исследуемых порошках однофазных Al_2O_3 были также проведены эксперименты на спектрофлуориметре Cary Eclipse при возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 310 \text{ нм}$. По результатам проведенных ФЛ исследований свечение в области 650 – 680 нм было зарегистрировано только в образцах $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и

$\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. В спектрах ФЛ исследуемых образцов Al_2O_3 (рис. 3.17) присутствует узкая интенсивная полоса с максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} = 677$ нм.

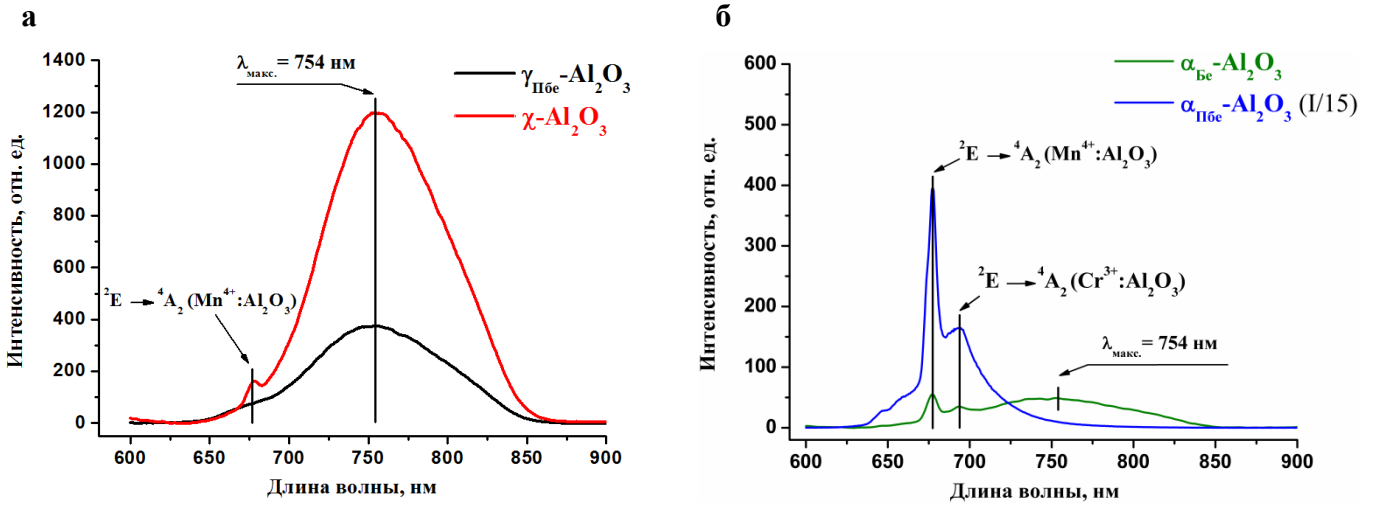


Рисунок 3.17. – Спектры ФЛ порошков $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\alpha_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б). Спектральное разрешение 5 нм (а) и 2.5 нм (б). Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 310$ нм. $T = 300$ К

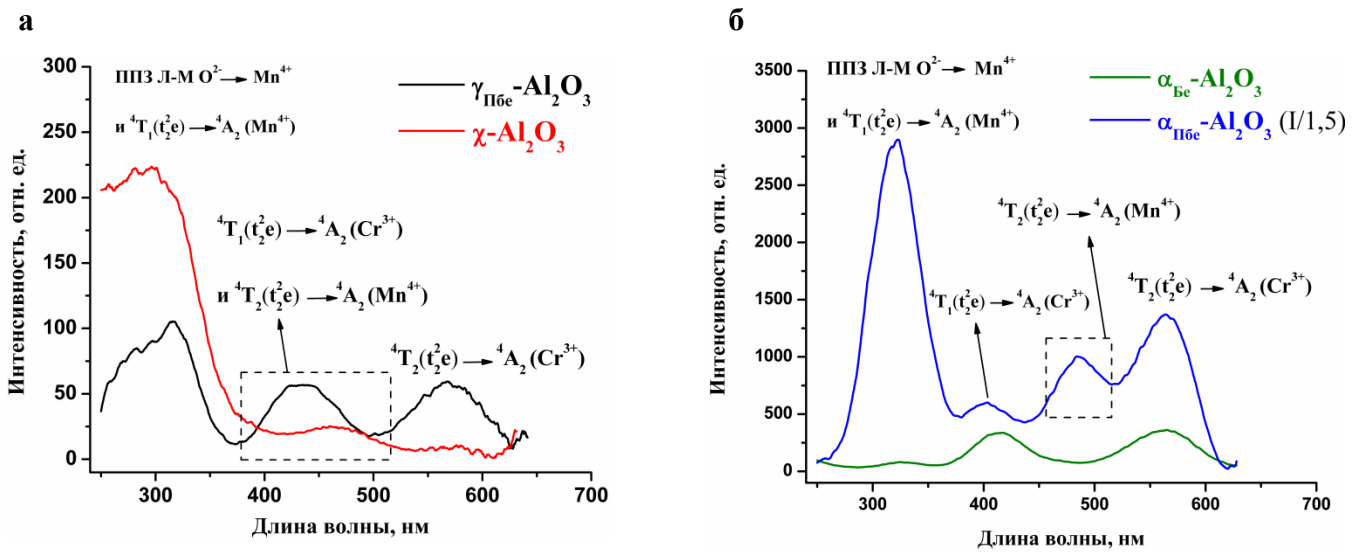


Рисунок 3.18. – Спектры ВФЛ порошков $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\alpha_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б). Спектральное разрешение 5 нм (а) и 2.5 нм (б). Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{макс.}} = 677$ нм. $T = 300$ К

Спектры ВФЛ (рис. 3.18) демонстрируют наличие широкой полосы в УФ-области, а также две полосы в области 370 – 490 нм и 530 – 630 нм. Помимо этого, в спектре ВФЛ образца $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ дополнительно присутствует полоса с максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} = 465$ нм. Как было указано ранее, широкая полоса, наблюдаемая в УФ-области спектров ВФЛ, по всей видимости,

является результатом наложения двух полос, одна из которых относится к переходу ${}^4T_1(t_2^2e) \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Mn^{4+} в решетке Al_2O_3 , а другая является полосой переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$. Полоса в диапазоне 370 – 490 нм, наблюдаемая в спектрах ВФЛ образцов $\gamma_{Pb6e}-Al_2O_3$, $\chi-Al_2O_3$ и $\alpha_{Be}-Al_2O_3$, наиболее вероятно, является суперпозицией полос, относимых к переходам ${}^4T_1(t_2^2e) \rightarrow {}^4A_2$ в системе $Cr^{3+}:Al_2O_3$ и ${}^4T_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Mn^{4+} в решетке Al_2O_3 . Учитывая, что все спектры ФЛ и ВФЛ были записаны при одинаковых условиях измерений, пренебрегая реальными значениями концентраций и квантовым выходом ФЛ ионов Mn^{4+} можно отметить, что наиболее интенсивное свечение марганца наблюдается в образце $\alpha_{Pb6e}-Al_2O_3$. Только для этого образца в спектре ВФЛ ионов Mn^{4+} прописывается полоса с максимумом $\lambda_{\text{макс.}} = 465$ нм. Возбуждение ФЛ в образце $\alpha_{Pb6e}-Al_2O_3$ при $\lambda_{\text{возб.}} = 465$ нм также дает надежно регистрируемое и узнаваемое свечение ионов Mn^{4+} . Таким образом, полосу с максимумом $\lambda_{\text{макс.}} = 465$ нм, регистрируемую в спектре ВФЛ образца $\alpha_{Pb6e}-Al_2O_3$ можно соотнести с ${}^4T_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4A_2$ переходом в ионах Mn^{4+} , расположенных в матрице Al_2O_3 . Следует отметить, что помимо надежно регистрируемых примесных ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} , в указанной области (370 - 550 нм) в Al_2O_3 , согласно [56] имеются полосы поглощения таких примесных центров, как V^{3+} ($\lambda_{\text{макс.}} = \sim 400$ нм), Mn^{3+} ($\lambda_{\text{макс.}} = \sim 485$ нм), Co^{3+} ($\lambda_{\text{макс.}} = \sim 434$ нм). Однако, данные элементного анализа и проведенные ФЛ измерения по селективному возбуждению вышеуказанных примесей не подтвердили их наличие в исследуемых образцах Al_2O_3 . Наиболее длинноволновая полоса в области 530 – 630 нм в спектрах ВФЛ всех исследуемых образцов отождествляется переходу ${}^4T_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} в Al_2O_3 . Кривые затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 677$ нм приведены на **рисунке 3.19**.

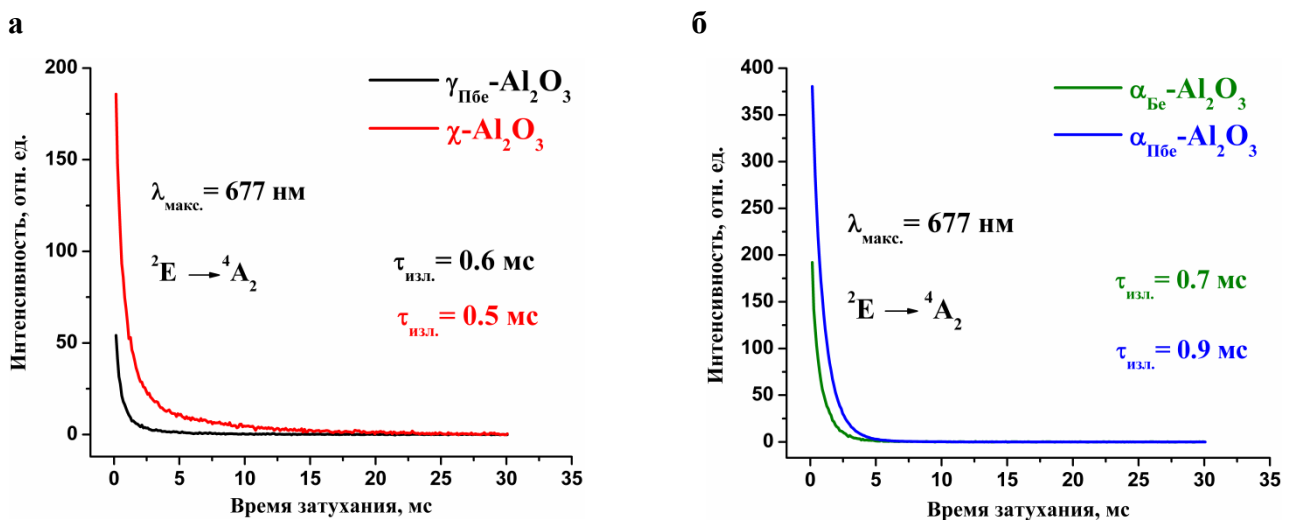


Рисунок 3.19. – Кинетика затухания ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 677$ нм порошков однофазных $\gamma_{Pb6e}-Al_2O_3$, $\chi-Al_2O_3$ (а) и $\alpha_{Be}-Al_2O_3$, $\alpha_{Pb6e}-Al_2O_3$ (б). Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. T= 300 К

Для образцов $\gamma_{\text{Пб6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Бe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{Пб6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ время жизни возбужденного состояния ${}^2\text{E}$ ионов Mn^{4+} не превышает 1 мс, что полностью согласуется с известными литературными данными [95].

Ранее были проведены оценки силы кристаллического поля Dq , параметров Рака B , C и степени ковалентности β для ионов Cr^{3+} во всех исследуемых порошках однофазных Al_2O_3 . Аналогичный анализ возможно провести и для люминесцентных центров Mn^{4+} в образцах $\gamma_{\text{Пб6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Бe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{Пб6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Воспользовавшись системой уравнений, описывающих энергии состояний d^3 -конфигурации в кубическом октаэдрическом поле [38] были получены следующие значения (табл. 3.6):

Таблица 3.6. Параметры Dq , B , C и значения степени ковалентности для $\text{Mn}^{4+}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Образец	B (см^{-1})	Dq (см^{-1})	Dq/B	C (см^{-1})	C/B	$\beta = B/B_0^*$
$\gamma_{\text{Пб6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	667	2267	3,40	2930	4,39	0,575
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	746	2152	2,88	2685	3,60	0,643
$\alpha_{\text{Бe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	724	2197	3,03	2752	3,80	0,624
$\alpha_{\text{Пб6e}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	766	2150	2,81	2626	3,43	0,660
Рубин [213]	834	2170	2,60	3062	3,67	0,719
Точность измерения параметров	± 1	± 2	$\pm 0,01$	± 1	$\pm 0,02$	$\pm 0,001$

* $B_0 = 1160 \text{ см}^{-1}$ – параметр межэлектронного взаимодействия свободного иона Mn^{4+} , определенный из атомных спектров [212]

Прежде всего, следует особо отметить, что, как было показано выше, в видимой области спектров ВФЛ ионов Mn^{4+} в исследуемых образцах Al_2O_3 свой люминесцентный вклад вносят ионы Cr^{3+} (рис. 3.18). А в УФ-области помимо полосы, относимой к ${}^4\text{T}_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ переходу в ионах Mn^{4+} присутствует и доминирует полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Поэтому, при анализе спектров ФЛ и ВФЛ ионов Mn^{4+} с помощью теории кристаллического поля, определении центров тяжести кривых, был учтен люминесцентный вклад ионов Cr^{3+} и существенный вклад полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ в области 250 – 350 нм. Для этого все спектры ВФЛ были разложены на гауссовы составляющие и при оценке Dq и параметров Рака B и C были использованы только компоненты разложения, соответствующие спектроскопическому проявлению ионов Mn^{4+} в исследуемых образцах Al_2O_3 . Анализ люминесцентных данных во всех случаях также проведен в программе Origin Pro 8.0. Из таблицы 3.6 видно, что как и в случае с ионами Cr^{3+} , наблюдается тенденция к увеличению

параметра B и степени ковалентности β в ряду $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изменение параметра β для иона Mn^{4+} в Al_2O_3 при переходе от монокристалла (данные взяты из литературных источников [213]) к образцу $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет около 23%. Параметры B , C и C/B для ионов Mn^{4+} в образце $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ близки к значениям для исследуемых α -фаз Al_2O_3 и монокристаллу рубина. Это же наблюдалось и при оценке параметров Dq , B и C для иона Cr^{3+} в исследуемых образцах Al_2O_3 , что в очередной раз свидетельствует о структурной близости локального октаэдрического окружения ионов Mn^{4+} и Cr^{3+} , внедренных в решетку $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, с α -фазой Al_2O_3 .

Отдельный интерес представляет полоса люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} = 754$ нм, которая присутствует в спектрах ФЛ образцов $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и отсутствует у образца $\alpha_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3.17). Из спектров, представленных на рисунках 3.10 и 3.17 видно, что положение максимума этой люминесцентной полосы отличается от положения полосы ФЛ, надежно относимой к свечению тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+} в Al_2O_3 (рис. 3.10). Кроме того, в частности для образца $\alpha_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ нельзя отнести полосу ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 754$ нм к свечению ионов Fe^{3+} еще и потому, что в корунде имеются только октаэдрические катионные позиции. Как было показано ранее, из литературных данных следует, что в области 700 – 850 нм в Al_2O_3 помимо ионов Fe^{3+} могут проявлять люминесценцию также ионы Ti^{3+} , находящиеся в октаэдрическом кислородном окружении. Образец $\alpha_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ был получен путем отжига $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, в котором по данным элементного анализа присутствует примесь Ti в концентрации 0.06 масс. %.

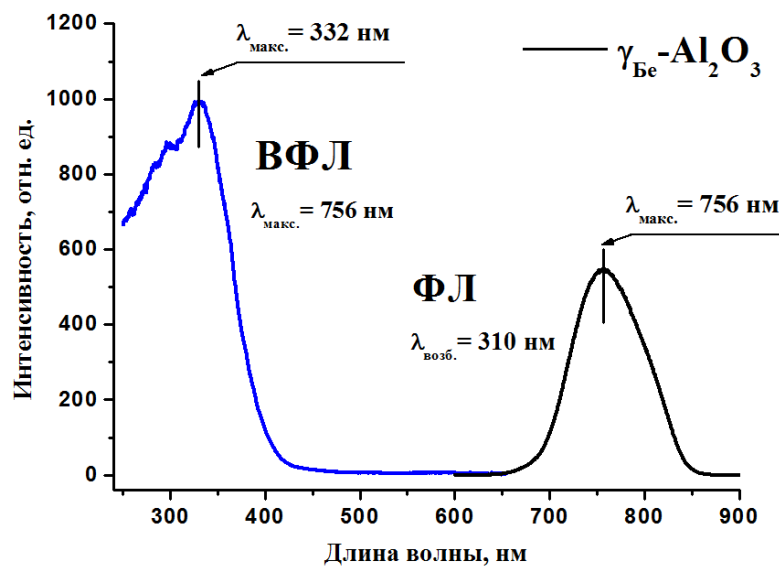


Рисунок 3.20. – Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 310$ нм) и ВФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 756$ нм) порошка $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Спектральное разрешение 5 нм. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse.

$T = 300$ К

На **рисунке 3.20** представлен спектр ФЛ образца $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный при возбуждении на длине волны $\lambda_{\text{возб.}} = 310$ нм и соответствующий спектр ВФЛ, записанный для максимума люминесценции $\lambda_{\text{макс.}} = 756$ нм. Видно, что в спектре ВФЛ присутствует широкая несимметричная полоса в УФ области с максимумом при 332 нм, а в спектре ФЛ прописывается единственная полоса люминесценции при $\lambda_{\text{макс.}} = 756$ нм. В дальнейшем были проведены ФЛ измерения образца $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях, но при возбуждении $\lambda_{\text{возб.}} = 332$ нм, в результате чего в спектре ФЛ также присутствовала только полоса при $\lambda_{\text{макс.}} = 756$ нм. Полуширины полос ФЛ при $\lambda_{\text{макс.}} = 756$ нм и $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм, рассчитанные для образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно, в которых присутствуют сравнимые концентрации Fe и Ti (0.06 масс.%) отдельно для каждого образца, также отличаются в ~ 1.2 раза. Таким образом, анализ люминесцентных данных и сравнение их с литературой показали, что наиболее возможной интерпретацией природы возникновения полосы люминесценции с максимумом 754-756 нм является электронный переход с возбужденного состояния ${}^2\text{E}$ на основное ${}^2\text{T}_2$ в октаэдрически координированных ионах Ti^{3+} , внедренных в решетку Al_2O_3 . Стоит отметить, что в проведенных люминесцентных измерениях сложно разделить между собой полосы ФЛ, относимые к свечению ионов Fe^{3+} и Ti^{3+} без дополнительного легирования данными примесями исследуемых образцов Al_2O_3 . Надежно разделить вклад в общую ФЛ ионов Fe^{3+} и Ti^{3+} позволят люминесцентные измерения при низких температурах, например, при температуре жидкого азота ($T = 77$ К). Спектроскопически разделить между собой ионы Fe^{3+} и Ti^{3+} в Al_2O_3 могут позволить тщательно проведенные исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

3.1 Выводы к Главе 3.

В результате проведенных исследований методом ФЛ спектроскопии специально нелегированных образцов однофазных $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявлена люминесценция в каждой из фаз Al_2O_3 . Анализ спектров ФЛ и ВФЛ, кинетики затухания ФЛ позволил отнести найденную люминесценцию к соответствующим центрам свечения – примесным ионам Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Ti^{3+} , внедренным в матрицу Al_2O_3 . Методом ФЛ зондирования структуры исследуемых образцов полиморфных модификаций Al_2O_3 ионами Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} показаны различия в люминесцентных свойствах низкотемпературных $\eta\text{-}$, $\chi\text{-}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от высокотемпературных модификаций $\theta\text{-}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные, полученные методом ФЛ спектроскопии при зондировании, в частности, ионами Cr^{3+} и Mn^{4+} были проанализированы с использованием теории кристаллического поля. Для всех исследуемых образцов однофазных Al_2O_3 получены значения силы кристаллического поля Dq ,

параметров Рака В, С, а также значения параметра ковалентности β . Детально исследована электронная структура образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированных из различных веществ-предшественников, кристаллического бемита и псевдобемита (без рефлекса 020), соответственно. В образцах $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ также обнаружена фотолюминесценция ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{4+} в концентрации, не детектируемой методом РФЛС ($<10^{-3}$ масс.%). Анализ показал, что свойства γ - фаз Al_2O_3 , синтезированных из кристаллического бемита и псевдобемита существенно различаются по ряду физико-химических характеристик, в частности по данным РФА, ПЭМВР, ТГА. Из ФЛ данных обнаружено влияние остаточных объемных и поверхностных ОН-групп на локальную структуру $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. В образцах $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ наряду с объёмной ФЛ, выявлена люминесценция, приписываемая к свечению Cr^{3+} в приповерхностных структурах.

Глава 4. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ИОНАМИ Cr^{3+} СТРУКТУРЫ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА.

Алюмохромовые катализаторы являются многокомпонентными системами, имеют сложный элементный и фазовый состав. Такие системы представляют собой алюмооксидный носитель, на поверхности которого стабилизированы частицы оксида хрома [145]. Свойства алюмохромовых катализаторов зависят от множества факторов, в числе которых методы и режимы приготовления носителя, его фазовый и примесный состав, степень дисперсности, а также природа наносимого компонента [85, 87, 145]. Метод синтеза катализаторов сильно влияет на степень окисления, координационное число, соотношение основных видов зарядовых состояний катионов Cr^{n+} ($n = 2 - 6$) на поверхности и в объеме носителя [9, 30, 31, 75]. Несмотря на многолетний опыт использования алюмохромовых катализаторов до сих пор до конца не выясненными остаются вопросы о механизмах протекания каталитической реакции, о природе активных центров хрома. Являются актуальными задачи повышения активности и селективности катализаторов, снижение их абразивных свойств. Для решения подобного рода задач необходимо детальное исследование электронной структуры катализаторов. Одним из наиболее чувствительных методов исследования электронной структуры вещества является метод ФЛ спектроскопии. В **Главе 3** диссертации была показана применимость ФЛ метода для исследования локальной и электронной структуры различных полиморфных модификаций Al_2O_3 путем зондирования исследуемых образцов ионами d элементов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+}) в их естественной концентрации ($<10^{-3}$ масс.%).

Целью данной главы диссертации является исследование электронной структуры и 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 Cr^{3+} .

4.1. Фотолюминесцентное зондирование ионами Cr^{3+} структуры модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%.

Процедура приготовления образцов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ модельных алюмохромовых катализаторов (МАК) подробно описана в **Главе 2, раздел 2.2**. Приготовленные МАК представляют собой окрашенные мелкодисперсные порошки. Визуальная окраска, в зависимости от концентрации, меняется от практически бесцветной (для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА)), до темно-зеленой (8,0 масс.%), и близкой к черному цвету (11,0 масс.%). Данные элементного анализа образцов МАК и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) приведены в **Главе 2, раздел 2.5 (таблица 2.5.2)**.

В результате проведенных ФЛ исследований обнаружено, что у всех образцов МАК, в том числе с высоким содержанием Cr_2O_3 , и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) наблюдается ФЛ в области 600 – 850 нм при возбуждении в полосу $\lambda_{\text{макс.}} = 530$ нм. На **рисунке 4.1.1** представлены спектры ФЛ носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и МАК, полученные на Cary Eclipse в одинаковых условиях измерений. Все спектры близки по форме, имеют выраженный максимум вблизи $\lambda_{\text{макс.}} = 700$ нм и монотонно спадающее плечо в области 700 – 850 нм.

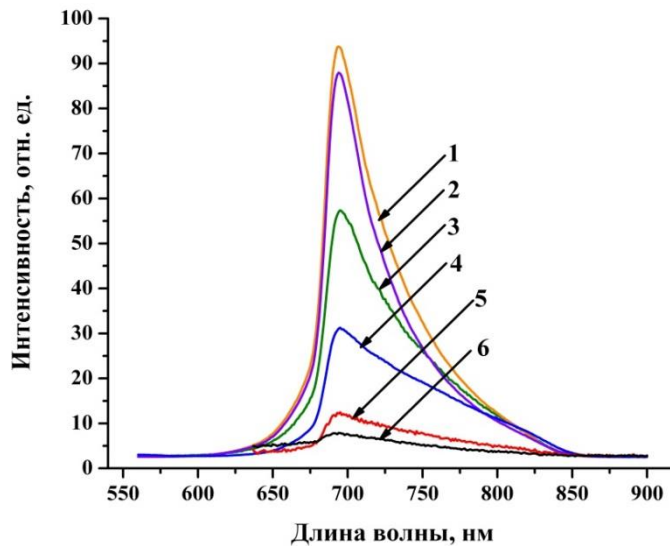


Рис. 4.1.1. – Спектры ФЛ образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и МАК с различным содержанием хрома (масс.%): 1- 0,1% (интенсивность уменьшена в 10 раз – $I/10$), 2 -1% ($I/5$), 3- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) ($I/3,5$), 4 - 4%, 5 - 8%, 6 - 11%. $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм. Спектральное разрешение 10 нм

Спектры ВФЛ для полосы $\lambda_{\text{макс.}} = 700$ нм образцов МАК и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) приведены на **рисунке 4.1.2**. В спектрах ВФЛ присутствуют явно выраженные широкие полосы в двух областях – “синей” (350-500) нм и “зеленой” (475 - 650) нм. Для каждой из концентраций МАК и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) в указанных интервалах длин волн, видны близкие по значениям, но не совпадающие максимумы при $\lambda_{\text{макс.}} = 565, 570, 572, 580$ нм – в зеленой и при $\lambda_{\text{макс.}} = 420, 440$ нм – в синей областях. Спектры ВФЛ образцов МАК с концентрацией хрома 1,0 и 11,0 масс.%, помимо вышеуказанных полос, имеют полосу в интервале 370 – 380 нм с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 370$ нм. Часть спектров, из-за сильного их перекрывания и сравнительно слабой интенсивности сигнала, показана на вставке **рис. 4.1.2** (кривые 5 и 6).

