

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

д.х.н.



ОТЗЫВ



К.А. Брылев

2020г.

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

Различные полиморфные модификации оксида алюминия Al_2O_3 находят широкое применение в оптических приложениях (лазерные элементы на основе рубина, просветляющие покрытия, в волоконной оптике) и в качестве упрочняющих покрытий на различных вентильных металлах и их сплавах. Но более важным приложением являются катализаторы на основе различных модификаций оксида алюминия, участвующие в дегидрировании алканов. В реферируемой работе «Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ » автор на основе исследования люминесцентных свойств дефектов в различных модификациях оксида алюминия Al_2O_3 решает задачу определения центров, которые участвуют в каталитических процессах. Сложность идентификации центров определяющих каталитические процессы на поверхности катализатора заключается в том, что структура поверхности носителя катализатора отличается от его объемных свойств, а также достаточно низкая концентрация таких центров на поверхности катализатора. И поэтому традиционно используемые физические методы (ЯМР, ЭПР, РСА, РФА) не годятся для исследований состояний на поверхности катализатора. Поэтому выбор метода люминесценции для исследования активных каталитических центров на поверхности является наиболее правильным для решения поставленных соискателем задач. А решение задачи определения природы активных каталитических центров на поверхности катализаторов на основе Al_2O_3 является своевременным и актуальным.

Диссертационная работа содержит 162 страницу, имеет достаточно традиционную структуру и состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 251 источников.

Во **введении** диссертации оценивается степень разработанности тематики и актуальность проводимых исследований.

В **главе 1** дан обзор литературных данных по исследованию методом фотолюминесценции примесных и собственных дефектов различных фаз Al_2O_3 .

В предыдущие 40 лет различные модификации Al_2O_3 интенсивно исследовались различными методами, в том числе методом фотолюминесценции. Были определены люминесцентные состояния марганца (Mn^{4+}), титана (Ti^{3+}), железа (Fe^{3+}), хрома (Cr^{3+}) и различные состояния кислородных вакансий – F центров. Как правило эти исследования проводились на объемных образцах и как следствие вклад этих центров от поверхности катализаторов сложно было оценить. Литературный обзор показал, что задачи, связанные с использованием метода люминесцентной спектроскопии для исследования состава, объемной и поверхностной структуры Al_2O_3 и алюмохромовых катализаторов, остаются актуальными.

Глава 2 посвящена синтезу и характеристике порошков однофазных образцов Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома. Проведен синтез порошков однофазных χ -, η -, γ Be-, γ Pbе-, θ -, α - Al_2O_3 , а также модельных CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% (носитель γ - Al_2O_3 (ЦТА) и модельных CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с содержанием хрома 0,25 – 1 масс.% (носители η - Al_2O_3 , γ Be- Al_2O_3 , γ Pbе- Al_2O_3).

Контроль за однофазностью синтезированных образцов проводился методами РФА, ТГА и порошковой дифрактометрией. Кроме этого для синтезированных катализаторов проводились измерения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, низкотемпературной сорбции азота для определения поверхности образцов, а также электронная микроскопия диффузного отражения, измерения методами КР, спектров возбуждения ФЛ и эмиссия ФЛ.

В этой главе представлены характеристики приборов, используемых для проведения экспериментов по возбуждению и регистрации спектров люминесценции (спектрофлюориметра Cary Aclipse и спектрально люминесцентного комплекса открытой архитектуры на основе ДФС-24). Проведение каталитических испытаний проводилось на

испытательном стенде, где контроль за исходными соединениями и продуктами реакций осуществлялся хроматографом ХРОМОС ГХ-1000 с детектором ПИД.

Глава 3 посвящена изучению локальной структуры и электронного состояния примесных ионов хрома, марганца и железа на основе анализа их фотолюминесцентных свойств для различных модификаций Al_2O_3 (χ -, η -, γ Be-, γ Пбе-, θ -, α Be-, α Пбе- Al_2O_3).

Методом ФЛ зондирования структуры исследуемых образцов полиморфных модификаций Al_2O_3 показаны различия в люминесценции ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} для низкотемпературных η -, χ -, γ - Al_2O_3 и высокотемпературных модификаций θ -, α - Al_2O_3 . Данные, полученные методом ФЛ спектроскопии для ионов 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 , В образцах γ Be- Al_2O_3 и γ Пбе- Al_2O_3 также обнаружена фотолюминесценция ионов Cr^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{4+} при концентрации, не детектируемой методом РФЛС (<10-3 масс.%). В образцах γ Be- Al_2O_3 и γ Пбе- Al_2O_3 наряду с объёмной ФЛ, выявлена люминесценция (14105 см^{-1}), приписываемая к свечению Cr^{3+} в приповерхностных областях.

