

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

Оксид алюминия известен давно, этот материал широко используется в науке, технике и промышленном производстве, в частности, на его основе созданы алюхромовые катализаторы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , применяемые в реакции дегидрирования парафинов. Поскольку оксид алюминия обладает большим набором полиморфных модификаций, то каталитические свойства алюхромовых катализаторов сильно зависят от исходного фазового состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наличия в нём примесей и дефектов. Поэтому разработка эффективных методов исследования физико-химических свойств полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализаторов, синтезируемых на его основе, остаётся важной научной задачей. В диссертационной работе Баронского М.Г. решается именно эта **актуальная** задача. Автором предложено использование метода фотолюминесцентной спектроскопии для исследования локальной структуры и фазового состава полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , где в качестве спектроскопических зондов выступают уже имеющиеся в образцах примесные и собственные дефекты (ионы  $3d$ -элементов и кислородные вакансии).

Диссертационная работа Баронского М.Г. объёмом 162 страницы состоит из оглавления, введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка публикаций автора по теме диссертации, одного приложения и списка литературы. В работе имеется 89 рисунков и 19 таблиц; библиографический список содержит 251 наименование.

Во **Введении** диссертации Баронского М.Г. ставятся цели и формулируются задачи исследования, описаны научная новизна, практическая значимость и структура работы, приведены защищаемые положения в количестве четырёх, отдельным абзацем выделен личный вклад автора.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор современного состояния исследований по теме диссертации. В начале главы дано представление о различных полиморфных кристаллических модификациях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : о стабильной высокотемпературной  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фазе и о метастабильных низкотемпературных модификациях  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\eta$ -,  $\chi$ -,  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющих менее упорядоченную структуру.

Затем в главе изложены основы люминесцентной спектроскопии примесных ионов металлов с незаполненной *d*-оболочкой и кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии. В конце главы приведены сведения о свойствах алюхромо-вых катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , включая имеющиеся в литературе представления о роли объемных и поверхностных ионов хрома с разной степенью ионизации.

Начало **второй главы** даёт представление о методах синтеза однофазных порошков некоторых полиморфных модификаций оксида алюминия и модельных алюхромо-вых катализаторов с содержанием хрома 0.1–11 масс.%. В середине главы дано описание множества методов исследования структурных свойств и элементного состава полученных образцов, приведены таблицы элементного состава для однофазных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модельных и промышленных алюхромо-вых катализаторов, а также таблица со значениями величины удельной поверхности исследуемых порошков. Далее в главе даны технические описания приборов и приведены оптические схемы экспериментальных установок, использованных в последующих главах для фотолюминесцентной спектроскопии полученных образцов. В конце второй главы в виде двух таблиц отображены результаты каталитических экспериментов по реакции дегидрирования изобутана для модельных и промышленных катализаторов.

**Третья глава** целиком посвящена исследованию локальной и электронной структуры восьми различных полиморфных модификаций оксида алюминия методом фотолюминесцентного зондирования примесными ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (стоит ещё раз подчеркнуть, что все эти ионы являлись естественными примесями в образцах, никакого специального легирования не проводилось). Данные спектров фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  были проанализированы с использованием теории кристаллического поля, что позволило автору диссертации определить с высокой точностью (согласно приведённым в главе таблицам – десятые доли процента) силу кристаллического поля и степень ковалентности связи для различных полиморфных модификаций оксида алюминия.

**Четвертая глава** посвящена фотолюминесцентному зондированию ионами  $\text{Cr}^{3+}$  модельных и промышленных алюхромо-вых катализаторов. Анализ ФЛ и ВФЛ спектров позволил для модельных катализаторов сделать выводы о наличии в образцах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в следовых концентрациях, а также ионов хрома в зарядовых состояниях, отличных от  $3+$ . Что касается промышленных катализаторов, то для них использованный экспериментальный метод позволил не только обнаружить

примесные ионы  $Fe^{3+}$  и  $Ti^{3+}$ , но также определить фазовый состав (в структуре образцов найдены несколько фаз оксида алюминия:  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ ).

В пятой главе исследована фотолюминесценция кислородных вакансий как в полиморфных модификациях оксида алюминия, так и в модельных алюхромовых катализаторах с различным процентным содержанием хрома. Показано, что независимо от фазового состава и содержания ионов  $Cr^{3+}$  люминесцентные свойства кислородных вакансий существенно не меняются. Это может быть связано с тем, что электронная структура вакансии кислорода определяется ближним порядком расположения атомов в кристалле.

Шестая глава диссертации посвящена исследованию взаимосвязи между люминесцентными и каталитическими свойствами алюхромовых катализаторов. Анализ экспериментальных данных позволил надёжно отделить друг от друга вклад в люминесценцию объёмных и поверхностных ионов хрома. Для всех образцов модельных катализаторов проведены оценки содержания активных поверхностных ионов хрома до и после реакции дегидрирования изобутана. Показано, что с ростом доли поверхностных ионов хрома происходит увеличение выхода изобутилена в реакции дегидрирования изобутана при использовании как модельных, так промышленных катализаторов.