На **рисунках 4.1.3** и **4.1.4** представлены спектры ФЛ образцов МАК с концентрациями хрома 0,1 масс.% ($T_{\text{отж.}} = 1000$ °С) и 11 масс.% ($T_{\text{отж.}} = 1000$ °С), полученные на спектральном комплексе УФ – видимого диапазона при возбуждении линиями ртутной лампы ДРШ – 250 – 3М ($\lambda_{\text{возб.}} = 402$ нм и $\lambda_{\text{возб.}} = 546,1$ нм, соответственно). В спектре ФЛ (**рис. 4.1.3**) наблюдаются

три ярко выраженных максимума при $\lambda_1 = 683,7$ нм, $\lambda_2 = 686,5$ нм, $\lambda_4 = 694,2$ нм и один менее выраженный, но в тоже время надежно детектируемый, при $\lambda_3 = 692,7$ нм. В области 700 – 740 нм проявляется широкое плечо. В спектре ФЛ образца МАК с содержанием хрома 11 масс.% (рис. 4.1.4) наблюдаются четыре полосы люминесценции в областях 680 – 690 нм и 690 – 710 нм.

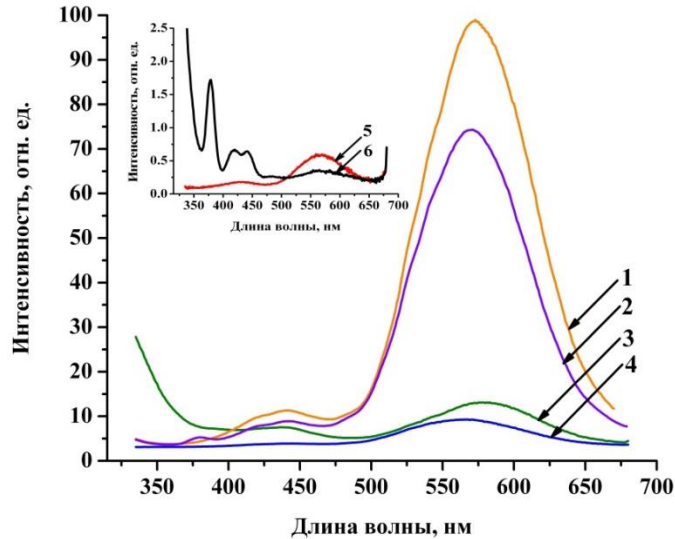


Рис. 4.1.2. – Спектры ВФЛ носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и образцов МАК с различным содержанием хрома (масс.%): а) 1 - 0.1% (I/ 3.9), 2 - 1% (I/ 3.9), 3- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) (I/2), 4 - 4% (I/1.4); б) 5 - 8%, 6 - 11% Cr_2O_3 . $\lambda_{\text{макс.}} = 700$ нм. Спектральное разрешение 10 нм

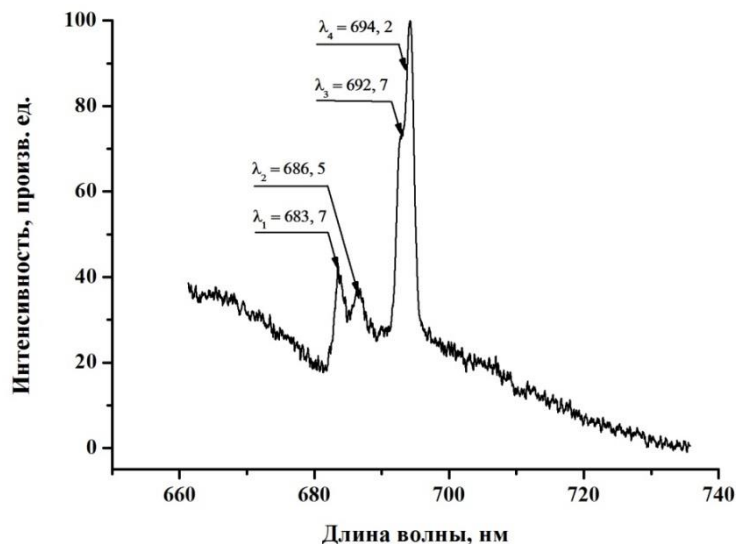


Рис. 4.1.3. – Спектр ФЛ образца МАК с содержанием хрома 0,1 масс.%. Возбуждение – $\lambda_{\text{возб.}} = 402$ нм. Спектральное разрешение 1,3 нм

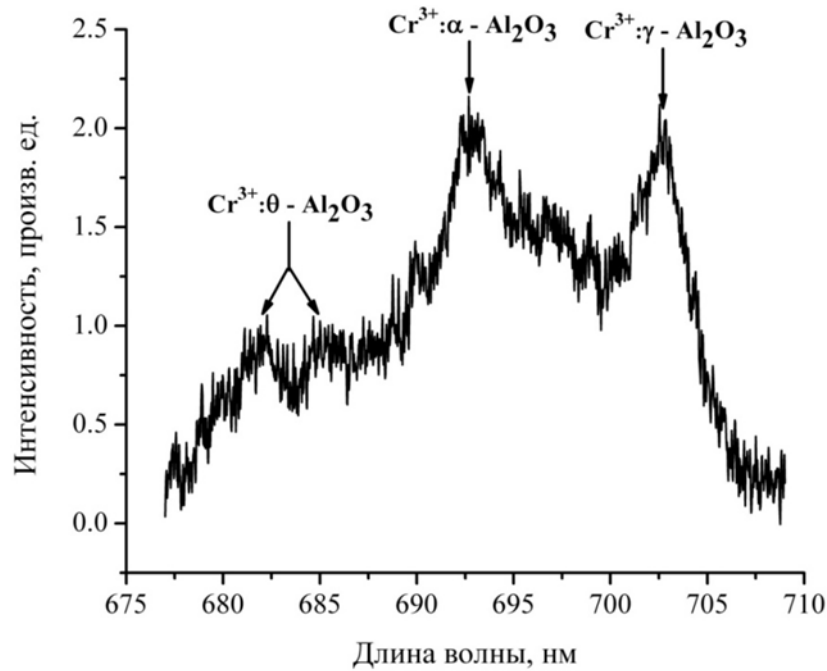


Рис. 4.1.4. – Спектр ФЛ образца МАК с содержанием хрома 11 масс.%, $T_{\text{отж.}}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 $\lambda_{\text{возб.}}=546,1\text{ нм}$. Спектральное разрешение 1,3 нм

Спектры ЭСДО для образцов МАК и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) приведены на **рисунке 4.1.5**. Из спектров ЭСДО видно, что у образцов МАК с концентрациями хрома 0,1 и 1,0 масс.% наблюдаются две полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 280$ и 370 нм (кривые 2, 3), а при увеличении концентрации хрома в МАК от 4,0 до 11,0 масс.% проявляются пять полос поглощения с $\lambda_{\text{макс.}} = 280, 370, 450, 570$ и 700 нм (кривые 4 – 6). Из **рисунков 4.1.1, 4.1.2 и 4.1.5** видно, что спектры ФЛ перекрываются со спектрами ВФЛ и ЭСДО в диапазоне 625 – 675 нм.

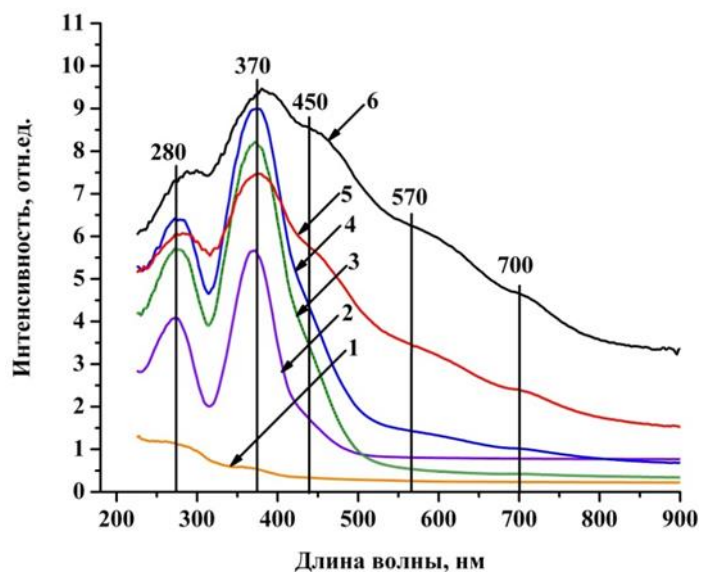


Рис. 4.1.5. – Спектры ЭСДО носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и образцов МАК с различным содержанием хрома (масс.%): 1- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА), 2 - 0,1%, 3 - 1%, 4 - 4%, 5 - 8% , 6 - 11%

Образцы МАК представляют собой мелкодисперсные порошки, которые по данным электронной микроскопии, полученным ранее в работе [87], состоят из агрегатов γ – Al_2O_3 со структурой дефектной шпинели. Размеры агрегатов составляют 200 нм и более, они состоят из блоков – первичных кристаллитов с размерами 5 – 10 нм, разделенных неупорядоченными порами, размеры которых, в свою очередь, составляют ~ 5 нм. При термообработке МАК на воздухе протекают процессы окисления хрома, что и приводит к образованию различных зарядовых состояний Cr и координации. Согласно данным РФА, испытываемые образцы ($T_{\text{отж.}} = 750$ °C), при содержании хрома от 0 до 11 масс.% на рентгенограммах демонстрируют дифракционные максимумы исходного продукта – носителя катализатора γ - Al_2O_3 (ЦТА). Интенсивность линий, принадлежащих γ – фазе, уменьшается по мере увеличения содержания хрома в МАК. При концентрации хрома ~ 11 масс.% на дифрактограммах наблюдается фаза кристаллического α – Cr_2O_3 . Кроме того, по данным РФА и ПЭМВР в образцах с содержанием хрома равным 11 масс.% фиксируется наличие растворенных ионов Cr^{3+} в носителе γ - Al_2O_3 (ЦТА) и кристаллитов размером 100 нм и более, которые отвечают фазе твердого раствора Al_2O_3 в α – Cr_2O_3 . Установлено, что на поверхности носителя γ - Al_2O_3 (ЦТА) присутствуют ионы Cr^{6+} в двух формах: слабосвязанные, растворимые в воде оксиды Cr^{6+} ; нерастворимые в воде оксидные соединения, где ионы Cr^{6+} могут быть прочно связанными с поверхностью носителя. Также три формы ионов Cr^{3+} : в структуре носителя в виде твердого раствора Al_2O_3 – Cr_2O_3 , высокодисперсные частицы α - Cr_2O_3 и крупнокристаллические каталитически малоактивные частицы α – Cr_2O_3 на поверхности катализатора [87]. Объекты изучения имеют развитую удельную поверхность, содержат высокие концентрации хрома, следовательно, неизбежны эффекты рассеяния и перепоглощения (реабсорбции) как света возбуждения, так и света люминесценции [214, 215], о проявлении которых, в частности, свидетельствуют значительные перекрывания спектров ФЛ со спектрами ВФЛ и ЭСДО образцов МАК (**рисунки 4.1.1, 4.1.2 и 4.1.5**). Также нельзя исключить возможности проявления эффектов концентрационного тушения люминесценции, которые для системы Cr^{3+} : Al_2O_3 проявляют себя, начиная с концентрации ионов Cr^{3+} свыше 1 масс.%. Важно заметить, что образование кристаллического α - Cr_2O_3 и твердого раствора на его основе, по всей видимости, влияет на визуальную окраску образцов МАК. Как уже отмечалось ранее, с ростом концентрации хрома окраска катализаторов меняется от практически бесцветной (0,1 масс.%) до темно – зеленой (8,0 масс.%) и близкой к чёрному цвету (11,0 масс.%). Этот факт косвенно указывает на то, что с увеличением содержания хрома в МАК растёт и коэффициент поглощения излучения как падающего на образец, так и света люминесценции. Данная ситуация, в свою очередь, может привести к нарушению “аналитичности” применения метода ФЛ, так как она возможна только для малых

концентраций люминесцирующих примесей, когда выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера [215].

Ранее (**Глава 3**) было надежно установлено, что за ФЛ образца γ - Al_2O_3 (ЦТА) в области 650 – 750 нм преимущественно ответственны ионы Cr^{3+} . Поэтому интенсивный максимум вблизи $\lambda_{\text{макс.}} = 700$ нм (**рис. 4.1.1**, кривая 3) относится к ФЛ ионов Cr^{3+} , внедренных в матрицу γ -фазы Al_2O_3 . Увеличение концентрации хрома в МАК по сравнению с носителем до 0,1 масс.% (кривая 1) приводит к резкому росту интенсивности ФЛ. Начиная с концентрации в 1,0 масс.% (кривая 2) и до 11,0 масс.%, интенсивность ФЛ падает, но остается уверенно детектируемой. Такие изменения в интенсивности, сохранение близости между собой форм каждой из кривых, позволяет сделать предположение, что центром ФЛ в исследуемых образцах МАК являются ионы Cr^{3+} . Еще одним доказательством того, что в данных спектрах наблюдается именно ФЛ ионов Cr^{3+} , является результат анализа спектра ФЛ, полученного на спектральном комплексе УФ – видимого диапазона для образца МАК с содержанием хрома 0,1 масс.% (**рис. 4.1.3**). Данные измерения проведены с большим, чем у Cary Eclipse, значением спектрального разрешения – 1,3 нм. При таком значении спектрального разрешения, в спектрах ФЛ можно ожидать проявления R – линий ионов Cr^{3+} , встроенных в решетку различных фаз Al_2O_3 . Как известно из литературных данных [3, 51, 68, 192] R – линиям (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) иона Cr^{3+} в θ – фазе Al_2O_3 соответствует дублет при 682 и 686 нм, а R – линиям иона Cr^{3+} в α – Al_2O_3 – 692 и 694 нм. Действительно, в спектре ФЛ образца МАК с концентрацией хрома 0,1 масс.% (**рис. 4.1.3**) наблюдаемые полосы с максимумами при $\lambda_1 = 683,7$ нм; $\lambda_2 = 686,5$ нм и $\lambda_3 = 692,7$ нм; $\lambda_4 = 694,2$ нм обусловлены резонансными d – d переходами (R – линии) в ионах Cr^{3+} , внедренных в решетки α – Al_2O_3 и θ – Al_2O_3 , соответственно. Аналогично, в спектре ФЛ образца МАК с содержанием хрома 11 масс.% также выявляется свечение ионов Cr^{3+} , внедренных в кристаллические решетки Al_2O_3 , соответствующие полиморфным модификациям ($\gamma+\delta$)-, θ - и α - Al_2O_3 .

Из **рисунка 4.1.1** видно, что во всех спектрах ФЛ наблюдается длинноволновое плечо в области 700 – 850 нм. Для выяснения природы его возникновения нами было проведено разложение полученных спектров ФЛ на гауссовы компоненты. Для всех спектров, как и в случае с однофазными Al_2O_3 , наилучшее совпадение между аппроксимирующей и экспериментальной кривыми дает разложение на три гауссиана. Во всех случаях при разложении спектров ФЛ на гауссовы компоненты, проявляется полоса с максимумом вблизи $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм. Ранее, в **Главе 3** было надежно установлено, что за люминесценцию при $\lambda_{\text{макс.}} = 770$ нм в Al_2O_3 ответственны тетраэдрически координированные ионы Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$). Свечение ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ также выявлено и в образце γ - Al_2O_3 (ЦТА), который является носителем исследуемых МАК. Несмотря на отсутствие примеси Fe в исследуемых образцах МАК спектры

ФЛ (рис.4.1.1) получены при возбуждении в область поглощения ионов как Cr^{3+} , так и Fe^{3+} . Таким образом, в длинноволновой области спектров ФЛ образцов МАК наблюдается преимущественно эмиссия ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}:\text{Al}_2\text{O}_3$. На рисунке 4.1.6 продемонстрирован общий спектр ФЛ образцов МАК и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА). Каждая из люминесцентных кривых приведена к одному и тому же значению по интенсивности.

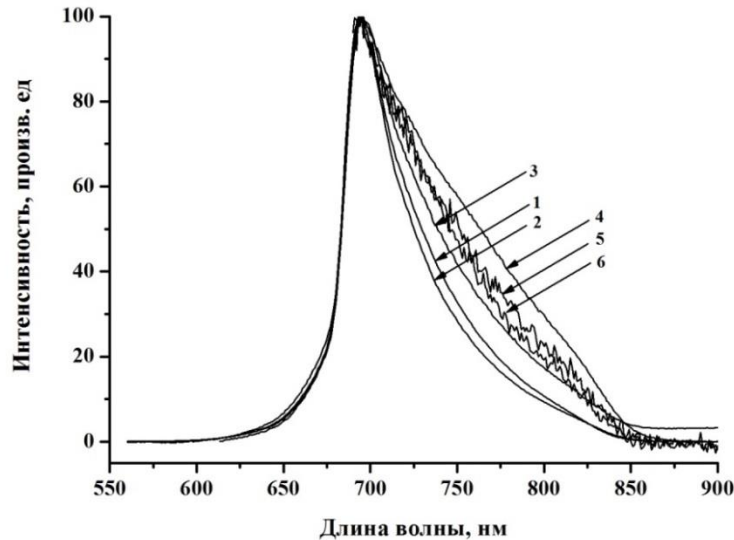


Рис. 4.1.6. – Спектры ФЛ образцов МАК и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием хрома (масс.%): 1- 0,1%, 2 -1%, 3- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА), 4 - 4%, 5 - 8%, 6 - 11%. Спектры ФЛ приведены к одной интенсивности. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм. Спектральное разрешение 10 нм

Как видно из рисунка 4.1.6, плечо в длинноволновой области наиболее ярко выражено в спектрах ФЛ образцов МАК с содержанием хрома 4, 8 и 11 масс.% (кривые 4, 5, 6). Из данных элементного анализа (Глава 2, параграф 2.5 (таблица 2.5.2)) обращает внимание наличие в этих образцах ионов промоторов калия и циркония, присутствие которых должно способствовать значительным локальным искажениям решетки Al_2O_3 и приводить к более сильному проявлению длинноволнового плеча в спектре ФЛ. Кроме этого, необходимость зарядовой компенсации может стимулировать образование ионов Cr в других зарядовых состояниях, отличных от тройки, например ионов Cr^{4+} [23, 216], свечение которых можно ожидать в области 800 – 1000 нм.

Анализ спектров ВФЛ в данном случае удобно проводить в сопоставлении со спектрами ЭСДО (рис. 4.1.5). В спектрах ЭСДО полосы поглощения при $\lambda_{\text{макс.}} = 450, 570$ нм обусловлены электронными переходами ${}^4\text{T}_2(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ и ${}^4\text{T}_1(t_2^2e) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, соответственно [23, 38]. Видно, что эти полосы совпадают с полосами в спектрах ВФЛ (рис. 4.1.2). В спектрах

ЭСДО полосу с максимумом вблизи $\lambda_{\text{макс.}} = 700$ нм отождествляют с проявлением резонансного $d - d$ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} (R – линия). Учитывая такое сопоставление, а также все вышеперечисленные доказательства, в том числе результаты анализа спектров ФЛ и ВФЛ однофазных Al_2O_3 и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) (Глава 3), можно считать установленным, что наблюдаемая люминесценция для каждого из образцов МАК обусловлена ионами Cr^{3+} . Особый интерес представляет полоса с максимумом вблизи $\lambda_{\text{макс.}} = 370$ нм в спектрах ВФЛ, наблюдаемая для МАК с концентрациями хрома 1,0 и 11,0 масс.% (рис. 4.1.2, кривые 2, 6). В спектрах ЭСДО полосу с $\lambda_{\text{макс.}} \sim 370$ нм соотносят с ионами Cr^{6+} [23, 38]. По данным работы [87] образец с концентрацией 11,0 масс.% по Cr_2O_3 обладает наибольшей каталитической активностью, которая в значительной степени обеспечивается ионами Cr^{3+} , образующимися при восстановлении ионов Cr^{6+} . Последние, в свою очередь, присутствуют в катализаторе в слабо и прочно связанных с поверхностью носителя формах. Следовательно, нельзя исключить того, что в спектрах ВФЛ проявляется не только объёмная, но и поверхностная составляющая люминесценции. С другой стороны, эту полосу можно приписать и следовому количеству ионов Fe^{3+} , так как этой области отвечает поглощение ионов конфигурации $3d^5$ [105]. Однако в образцах МАК с другими концентрациями хрома, в которых по данным элементного анализа (табл. 2.5.2) содержание Fe не меньше, в спектрах ВФЛ полоса с максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} \sim 370$ нм не наблюдается.

Необходимо обратить внимание на то, что в спектрах ВФЛ носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА) и образцов МАК (рис. 4.1.2) сложная структура полосы в области 400 – 500 нм, наличие нескольких максимумов, которые лучше всего видны на кривых 1, 2, 3 и 6, также может свидетельствовать о возможном проявлении иных, отличных от степени окисления $3+$, зарядовых состояний Cr, например катионов Cr^{2+} , Cr^{4+} и Cr^{5+} . Как известно из литературных данных, при исследовании оптического поглощения системы MgO установлено, что у ионов Cr^{2+} , которые в результате замещения ионов Mg^{2+} занимают позиции в октаэдрическом кислородном окружении, имеется широкая полоса поглощения с максимумом при 476 нм [23 и ссылки в ней]. Анализ спектров поглощения оптически окрашенного и неокрашенного монокристалла $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$, проведенный Г. Е. Архангельским и др. [217, 218] позволил отождествить ряд полос поглощения, в частности в области 400 нм, с проявлением ионов Cr^{4+} . В спектрах оптического поглощения кристаллов Cr:VGO наличие полос в области 525 нм, авторы работы [219] отождествляют с электронными переходами ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ в тетраэдрически координированных ионах Cr^{5+} .

4.2. Фотолюминесцентное зондирование ионами Cr^{3+} структуры промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 и КДМ.

Наряду с ФЛ исследованиями МАК с концентрацией хрома до 11 масс.% обнаружено, что промышленные алюмохромовые катализаторы ИМ-2201 (ОАО "Синтез-Каучук", г. Стерлитамак) и КДМ (ЗАО "Формалюмина", г. Яровое), содержание Cr в которых достигает 16% в случае КДМ, также обладают ФЛ при комнатной температуре в области 650-850 нм при возбуждении в полосу $\lambda_{\text{макс.}} = 530$ нм (рис. 4.2.1 а, красная кривая). В спектре ФЛ катализатора ИМ-2201 наблюдается резкий максимум при $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм, а также длинноволновое плечо в области 700-850 нм. В спектре ВФЛ (рис. 4.2.1 б, красная кривая) наблюдаются две ярко выраженные полосы с максимумами $\lambda_{\text{макс.1}} = 404$ нм и $\lambda_{\text{макс.2}} = 562$ нм. Спектр ФЛ катализатора КДМ также представлен широкой несимметричной полосой люминесценции с ярко выраженным плечом в длинноволновой части спектра (рис. 4.2.1 а, черная кривая). Интенсивность сигнала в спектре ФЛ образца КДМ уменьшена в два раза. Максимум люминесценции образца КДМ центрирован при $\lambda_{\text{макс.}} = 697$ нм. Спектры ФЛ и ВФЛ катализаторов ИМ-2201 и КДМ представлены на рисунке 4.2.1 (а, б), соответственно.

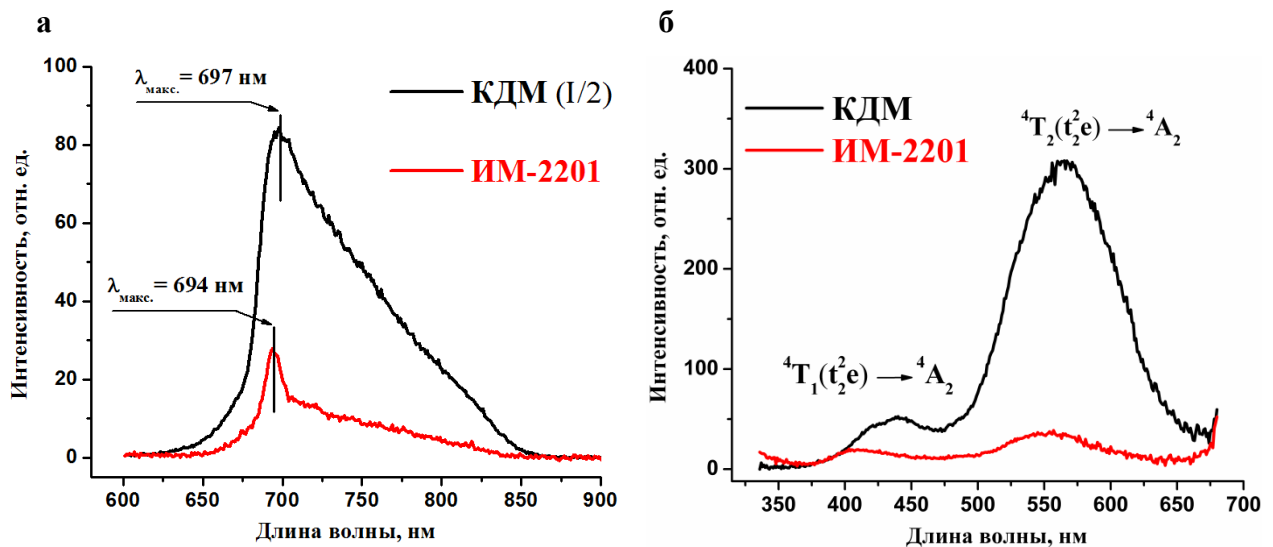


Рис. 4.2.1. – Спектры ФЛ (а) и ВФЛ (б) промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 и КДМ. Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм.