Проведенные в **Главе 4** исследования методом ФЛ спектроскопии показали принципиальную возможность использования примесных ионов d-элементов, в частности ионов Cr^{3+} , для исследования фазового состава алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома от нескольких масс.% вплоть до высоких концентраций ионов хрома Cr^{3+} для промышленных катализаторов ИМ-2201 и КДМ, Анализ спектров ФЛ и ВФЛ модельных алюмохромовых катализаторов позволил выявить наличие не только объёмной, но и поверхностной составляющей люминесценции ионов хрома Cr^{3+} , что в дальнейшем дает предпосылки для изучения природы каталитически активных центров хрома, которые, в свою очередь, могут обладать люминесценцией. Для промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 и КДМ также получены данные о наличии в них фаз γ -, δ - и α - Al_2O_3 .

Пятая глава посвящена исследованию люминесцентных свойств кислородных вакансий в χ -, η -, γ Be-, γ Пбе-, θ -, α Be-, α Пбе- фазах Al_2O_3 и алюмохромовых катализаторах с различным содержанием хрома. В результате проведенных исследований во всех исследуемых образцах обнаружено свечение вакансий кислорода в различном зарядовом состоянии и их агрегатных центров – F^\cdot , $F^{2\cdot-}$, F_2^{2+} -центры. 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.

Глава 6 посвящена исследованию взаимосвязи оптических и каталитических центров в алюмохромовых катализаторах $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием хрома. Методом ФЛ спектроскопии во всех исследуемых образцах, начиная с носителей $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{Pb-Be-Al}_2\text{O}_3$ 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 . Проведенные исследования показали, что с ростом доли $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров, расположенных на поверхности носителя Al_2O_3 , в рамках каждой из η -, γBe - и γPbBe - 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 в реакции дегидрирования изобутана. 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.

К наиболее важным результатам, которые определяют **научную новизну** диссертации, следует отнести следующие.

1. Проведен системный анализ собственных и примесных дефектов, обладающих люминесцентными свойствами, для различных модификаций Al_2O_3
2. Установлено, что характеристики люминесценции кислородных вакансий не меняются для различных фаз Al_2O_3 .
3. По спектрам люминесценции идентифицированы состояния Cr^{3+} в объеме Al_2O_3 и в приповерхностной области для различных модификаций фаз Al_2O_3 .
4. Проведенные испытания хром содержащих фаз Al_2O_3 в каталитических реакциях дегидрирования изобутана показали, что за каталитические свойства этих систем отвечают поверхностные состояния хрома Cr^{3+} .
5. Полученные в диссертации результаты позволяют использовать люминесцентные свойства Cr^{3+} в качестве зондов для диагностики алюмохромовых катализаторов.

Практическая значимость полученных результатов.

В диссертации обоснованно используя такой высокочувствительный метод как ФЛ автору удалось разделить вклады люминесценции Cr^{3+} для различных модификаций Al_2O_3 в объеме и в приповерхностной области и в режиме испытаний алюмохромовых катализаторов

доказать участие ионов Cr^{3+} в приповерхностной области в процессах дегидрирования изобутана. Предложенная методика оценки каталитических свойств алюмохромовых катализаторов может найти широкое применение в химической промышленности по переработке углеводородов.

Результаты диссертационной работы М.Г. Баронского рекомендуются для использования в МГУ имени М.В. Ломоносова (химический факультет и факультет наук о материалах), ИОНХ имени Н.С. Курнакова (РАН), в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

В целом диссертация М. Баронского хорошо оформлена, читается легко, доказательства защищаемых положений основаны на результатах целого ряда методов. Вместе с тем, по тексту диссертации имеется ряд вопросов и замечаний.

Замечания

1. Неудачное название главы 3 «Локальная и электронная структура χ -, η -, γBe -, γPb -, θ -, αBe -, αPb - Al_2O_3 , установленная посредством фотолюминесцентного зондирования ионами Cr^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} ». В этой части работы обсуждается электронное состояние примесных центров, находящихся в различных структурных положениях для разных фаз Al_2O_3 , а не локальная и электронная структура различных модификаций Al_2O_3
2. В названии второй главы допущена опечатка «СИНЕТЗ».
3. Стр. 52 Непонятно как контролировалось содержание хрома в структуре Al_2O_3 ? Или это указано количество закладываемого хрома при синтезе?
4. На стр. 76 говорится «Спектры ФЛ получены при возбуждении импульсной ксеноновой лампой на длине волны $\lambda_{\text{возб.}} = 530 \text{ нм}$ ». Не ясно почему спектры ФЛ записывались при возбуждении импульсной лампой? Возможно речь идет об измерении времен жизни люминесценции?
5. Стр. 76 Почему берется диаграмма Танабе и Сугано для кубического поля, когда окружение октаэдрическое. Может проще сразу взять октаэдрическое поле лигандов? В тексте диссертации написано: «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.». И далее «В соответствии с расчетами Танабе и Сугано для схемы сильного кубического поля вышеуказанные полосы поглощения в рубине могут быть соотнесены с переходами $4A_2 \rightarrow 4T_2 (t22e)$ (U), $4A_2 \rightarrow 4T_1 (t22e)$ (Y), $4A_2 \rightarrow 4T_1 (t2e2)$ (V),».