**Замечания** по диссертации Баронского М.Г.:

1) В диссертационной работе имеется небольшое количество грамматических и пунктуационных ошибок. Например, на стр. 7 слово «задачи», стоящее в середине предложения написано с заглавной буквы, а на стр. 47 по непонятной причине с обеих сторон выделен запятыми словесный оборот «на сегодняшний день».

2) Рисунок 1.5.2 на стр. 45 имеет такую подпись, из которой непонятно, что чему соответствует.

3) «Список сокращений и условных обозначений» представляет собой, по сути, только список сокращений. Его лучше было бы разместить не в конце работы, а в самом её начале (сразу после оглавления) и существенно дополнить именно расшифровкой условных обозначений.

4) «Приложение» представляет собой всего одну страницу с двумя рисунками. Их вполне можно было разместить в основном тексте работы. Два дополнительных рисунка несколько не перегрузили бы основной текст диссертации, в которой общее число рисунков, как уже отмечалось, равно 89-ти.

5) Поскольку автор вообще не занимался синтезом образцов, которые исследовал спектроскопическими методами, то два первых раздела второй главы, где

речь идёт о синтезе порошков, логичнее было бы вынести в отдельное приложение. Совсем исключать описание синтеза порошков из диссертации, конечно же, не стоит, так как наличие такого описания позволяет лучше понять, с чем приходится работать в качестве образцов, но всё-таки все эти технические подробности синтеза (которым автор не занимался), вынесенные в отдельное приложение, смотрелись бы лучше, чем в основной части диссертации.

6) Защищаемое положение номер 4 несколько неудачно сформулировано. В нём у автора работы основную смысловую нагрузку несут слова «...предложен фотолюминесцентный метод...». Лучше было бы выразить свою мысль так: «Фотолюминесцентный метод позволяет определить содержание поверхностных  $\text{Cr}^{3+}_{\text{пов.}}$ -центров люминесценции, активных в реакции дегидрирования изобутана».

7) Для анализа спектров автор использует метод разложения на гауссианы, причём в разных случаях таких гауссианов усматривает в люминесцентных кривых от трёх до шести. Хотелось бы иметь больше информации о том, как делалось такое разложение, по каким критериям выбиралось число гауссианов.

8) В таблицах 3.2, 3.3, 3.6 точность определения параметров вынесена в отдельную строку и названа «точность измерения». Во-первых, приведённые в этих таблицах величины (параметры Рака, сила кристаллического поля и степень ковалентности) нельзя назвать измеренными напрямую: они вычислялись из экспериментальных кривых посредством привлечения теории кристаллического поля, поэтому это всё-таки не точность измерения, а точность вычисления. Во-вторых, непонятно, почему приведённая в таблицах абсолютная погрешность оказалась одинакова для всех величин из каждого столбца, хотя сами величины для разных образцов различаются иногда в 1,5 раза. Можно предположить, что это просто взято максимальное значение ошибки для каждого из столбцов, но в тексте об этом не сказано ни слова.

Несмотря на приведённый выше список замечаний, диссертационная работа Баронского М.Г. производит в целом хорошее впечатление. В работе накоплен большой объём экспериментальных результатов, достоверность которых не вызывает сомнений. Во многих местах проводится сопоставление полученных данных с работами других авторов, что помогает правильно интерпретировать особенности полученных спектров. Сильной стороной диссертационной работы является совместное использование спектроскопических методов ФЛ и ВФЛ, которые органично дополняют друг друга и позволяют получить более глубокое понимание структурных свойств полиморфных модификаций оксида алюминия и алюхромо-вых

катализаторов и обнаружить наличие примесей и кислородных вакансий в составе образцов.

**Практическая значимость** работы состоит, главным образом, в том, что автором предложена новая методика прогноза эффективности катализаторов со структурной формулой  $MeO_x/Al_2O_3$  (где  $Me=Cr, Mn, Fe$ ), основанная на фотолюминесцентной спектроскопии таких каталитических систем. Эта методика может найти своё применение в промышленном производстве подобных катализаторов, используемых для дегидрирования  $C_3-C_5$  парафинов.

Диссертационная работа написана ясным, понятным языком. Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления. Автореферат вполне отражает основное содержание диссертации.

Представленная **диссертация соответствует требованиям ВАК** Российской Федерации, а её автор, Баронский Марк Германович, **заслуживает присуждения учёной степени** кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Отзыв составил:

Кандидат физико-математических наук (специальность оптика 01.04.05),  
старший научный сотрудник лаборатории  
лазерной спектроскопии и лазерных технологий  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИФП СО РАН)

Е.Б. Хворостов

18.11.2020

Почтовый адрес:

630090, проспект Академика Лаврентьева, 13, ИФП СО РАН,  
тел. +7(383)333-27-69, электронный адрес: eugeny@isp.nsc.ru

Подпись Е.Б. Хворостова заверяю,  
Учёный секретарь ИФП СО РАН,  
к.ф.-м.н.



С.А. Аржанникова