Спектральное разрешение 10 нм

Химический состав (в масс.%) промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 и КДМ следующий [220, 221]: SiO_2 — 11,0, Al_2O_3 — 72,0, Cr_2O_3 — 13,0, K_2O — 2, 8 для ИМ-2201; Cr_2O_3 — 16,0, K_2O — 1, 5, ZrO_2 — 1,0 для КДМ. Общая схожесть спектров ФЛ и ВФЛ катализаторов ИМ-2201 и КДМ со спектрами МАК (рис. 4.1.1, 4.1.2) несомненна и позволяет

однозначно определить доминирующую роль ионов Cr^{3+} (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) в люминесценции исследуемых промышленных катализаторов. Наличие полосы с максимумом при $\lambda_{\text{макс.}} = 694$ нм в спектре ФЛ ИМ-2201 может указывать на проявление помимо γ -, ещё и α -фазы Al_2O_3 . По данным РФА, приведенным в **Главе 2**, в **параграфе 2.3** в промышленном катализаторе ИМ-2201 действительно содержится примесь α -фазы Al_2O_3 . Другие различия проявляются, прежде всего, в соотношении интенсивностей отдельных полос спектра ВФЛ и в большей степени выраженности длинноволнового плеча в спектрах ФЛ катализаторов ИМ – 2201 и КДМ в сравнение со спектрами ФЛ и ВФЛ МАК. Из данных по химическому составу ИМ – 2201 и КДМ, приведенных в [220], обращает внимание наличие ионов промоторов K^+ в концентрации, существенно превышающей содержание калия в МАК (**табл. 2.5.2**), присутствие которых должно способствовать значительным локальным искажениям решетки Al_2O_3 и приводить к более сильному проявлению длинноволнового плеча в спектре ФЛ. Кроме этого, необходимость зарядовой компенсации также может приводить к образованию большего содержания других валентных состояний хрома, например ионов Cr^{4+} .

На **рисунке 4.2.2** представлены спектры ФЛ катализаторов ИМ-2201 и КДМ, разложенные на гауссовы составляющие.

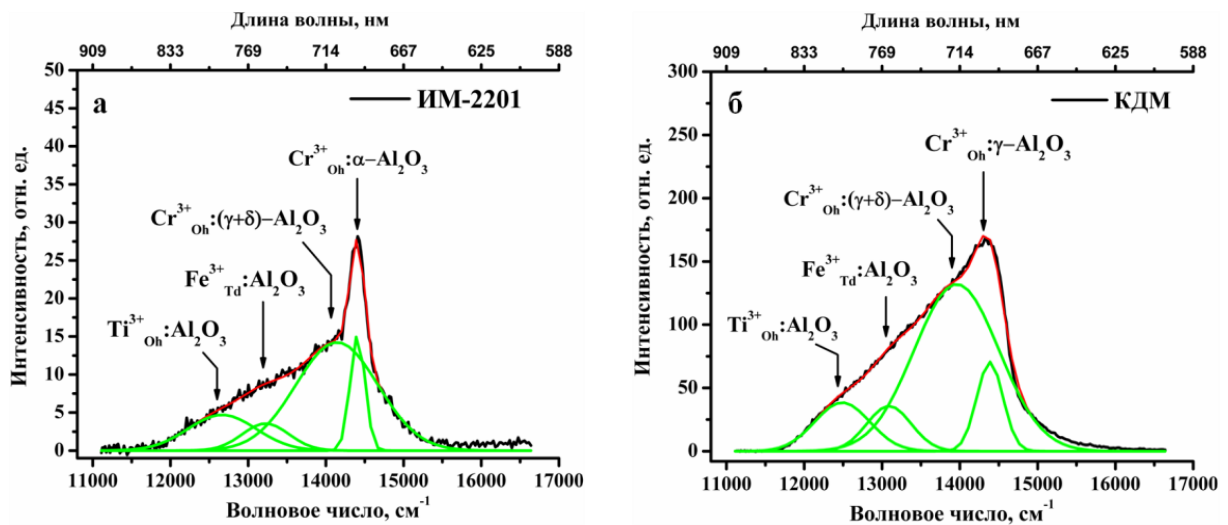


Рис. 4.2.2. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 (а) и КДМ (б). Измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse. $\lambda_{\text{возб.}} = 530$ нм. Спектральное разрешение 10 нм

Анализ люминесцентных данных с разложением спектров ФЛ на гауссовы компоненты позволил установить наряду с люминесценцией ионов Cr^{3+} в исследуемых промышленных катализаторах также свечение примесных ионов Fe^{3+} и Ti^{3+} . Кроме того, разложение спектров ФЛ на гауссовы компоненты обнаруживает свечение ионов Cr^{3+} , внедренных в структуру Al_2O_3

различных полиморфных модификаций. Так, выявляется люминесценция Cr^{3+} : γ - Al_2O_3 , Cr^{3+} : $(\gamma+\delta)$ - Al_2O_3 , Cr^{3+} : α - Al_2O_3 . Следует отметить, что в области $13000 - 15000 \text{ см}^{-1}$ наряду с ФЛ в системе Cr^{3+} : $(\gamma+\delta)$ - Al_2O_3 также может проявляться свечение неэквивалентных позиций ионов Cr^{3+} .

Таким образом, исследование методом ФЛ спектроскопии промышленных алюмохромовых катализаторов на примере ИМ-2201 и КДМ позволяет исследовать и определять не только примесный, но фазовый состав изучаемых образцов.

4.3 Выводы к Главе 4.

Проведенные в Главе 4 исследования методом ФЛ спектроскопии показали принципиальную возможность использования примесных ионов d -элементов, в частности ионов Cr^{3+} для исследования электронной структуры, примесного и фазового состава алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома от нескольких масс.% вплоть до высококонцентрированных промышленных катализаторов на примере ИМ-2201 и КДМ, когда наблюдение сигнала ФЛ уже становится неочевидным, вследствие высоких значений оптической плотности для исследуемых материалов. Анализ спектров ФЛ и ВФЛ модельных алюмохромовых катализаторов позволил выявить наличие не только объемной, но и поверхностной составляющей люминесценции, что в дальнейшем дает предпосылки для изучения природы каталитически активных центров хрома, которые, в свою очередь, могут обладать люминесценцией. В промышленных алюмохромовых катализаторах ИМ-2201 и КДМ наряду с люминесценцией хрома выявлены примесные ионы $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ и $\text{Ti}^{3+}_{\text{Oh}}$, также по люминесцентным данным в структуре исследуемых катализаторов установлено наличие γ -, δ - и α -фаз Al_2O_3 .

Глава 5. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В χ -, η -, γ_{Be^-} , $\gamma_{Pb^{6e^-}}$, θ -, α_{Be^-} , $\alpha_{Pb^{6e^-}}$ - Al_2O_3 И АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ CrO_x/Al_2O_3 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА.

Как известно, функциональные свойства алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 во многом зависят от методов и режимов приготовления носителя Al_2O_3 , его фазового и примесного состава, морфологии и степени дисперсности [87, 145, 148]. Промышленные алюмохромовые катализаторы зачастую содержат в своём составе набор различных полиморфных модификаций Al_2O_3 . С целью улучшения каталитических характеристик используемых катализаторов (увеличение активности и селективности в реакции, выхода продукта), во главу угла ставится вопрос о целенаправленном синтезе Al_2O_3 с заранее заданными свойствами: определенный фазовый состав, наличие и концентрация собственных (катионные и анионные вакансии) и примесных дефектов, высокая удельная поверхность.

Известно, что хром, железо и некоторые другие элементы могут присутствовать в низких концентрациях ($<10^{-3}$ масс.%) в качестве естественных примесей в Al_2O_3 [222]. Как было показано ранее, в частности в Главе 3 диссертации, способность к фотолюминесценции ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{4+} , внедренных в матрицу Al_2O_3 различного фазового состава, изученность их собственного электронного строения позволяет использовать эти ионы в качестве люминесцентных зондов локальной и электронной структуры Al_2O_3 . В то же время, многочисленными исследованиями показано, что структурно-чувствительные свойства, например, объёмного α - Al_2O_3 в значительной степени определяются кислородными вакансиями [2, 122, 190, 223 – 226]. Надежно установлено, что независимо от методов синтеза α - Al_2O_3 в нем всегда имеется недостаток кислорода [120, 190, 227]. Кислородные вакансии в Al_2O_3 могут иметь различные зарядовые состояния, отличающиеся между собой по числу захваченных электронов – F^- , F^{+} , F_2^- , F_2^{+} , F_2^{2+} - центры [226, 228, 229]. В объёмных монокристаллах α - Al_2O_3 спектроскопическое поведение кислородных вакансий успешно изучают с привлечением ФЛ методов исследования [2, 226 и ссылки в них]. Однако, работ по ФЛ обнаружению вакансий кислорода в иных полиморфных модификациях Al_2O_3 , которые нередко представляют собой порошки микронного и субмикронного размера, в литературе имеется не так много [2, 132, 135]. В Al_2O_3 кислородные вакансии могут быть расположены рядом с ионами хрома и тем самым взаимодействовать как с ними [230], так и между собой (процесс конверсии $F \rightarrow F^{+}$ -центров) [231]. Кроме того, стоит отметить, что полоса излучения F-центра (кислородной вакансии, захватившей два электрона; $\lambda_{\text{макс.}} = 3,0$ эВ (413 нм)) перекрывается с одной из полос поглощения ионов Cr^{3+} , расположенных в решетке Al_2O_3 [38], что может привести к передаче энергии F-центр \rightarrow ион Cr^{3+} .

Таким образом, целью исследований данной главы диссертационной работы является выявить методом ФЛ спектроскопии кислородные вакансии различного зарядового типа в высокодисперсных порошках однофазных Al_2O_3 (η -, χ -, γ_{Be^-} -, γ_{PbBe^-} -, θ -, α_{Be^-} -, α_{PbBe^-} -) и модельных алюмохромовых катализаторах $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией хрома до 11 масс.%. Установить возможное взаимодействие между люминесцентными свойствами вакансий кислорода и $3d$ -элементов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} и др.) в исследуемых материалах.

5.1. Фотолюминесценция собственных дефектов в однофазных χ -, η -, γ_{Be^-} -, γ_{PbBe^-} -, θ -, α_{Be^-} -, α_{PbBe^-} - Al_2O_3 .

На **рисунке 5.1.1** представлены спектры ФЛ однофазных образцов Al_2O_3 , полученные на спектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении He-Cd лазером с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм. Полученные спектры ФЛ были сглажены в программе OriginPro 8.0 по тысячи точкам с использованием фильтров Савицкого-Голая. Как можно пронаблюдать на **рисунке 5.1.1** при данных условиях измерений все исследуемые образцы Al_2O_3 обладают люминесценцией в области 1,8 – 3,4 эВ (365 – 689 нм). Все кривые люминесценции имеют сложную форму и состоят из нескольких компонент. Интенсивность сигнала в спектрах ФЛ образцов θ - Al_2O_3 и α_{PbBe^-} - Al_2O_3 была увеличена в два раза, а для образцов χ - Al_2O_3 и α_{Be^-} - Al_2O_3 интенсивность сигнала была уменьшена в два раза.

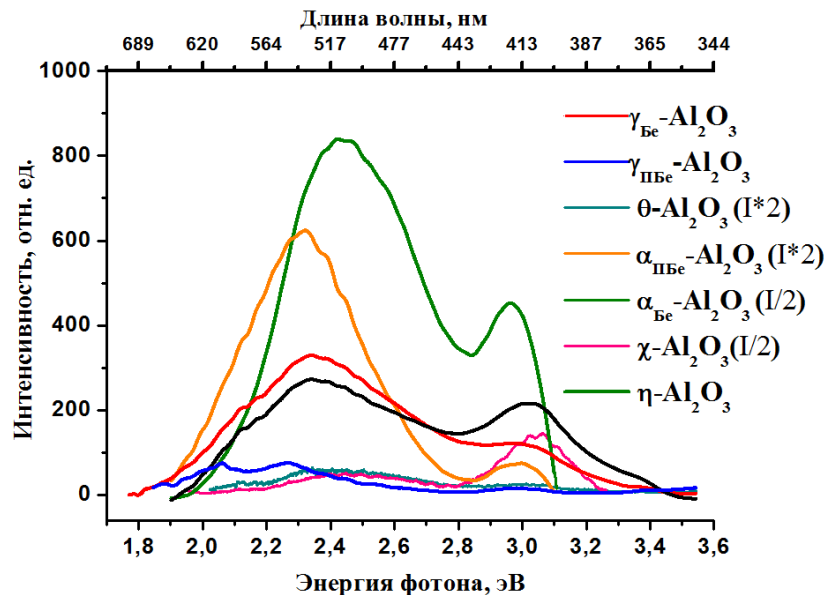


Рис. 5.1.1. – Спектры ФЛ однофазных χ -, η -, γ_{Be^-} -, γ_{PbBe^-} -, θ -, α_{Be^-} -, α_{PbBe^-} - Al_2O_3 . Спектральное разрешение 6 cm^{-1} . Измерения проведены на спектрометре LabRam HR 800. $T = 300 \text{ K}$

Для удобства анализа в этом случае было проведено разложение на гауссовы составляющие каждого из спектров ФЛ с подробным отнесением получаемых компонент к тому или иному центру люминесценции в исследуемых образцах оксида алюминия.

Как видно из **рисунков 5.1.2 и 5.1.3**, в спектрах ФЛ образцов $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ наилучшее совпадение ($R^2 = 0.99$) аппроксимирующей и экспериментальной кривых достигается при разложении минимум на четыре гауссовых компоненты, в спектрах ФЛ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ – на три составляющих, а для образца $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ наилучшее совпадение было получено при минимальном числе гауссианов равном пяти. Значения максимумов гауссианов и их полуширины обобщены в **таблице 5.1.1**. Помимо этого, в спектрах ФЛ образцов $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 5.1.2 а**) и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 5.1.3 г**) проявляются хорошо узнаваемые R-линии люминесценции ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} .

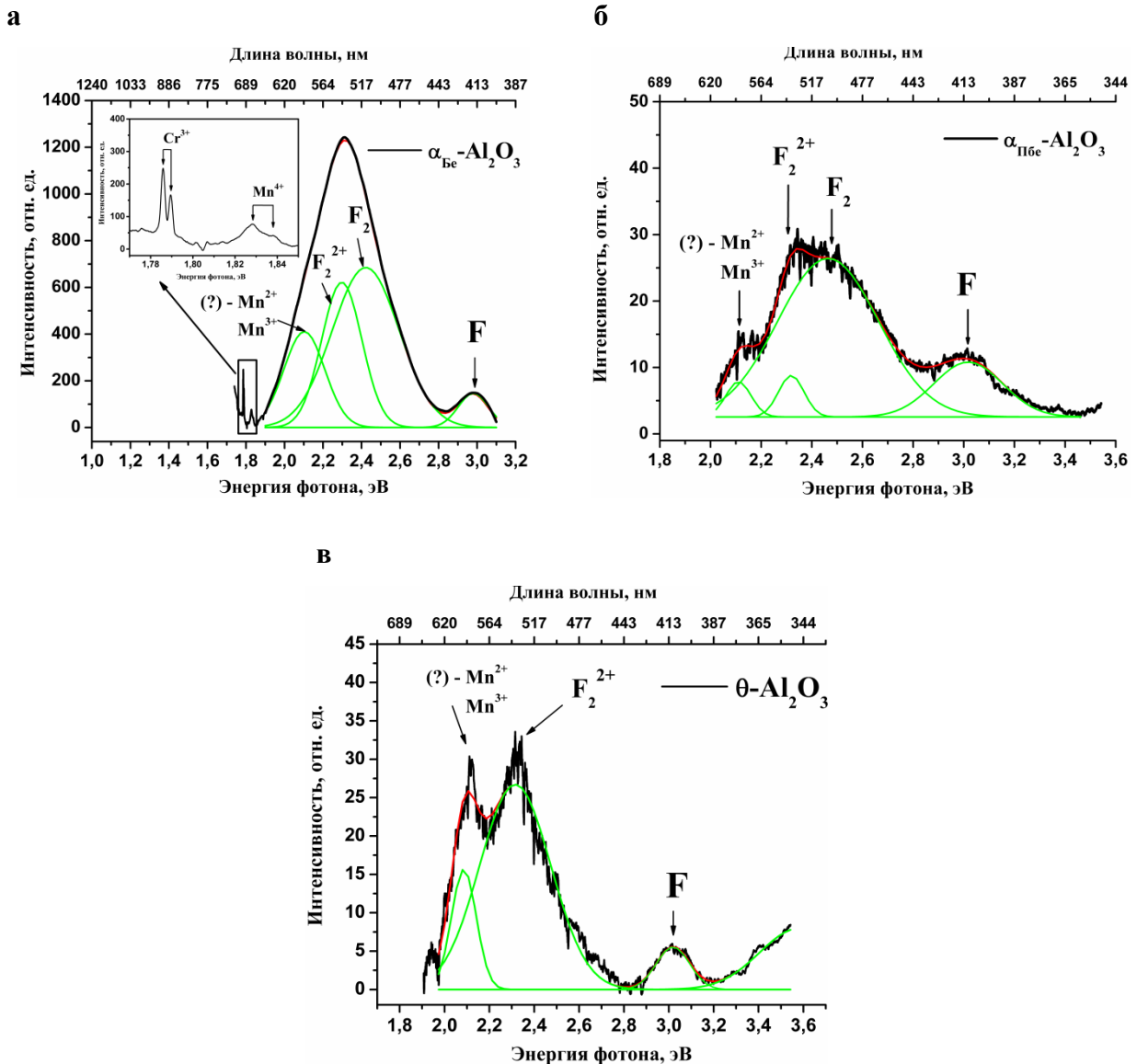


Рис. 5.1.2. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссовы составляющие) однофазных $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\alpha_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в). Спектральное разрешение 6 см^{-1} . Измерения проведены на спектрометре LabRam HR 800. $T = 300\text{ К}$

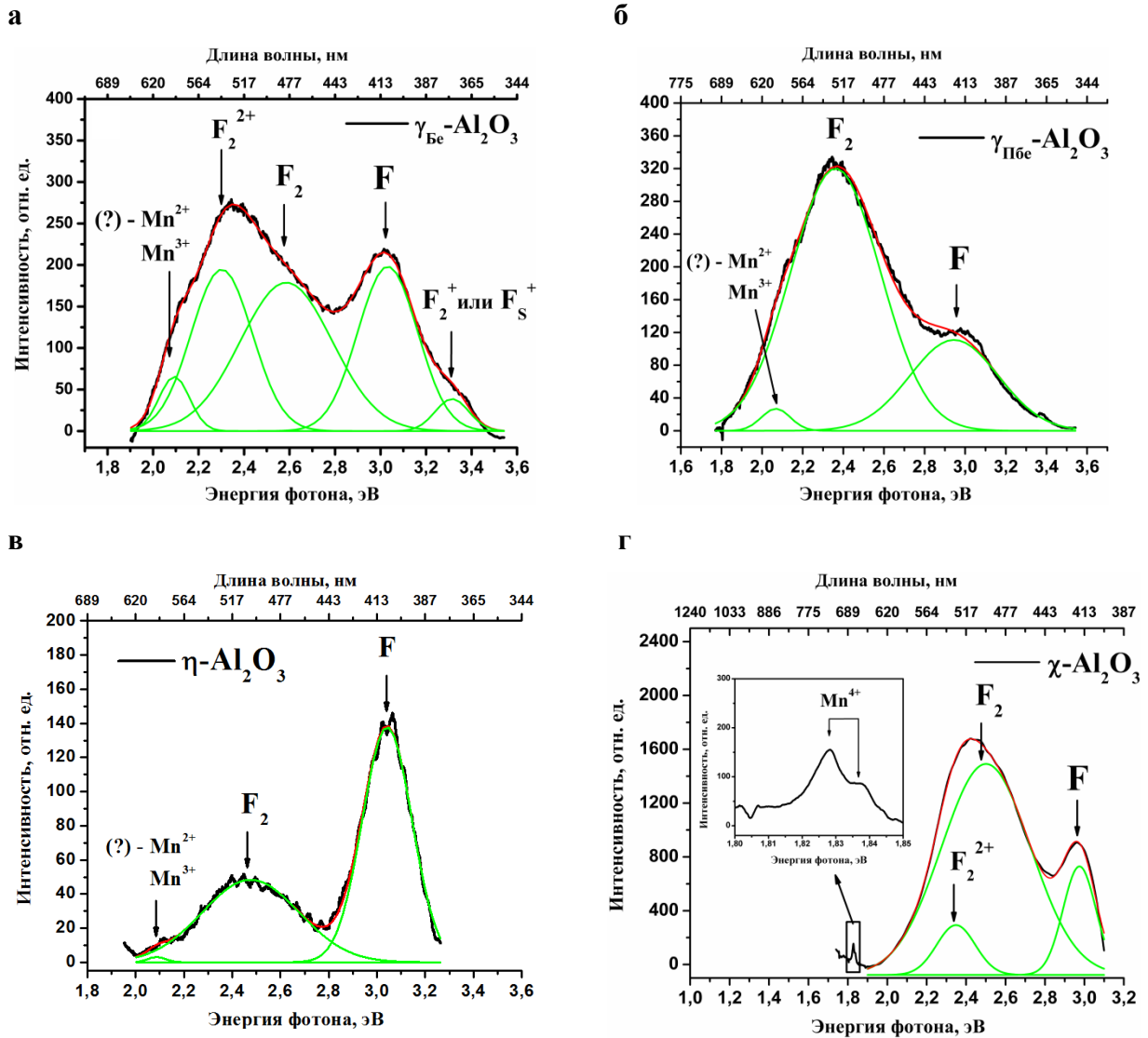
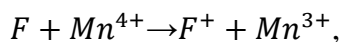


Рис. 5.1.3. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссовы составляющие) однофазных $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б), $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в) и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (г). Спектральное разрешение 6 cm^{-1} . Измерения проведены на спектрометре LabRam HR 800. $T = 300\text{ K}$

Подробно о собственных дефектах структуры Al_2O_3 , определяющих люминесцентные свойства, в частности, монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сказано в литературном обзоре диссертации (Глава 1, раздел 1.5). Анализ полученных в работе люминесцентных данных (рис. 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3) позволил отнести наблюдаемое свечение в области 1,8 – 3,4 эВ (365 – 689 нм) для всех исследуемых образцов однофазных Al_2O_3 преимущественно к люминесценции кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии. Одним из основных типов дефектов анионной подрешетки Al_2O_3 является кислородная вакансия, захватившая два электрона – F-центр [7, 46, 51]. Люминесценция F-центра в монокристаллах и порошках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокой степени изучена, о чем свидетельствуют результаты многочисленных исследований [7, 46, 51, 226]. По известным литературным данным полоса свечения F-центра в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ центрирована при $\lambda_{\text{макс.}} =$

3,0 эВ (410 нм). Из **рисунка 5.1.2 (а, б)** видно, что полоса ФЛ с максимумом при 3,0 эВ наблюдается в исследуемых порошках $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Более того, спектры ФЛ других исследуемых порошков однофазных Al_2O_3 также демонстрируют наличие данной полосы люминесценции. Стоит отметить, что максимум полосы возбуждения лазерного излучения $\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм (3,8 эВ) не соответствует известному значению максимума поглощения F-центров в объемном Al_2O_3 (~ 6,0 эВ = 205 нм) [223, 226, 231]. Однако, поглощению F-центров в корунде соответствует широкая полоса и выбранное значение возбуждения (3,8 эВ) попадает в её край, тем самым, приводя к наблюдаемой люминесценции.