6. Стр 77. Рисунок 3.2. нужно было обозначить длину волны возбуждения.
7. Рисунки всех кинетик затухания эмиссии было бы уместнее приводить в логарифмической шкале. При таком подходе, одноэкспоненциальное затухание будет линейной функцией, что позволит более корректно оценивать адекватность аппроксимации.
8. Стр 78. Не очевидна одинаковость и моноэкспоненциальность кинетических кривых затухания эмиссии для однофазных порошков $\alpha\text{Be-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{Пбе-Al}_2\text{O}_3$, представленных на Рис 3.3.
9. Стр 79. Указанные времена затухания люминесценции в тексте 4.2 мс для $\alpha\text{Be-Al}_2\text{O}_3$ и 4.6 мс для $\alpha\text{Пбе-Al}_2\text{O}_3$ не соответствуют данным, представленным на Рис 3.3. Для обоих фаз Al_2O_3 $\tau = 3.7$ мс.
10. Стр 79. Очень странно выглядят спектры возбуждения ФЛ и спектры эмиссии на Рис 3.4. Отнесение так называемых узких полос к конкретным переходам больше соответствует шуму, тем более что и в спектрах возбуждения на максимумах полос также наблюдается шум.
11. В тексте главы 3 (стр.93) значение максимума пика люминесценции от $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$ для $\nu_{\text{Be}} \text{Al}_2\text{O}_3$ приводится $14100 \pm 11 \text{ см}^{-1}$, а для $\nu_{\text{Пбе}} \text{Al}_2\text{O}_3$ $14000 \pm 11 \text{ см}^{-1}$ (Таблица 3.4) В тоже время для этих же фаз и для алюмохромовых катализаторов максимум пика люминесценции от $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$ в главе 6 (стр 126) характеризуется величиной 14105 см^{-1} . Если максимум пика люминесценции дается с такой большой погрешностью, то его и надо указывать округляя до двух последних знаков.
12. Стр. 137, 138, рисунки 6.5 и 6.6 и Таблица 6.2. При испытании алюмохромовых катализаторов (стр. 137) наряду с широко обсуждаемыми фазами $\nu_{\text{Be}} \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\nu_{\text{Пбе}} \text{Al}_2\text{O}_3$, содержащими различное содержание хрома с характерными пиками люминесценции $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$ для $\nu_{\text{Be}} \text{Al}_2\text{O}_3$ - $14100 \pm 11 \text{ см}^{-1}$, и для $\nu_{\text{Пбе}} \text{Al}_2\text{O}_3$ - $14000 \pm 11 \text{ см}^{-1}$, испытывались промышленные катализаторы, для которых разложение по

гауссиану дает смещение пика люминесценции от $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$ в область $13600 \pm 11 \text{ см}^{-1}$ для катализатора 101 и 13800 см^{-1} для КДМ-М. В тексте диссертации такое смещение пиков люминесценции для $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов}}$ никак не обсуждается.

Отмеченные замечания не влияют на высокую оценку результатов диссертационной работы. Диссертационная работа М.Г. Баронского выполнена на высоком научном уровне. Диссертационная работа апробирована на российских и международных конференциях. Результаты диссертации опубликованы в четырех статьях в высокорейтинговых журналах, входящих в список рекомендованных ВАК. Текст автореферата соответствует результатам, изложенным в диссертации и публикациях.

Диссертационная работа М.Г. Баронского соответствует специальности 01.04.05 — оптика. Выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнения. Диссертационная работа соответствует требованиям пункта №9 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., а ее автор Марк Германович Баронский заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 — оптика.

Отзыв на диссертацию М.Г. Баронского заслушан и одобрен на семинаре отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН. Протокол № 25 от 23 ноября 2020 года.

Текст отзыва составили:

Главный научный сотрудник, д.ф.-м.н.

e-mail: spectr@niic.nsc.ru, тел. +7(383)3309515


В.А. Надолинный

Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

e-mail berezin@niic.nsc.ru, тел. +7(383)3309515


А.С. Березин



Подпись *Надолинного В.А., Березина А.С.*
12 2020 г.