Следует отдельно обратить внимание на спектры ФЛ образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 5.1.3 а, б**). Ранее, в **Главе 3** диссертации было показано, что люминесценция ионов Mn^{4+} проявляется в образце $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и отсутствует в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. В то же время ФЛ ионов Mn^{4+} регистрируется как в $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и в $\alpha_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые были получены путем отжига соответствующих γ -фаз. Из спектров ФЛ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 5.1.3 а, б**) путем отношения площадей полос ФЛ, соответствующих свечению F-центров было получено соотношение интегральных интенсивностей данных полос. В результате, полученное соотношение составляет $S_{\text{F-центр}}(\gamma_{\text{Be}})/S_{\text{F-центр}}(\gamma_{\text{Пбe}}) \approx 1.5$, что указывает на большее содержание вакансий кислорода в образце $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению с $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, учитывая, что содержание вакансий в образце $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше, чем в $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно предположить, что в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходит смена зарядового состояния иона Mn^{4+} в результате взаимодействия с кислородными вакансиями и, в частности, с F-центрами, расположенными в первой координационной сфере иона марганца. Механизм такого взаимодействия может происходить по следующей схеме:



где F^+ -центр - однократно заряженная кислородная вакансия. В Al_2O_3 максимум полосы люминесценции F^+ -центра расположен при 3,8 эВ (326 нм) [133, 226]. Данное значение лежало вне области измерений, проведенных в работе. Помимо этого, хорошо известно, что Mn^{4+} в Al_2O_3 занимает октаэдрические позиции, тогда как ионы марганца, находящиеся в тетраэдрическом окружении в структуре Al_2O_3 , чаще всего, имеют степени окисления 2+ и 3+ [92, 207]. Из данных ЯМР [232], полученных для образцов гамма-фаз, синтезированных в тех же условиях, что и исследуемые в работе образцы $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ следует, что катионных тетраэдрических позиций больше в образце $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, где как раз-таки и не наблюдается ФЛ Mn^{4+} . Таким образом, можно предположить, что ионы Mn в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ занимают преимущественно тетраэдрические позиции и имеют валентность, отличную от четверки.

Следует также отметить, что, так как ионы Mn^{4+} и Al^{3+} имеют различные зарядовые состояния, наличие ионов Mn^{4+} , например, в α -фазе Al_2O_3 без зарядовой компенсации является необычным свойством для оксида алюминия [233, 234]. Роль компенсатора заряда в этом случае могут играть такие собственные дефекты, как катионные вакансии [235, 236]. Таким образом, можно ожидать, что содержание катионных вакансий в образце $\gamma_{Pb6e}-Al_2O_3$ существенно выше, нежели в $\gamma_{Be}-Al_2O_3$.

Полосу ФЛ с максимумом $\sim 2,4$ эВ (517 нм) ряд авторов относят к свечению агрегатных F_2 -центров (две близко расположенные кислородные вакансии с четырьмя захваченными электронами) [7, 226]. Образование и присутствие F_2 -центров в структуре исследуемых образцов Al_2O_3 предполагает наличие F-центров в достаточной концентрации. Полученные спектры ФЛ (**рис. 5.1.2** и **5.1.3**), в которых полоса свечения при 3,0 эВ соотносится с люминесценцией F-центров, надежно подтверждает присутствие данных центров во всех исследуемых полиморфных модификациях Al_2O_3 . Таким образом, полоса ФЛ с максимумом при $E_{\text{макс.}} = \sim 2,4$ эВ (516 нм), наблюдаемая во всех исследуемых образцах Al_2O_3 , по всей видимости, соответствует внутрицентровым излучательным переходам в агрегатных F_2 -центрах. Полоса ФЛ с максимумом $\sim 2,2$ эВ (563 нм), наблюдаемая в спектрах люминесценции образцов $\gamma_{Be}-Al_2O_3$, $\chi-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\alpha_{Be}-Al_2O_3$ и $\alpha_{Pb6e}-Al_2O_3$, предположительно принадлежит свечению агрегатных центров F_2^{2+} -типа (кислородные дивакансии, захватившие два электрона) [7, 226]. F_2^{2+} -центры в решетке Al_2O_3 могут формироваться вблизи примесного дефекта. В работах [228, 237] показано, что такими дефектами могут являться примесные ионы Mg^{2+} . По данным элементного анализа примесь магния содержится в образцах $\eta-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\alpha_{Be}-Al_2O_3$ и $\alpha_{Pb6e}-Al_2O_3$. Однако стоит отметить, что примесь магния отсутствует в $\gamma_{Be}-Al_2O_3$, но при этом ФЛ F_2^{2+} -центров регистрируется в данном образце. Вопрос о том, что в этой ситуации играет роль компенсатора заряда остается открытым и является предметом дальнейших исследований. Отдельный интерес представляет полоса с максимумом $E_{\text{макс.}} = 3,31$ эВ (374 нм), которая наблюдается только в спектре ФЛ образца $\gamma_{Be}-Al_2O_3$ (**рис. 5.1.3, а**). В литературе имеется неоднозначное мнение относительно природы этой полосы. Большинство авторов считают, что люминесценция на длине волны $\sim 3,3$ эВ (375 нм) в Al_2O_3 обусловлена F_2^+ -центрами (кислородная дивакансия, захватившая три электрона) [135, 226, 237, 238]. Однако, в работе [135], посвященной исследованию наноструктурированных порошков Al_2O_3 методами ФЛ и катодолюминесценции, высказана гипотеза, что свечение на длине волны 3.2 эВ (387 нм) может быть отнесено к поверхностным аналогам F^+ -центров – F_s^+ -центрам.

Таблица 5.1.1. Значения максимумов и полуширины компонент гауссового разложения спектров ФЛ кислородных вакансий в однофазных Al_2O_3 .

Образец	$E_{\text{макс.}}$ (эВ)	ΔE (эВ)
$\alpha_{Be}-Al_2O_3$	$E_{\text{макс.1}} = 2.10$ (?)	$\Delta E_1 = 0.10$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.26$ (F_2^{2+})	$\Delta E_2 = 0.30$
	$E_{\text{макс.3}} = 2.42$ (F_2)	$\Delta E_3 = 0.40$
	$E_{\text{макс.4}} = 2.98$ (F)	$\Delta E_4 = \mathbf{0.16}$
$\alpha_{Pbe}-Al_2O_3$	$E_{\text{макс.1}} = 2.11$ (?)	$\Delta E_1 = 0.10$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.28$ (F_2^{2+})	$\Delta E_2 = 0.10$
	$E_{\text{макс.3}} = 2.46$ (F_2)	$\Delta E_3 = 0.40$
	$E_{\text{макс.4}} = 3.02$ (F)	$\Delta E_4 = \mathbf{0.20}$
$\theta-Al_2O_3$	$E_{\text{макс.1}} = 2.09$ (?)	$\Delta E_1 = 0.11$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.27$ (F_2^{2+})	$\Delta E_2 = 0.32$
	$E_{\text{макс.3}} = 3.02$ (F)	$\Delta E_3 = \mathbf{0.15}$
$\chi-Al_2O_3$	$E_{\text{макс.1}} = 2.31$ (F_2^{2+})	$\Delta E_1 = 0.25$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.47$ (F_2)	$\Delta E_2 = 0.45$
	$E_{\text{макс.3}} = 2.97$ (F)	$\Delta E_3 = \mathbf{0.17}$
$\eta-Al_2O_3$	$E_{\text{макс.1}} = 2.09$ (?)	$\Delta E_1 = 0.10$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.45$ (F_2)	$\Delta E_2 = 0.40$
	$E_{\text{макс.3}} = 3.04$ (F)	$\Delta E_3 = \mathbf{0.25}$
$\gamma_{Be}-Al_2O_3$	$E_{\text{макс.1}} = 2.09$ (?)	$\Delta E_1 = 0.13$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.28$ (F_2^{2+})	$\Delta E_1 = 0.30$
	$E_{\text{макс.3}} = 2.53$ (F_2)	$\Delta E_2 = 0.40$
	$E_{\text{макс.4}} = 3.03$ (F)	$\Delta E_3 = \mathbf{0.27}$
	$E_{\text{макс.5}} = 3.31$ (F_2^+ или F_s^+)	$\Delta E_4 = 0.14$
$\gamma_{Pbe}-Al_2O_3$	$E_{\text{макс.1}} = 2.07$ (?)	$\Delta E_1 = 0.14$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.40$ (F_2)	$\Delta E_2 = 0.44$
	$E_{\text{макс.3}} = 2.95$ (F)	$\Delta E_3 = \mathbf{0.43}$

В таблице 5.1.1 приведены соответствующие максимумы и полуширины полос ФЛ, относимых к свечению кислородных вакансий различного зарядового типа и их соответствующая интерпретация. Глядя на таблицу 5.1.1 следует, прежде всего, обратить внимание на значения полуширин полосы при 3.0 эВ, относимой к свечению F-центров (ΔE_F).

центр). Видно, что в зависимости от исследуемого образца различна и полуширина этой полосы. Наблюдается тенденция к увеличению $\Delta E_{F\text{-центр}}$ по мере понижения симметрии системы в ряду от $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 5.1.1). Так, наименьшие значения $\Delta E_{F\text{-центр}}$ соответствуют образцам $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а наибольшее значение у $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. В литературе [132] есть мнение, что время жизни люминесценции F-центров уменьшается по мере уменьшения размеров нанокристаллитов, соответственно полуширина полосы должна увеличиваться. Из данных ПЭМВР известно, что образец $\gamma_{\text{Пбe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наименьшим размером нанокристаллитов (10 – 15 нм). Таким образом, можно предположить, что такие изменения в полуширинах полосы ФЛ, соответствующей F-центрам, в зависимости от размера частиц в исследуемых образцах, является признаком наноразмерности.

Относительно природы полосы ФЛ с максимумом при ~ 2.1 эВ (590 нм) нет однозначной интерпретации. Однако среди возможных примесных дефектов, которые могут давать люминесценцию в данной спектральной области в Al_2O_3 можно выделить примесные ионы Mn^{2+} и Mn^{3+} . Несмотря на то, что в оксиде алюминия, чаще всего, они находятся в тетраэдрическом кислородном окружении [92, 207], в работе [96] авторы регистрировали ФЛ иона Mn^{2+} при ~ 600 нм (2.06 эВ) в пленках Al_2O_3 . Авторы работы [97], изучая люминесцентные свойства природных сапфиров, обнаружили полосы ФЛ с максимумами при ~ 605 нм (2.05 эВ) и 650 нм (1.9 эВ), отождествляя наблюдаемую люминесценцию со свечением ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} , соответственно.

5.2. Фотолюминесценция собственных дефектов в алюмохромовых катализаторах $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием хрома.

На рисунке 5.2.1 представлены спектры ФЛ модельных алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома, полученные на спектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении He-Cd лазером с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм. Все спектры записаны в одинаковых условиях при комнатной температуре. Полученные спектры ФЛ были сглажены в программе OriginPro 8.0 по тысячи точкам с использованием фильтров Савицкого-Голая. Как и в случае однофазных Al_2O_3 , все исследуемые образцы Al_2O_3 обладают люминесценцией в области 1,8 – 3,4 эВ (365 – 689 нм). Исследуемые модельные алюмохромовые катализаторы приготовлены на основе носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА), полученного методом центробежной термоактивации гиббсита. Видно, что, так же как и для однофазных Al_2O_3 , ФЛ при данных условиях измерений во всех случаях главным образом обусловлена люминесцентным проявлением кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии – F-, F_2^- , F_2^{2+} - центров, расположенных в структуре носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЦТА). Помимо полос ФЛ относимых к свечению кислородных вакансий, в спектрах ФЛ всех исследуемых образцов модельных катализаторов

наблюдается полоса люминесценции при ~ 2.1 эВ (590 нм), природа которой до конца неясна, но может быть обусловлена люминесцентным проявлением ионов Mn^{n+} ($n = 2, 3$).

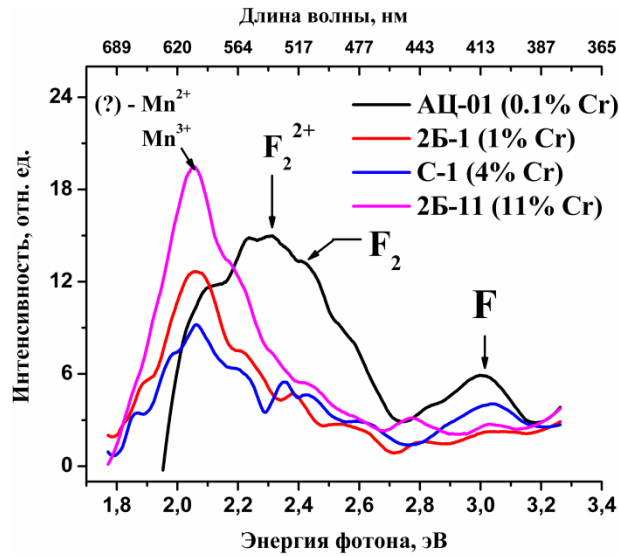


Рис. 5.2.1. – Спектры ФЛ модельных алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома: а – АЦ-01 (0,1 масс.% Cr); б – 2Б-1 (1 масс.% Cr); в – С-1 (4 масс.% Cr); г – 2Б-11 (11 масс.% Cr). Спектральное разрешение 20 см^{-1} . Измерения проведены на спектрометре LabRam HR 800. $T = 300 \text{ К}$

На **рисунке 5.2.2** в качестве примера приведены разложенные на гауссовы составляющие спектры ФЛ модельных алюмохромовых катализаторов АЦ-01 и 2Б-11. Наилучшее совпадение ($R^2 = 0.99$) аппроксимирующей и экспериментальной кривых достигается при разложении минимум на четыре и пять гауссовых компонент, соответственно, для образцов АЦ-01 и 2Б-11.

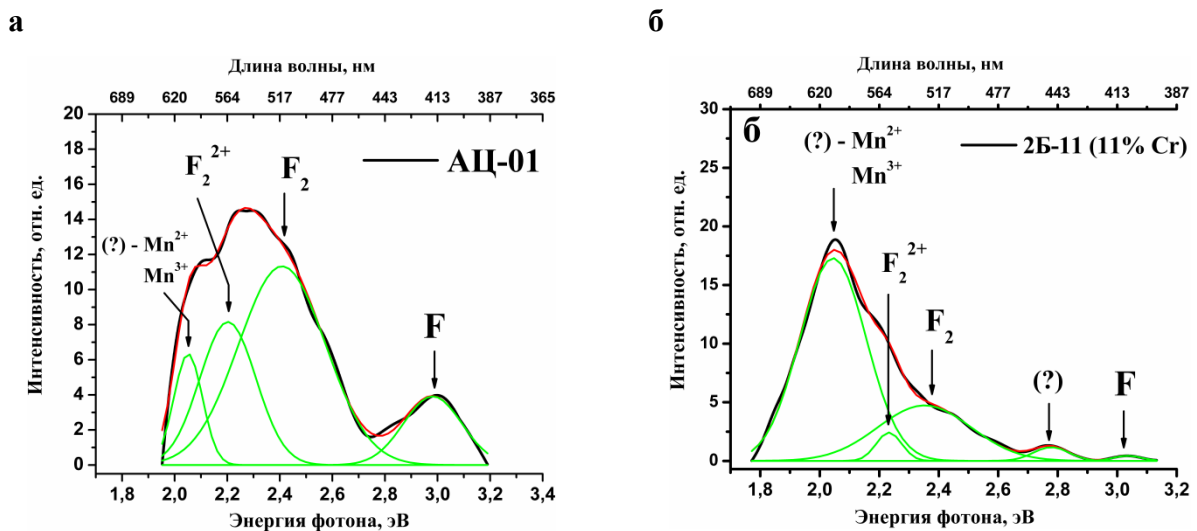


Рис. 5.2.2. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссовы составляющие) модельных алюмохромовых катализаторов АЦ-01 (а) и 2Б-11 (б). Спектральное разрешение 20 см^{-1} . Измерения проведены на спектрометре LabRam HR 800. $T = 300 \text{ К}$

Как видно из гауссового разложения спектров ФЛ образцов АЦ-01 и 2Б-11 и из **таблицы 5.2.1** увеличение содержания хрома в образцах не приводит к изменениям люминесцентных свойств вакансий кислорода. Значения максимумов ФЛ и полуширин полос люминесценции центров F-типа в исследуемых модельных алюмохромовых катализаторах и, в частности, в образцах АЦ-01 и 2Б-11 очень близко к соответствующим значениям, полученным для однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций.

Таблица 5.2.1. Значения максимумов и полуширины компонент гауссового разложения спектров ФЛ модельных алюмохромовых катализаторов АЦ-01 и 2Б-11.

АЦ-01	$E_{\text{макс.1}} = 2.06$ (?)	$\Delta E_1 = 0.11$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.20$ (F_2^{2+})	$\Delta E_2 = 0.27$
	$E_{\text{макс.3}} = 2.40$ (F_2)	$\Delta E_3 = 0.40$
	$E_{\text{макс.4}} = 2.98$ (F)	$\Delta E_4 = 0.22$
2Б-11	$E_{\text{макс.1}} = 2.05$ (?)	$\Delta E_1 = 0.18$
	$E_{\text{макс.2}} = 2.23$ (F_2^{2+})	$\Delta E_2 = 0.10$
	$E_{\text{макс.3}} = 2.37$ (F_2)	$\Delta E_3 = 0.38$
	$E_{\text{макс.4}} = 3.03$ (F)	$\Delta E_4 = 0.10$
	$E_{\text{макс.5}} = 2.76$ (?)	$\Delta E_5 = 0.12$

На настоящем этапе установление природы возникновения полосы люминесценции с максимумом при ~ 2.7 эВ (459 нм), которая наблюдается в спектрах ФЛ образцов модельных катализаторов 2Б-1 и 2Б-11 (**рис. 5.2.1, 5.2.2 б; табл. 5.2.1**) является предметом дальнейших исследований.

5.3 Выводы к Главе 5.

В **Главе 5** диссертационной работы проведены фотолюминесцентные исследования порошков однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций и модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием хрома с целью выявления люминесценции кислородных вакансий и установлении возможных корреляций в люминесцентных свойствах примесных ионов d-элементов и вакансий кислорода. В результате проведенных исследований во всех исследуемых образцах обнаружено свечение вакансий кислорода в различном зарядовом состоянии и их агрегатных центров – F-, F_2 -, F_2^{2+} -центры. На примере образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ показано, что в отличие от $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ отсутствие свечения ионов Mn^{4+} в

образце $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ предположительно может быть обусловлено взаимодействием с кислородными вакансиями, расположенными вблизи примесных ионов марганца, и образованием ионов Mn с другой степенью окисления, Mn^{n+} ($n=2, 3$). Показано, что независимо от фазового состава Al_2O_3 и содержания примесных *d*-элементов, в частности ионов Cr^{3+} , люминесцентные свойства кислородных вакансий существенным образом не меняются. Это, по всей видимости, связано с тем, что электронная структура вакансии кислорода определяется ближним порядком в расположении атомов.

Глава 6. ВЗАИМОСВЯЗЬ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА.

Ионы переходных элементов, расположенные на поверхности оксидов металлов обладают комплексом оптических и, в частности, люминесцентных свойств. Эти же ионы проявляют высокую каталитическую активность в ряде оксидов, в частности, в оксиде алюминия. В химической промышленности Al_2O_3 активно применяют в качестве носителя для гетерогенных катализаторов и, в частности, для алюмохромовых катализаторов, демонстрирующих высокую активность в реакции дегидрирования парафинов [170, 239, 240]. Среди большого многообразия полиморфных модификаций Al_2O_3 при приготовлении катализаторов чаще всего используют такие низкотемпературные фазы как η - и γ - Al_2O_3 . Определяющими факторами при выборе того или иного носителя Al_2O_3 являются его фазовый и примесный состав, величина удельной поверхности, морфология и дефектность структуры. Несмотря на длительные исследования и многолетний опыт использования алюмохромовых катализаторов в реакциях дегидрирования алканов, природа активных центров хрома, особенности их формирования в объеме и на поверхности носителя Al_2O_3 [170, 241, 242] до сих пор вызывают многочисленные вопросы, связанные с необходимостью дальнейшего совершенствования этих катализаторов. В современном катализе большое внимание уделяется одиночным ионам металлов на поверхности носителя [243, 244]. Для поиска и определения этих ионов как активных центров катализа используются сложные и дорогостоящие физико-химические методы исследования, к примеру, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), методы рентгеновской спектроскопии EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) и XANES (X-ray absorption near edge structure) и др. В работах [15, 245] авторы указывают, что метод фотолюминесцентной спектроскопии применим для исследования каталитически активных центров в гетерогенных катализаторах, особенностей взаимодействия активных центров с поверхностью оксидного носителя и, в перспективе, прогнозирования каталитической активности исследуемых катализаторов. В **Главе 3** диссертации показано, что использование подхода Cr^{3+} -зондирования позволило изучить ФЛ методом локальную структуру образцов Al_2O_3 различных полиморфных модификаций и, в частности, показать спектроскопические различия между $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые, в свою очередь, различаются между собой по ряду физико-химических свойств. В **Главе 4** диссертации методом ФЛ исследована электронная структура и фазовый состав модельных алюмохромовых катализаторов $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома от 0.1 до 11 масс.%, а также высокообогащенных по хрому катализаторов ИМ-2201 и КДМ-75, реально используемых в химической промышленности. На примере ФЛ исследований образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pbe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**Глава 3**) показана принципиальная возможность

выделить вклад поверхностной люминесценции в общую фотолюминесценцию хрома в матрице Al_2O_3 . В совокупности, дальнейшее развитие этих исследований позволит создать метод прогнозирования каталитических свойств, основанный на фотолюминесцентной регистрации поверхностных центров люминесценции и их количественной оценке как в модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ системах, так и в промышленных алюмохромовых катализаторах.

Таким образом, целью настоящей главы является обнаружение и исследование люминесцентных свойств каталитически активных поверхностных Cr^{3+} -центров ($\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$) в модельных алюмохромовых катализаторах $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ дегидрирования изобутана, приготовленных на основе Al_2O_3 различного фазового состава (η -, γ_{Be} -, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также в промышленных алюмохромовых катализаторах КДМ-М, ИМ-2201П и лабораторном образце 101 (катализатор 101) состав которого аналогичен промышленным алюмохромовым катализаторам. Установление взаимосвязи между люминесцентными и каталитическими свойствами активных поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в исследуемых алюмохромовых катализаторах.

По данным элементного анализа содержание Cr и других примесей d элементов в образце $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ лежало ниже предела обнаружения метода РФЛС ($<10^{-3}$ масс.%). Однако, как было показано ранее в **Главе 3** диссертации, методом ФЛ спектроскопии в $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявлены примесные ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} , внедренные в решетку Al_2O_3 с концентрациями $\sim 10^{-4}$ масс.%. В носителях $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ по данным элементного анализа примесь хрома отсутствует, но обнаружено присутствие Cu и Ti с концентрациями 0.01 масс.% и 0.06 масс.% для $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Cu и Fe в количестве 0.03 и 0.06 масс.% в образце $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. По результатам ФЛ исследований, проведенных в **Главе 3** диссертации, наличие ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} также установлено и в образцах $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Измеренные величины $S_{\text{уд}}$ для образцов носителей составили $190 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $85 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $241 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для всех образцов носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PbBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов ($[\text{Cr}^{3+}] = 0.25, 0.5$ и 1 масс.%) до проведения каталитических испытаний были зарегистрированы спектры ФЛ, часть из которых представлены на **рисунке 6.1**, и ВФЛ, представленные на **рисунке 6.2**. С целью не загромождать текст большим количеством графической информации, оставшиеся спектры ФЛ модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов приведены в Приложении к диссертации. Все спектры ФЛ (**рис. 6.1; Приложение, рис.1**) далее были разложены на гауссовы компоненты. При разложении каждого из спектров ФЛ на три гауссовых компоненты с максимумами при 14395 см^{-1} , 14105 см^{-1} и 13200 см^{-1} отклонение экспериментальных кривых от аппроксимирующих лежало в пределах нескольких процентов ($R^2 = 0.99$). Введение дополнительных гауссианов при разложении не приводило к увеличению

точности совпадения реальной и аппроксимирующей кривых. Все люминесцентные измерения были проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse при комнатной температуре.

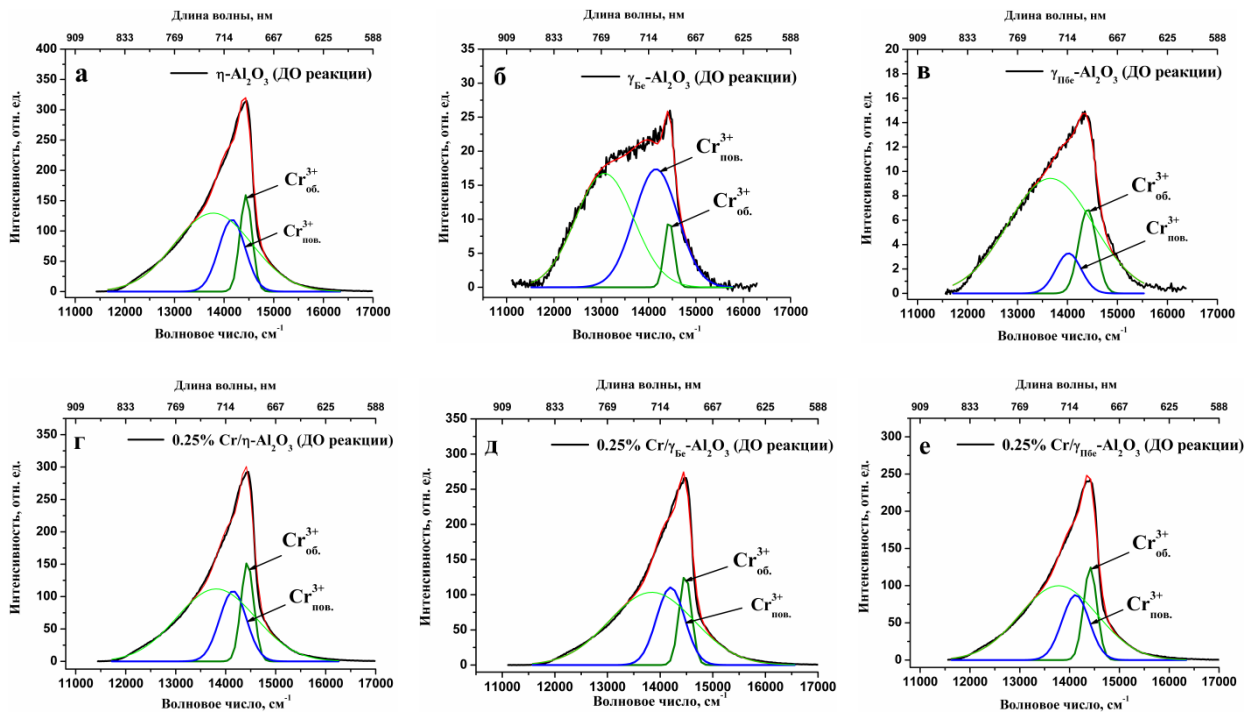
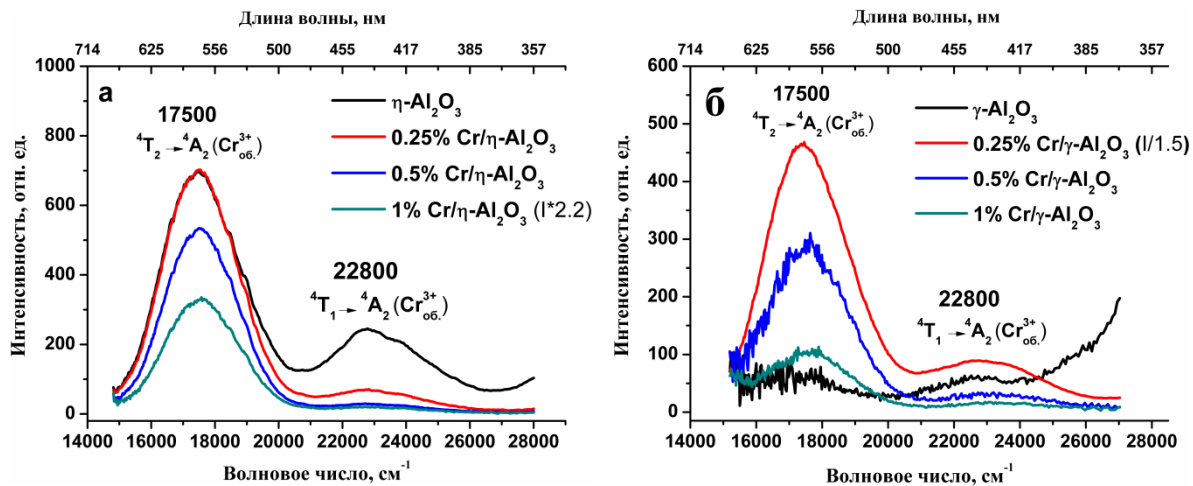


Рис. 6.1. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) образцов носителей η -, γ_{Be} - и γ_{Pbc} -Al₂O₃ (а - в) и Cr/Al₂O₃ катализаторов с содержанием хрома 0.25 масс. % (г - е) до проведения реакции дегидрирования. $\lambda_{ex} = 530$ нм (18870 см⁻¹). Спектральное разрешение 5 нм. T= 300 К

В спектрах ВФЛ (рис. 6.2) всех исследуемых образцов регистрируются полосы с максимумами 17500 см⁻¹ и 22800 см⁻¹. На рисунке 6.3 представлены спектры ЭСДО исследуемых Al₂O₃ носителей и модельных Cr/Al₂O₃ катализаторов до проведения каталитических испытаний.



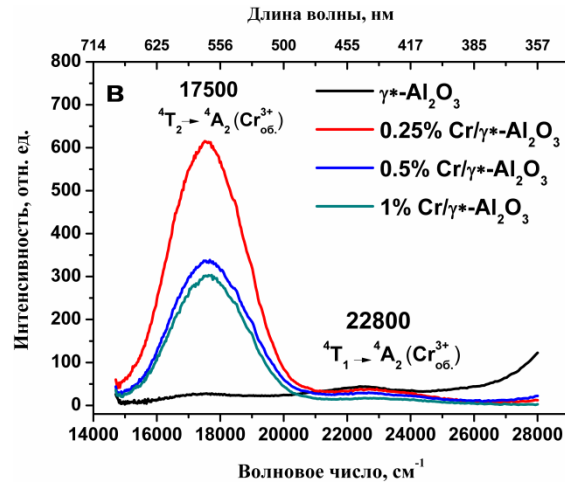


Рис. 6.2. – Спектры ВФЛ ($\lambda_{\text{макс.}} = 14\,395\text{ см}^{-1}$) образцов носителей η -, γ_{Be} - и $\gamma_{\text{Пбс}}$ - Al_2O_3 и $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным содержанием хрома до проведения реакции дегидрирования.

Спектральное разрешение 5 нм. $T = 300\text{ К}$

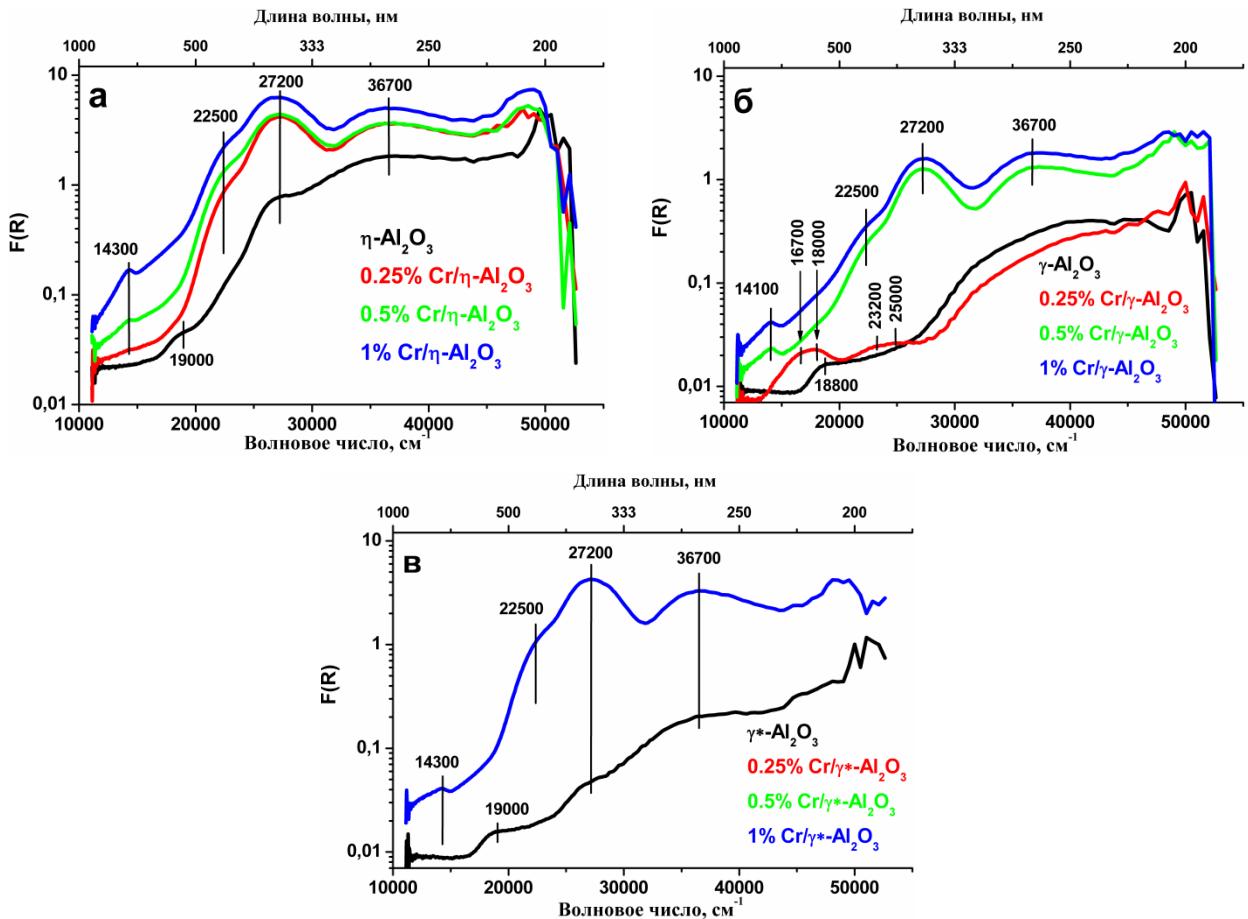


Рис. 6.3. – Спектры ЭСДО образцов носителей η - (а), γ_{Be} - (б) и $\gamma_{\text{Пбс}}$ - Al_2O_3 (в) и $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а – в) с различным содержанием хрома до проведения реакции дегидрирования

Как видно из **рис. 6.3 а и в** (черные кривые) спектры ЭСДО носителей η - Al_2O_3 и $\gamma_{\text{Пбс}}$ - Al_2O_3 содержат полосы поглощения в УФ и видимой областях спектра с максимумами при

19000 см^{-1} , 27200 см^{-1} и 36700 см^{-1} . В спектре ЭСДО носителя $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 6.3 б; черная кривая) регистрируется лишь одна полоса поглощения при 18800 см^{-1} и сильное поглощение в области выше 30000 см^{-1} . Спектры ЭСДО большинства модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов (рис. 6.3) содержат полосы поглощения с максимумами при значениях 14300 (14100) см^{-1} и 22500 см^{-1} в видимой области спектра, а также полосы поглощения 27200 см^{-1} и 36700 см^{-1} в УФ области. В спектре ЭСДО образца 0,25% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 6.3 б, красная кривая) наблюдаются только две пары полос поглощения 16700 см^{-1} и 18000 см^{-1} , 23200 см^{-1} и 25000 см^{-1} .

На рисунке 6.4 приведены спектры ФЛ образцов носителей и некоторых модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов после проведения каталитических испытаний. Остальные спектры модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов после реакции дегидрирования также представлены в Приложении (рис. 2). Спектры ФЛ (рис. 6.4) были разложены на гауссовы составляющие, что также дало наличие трёх компонент люминесценции с максимумами при 14395 см^{-1} , 14105 см^{-1} и 13200 см^{-1} .

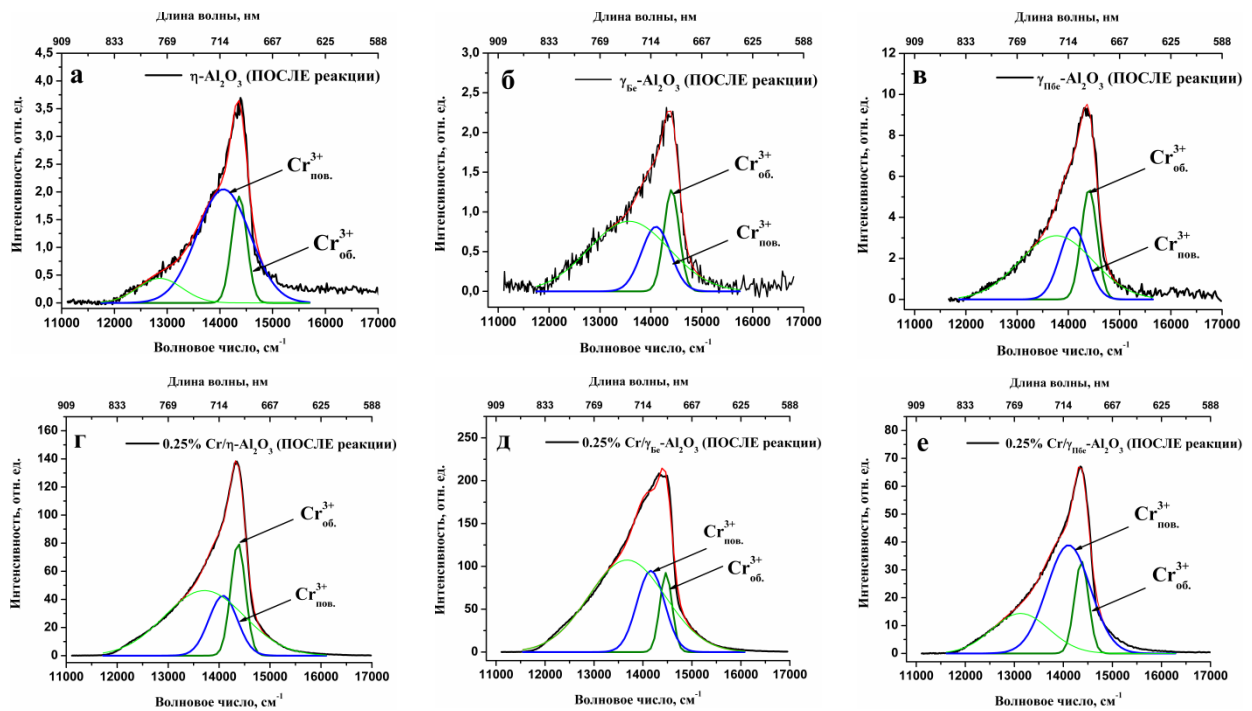


Рис. 6.4. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) образцов носителей η -, γ_{Be} - и γ_{PBe} - Al_2O_3 (а - в) и $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с содержанием хрома 0.25 масс.% (г - е) после проведения реакции дегидрирования. $\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$ (18870 см^{-1}). Спектральное разрешение 5 нм. $T = 300 \text{ К}$

Каталитические характеристики образцов носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{PBe}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов ($[\text{Cr}^{3+}] = 0.25, 0.5$ и $1 \text{ масс.}\%$) в реакции дегидрирования изобутана представлены в Главе 2 (параграф 2.11), таблица 2.11.1.

Из полученных данных ФЛ, ВФЛ и ЭСДО следует, что во всех исследуемых образцах носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модельных катализаторов $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до проведения каталитических испытаний, люминесценция, наблюдаемая в области $11000 - 17000 \text{ см}^{-1}$, преимущественно обусловлена излучательными электронными переходами в ионах Cr^{3+} , расположенных в решетке Al_2O_3 . Так, в спектрах ВФЛ (**рис. 6.2**) исследуемых образцов полосы с максимумами 17500 см^{-1} и 22800 см^{-1} соответствуют переходам ${}^4\text{T}_1, {}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} , внедренных в матрицу Al_2O_3 [246, 247]. В спектрах ЭСДО присутствуют характерные для системы $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ полосы поглощения, соответствующие переходам с основного состояния ${}^4\text{A}_2$ иона Cr^{3+} на возбужденные ${}^4\text{T}_1$ и ${}^4\text{T}_2$ термы [2, 37, 38]. В спектрах ЭСДО всех исследуемых образцов катализаторов $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 6.3**; красная, зеленая и синяя кривые) полоса поглощения с максимумом при 22500 см^{-1} обусловлена проявлением $d-d$ перехода ионов Cr^{3+} в октаэдрической кислородной координации ($\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$), стабилизированных в матрице Al_2O_3 [38]. Для нанесенного образца $0,25\% \text{ Cr}/\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 6.3 б**, красная кривая) наблюдаемые в видимой области спектра ЭСДО две пары полос поглощения 16700 см^{-1} и 18000 см^{-1} , и 23200 см^{-1} и 25000 см^{-1} соответствуют двум $d-d$ переходам ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$. Эти ионы стабилизированы в объеме матрицы носителя, но в различных местах решетки, которым соответствует разная сила кристаллического поля, создаваемого лигандами первой координационной сферы вокруг ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$. Первая группа ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ (полосы поглощения 16700 см^{-1} и 23200 см^{-1}) относится к слабому кристаллическому полю, подобному $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вторая группа ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ относится к более сильному кристаллическому полю (полосы поглощения 18000 см^{-1} и 25000 см^{-1}), подобному $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В спектрах ЭСДО всех исследуемых образцов наблюдается также ряд других полос поглощения, обусловленных проявлением зарядовых состояний Cr, отличных от степени окисления $3+$, и иных d элементов. Так, в видимой области спектров ЭСДО исходных оксидов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 6.3 а-в**; черная кривая) полоса поглощения с максимумом при 19000 см^{-1} (18800 см^{-1}) наиболее вероятно обусловлена проявлением $d-d$ перехода ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$, присутствующих в образцах в качестве неконтролируемых примесей. В спектре ЭСДО исходного носителя $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 6.3 б**; черная кривая) сильное поглощение в области выше 30000 см^{-1} может быть обусловлено проявлением полосы переноса заряда лиганд-металл (ППЗ Л–М) ионов $\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$, поскольку их ППЗ Л–М начинают проявляться в данной области спектра [38]. В УФ области спектров полосы поглощения при 27200 см^{-1} и 36700 см^{-1} вероятнее всего обусловлены проявлением ППЗ Л–М ионов Cr^{6+} в тетраэдрической кислородной координации ($\text{Cr}^{6+}_{\text{Td}}$) [88]. Для нанесенных катализаторов $\text{Cr}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 6.3 а**; красная, зеленая и синяя кривые), $\text{Cr}/\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**рис. 6.3 б**; зеленая и синяя кривые) и всех образцов γ_{Pb} - серии (**рис. 6.3 в**) две интенсивные полосы поглощения в спектрах ЭСДО в УФ области спектра с максимумами при 27200 см^{-1} и 36700 см^{-1} также относятся к ППЗ Л–М ионов

$\text{Cr}^{6+}_{\text{Td}}$. Полоса поглощения небольшой интенсивности в видимой области спектра с максимумом при 14300 см^{-1} (14100 см^{-1}) вероятно обусловлена присутствием малой доли ионов Cr^{5+} в октаэдрической кислородной координации ($\text{Cr}^{5+}_{\text{Oh}}$).

Первый гауссиан в спектрах ФЛ с максимумом 14395 см^{-1} (**рис. 6.1**; темно-зеленая кривая) надежно соответствует свечению ионов Cr^{3+} , занимающих регулярные позиции ионов Al^{3+} в объеме решетки Al_2O_3 ($\text{Cr}^{3+}_{\text{об}}$ -центры; резонансный переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$). Второй гауссиан в спектрах ФЛ с максимумом при 14105 см^{-1} (**рис. 6.1**; синяя кривая) обусловлен люминесценцией ионов Cr^{3+} , занимающих позиции низкой симметрии в решетке Al_2O_3 . Это характерно для шпинельных оксидных структур с хромом, например, в случае александрита ($\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$) [193]. Наличие ионов Cr^{3+} в низкой локальной симметрии в Al_2O_3 было показано методом ФЛ спектроскопии ранее, в частности, в работах [175, 248]. Таким образом, за люминесценцию с максимумом при 14105 см^{-1} (переход ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$) могут быть ответственны ионы Cr^{3+} , расположенные в приповерхностных слоях нанокристаллитов Al_2O_3 ($\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$ -центры). В этих слоях локальное окружение иона претерпевает более сильные искажения по сравнению с объемными центрами, что приводит к понижению симметрии окружения иона. Вследствие сильного перекрывания полос ФЛ с максимумами при 14395 см^{-1} ($\text{Cr}^{3+}_{\text{об}}$) и 14105 см^{-1} ($\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$), спектр ВФЛ для полосы люминесценции, центрированной при 14105 см^{-1} ($\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$), вероятно, в дальнейшем может быть получен при проведении низкотемпературных измерений ($T = 77 \text{ К}$) исследуемых образцов и при более высоком спектральном разрешении. Примеси других d элементов, помимо хрома, могут быть ответственны за третью компоненту гауссового разложения спектров ФЛ с максимумом при 13200 см^{-1} (**рис. 6.1**, светло-зеленая кривая). Среди таких примесей в данной спектральной области в Al_2O_3 способны люминесцировать: $\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$ [197, 249], $\text{Ti}^{3+}_{\text{Oh}}$ [53, 70, 250], $\text{V}^{4+}_{\text{Oh}}$ [53, 251]. По данным элементного анализа, в носителе $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ из указанных примесей присутствует только Fe. Поэтому самая низкоэнергетическая компонента в спектрах ФЛ исследуемых образцов, наиболее вероятно, относится к свечению примесных ионов Fe^{3+} , расположенных в тетраэдрической кислородной координации ($\text{Fe}^{3+}_{\text{Td}}$) в решетке Al_2O_3 . Кроме того, как было показано ранее в **Главе 3** диссертации, ФЛ исследования однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций показали наличие примесных ионов Fe^{3+} в структуре каждого из образцов, за исключением $\alpha_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha_{\text{Гбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Разложенные на гауссовы компоненты спектры ФЛ носителей Al_2O_3 и модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов после проведения каталитических испытаний (**рис. 6.4**) демонстрируют наличие люминесценции в области $11000 - 17000 \text{ см}^{-1}$, которая, как было показано выше,

преимущественно обусловлена ФЛ ионов Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 : $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ - (14395 см^{-1}) и $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ - (14105 см^{-1}) центры.

Полученные люминесцентные данные были использованы для расчета интегральной интенсивности ФЛ центров $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ и $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ с целью дальнейшей оценки их концентраций. Ранее было показано, что метод ФЛ спектроскопии позволяет выявлять примесные ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} в концентрации $\sim 10^{-4}$ масс.% в порошках Al_2O_3 низкотемпературных модификаций ($\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$) без дополнительного легирования хромом. В этих порошках содержание хрома по данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии лежало ниже предела обнаружения данного метода ($< 10^{-3}$ масс.%). На точность количественной оценки ионов Cr^{3+} с использованием ФЛ метода в катализаторах $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при содержании хрома свыше 1 масс.% начинают влиять эффекты тушения ФЛ и реабсорбции излучения. При содержании хрома ≤ 1 масс.% количество ионов Cr^{3+} в исследуемых носителях и $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах пропорционально интегральной интенсивности ФЛ ионов Cr^{3+} , тем самым, площади под кривой ФЛ данных центров. В исследуемых образцах имеется два типа центров Cr^{3+} – объемные $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ - и поверхностные $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ - центры, каждому из которых соответствует своя кривая ФЛ. Соответствующие значения площадей под кривыми ФЛ центров $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ и $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ до и после проведения реакции дегидрирования были рассчитаны в программе OriginPro 8.0. Таким образом, разумно положить, что:

$$[\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}] = \frac{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}})}{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}}) + (S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})} \times [\text{Cr}^{3+}] \quad (1)$$

$$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}] = \frac{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})}{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}}) + (S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})} \times [\text{Cr}^{3+}] \quad (2)$$

, где $S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}}$ – площадь под кривой ФЛ объемных $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ -центров;

$S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}}$ – площадь под кривой ФЛ поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров.

Формулы (1), (2) справедливы для исходных образцов до проведения каталитических испытаний (при расчете $[\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}]_{\text{д.р.}}$ и $[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}}$):

$$[\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}]_{\text{д.р.}} = \frac{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}})_{\text{д.р.}}}{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}})_{\text{д.р.}} + (S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})_{\text{д.р.}}} \times [\text{Cr}^{3+}] \quad (3)$$

$$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}} = \frac{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})_{\text{д.р.}}}{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}})_{\text{д.р.}} + (S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})_{\text{д.р.}}} \times [\text{Cr}^{3+}] \quad (4)$$

, где $(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}})_{\text{д.р.}}$ – площадь под кривой ФЛ объемных $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ -центров в образцах до проведения реакции дегидрирования;

$(S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})_{\text{д.р.}}$ – площадь под кривой ФЛ поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в образцах до проведения реакции дегидрирования.

Однако для образцов *после* реакции дегидрирования, без последующей регенерации, количество каталитически активных поверхностных центров $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ ($[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{п.р.}}$) уменьшается, поэтому их оценку следует проводить по следующей формуле:

$$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{п.р.}} = \frac{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})_{\text{п.р.}}}{(S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}})_{\text{д.р.}}} \times [\text{Cr}^{3+}] \quad (5)$$

Все вышеуказанные оценки были проведены в одинаковых условиях. В расчетах использованы только площади под кривыми гауссового разложения спектров ФЛ, соответствующие люминесценции $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ - и $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ -центров – $S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}}$ и $S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}}$, соответственно. Учет в расчетах других примесей *d* элементов, которые не проявляют каталитической активности в исследуемой реакции, например примесных ионов Fe^{3+} , внедренных в матрицу Al_2O_3 (третий гауссиан в спектрах ФЛ – **рис.6.1, рис. 6.3**; светло-зеленая кривая), может привести к ошибке при оценке концентраций активных в реакции $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ - центров. Практически во всех случаях, начиная с носителей Al_2O_3 , интегральная интенсивность люминесценции хрома в исследуемых образцах *после* реакции оказалась ниже, чем *до* каталитических испытаний. Исключение составляют образцы модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с концентрацией ионов Cr^{3+} , равной 0.5 и 1 масс.%, приготовленные на основе носителя $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. В спектрах ФЛ этих образцов *после* реакции дегидрирования в сравнении с их спектрами *до* реакции устойчиво наблюдается тенденция к увеличению именно объемной люминесценции хрома (параметр $S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}}$). Указанная тенденция может быть вызвана перегруппировкой ближайшего окружения части $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров и других ионов хрома, расположенных в поверхностных слоях этих образцов при нагреве в каталитическом реакторе. Такие изменения могут привести к образованию дополнительных октаэдрических структур с внедренными ионами хрома и, таким образом, к увеличению количества люминесцентных $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ -центров, расположенных в объеме и которые неактивны в каталитической реакции. Действительно, из каталитических данных образцов $\gamma_{\text{Пбс}}$ -серии (**Глава 2, табл. 2.11.1**) видно, что, несмотря на более высокое общее содержание ионов Cr^{3+} , выход изобутилена (Y , в масс.%) для модельных катализаторов 0.5% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 1% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ~ 1.6 раз ниже, чем для образца 0.25% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Также наблюдаются более низкие значения конверсии: 6.5% и 6.9% для катализаторов 0.5% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 1% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно, в то время как для образца 0.25% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ значение конверсии равно 8%. Следует отметить, что для всех других исследуемых катализаторов $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ значения параметров $(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}})_{\text{д.р.}}$ and $(S_{\text{ФЛ}}^{\text{об.}})_{\text{п.р.}}$ остаются практически неизменными, что указывает на одинаковые концентрации $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ -центров в образцах *до* и *после* реакции дегидрирования.

Особенно сильно отличия в интегральной интенсивности люминесценции исследуемых образцов проявляются для гауссовой компоненты в спектрах ФЛ, которая отождествляется

свечению $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в Al_2O_3 (параметр $S_{\text{ФЛ}}^{\text{пов.}}$). Полагая, что именно ионы $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ являются основными каталитическими центрами, используя формулы (4) и (5), были проведены оценки их содержания (в масс.%) по ФЛ данным в образцах $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до и после реакции дегидрирования. Ниже представлен анализ и сравнение этих данных с каталитическими характеристиками $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Для исследуемых Al_2O_3 носителей наиболее высокие каталитические характеристики (активность и конверсия) в реакции дегидрирования изобутана демонстрирует носитель $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. Глава 2, табл. 2.11.1). При этом каталитические данные хорошо коррелируют с полученными ФЛ данными, поскольку после разложения на гауссовы составляющие спектров ФЛ носителей до реакции, значение интегральной интенсивности ФЛ, соответствующее свечению $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров, среди всех Al_2O_3 носителей оказалось наибольшим именно для образца $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В таблице 6.1 представлены расчетные значения количества $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров до и после каталитических испытаний (без регенерации), а также соответствующие параметры по выходу изобутилена для модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, приготовленных на основе носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 6.1. Сравнение содержания $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров с каталитическими характеристиками в реакции дегидрирования изобутана для $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов ($[\text{Cr}^{3+}] = 0.25, 0.5$ и 1 масс.%), приготовленных на основе носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Наименование $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]$, 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.%
	$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}}$	$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{п.р.}}$		
0.25% Cr/ $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,15	0,11	2,49	3,6
0.25% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,15	0,06	3,15	2,6
0.25% Cr/ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,17	0,15	8,0	3,9
0.5% Cr/ $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,27	0,33	2,24	2,2
0.5% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,29	0,11	3,05	2,9
0.5% Cr/ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,27	0,06	6,35	6,2
1% Cr/ $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,54	0,78	2,24	2,4
1% Cr/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,56	0,11	2,95	4,1
1% Cr/ $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,70	0,02	8,23	18,8

* – $[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}} / ([\text{Cr}^{3+}] \cdot S_{\text{уд.}})$ – доля активных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров ($\text{г}/\text{м}^2$), расположенных на поверхности носителя Al_2O_3 для каждой серии модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Видно, что содержание $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров во всех модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах после реакции дегидрирования ($[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{п.р.}}$) существенно снизилось. Это может свидетельствовать о протекании процессов зауглероживания поверхности $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в ходе реакции. При этом уменьшение количества $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в образцах $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после реакции является дополнительным подтверждением того, что данные центры расположены на поверхности исследуемых катализаторов. Некоторые несоответствия наблюдаются для модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов на основе носителя $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. В частности, для образца 1% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержание $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров после каталитических испытаний (без регенерации) в ~ 1.4 раза выше, чем их количество до реакции. Причиной тому может служить наиболее развитая удельная поверхность $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($241 \text{ м}^2/\text{г}$), среди всех исследуемых в работе носителей, что приводит к повышенной адсорбционной способности для молекулярной воды и ОН-групп. Кроме того, по данным термогравиметрического анализа, проведенного для образцов $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержание объемных и поверхностных ОН-групп в $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 3.3 раза выше чем, к примеру, для $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поскольку все ФЛ измерения образцов $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ проведены в атмосфере воздуха, то до каталитических испытаний, взаимодействие $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров с ОН-группами близко к процессам зауглероживания, что приводит к тушению их люминесценции и влияет на оцененное из ФЛ данных содержание $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров. Здесь необходимо отметить, что были также проведены ФЛ исследования модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов после реакции дегидрирования с дальнейшей регенерацией образцов. Анализ полученных ФЛ спектров и последующие оценки показали, что содержание $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в катализаторах после реакции в результате регенерации ожидаемо восстанавливается до исходного значения.

Поверхностные $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центры по своей природе и содержанию в исследуемых образцах являются самыми значимыми из всех возможных центров каталитической активности в реакции дегидрирования алканов. Поэтому, измеряя их количество на поверхности для определенных концентраций хрома и для разных фаз носителей Al_2O_3 до проведения реакции, можно прогнозировать каталитическую активность образца. Иными словами, чем выше удельное содержание $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров на поверхности модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов до реакции (параметр $[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]_{\text{д.р.}} / ([\text{Cr}^{3+}] \cdot S_{\text{уд.}})$), тем более высокие значения выхода продукта целевой реакции (Y) следует ожидать. Представленные в **табл. 6.1** значения вышеуказанных параметров в основном подтверждают наши предположения. Исключение составляет образец 0.25% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, о чем будет сказано ниже. Несмотря на то, что носитель $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает наименьшей величиной $S_{\text{уд.}}$ ($85 \text{ м}^2/\text{г}$) среди всех представленных в работе Al_2O_3 , по каталитическим данным (**Глава 2, табл. 2.11.1**) наилучшие значения выхода изобутилена и конверсии наблюдаются для образца 1% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это согласуется с зависимостями выхода

изобутилена от доли поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров, оцененной из ФЛ данных (см. **табл. 6.1**), и с фактом того, что образец 1% $\text{Cr}^{3+}/\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее активным среди всех исследуемых в работе катализаторов, для которых активность в основном обусловлена наличием поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров.

Из литературных данных [84, 87, 171, 242] известно, что ионы Cr^{3+} , расположенные на поверхности алюмохромовых катализаторов делятся на несколько типов. Одними из них являются ионы Cr^{3+} , изначально присутствующие на поверхности катализатора. Другой тип – ионы Cr^{3+} , образованные при восстановлении в процессе дегидрирования более высоковалентных ионов хрома Cr^{5+} и Cr^{6+} , также присутствующих в катализаторах. Исследуемые нами в данной работе активные $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центры соответствуют поверхностным ионам Cr^{3+} , которые изначально находятся на поверхности катализатора. Такой вывод можно сделать из ФЛ данных, поскольку мы регистрируем люминесцентный сигнал от $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров во всех исследуемых образцах до реакции. Как следует из данных ЭСДО, в модельных катализаторах $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\gamma_{\text{Пбс}}$ -серии, помимо ионов Cr^{3+} , также присутствуют ионы Cr^{5+} и Cr^{6+} . Таким образом, мы предполагаем, что помимо изначально присутствующих на поверхности катализатора $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров большой вклад в каталитическую активность образца 0.25% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывают поверхностные ионы Cr^{3+} , образованные при восстановлении ионов Cr^{5+} и Cr^{6+} в ходе протекания реакции дегидрирования. Кроме того, исходная концентрация Cr^{5+} и Cr^{6+} ионов в образце 0.25% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ может оказаться выше, чем в образцах 0.25% $\text{Cr}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 0.25% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Необходимо отметить, что отклонения в наблюдаемой корреляции между ФЛ данными и каталитическими характеристиками исследуемых носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{Cr}^{3+}] \sim 10^{-4}$ масс.%) и модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов ($[\text{Cr}^{3+}] = 0.25, 0.5, 1$ масс.%), приготовленных на их основе, находят свое объяснение как учет воздействия среды и химических процессов на свойства катализатора.

На **рисунках 6.5, 6.6** представлены спектры ФЛ промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ-М, ИМ 2201П и катализатора 101 – лабораторного образца, состав которого аналогичен промышленным алюмохромовым катализаторам, до и после проведения реакции дегидрирования изобутана. Данные о содержании хрома и величинах $S_{\text{уд}}$ катализаторов КДМ-М, ИМ 2201П и катализатора 101 приведены в **Главе 2**, в **параграфах 2.5** и **2.7**, соответственно. Спектры ФЛ катализаторов КДМ-М и ИМ 2201П получены практически в тех же условиях, что и для носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Бс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов ($[\text{Cr}^{3+}] = 0.25, 0.5, 1$ масс.%). Единственным отличием является выбранное значение спектрального разрешения, в данном случае оно составляло не 5 нм, а 10 нм.

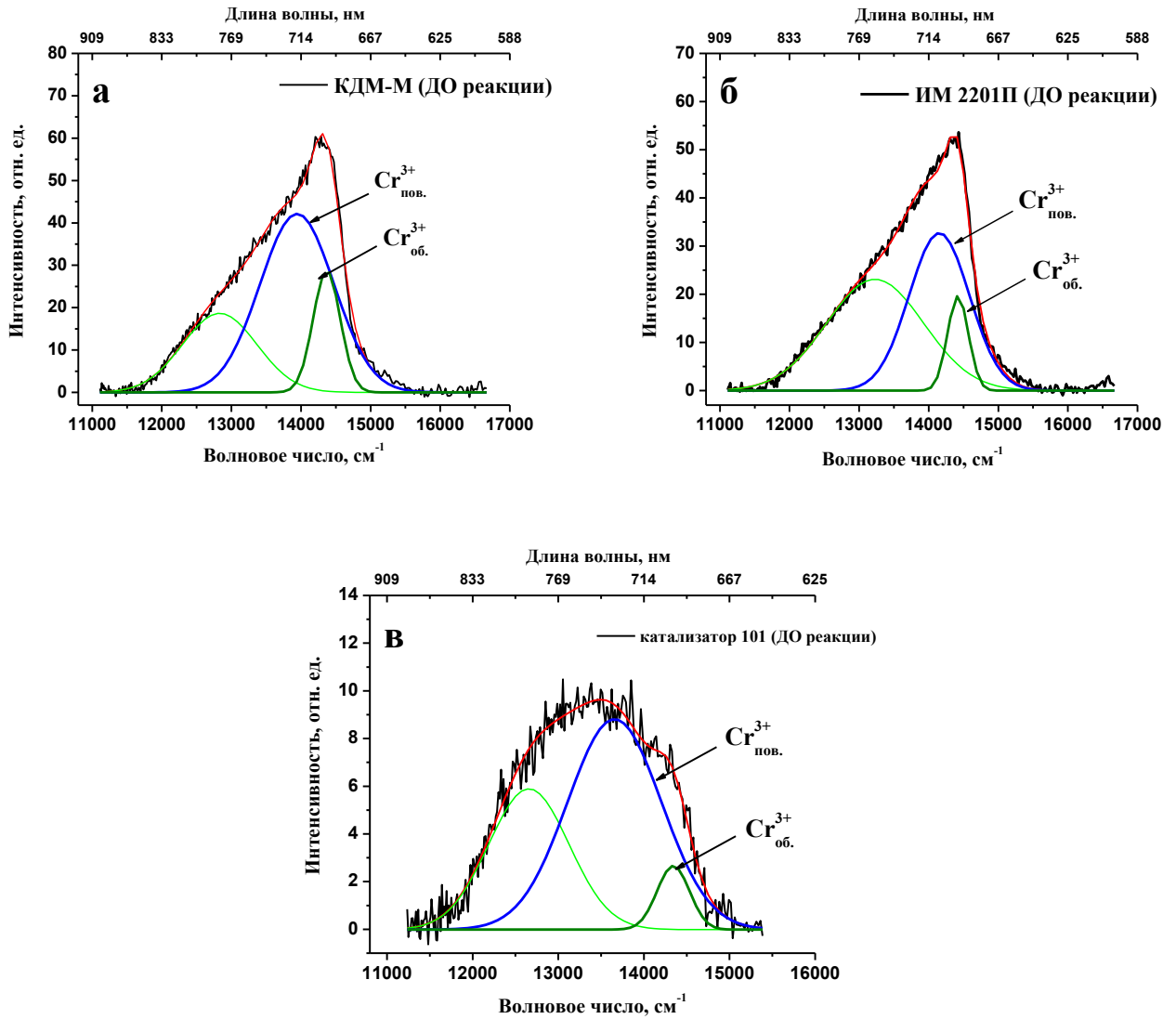
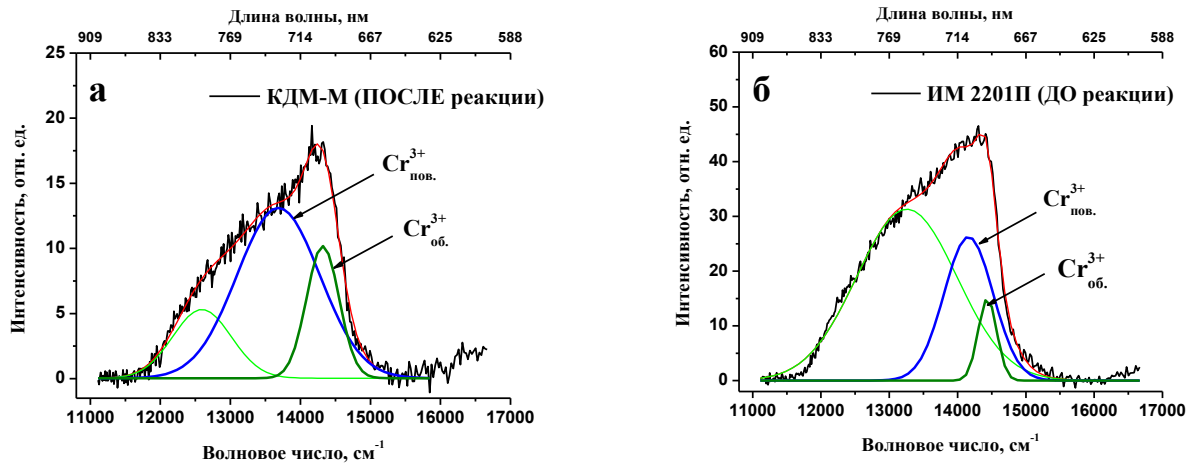


Рис. 6.5. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ-М (а) и ИМ-2201П (б) и катализатора 101 (в) до проведения реакции дегидрирования. $\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$ (18870 см^{-1}). Спектральное разрешение 10 нм. $T = 300 \text{ К}$



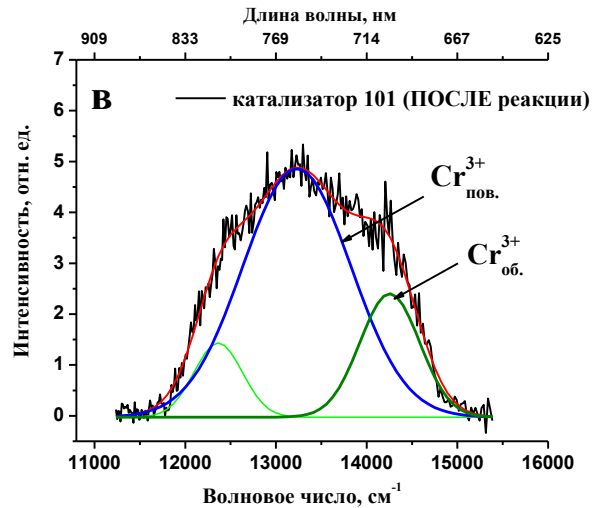


Рис. 6.6. – Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ-М (а) и ИМ 2201П (б) после проведения реакции дегидрирования.

$\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм} (18870 \text{ см}^{-1})$. Спектральное разрешение 10 нм. $T = 300 \text{ К}$

Разложение спектров ФЛ образцов КДМ-М, ИМ 2201П, катализатора 101, как и для модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, дало по три компоненты ФЛ. Значения максимумов компонент гауссового разложения спектров ФЛ исследуемых промышленных катализаторов приведены в **таблице 6.2**.

Таблица 6.2. Значения максимумов компонент гауссового разложения спектров ФЛ промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ-М, ИМ 2201П и катализатора 101

Наименование $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$E_{\text{макс.1}} (\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+})$, см^{-1}	$E_{\text{макс.2}} (\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}})$, см^{-1}	$E_{\text{макс.3}} (\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}})$, см^{-1}
КДМ-М	$\sim 12800 \pm 10$	$\sim 13800 \pm 11$	$\sim 14300 \pm 11$
ИМ 2201П	$\sim 13000 \pm 10$	$\sim 14000 \pm 11$	$\sim 14400 \pm 11$
катализатор 101	$\sim 12500 \pm 10$	$\sim 13600 \pm 11$	$\sim 14300 \pm 11$

Аналогично, как и в случае с носителями и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модельными $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторами ($[\text{Cr}^{3+}] = 0.25, 0.5, 1 \text{ масс.}\%$), для промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ-М и ИМ 2201П с использованием формул (4), (5) были проведены оценки содержания $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в образцах *до* и *после* реакции дегидрирования. Полученные результаты и их сравнение с каталитическими характеристиками (**Глава 2, параграф 2.11, табл. 2.11.2**) образцов КДМ-М, ИМ-2201П и катализатора 101 представлены в **таблице 6.3**.

Таблица 6.3. Сравнение содержания $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров с каталитическими характеристиками в реакции дегидрирования изобутана для $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Наименование $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$[\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}]$, 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 6.3** 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 выхода изобутилена (Y, масс.%) 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 ($\text{г}/\text{м}^2$), расположенных на поверхности носителя Al_2O_3 , имеет наибольшее значение именно в наиболее активном катализаторе 101.

6.1 Выводы к Главе 6

В Главе 6 проведены комплексные исследования высокодисперсных порошков однофазных носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным содержанием хрома ($[\text{Cr}^{3+}] = 0,25, 0,5$ и 1 масс.%), приготовленных на основе данных носителей, а также промышленных алюмохромовых катализаторов КДМ-М, ИМ 2201П, катализатор 101. Методом ФЛ спектроскопии во всех исследуемых образцах, начиная с носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Пбс}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявлена люминесценция, преимущественно обусловленная свечением ионов Cr^{3+} в матрице Al_2O_3 . Анализ полученных данных позволил разделить наблюдаемую ФЛ на свечение как объемных $\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ -центров, так и $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров, расположенных вблизи поверхности нанокристаллитов Al_2O_3 . Для всех образцов модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов *до* и *после* реакции дегидрирования изобутана из данных ФЛ спектроскопии были проведены оценки содержания $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров. В результате показано, что с ростом доли $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров, расположенных на поверхности носителя Al_2O_3 , в рамках каждой из η -, γ_{Be} - и $\gamma_{\text{Пбс}}$ -серий модельных $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов ($[\text{Cr}^{3+}] = 0,25, 0,5$ и 1 масс.%) происходит увеличение выхода изобутилена и конверсии в реакции дегидрирования изобутана. Из проведенных по ФЛ данных оценок также следует, что количество активных в реакции поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров имеет максимальное значение для модельного катализатора 1% $\text{Cr}/\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, который, в свою очередь, демонстрирует наилучшие показатели по выходу

изобутилена и конверсии среди всех исследуемых образцов. Аналогично, ФЛ исследования промышленных алюмохромовых катализаторов также позволило выявить ФЛ поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров и оценить их концентрацию для каждого из катализаторов. В результате показано, что промышленный катализатор 101, обладающий наиболее высокими активностью и селективностью в реакции дегидрирования изобутана, имеет наибольшую долю поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров среди исследуемых в работе промышленных алюмохромовых катализаторов.

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 $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных работ, представленных в диссертации, по изучению структурных свойств, морфологии и элементного состава высокочистых однофазных порошков Al_2O_3 различных полиморфных модификаций (η -, γ_{Be} -, $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Be}}$ -, χ -, θ -, α_{Be} -, $\alpha_{\text{Pb}}^{\text{Be}}$ -) и алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием хрома (0,1 – 16 масс.%) можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 ковалентная связь усиливается в сравнении с α - Al_2O_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 $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтезированных из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит, соответственно). Показано, что отсутствие люминесценции ионов Mn^{4+} в $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ее наличие в $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ может служить индикатором обнаружения данной фазы. Детальное исследование локальной и электронной структуры образцов $\gamma_{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Be}}\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые существенно различаются по ряду физико-химических характеристик, проводилось в комплексе с другими методами, в частности, РФА, ПЭМВР, ТГА;

3. Для модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% и промышленных катализаторов ИМ-2201, КДМ показана принципиальная возможность определения фазового состава методом ФЛ, используя $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ в качестве иона-зонда. В исследуемых образцах выявлены полиморфные модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

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} -, $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Be}}$ -, 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 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%;

5. Разработана ФЛ методика по обнаружению и оценке содержания поверхностных $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров в наноструктурированных $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ системах на фоне общего содержания

хрома 0,1 – 11 масс.%. С использованием разработанной ФЛ методики в исследуемых образцах η - Al_2O_3 , γ_{Be} - Al_2O_3 и γ_{PbBe} - Al_2O_3 , в модельных системах $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и в промышленных алюмохромовых катализаторах выявлены ионы Cr^{3+} ($\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центры), расположенные вблизи поверхности, наряду с объемными центрами Cr^{3+} ($\text{Cr}^{3+}_{\text{об.}}$ -центры) внутри структуры нанокристаллитов Al_2O_3 .

В заключение автор выражает благодарность своему научному руководителю к. ф.-м. н. Снытникову Валерию Николаевичу за помощь в подготовке диссертационной работы. Автор искренне благодарен Расторгуеву А. А. за неоценимую пользу научного общения, **д.х.н. Криворучко О.П.** и к.х.н. Жужгову А. В. за синтез однофазных порошков Al_2O_3 и модельных алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{Cr}^{3+}] = 0,25 - 1$ масс.%) и за обсуждение результатов физико-химических методов исследования, к.ф.-м.н. Костюкову А. И. за обсуждение фотолюминесцентных данных, к.ф.-м.н. Лариной Т. В. за проведенные измерения образцов методом ЭСДО и обсуждение полученных результатов, к. х. н. Ищенко А. В. за выполнение исследований ПЭМВР, к.х.н. Зайцевой Н. А. и Новиковой Н. А. за проведение каталитических экспериментов, Литвак Г. С. за выполнение исследований ТГА, Молиной И. Ю. за проведение РФА, Ефименко Т. Я. за измерения удельной поверхности носителей и катализаторов, к. х. н. Жданову А. А. за проведение элементного анализа образцов методом РФЛА, а также сотрудникам группы аэрозольного катализа Института катализа СО РАН за многочисленные и плодотворные дискуссии.

Список сокращений и условных обозначений

ФЛ — фотолюминесценция

ВФЛ — возбуждение фотолюминесценции

РФА — рентгенофазовый анализ

ПЭМВР — просвечивающая электронная спектроскопия высокого разрешения

ИК — инфракрасный

РС (КР) — Рамановская спектроскопия (комбинационное рассеяние)

ЭСДО — электронная спектроскопия диффузного отражения

УФ — ультрафиолет

РФЛА — рентгенофлуоресцентный анализ

ТГА — термогравиметрический анализ

E_g — ширина запрещённой зоны

ТКП — теория кристаллического поля

ППЗ Л-М (LMCT) — полоса переноса заряда лиганд-металл (metal-to-ligand charge-transfer)

ФЭУ — фотоэлектронный умножитель

ЭСКП — энергия стабилизации кристаллическим полем

R^2 — коэффициент достоверности аппроксимации

Список публикаций автора по теме диссертации

Публикации в журналах:

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.

Список докладов с участием автора по теме диссертации:

1. **Баронский М.Г.**, Жужгов А.В., Расторгуев А.А., Снытников В.Н. Люминесцентное 3d³-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.

Приложение

1.

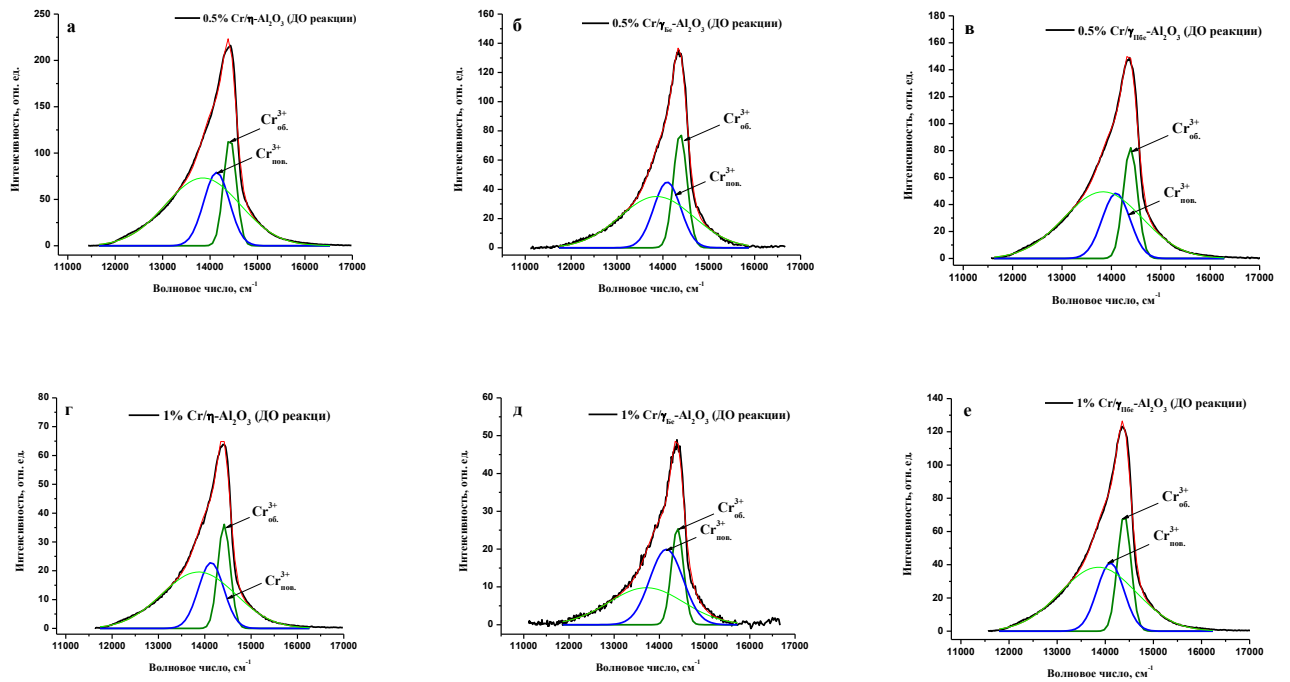


Рис. 1. – Спектры ФЛ образцов $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием Cr 0,5 и 1,0 масс.% до проведения реакции дегидрирования. $\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$ (18870 см^{-1}). (с разложением на гауссианы)

2.

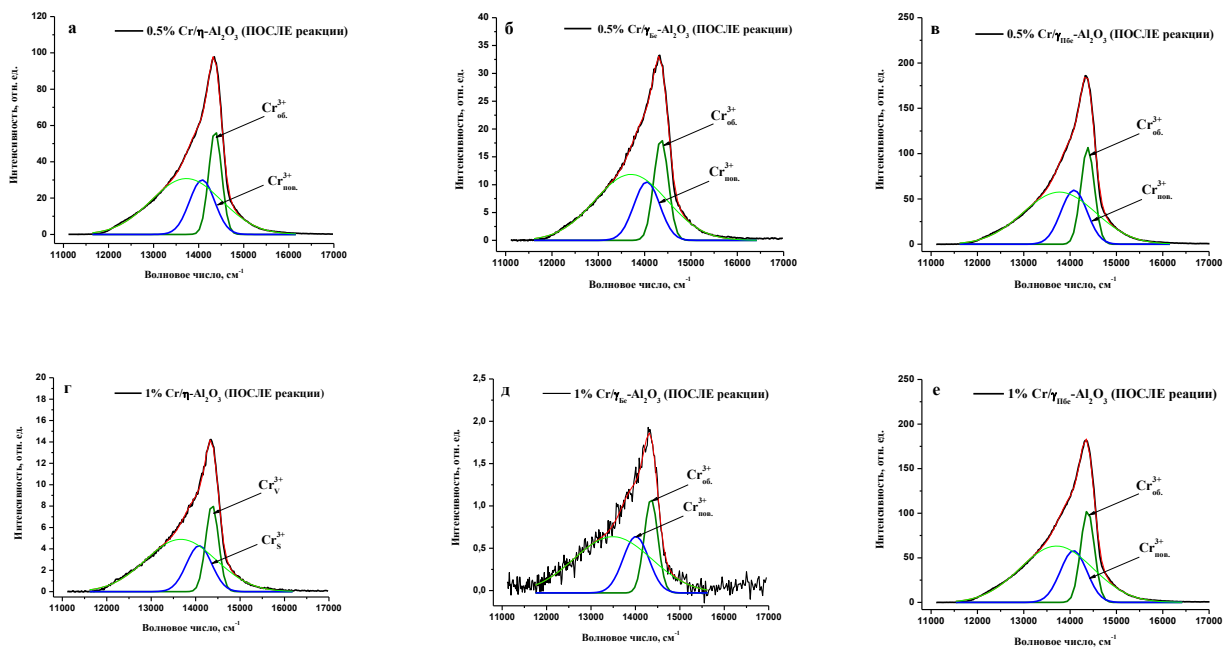


Рис. 2. – Спектры ФЛ образцов $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием Cr 0,5 и 1,0 масс.% после проведения реакции дегидрирования. $\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$ (18870 см^{-1}). (с разложением на гауссианы)

Список 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. – Vol. 7, № 32. – P.13313 – 13344.
3. Maiman T. H. Stimulated optical radiation in ruby masers // *Nature*. – 1960. – Vol. 187. – P. 493-494.
4. Jundt D. H., Fejer M. M., Byer R. L. Growth and Optical Properties of Single-Crystal Sapphire Fibers // *SPIE Proceedings on Infrared Fiber Optics*. – 1989. – Vol. 1048. – P. 39-43.
5. Doremus R., *Alumina in Ceramic and Glass Materials*, 2008, Springer US. P. 1-26.
6. Akselrod M. S., Kortov V. S., Kravetsky D. J., Gotlib V. I. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective α -Al₂O₃:C single crystal detectors // *Radiat. Prot. Dosim.* – 1990. – Vol. 32, № 1. – P. 15-20.
7. Никифоров С.В., Кортов В.С. Радиационно-индуцированные процессы в широкозонных нестехиометрических оксидных диэлектриках. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2017. – 272 с.
8. Yamaguchi N., Tadanaga K., Matsuda A., Minami T., et al. 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*. – 2005. – Vol. 33. – P.117-120.
9. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. М.: Химия, 1991. – 240 с.
10. 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. – № 5. – P. 51-57.
11. Мильман И. И., Кортов В. С., Никифоров С. В. Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов α -Al₂O₃ // *ФТТ*. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 229-234.
12. Perevalov T. V., Tereshenko O.E., Gritsenko V.A., et al. Oxygen deficiency defects in amorphous Al₂O₃ // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – P. 013501(1-4).
13. Кортов В. С., Никифоров С. В. Особенности люминесценции наноструктурного оксида алюминия // *Наосистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies)*. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 41-48.
14. Anpo M., Che M. Applications of Photoluminescence Techniques to the Characterization Solid Surfaces in Relation to Adsorption, Catalysis and Photocatalysis // *Advances in Catalysis*. – 1999. – Vol. 44. – P. 119-257.

15. Anpo M., Dzwigaj S., Che M. Applications of Photoluminescence Spectroscopy to the Investigation of Oxide-Containing Catalysts in the Working State // *Advances in Catalysis*. – 2009. – Vol. 52. – P. 1-42.
16. 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.
17. Костюков А. И. Исследование фотолюминесценции наночастиц оксида алюминия, полученных лазерным испарением: диссертация кандидата физико-математических наук: 01.04.05. – Новосибирск, 2018. – 178 с.
18. Digne M., Sautet P., Raybaud P., Toulhoat H., Artacho E. Structure and stability of aluminum hydroxides: a theoretical study // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106, № 20. – P. 5155–51621.
19. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
20. Onishi Y., Nakamura T., Adachi S. Solubility limit and luminescence properties of Eu^{3+} ions in Al_2O_3 powder // *J. Lumin.* – 2016. – Vol. 176. – P. 266 – 271.
21. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 2-е изд, 1984. – 376 с.
22. Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81. – P.1995-2012.
23. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976. – 266 с.
24. Jacobs P. W. M., Kotomin E. A., Stashans A., et al. Quantum chemical simulations of self-trapping in corundum // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1992. – Vol. 4, № 37. – P. 7531-7544.
25. Равдель А. А., Поноварева А. М. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. – 232 с.
26. Воронкова Е. М., Гречушников Б. Н., Дистлер Г. И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники / Справочное издание, под ред. Аскоченский А. А. – М.: Наука, 1965. – 335 с.
27. Kovarik L., Bowden M., Shi D., et al. Unraveling the Origin of Structural Disorder in High Temperature Transition Al_2O_3 : Structure of $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – P. 7042–7049.
28. Линсен Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. – 643 с.
29. Gutierrez G., Taga A., Johansson B. Theoretical structure determination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 65. – P. 012101(1-4).
30. Lippens B. C. and Steggerda J. J., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. Edit. B. G. Linsen, Acad press., London – № 4(1970), P. 90-232.

31. Wilson S. Y. The dehydration of boehmite, γ -AlOOH, to γ -Al₂O₃ // J. Solid State Chem. – 1979. – Vol. 30. – P. 247-255
32. Крюкова Г. Н., Зайковский В. И., Плясова Л. М., и др. Изучение особенностей строения низкотемпературных форм оксидов Al(III) методом микродифракции электронов // Изв. Сибирского отделения АН СССР. – 1984. – Т. 5, №. 8. – С. 61-66.
33. Ушаков В. А., Мороз Э. М. Рентгенографическое исследование оксидов алюминия: II. Полнопрофильный рентгеновский анализ низкотемпературных форм // Кинетика и катализ. – 1985. – Т.26, №4. – С. 968-972.
34. Tsybulya S. V., Kryukova G. N. Nanocrystalline transition aluminas: nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 024112(1-13).
35. Цыбуля С. В. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов: развитие методов и структура метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: автореферат диссертация доктора физико-математических наук: 02.00.04. – Новосибирск, 2004. – 37 с.
36. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Пер. с англ. М.: Мир, 1964. – 360 с.
37. Bersuker I. B., Electronic structure and properties of transition metal compounds: introduction to the theory, 2nd Edition. – Wiley 2010, 759 p.
38. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. Ч. 2. Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 445 с.
39. Дедов А. Г., Болдырева О. Г., Огнева Л. Г., Локтев А. С. Строение и свойства координационных (комплексных) соединений: учебное пособие. – М.: ГАНГ, 1996. – 60 с.
40. Коцуг Д. Г., Кротова О. Д. Физика минералов. М.: Изд-во МГУ, 2004. – 199 с.
41. Глинка Н. Л. Общая химия. 24-е изд. – Л.: Химия, 1985. – 702 с.
42. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. – М.: Изд-во: Высшая школа, 1984. – 295 с.
43. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions. I // J. Phys. Soc. Jpn. – 1954. – Vol. 9. – P. 753-766.
44. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 512 с.
45. Мельникова М. Я. Экспериментальные методы химии высоких энергий. – М.: Изд-во МГУ, 2009. – 824 с.
46. Пустоваров В.А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках. Екатеринбург: УрФУ, УПИ, 2015. – 112 с.
47. Левшин Л. В., Салецкий А. М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч.1., Молекулярная спектроскопия. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.
48. Мельников М. Я., Иванов В. Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 125 с.

49. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. — 496 с.
50. Кац М. Л. Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галогидных соединений. — С.: Изд-во Саратовского университета, 1960. — 190 с.
51. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. — К.: "Наук. думка", 1978. — 296 с.
52. Schawlow A. L., Devlin G. E. Simultaneous optical maser action in two ruby satellite lines // *Phys. Rev. Lett.* — Vol. 6. — 1961. — P. 96-98.
53. Каминский А. А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. — М.: Наука, 1986. — 272 с.
54. Bulyarskii S. V., Kozhevnikov A. E., Mikov S. N., Prikhodko V. V. Anomalous R-line behaviour in nanocrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ // *Phys. Stat. Sol. A.* — 2000. — Vol. 180. — P. 555-560.
55. Pustovarov V. A., Kortov V. S., Zvonarev S. V., Medvedev A. I. Luminescent vacuum ultraviolet spectroscopy of Cr^{3+} ions in nanostructured aluminum oxide // *J. Lumin.* — 2012. — Vol. 132. — P. 2868-2873.
56. McClure D. S. Optical spectra of transition-metal ions in corundum // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 36. — P. 2757-2779.
57. Cronmeyer D. C. Optical absorption characteristics of pink ruby // *Journal of the Optical Society of America.* — 1966. — Vol. 56. — P. 1703-1705.
58. Качмарек Ф. Введение в физику лазеров. Пер. с польск./ Перевод В. Д. Новикова. Под ред. и с предисл. М. Ф. Бухенского. — М.: Мир, 1980. — 540 с.
59. Barnett J. D., Block S., Piermarini G. J. An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond anvil cell // *Rev. Sci. Instrum.* — 1973. — Vol. 44. — P. 1-9.
60. Yamaoka H., Zekko Y., Jarrige I., et al. Ruby pressure scale in a low-temperature diamond anvil cell // *J. App. Phys.* — 2012. — Vol. 112. — P. 124503 (1-5).
61. Schawlow A. L., Wood D. L., Clogston A. M. Electronic structure of exchange coupled ion pairs in crystals // *Phys. Rev. Lett.* — 1959. — V. 3. — P. 271-273.
62. Marchenko V.M., Kiselev V.V. Ruby Emission in the range 400–800 nm with excitation by continuous-wave CO_2 laser pulses // *J. Appl. Spectrosc.* — 2017. — Vol. 83. — P. 1042-1045.
63. Auzel F., Baldacchini G. Photon trapping in ruby and lanthanide-doped materials: Recollections and revival // *J. Lumin.* — 2007. — Vol. 125. — P. 25-30.
64. Imbusch G.F. Energy transfer in ruby // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 153. — P. 326-337.
65. Koo J., Walker L. R., Geschwind S. Anderson localization and mobility edges in ruby // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — Vol. 35. — P. 1669-1672.
66. Urošević V., Panić B., Jovanić B., et al. Effect of pressure on the ruby fluorescence lifetime // *Chem. Phys. Lett.* — 1989. — Vol. 155. — №3. — P. 325-328.

67. Pott G. T., McNicol B. D. Spectroscopic study of the coordination and valence of Fe and Mn ions in and on the surface of aluminas and silicas // *Discuss. Faraday Soc.* – 1971. – Vol. 52. – P. 121-131.
68. Кулинкин А. Б., Феофилов С. В., Захарченя Р. И. Люминесценция примесных 3d – и 4f – ионов в различных кристаллических формах Al_2O_3 // *ФТТ.* – 2000. – Т. 42. – Вып. 5. – С. 835-838.
69. Trinkler L., Berzina B., Jakimovica D., et al. UV-light induced luminescence processes in Al_2O_3 bulk and nanosize powders // *Opt. Mat.* – 2010. – Vol. 32. – P. 789-795.
70. Trinkler L., Berzina B., Jakimovica D., et al. Peculiarities of photoluminescence of Al_2O_3 bulk and nanosize powders at low temperatures // *Opt. Mat.* – 2011. – Vol. 33. – P. 817-822.
71. Trinkler L., Berzina B., Jevsjutina Z., et al. Photoluminescence of Al_2O_3 nanopowders of different phases // *Opt. Mat.* – 2012. – Vol. 34. – P. 1553-1557.
72. Wen Q., Lipkin D., Clarke D. Luminescence Characterization of Chromium-Containing θ -Alumina // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81. – P. 3345-3348.
73. Renusch D., Grimsditch M., Jorgensen J. D., et al. Pressure dependence of Cr^{3+} fluorescence in θ -alumina // *Oxidation of Metals.* – 2001. – Vol. 56, № 3/4. – P. 299-311.
74. Снытников В. Н., Стояновский В. О., Ларина Т. В., и др. Лазерно-индуцированная люминесценция модельных катализаторов $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49, № 2. – С. 307-314.
75. Zhou R.-S., Snyder R. L. Structures and transformation mechanisms of the η -, γ - and θ - transition aluminas // *Acta Cryst.* – 1991. – Vol. 47. – P. 617-630.
76. S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, R. I. Zakharchenya. Optical generation of nonequilibrium terahertz resonant vibrational excitations in highly porous aluminium oxide // *J. Lumin.* 1995. – Vol. 66&67. – P. 349-357.
77. Feofilov S. P., Kaplyanskii A. A., Zakharchenya R. I. Luminescence and laser spectroscopy of highly porous γ - Al_2O_3 doped with 3d- and 4f-ions: Effects of spatial phonon confinement // *J. Lumin.* – 1997. – Vol. 72&74. – P. 41-42.
78. Feofilov S. P., Kaplyanskii A. A., Kulinkin A. A., et al. Sol-gel synthesis and optical studies of rare earth and transition metal ions doped nanocrystalline aluminum and yttrium oxides // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2001. – Vol. 21, № 3. – P. 135-145.
79. Yakovlev I.V., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., et al. Effect of carbon coating on the thermal stability of nanocrystalline χ - Al_2O_3 // *Mat. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 240. – P. 122135 (1-5).
80. Hoskins R. H., Soffer B. H. Observation of Cr^{4+} in α - Al_2O_3 // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 133, № 2A. – P. A490-A493.

81. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния АН СССР, 1962. – 240 с.
82. Gorriz O. F., Corberan C. V., Fierro J. L. G. Propane dehydrogenation and coke formation on chromia-alumina catalysts: effect of reductive pretreatments // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1992. – Vol. 31. – P. 2670-2674.
83. Hakuli A., Kytokivi A., Krause A. O. I. Dehydrogenation of i-butane on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques // *Appl. Catal. A.* – 2000. – Vol. 190. – P. 219-232.
84. Puurunen R. L., Weckhuysen B. M. Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *Journal of Catalysis.* – Vol. 210. – 2002. – P. 418-430.
85. Шульга Ю. М., Скрылева Е. А., Куликов Е. А., и др. Сравнительное исследование строения и свойств $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных методами осаждения и пропитки // *Альтернативная энергетика и экология АЭЭ.* – 2007, №5 (49). – С. 117-124.
86. Егорова С. Р., Бекмухамедов Г. Э., Ламберов А. А. Влияние высокотемпературной обработки на свойства алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов // *Кинетика и катализ.* – 2013. – Т. 54, № 1. – С. 51-60.
87. Немыкина Е. И., Пахомов Н. А., Данилевич В. В. и др. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита // *Кинетика и катализ.* – 2010. – Т. 51, № 6. – С. 929-937.
88. Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts // *Catalysis Today.* – 1999. – Vol. 49. – P. 441-451.
89. Weckhuysen B. M., Verberckmoes A. A., Debaere J., et al. In situ UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy — on line activity measurements of supported chromium oxide catalysts: relating isobutane dehydrogenation activity with Cr-speciation via experimental design // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2000. – Vol. 151. – P. 115-131.
90. Neri G., Pistone A., De Rossi S., et al. Ca-doped chromium oxide catalysts supported on alumina for the oxidative dehydrogenation of isobutane // *Applied Catalysis A: General.* – 2004. – Vol. 260, № 1. – P. 75-86.
91. Zhao H., Song H., Xu L. et al. Isobutane dehydrogenation over the mesoporous $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts synthesized from a metal-organic framework MIL-101 // *Applied Catalysis A: General.* – 2013. – Vol. 456. – P. 188-196.
92. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Часть. 3. Пер. с англ. – М.: Мир, 1969. – 592 с.

93. Грум-Гржимайло С. В., Скоробогатов Б. С., Феофилов П. П., Черепанов В. И. Спектроскопия кристаллов: Сборник. – М.: Наука, 1970. – 356 с.
94. Geschwind S., Kisliuk P., Klkin M. P., et al. Sharp-line fluorescence, electron paramagnetic resonance, and thermoluminescence of Mn^{4+} in $\alpha-Al_2O_3$ // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 126, № 5. – P.1684-1686.
95. Jovanic B. R. The effect of high pressure on R_1 line fluorescence lifetime in $Al_2O_3:Mn^{4+}$ // *J.Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – Vol.10. – N. 35. – P. 7897-7900.
96. Martínez-Martínez R., Garcia-Hipolito M., Ramos-Brito F., et al. Blue and red photoluminescence from $Al_2O_3:Ce^{3+}:Mn^{2+}$ films deposited by spray pyrolysis // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – P. 3647-3656.
97. Palanza V., Galli A., Lorenzi R., et al. Luminescence study of transition metal ions in natural magmatic and metamorphic yellow sapphires // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 15. – P. 012086 (1-7).
98. Berezovskaya I. V., Khomenko O. V., Poletaev N. I., et al. Oxidation states and microstructure of manganese impurity centers in nanosized Al_2O_3 obtained by combustion method // *Functional Materials.* – 2018. – Vol. 25, № 3. – P.490-495.
99. Cornu L., Duttine M., Gaudon M., et al. Luminescence switch of Mn-Doped $ZnAl_2O_4$ powder with temperature // *J. Mater. Chem. C.* – 2012. – Vol. 2. – P. 9512-9522.
100. Faye G. H. On the optical spectra of di- and trivalent iron in corundum: A discussion // *American Mineralogist.* – 1971. – Vol. 56, № 1&2. – P. 344-348.
101. Ferguson J., Fielding P. E. The origin of the colours of natural yellow, blue and green sapphires // *Aust. J. Chem.* – 1972. – Vol. 25, №. 7. – P. 1371-1385.
102. Smith G. Evidence for absorption by exchange-coupled $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ -pairs in the near infra-red spectra of minerals // *Phys. Chem. Minerals.* – 1978. – Vol. 3, №. 4. – P. 375-383.
103. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials.* – Springer, 2005. –355 p.
104. Башук Р. П., Грум-Гржимайло С. В. Широкие полосы поглощения в $\alpha-Al_2O_3$, содержащем ионы группы железа. Спектроскопия кристаллов. – М.: Наука, 1966. – 228 с.
105. Krebs J. J., Maisch W. G. Exchange effects in the optical-absorption spectrum of Fe^{3+} in Al_2O_3 // *Phys. Rev.* – 1971. – V.4, №.3. – P. 757-769.
106. Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С. *Природа окраски самоцветов.* – М.: Недра, 1984. – 196 с.
107. Mo C.-M., Zhang L., Yao X., et al. Fluorescence associated with Fe^{3+} ions in nanostructured Al_2O_3 // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76. – P. 5453-5456.

108. Стояновский В. О., Снытников В. Н. Лазерно-индуцированная люминесценция Al_2O_3 , связанная с поверхностными гидроксильными группами // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50, № 3. – С. 470-475.
109. Monteiro T., Voemare C., Soares M. J., et al. Luminescence and structural studies of iron implanted $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2002. – Vol. 191. – P. 638-643.
110. Nelson E. D., Wong J. V., Shawlow A. L. Far infrared spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 156. – P. 298-308.
111. Hammerling P., Budgor A. B., Pinto A. Tunable solid state lasers. – Springer. 1985. – 203 p.
112. Moulton P. F. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ // J. Opt. Soc. Am. B. – 1986. – Vol. 3, № 1. – P. 125-133.
113. Malyukina Yu. V., Lebedenko A. N., Pogrebnyk N. L., et al. Peculiarities of the Ti^{3+} ion spectroscopy in defective corundum crystals // Opt. Commun. – 2000. – Vol. 186. – P. 121-125.
114. Molnár G., Benabdesselam M., Borossay J., et al. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals // Radiation measurements. – 2001. – V. 33. – P. 663–667.
115. Mikhailik V. B., Kraus H., Wahl D., et al. Luminescence studies of Ti-doped Al_2O_3 using vacuum ultraviolet synchrotron radiation // J. Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 101909 (1-3).
116. Mikhailik V. B., Di Stefano P. C. F., Henry S., et al. Studies of concentration dependences in the luminescence of Ti-doped Al_2O_3 // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 053116 (1-6).
117. Powell R. C., Venikouas G. E., Xi L., Tyminski J. K. Thermal effects on the optical spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ // J. Chem. Phys. – 1986. – Vol. 84. – P. 662-665.
118. Page P. S., Dhabekar B. S., Bhatt B. C., et al. Role of Ti^{4+} in the luminescence process of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si},\text{Ti}$ // J. Lumin. – 2010. – Vol. 130. – P. 882-887.
119. Blasse G., Verweij J. W. M. The luminescence of titanium in sapphire laser material // Mat. Chem. Phys. – 1990. – Vol. 26. – P. 131-137.
120. Arendt H., Hulliger J. Crystal Growth in Science and Technology. – New York: Plenum Press., 1989. – P. 275-302.
121. Блецкая Д. И., Лукьянчук А. Р., Пекар Я. М. Исследование собственных и примесных точечных дефектов в сапфировых подложках люминесцентными методами // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. Материалы электроники. – 2006. – № 3. – С. 59-64.
122. В.А. Гриценко [и др.]. Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах / отв. ред. А.Л. Асеев, В.А. Гриценко; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики полупроводников им. А.В. Ржанова [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 158 с.

123. Сюрдо А. И. Радиационно-оптические и эмиссионные свойства облученных широкозонных оксидов: диссертация доктора физико-математических наук: 01.04.07. – Екатеринбург, 2007. – 407 с.
124. Никифоров С. В. Процессы переноса зарядов и люминесценция анион-дефектных оксидов с глубокими ловушками: диссертация доктора физико-математических наук: 01.04.07. – Екатеринбург, 2016. – 402 с.
125. Lee K. H., Crawford J. H. Electron centers in single crystal Al_2O_3 // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 15 – № 8. – P. 4065-4070.
126. Evans B. D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: their relation to radiation-induced electrical degradation // *Journal of Nuclear Materials.* – 1995. – Vol. 219. – P. 202-223.
127. Dolgov S., Karner T., Lushchik A., et al. Thermoluminescence centers created selectively in MgO crystals by fast neutrons // *Radiation Protection Dosimetry.* – 2002. – Vol. 100, № 1-4. – P. 127-130.
128. Song Y., Liu Q., Sun Y., et al. Color center formation in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ induced by high energy heavy ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2007. – Vol. 254. – P. 268-272.
129. Kulkarni M. S., Mishra D. R., Muthe K. P., et al. An alternative method of preparation of dosimetric grade $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ by vacuum-assisted post-growth thermal impurification technique // *Radiation Measurements.* – 2005. – Vol. 39. – P. 277-282.
130. Muthe K. P., Kulkarni M. S., Rawat N. S., et al. Melt processing of alumina in graphite ambient for dosimetric applications // *J. Lumin.* – 2008. – Vol. 128. – P. 445-450.
131. Кортов В. С., Мильман И. И., Никифоров С. В., Пленев В. Е. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия // *ФТТ.* – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 1202-1208.
132. Кортов В. С., Ермаков А. Е., Зацепин А. Ф., и др. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия // *ФТТ.* – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 916-920.
133. Evans B. D., Stapelbroek M. Optical properties of the F^+ center in crystalline Al_2O_3 // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V. 18. – P. 7089-7098.
134. Uenaka Y., Uchino T. Photoexcitation, trapping, and recombination processes of the F-type centers in lasing MgO microcrystals // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 195108 (1-15).
135. Gorbunov S. V., Cholakh S. O., Pustovarov V. A. et al. Electronic excitations and intrinsic defects in nanostructural Al_2O_3 // *Phys. Status Solidi C.* – 2005. – Vol. 2, № 1. – P. 351-354.
136. Kortov V. S., Ermakov A. E., Zacepin A. F., Nikiforov S. V. Luminescence properties of nanostructured alumina ceramic // *Radiat. Meas.* – 2008. – Vol. 43. – P. 341-344.
137. Wang S., Shao M., Lu L., et al. Silicon monoxide assisted way to alpha-alumina nanostructures and their photoluminescence // *Mat. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 112. – P. 230-233.

138. A. Amirsalari, S. F. Shayesteh, R. T. Ghahrizjani. Intrinsic luminescence centers in γ - and θ -alumina nanoparticles // *Chin. Phys. B.* - 2017.- Vol. 26.- № 3.- P. 036101(1-11).
139. Kostyukov A.I., Zhuzhgov A.V., Kaichev V.V., Rastorguev A.A., Snytnikov V.N., Snytnikov V.N. Photoluminescence of oxygen vacancies in nanostructured Al_2O_3 // *Optical Materials.* – 2018. – Vol. 75. – P. 757 – 763.
140. Weckhuysen B., Schoonheydt R. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // *Catal. Tod.* – 1999. – Vol. 51. – P. 223-232.
141. Hardcastle F., Wachs I. Raman spectroscopy of chromium oxide supported on Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 : a comparative study // *J. Mol. Catal.* – 1988. – Vol. 46. – P. 173-186.
142. Cavani F., Koutyrev M., Trifiro F. Chemical and physical characterization of aluminasupported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane // *J. Catal.* – 1996. – Vol. 158. – P. 236-250.
143. De Rossi S., Pia Casaletto M., Ferraris G., Cimino A. et al. Chromia/zirconia catalysts with Cr content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation // *Appl. Catal. A: General* – 1998. – Vol. 167. – P. 257-270.
144. Mentasty L., Gorriz O., Cadus L. A study of chromia-alumina interaction by temperature programmed reduction in dehydrogenation catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – P. 136-143.
145. Gaspar A., Brito J., Dieguez L. Characterization of chromium species in catalysts for dehydrogenation and polymerization // *J. Mol. Catal. A* – 2003. – Vol. 203. – P. 251-266.
146. McDaniel M. A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization // *Advances in Catalysis* – 2010. – Vol. 53. – P.123-606.
147. De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., et al. Propane dehydrogenation on chromia/zirconia catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 1992. – Vol. 81. – P.113-132.
148. De Rossi S., Ferraris G., Fremiotti S., et al. Propane dehydrogenation on chromia/silica and chromia/alumina catalysts // *Journal of catalysis* – 1994. – Vol. 148. – P. 36-46.
149. Gaspar A., Dieguez C. Distribution of chromium species in catalysts supported on $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and performance in dehydrogenation // *J. Catal.* – 2003. – Vol. 220. – P. 309-316.
150. Korhonen S., Airaksinen S., Banares M., Krause A. Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – Vol. 333. – P. 30-41.
151. Grunert W., Saffert W., Feldhaus R., Anders K. Reduction and Aromatization Activity of Chromia-Alumina Catalysts // *Journal of catalysis* – 1986. – Vol. 99. – P. 149-158.

152. Hakuli A., Kutökivi A., Krause A., Suntola T. Initial activity of reduced chromia/alumina catalyst in n-butane dehydrogenation monitored by on-line FT – IR gas analysis // *J. Catal.* – 1996. – Vol. 161. – P. 393-400.
153. Cavani F., Koutyrev M., Trifiro F. Chemical and physical characterization of aluminasupportedchromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane // *J. Catal.* – 1996. – Vol. 158. – P. 236-250.
154. Sanfilippo D., Miracca I. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering// *Catalysis Today* – 2006. – Vol. 111. – P. 133-139.
155. Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе / Е. А. Паукштис – Новосибирск: Наука, 1992. – 255 с.
156. Бекмухамедов Г.Э. Модифицированный диоксидом кремния алюмохромовый катализатор дегидрирования изобутана: диссертация кандидата химических наук: 02.00.15. – Казань, 2015. – 200 с.
157. Ashmawy F. Surface composition and catalytic activity of chromia-alumina catalysts // *J.Chem.Soc., Faraday Trans. I.* – 1980. – Vol. 76. – P. 2096-2101.
158. Marcilly Ch., Delmon B. The activity of true $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid solutions in dehydrogenation // *J. Catal.* – 1972. – Vol. 24. – P. 336-347.
159. Hakuli A., Harlin M. E., Backman L. B., Krause A. O. I. Dehydrogenation of i-butane on $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts // *J. Catal.* – 1999. – V. 184. – P. 349-356.
160. Grunert W., Saffert W., Feldhaus R., et al. Reduction and aromatization activity of chromia-alumina catalysts // *J. Catal.* – 1986. – Vol. 99. – P. 149-158.
161. Airaksinen S., Kanervo J., Krause A. O. I. Deactivation of $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the dehydrogenation of i-butane // *Studies in surface science and catalysis* – 2001. – Vol. 136. –P.153-158.
162. Hakuli A., Kytokivi A., Krause A. O. I. Dehydrogenation of i-butane on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques // *Applied Catalysis A: General* – 2000. – Vol. 190. – P. 219-232.
163. Vuurman M., Wachs I. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts // *Journal of physical chemistry* – 1992. – Vol. 96. – P. 5008-5016.
164. Mentasty L., Gorriz O., Cadus L. Chromium oxide supported on different Al_2O_3 supports: catalytic propane dehydrogenation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 38. – P. 396-404.
165. Gorriz O., Cadus L. Supported chromium oxide catalysts using metal carboxylate complexes: dehydrogenation of propane // *Appl. Catal. A* – 1999. – Vol. 180. – P. 247-260.
166. Cabrera F., Ardisson D., Gorriz O. F. Dehydrogenation of propane on chromia/alumina catalysts promoted by tin // *Catalysis Today* – 2008. – Vol. 133-135. – P. 800-804.

167. Rombi E., Cutrufello M., Solinas V. et al. Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts // *Appl. Catal. A* – 2003. – Vol. 251. – P. 255-266.
168. Poole Ch., Kehe Jr., McIver D. Physical properties of coprecipitated chromia-alumina catalysts // *J. Catal.* – 1962. – Vol. 1. – P. 407-415.
169. Швец В. А., Казанский В. Б. Изучение структуры адсорбционных центров алюмохромовых катализаторов дегидрогенизации парафинов по оптическим спектрам и спектрам ЭПР // *Кинетика и катализ* – 1966. – Т. 7, № 4. – С. 712-721.
170. Carra S., Forni L. Catalytic dehydrogenation of C₄ hydrocarbons over chromia-alumina // *Catalysis reviews* – 1971. – Vol. 5(1). – P. 159-198.
171. Vuurman M., Hardcastle F., Wachs I. Characterization of CrO₃/Al₂O₃ catalysts under ambient conditions: influence of coverage and calcination temperature // *Journal of Molecular Catalysis* – 1993. – Vol. 84. – P. 193-205.
172. Cimino A., Cordischi D., De Rossi S. et al. Studies on chromia/zirconia catalysts I. Preparation and characterization of the system // *J. Cat.* – 1991. – Vol. 127. – P. 744-760.
173. Kanervo J., Krause A. O. I. Characterization of Supported Chromium Oxide Catalysts by Kinetic Analysis of H₂-TPR Data // *J. Cat.* – 2002. – Vol. 207. – P.57-65.
174. Puurunen R., Airaksinen S., Krause A. O. I. Chromium(III) supported on aluminum-nitridesurfaced alumina: characteristics and dehydrogenation activity // *J. Cat.* – 2003. – Vol. 213. – P.281-290.
175. Loan T. T., Long N. N., Ha L. H. Synthesis and Optical Properties of Al₂O₃:Cr³⁺ Powders // *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* – 2011. – Vol. 9. – P. 531-535.
176. Mukhurov N. I., Gasenkova I. V., Zhvavyi S. P., et al. Optical Characteristics of Porous Alumina Modified by Chromium Oxide // *International Journal of Nanoscience.* – 2019. – Vol. 18, № 03&04. – P. 1940031 (1-4).
177. Чесноков В. В., Паукштис Е. А., Буянов Р. А., и др. Природа активных центров оксида алюминия в реакции зауглероживания // *Кинетика и катализ.* – 1987. – Т. 28, № 3. – С. 649-654.
178. Кулько Е. В., Иванова А. С., Литвак Г. С. и др. Получение фазовооднородных оксидов алюминия и изучение их микроструктуры и текстуры // *Кинетика и катализ.* – 2004. – Т. 45, № 5. – С. 754-762.
179. Vuurmant M. A., Wachs I. E. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 5008-5016.
180. Aminzadeh A., Sarikhani-fard H. Raman spectroscopic study of Ni/Al₂O₃ catalyst // *Spectrochim. Acta Part A.* – 1999. – Vol. 55. – P. 1421-1425.

181. Laha T., Balani K., Agarwal A., et al. Synthesis of nanostructured spherical aluminum oxide powders by plasma engineering // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2005. – Vol. 36. – P. 301-309.
182. Kim H., Kosuda K. M., Van Duyne R. P., et al. Resonance Raman and surface- and tip-enhanced Raman spectroscopy methods to study solid catalysts and heterogeneous catalytic reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39. – P. 4820-4844.
183. Shefer K. I., Cherepanova S. V., Moroz E. M., et al. Features of the real structure of pseudoboehmites: violations of the structure and layer packing caused by crystallization water // *J. Struct. Chem.* – 2010. – Vol. 51, № 1. – P. 132-141.
184. Kiss A. B., Keresztury G., Farkas I. Raman and i.r. spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D_{2h}^{17} space group // *Spectrochim. Acta A.* – 1979. – Vol. 36. – P. 653-658.
185. Ruan H. D., Frost R. L., Kloprogge J. T. Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diasporite and boehmite // *J. Raman Spectrosc.* – 2001. – Vol. 32. – P. 745-750.
186. Sorokin A. M., Kaichev V. V., Timoshin A. I. et al. A multipurpose UV-visible spectroscopic system // *Instruments and Experimental Techniques.* – 2001. – Vol. 44, № 3. – P. 375-380.
187. Техническое описание и инструкция по эксплуатации, МДР-23, АО "Ленинградский оптико-механический завод".
188. Kulinkin A. B., Feofilov S. P., Zakharchenya R. I. Luminescence of impurity 3d and 4f metal ions in different crystalline forms of Al_2O_3 // *Phys. Solid. State.* – 2000. – V. 42. – P. 857-860.
189. Блецкан Д. И., Братусь В. Я., Лукьянчук А. Р. и др. Определение остаточных примесей в монокристаллах сапфира методами электронного парамагнитного резонанса и ядерно-активационного анализа // *Письма в ЖТФ.* – 2008. – Т. 34. – № 14. – С. 54-60.
190. Mogilevsky R., Nedilko S., Sharafutdinova L. et al. Sapphire: Relation between luminescence of starting materials and luminescence of single crystals // *Opt. Mater.* – 2009. – V. 31. – P. 1880–1882.
191. Sugano S. and Tanabe Y. Absorption spectra of Cr^{3+} in Al_2O_3 // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1958. – V. 13. – P. 880-899.
192. Lipkin D. M., Schaffer H., Adar F., and D. R. Clarke. Lateral growth kinetics of α -alumina accompanying the formation of a protective scale on (111) NiAl during oxidation at 1100 °C // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 70. – P. 2550-2552.
193. Powell R. C., Xi L., Gang X. et al. Spectroscopic Properties of Alexandrite Crystals // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 32. – P. 2788-2797.
194. Morrison C. A., *Crystal Field for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials*, Springer, Berlin, 1992, P. 190.
195. Lewis J. and Wilkins R. G., *Modern coordination chemistry. Principles and methods*, New York, 1960, P. 487.

196. Krebs J. J., Maisch W. G. Exchange effects in the optical-absorption spectrum of Fe^{3+} in Al_2O_3 // *Phys. Rev. B.* – 1971. – V. 4. – I. 3. – P.757-769.
197. Pott G. T., Stork W. H. J. Transition metal ion photoluminescence as a technique for the study of structures of oxidic catalyts // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* – 1975. – V. 12. – P. 163-199.
198. Melamed N. T., Viccaro P. J., Artman J. O. et al. The fluorescence of Fe^{3+} in ordered and disordered phases of LiAl_5O_8 // *J. Lum.* – 1970. – V. 1-2. – P. 348-367.
199. McNicol B. D., Pott G. T. Fe^{3+} Ions in crystalline aluminosilicate frameworks: electron spin resonance, phosphorescence, and thermal studies // *J. Chem. Soc. D.* – 1970. – P. 438-438.
200. White W., Matsumura M., Linnehan D. et al. Absorption and luminescence of Fe^{3+} in single-crystal orthoclase // *American Mineralogist.* – 1986. – V. 71. – P.1415–1419.
201. Zotov N., Yanev Y., Piriou B. Time-resolved luminescence of Fe^{3+} and Mn^{2+} ions in hydrous volcanic glasses // *Phys. Chem. Minerals.* – 2002. – V. 29. – P. 291-299.
202. Pott G. T., McNicol B. D. The phosphorescence of Fe^{3+} ions in γ -alumina // *Chem. Phys. Lett.* – 1970. – V. 6. – P. 623-625.
203. Sherman D. M. The electronic structures of Fe^{3+} coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding, and magnetism // *Phys. Chem. Minerals.* – 1985. – V. 12. – P. 161-175.
204. Rasheed F., O'Donnell K. P., Henderson B. and Hallis D. B. Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+} -doped glasses: I. Silicate glasses // *J.Phys.: Condens. Matter.* – 1991. – V. 3. – N. 12. – P. 1915-1930.
205. Brik M. G., Camardello S. J., Srivastava A. M. et al. 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.
206. Brik M. G., Srivastava A. M. Critical Review—A Review of the Electronic Structure and Optical Properties of Ions with d^3 Electron Configuration (V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+}) and Main Related Misconceptions // *ECS Journal of Solid State Science and Technology.* – 2018. – V. 7. – N. 1. – P. R3079-R3085.
207. Ивакин Ю. Д., Данчевская М. Н., Овчинникова О. Г., Муравьева Г. Н., Крейсберг В. А. Кинетика и механизм формирования структуры легированного корунда в водном флюиде // *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика.* – 2008. – Т. 3. – № 4. – С. 11-34.
208. Gasenkova I. V., Mukhurov N. I., Zhvavyi S. P. et al. Photoluminescent properties of nanoporous anodic alumina doped with manganese ions // *J. Lum.* – 2017. – V. 185. – P. 298-305.
209. Xu Y., Wang L., Qu B. et al. The role of co-dopants on the luminescent properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}^{4+}$ and $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Mn}^{4+}$ // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2019. – V. 102. – P.2737-2744.

210. Adachi S. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: A review // *J. Lum.* – 2018. – V. 202. – P. 263-281.
211. Novita M., Ogasawara K. Comparative Study of Absorption Spectra of V^{2+} , Cr^{3+} , and Mn^{4+} in $\alpha-Al_2O_3$ Based on First-Principles Configuration-Interaction Calculations // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 2012. – V. 81. – P. 104709 (1-7).
212. Morrison C. A., *Crystal Field for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials*, Springer, Berlin, 1992, p. 190.
213. Dong-Ping M., Ju-Rong C., Ning M. Pressure-Induced Shifts of Energy Spectra of $\alpha-Al_2O_3:Mn^{4+}$ // *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China).* – 2002. – V. 37. – P. 111-116.
214. Войтович А. П., Калинов В. С., Рунец Л. П., Ступак А. П. Методы количественного люминесцентного анализа // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2009. – Т. 76. – № 5. – С. 768-778.
215. Войтович А. П., Калинов В. С., Ступак А. П. Спектры возбуждения люминесценции многокомпонентных сред // *Оптика и спектроскопия.* – 2009. – Т. 106. – № 2. – С. 255 – 261.
216. Кулагин Н. А., Дойчилович Я. Структурные и радиационные центры окраски и диэлектрические свойства примесных кристаллов алюмоиттриевого граната // *ФТТ.* – 2007. – Т. 49. – Вып. 2. – С. 234-241.
217. Arkhangel'ski G. E., Morgenshtern Z. L., Neustruev V. B. Colour Centres in Ruby Crystals // *Phys. Status Solidi B.* – 1967. – V. 22. – P. 289-295.
218. Архангельский Г. Е., Моргенштейн З. Л., Неуструев В. Б. Центры окраски в кристаллах рубина // *Известия АН СССР. Серия физическая.* – 1968. – Т. 32. – С. 2-5.
219. Степанова И. В., Горащенко Н. Г., Субботин К. А. и др. Определение зарядового состояния хрома в монокристаллах $Cr:Bi_{12}GeO_{20}$ спектрально – люминесцентными методами // *Оптика и спектроскопия.* – 2009. – Т. 107. – № 3. – С. 359 – 362.
220. Сагбиев И. Р., Абдуллин И. Ш., Шарафеев Р. Ф. Регенерация активного нанослоя отработанного алюмохромового катализатора в ВЧ плазме пониженного давления // *Перспективные материалы.* – 2007. – № 5. – С. 93-96.
221. Пахомов Н. А., Молчанов В. В., Золотовский Б. П. и др. Разработка катализаторов дегидрирования низших C_3-C_4 парафинов с использованием продуктов термоактивации гиббсита // *Катализ в промышленности. Спецвыпуск.* – 2008. – С. 13-19.
222. Блецкан Д. И., Братусь В. Я., Лукьянчук А. Р. и др. Определение остаточных примесей в монокристаллах сапфира методами электронного парамагнитного резонанса и ядерно-активационного анализа // *Письма в ЖТФ.* – 2008. – Т. 34. – № 14. – С. 54-60.
223. Draeger B. G., Summers G. P. Defects in unirradiated $\alpha-Al_2O_3$ // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 19. – P. 1172-1177.

224. Lee K. H., Crawford J. H. Luminescence of the F center in sapphire // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 19. – P. 3217-3221.
225. Springis M. J., Valbis J. A. Visible Luminescence of Colour Centres in Sapphire // *Phys. Status Solidi B.* – 1984. – V. 128. – P. 335-343.
226. Evans B. D., Pogatshnik G. J., and Chen Y. Optical properties of lattice defects in α -Al₂O₃ // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* – 1994. – V. 91. – P. 258-262.
227. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы в реальных кристаллах // *Успехи физических наук.* – 1946. – Т. 28. – № 4. – С. 389-437.
228. Rodriguez M. G., Denis G., Akselrod M. S. et al. Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and radioluminescence properties of Al₂O₃:C, Mg // *Radiation Measurements.* – 2011. – V. 46. – P. 1469-1473.
229. V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, T.V. Shtang. Defect evolution and photoluminescence in anion-defective alumina single crystals exposed to high doses of gamma-rays // *Radiation Measurements.* – 2016. – V. 85. – P. 51-56.
230. Кортков В. С., Мильман И. И., Никифоров С. В. Особенности кинетики термостимулированной люминесценции кристаллов α -Al₂O₃ с дефектами // *ФТТ.* – 1997. – Т. 39. – № 9. – С. 1538-1543.
231. Кортков В. С., Мильман И. И., Слесарев А. И. Конверсия F \leftrightarrow F⁺-центров в кристаллах анион-дефектного корунда // *Письма в ЖТФ.* – 1999. – Т. 25. – № 19. – С. 66-70.
232. Mastikhin V. M., Krivoruchko O. P., Zaikovskii B. P., Buyanov R. A. Study of local environment and cation distribution in Al(III) oxides by ²⁷Al-NMR with sample rotation at a “magic” angle // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1982. – V. 18, № 1-2. – P. 117-120.
233. Kulinkin A. B., Feofilov S. P. and Zakharchenya R. I. Luminescence of impurity 3d and 4f metal ions in different crystalline forms of Al₂O₃ // *Phys. Solid State.* – 2000. – V. 42. – P. 857-860.
234. Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Kutsenko A.B., Zakharchenya R.I. Selective laser spectroscopy of RE³⁺ and Mn⁴⁺ in sol-gel technique produced Al₂O₃ // *J. Lumin.* – 1998. – V. 217. – P. 76-77.
235. Crawford J. H., Slifkin L. M., *Point defects in Solids*, vol. 1, Plenum Press, New-York, 1972.
236. Brik M. G., Sildos I., Berkowski M. et al. Spectroscopic and crystal field studies of YAlO₃ single crystals doped with Mn ions // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – (2009) P. 025404 (5 PP.).
237. Комаров Ф. Ф., Мудрый А. В., Власукова Л. А. и др. Интенсивная голубая люминесценция анодного оксида алюминия // *Оптика и спектроскопия.* – 2008. – Т. 104. – № 2. – С. 272-275.
238. Kotomin E. A., Stashans A., Kantorovich L. N. et al. Calculations of the geometry and optical properties of F_{Mg} centers and dimer (F₂-type) centers in corundum crystals // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – P. 8770-8778.

239. Буянов Р. А., Пахомов Н. А. Катализаторы и процессы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов // Кинетика и катализ – 2001. – Т.42. – №1. – С.72-85.
240. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования // Промышленный катализ в лекциях. – 2006. – № 6. – С. 53-98.
241. Fridman V. Z., Xing R., Severance M. Investigating the $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dehydrogenation catalyst model: I. identification and stability evaluation of the Cr species on the fresh and equilibrated catalysts // *App. Cat. A: General.* – 2016. – V. 523. – P. 39-53.
242. Fridman V. Z., Xing R. Investigating the $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dehydrogenation catalyst model: II. Relative activity of the chromium species on the catalyst surface // *App. Cat. A: General.* – 2017. – V. 530. – P. 154-165.
243. Guo X., Fang G., Li G. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen // *Science.* – 2014. – V. 344. – P. 616-619.
244. Wang A., Li J. and Zhang T. Heterogeneous single-atom catalysis // *Nat. Rev. Chem.* – 2018. – V. 2. – P. 65-81.
245. García H., López Nieto J. M., Palomares E. and Solsona B. Photoluminescence of supported vanadia catalysts: linear correlation between the vanadyl emission wavelength and the isoelectric point of the oxide support // *Catal. Lett.* – 2000. – V. 69. – P. 217-221.
246. Rani G., Sahare P. D. Structural and photoluminescent properties of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ nanoparticles via solution combustion synthesis method // *Adv. Powder Technol.* – 2014. – V. 25. – P. 767-772.
247. Salek G., Devoti A., Lataste E. et al. Optical properties versus temperature of Cr-doped γ - and α - Al_2O_3 : Irreversible thermal sensors application // *J. Lumin.* – 2016. – V. 179. – P. 189-196.
248. Pillonnet A., Garapon C., Champeaux C. et al. Fluorescence of Cr^{3+} doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol-gel method // *J. Lumin.* – 2000. – V. 87-89. – P. 1087-1089.
249. Stoyanovskii V. O., Snytnikov V. N. Laser-induced luminescence associated with surface hydroxide groups in Al_2O_3 // *Kinet. Catal.* – 2009. – V. 50. – P. 450-455.
250. Grinberg M., Mandelis A., Fjeldsted K. and Othonos A. Spectroscopy and analysis of radiative and nonradiative processes in $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – P. 5922-5934.
251. Meyn J.-P., Danger T., Petermann K. and Huber G. Spectroscopic characterization of V^{4+} -doped Al_2O_3 and YAlO_3 // *J. Lumin.* – 1993. – V. 55. – P. 55-62.