

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Баронского Марка Германовича  
**«Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»,** представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности: 01.04.05 – «Оптика».

Диссертационная работа Баронского М.Г. «Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» посвящена исследованию физико-химических свойств порошков однофазных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем с различным содержанием хрома (0,1 – 11 масс.%) методом фотолюминесцентного зондирования с использованием собственных (кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии) и примесных (ионы Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>) дефектов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве структурно-чувствительных зондов. Известно, что система Cr: $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спектроскопически хорошо изучена. В существенно меньшей степени исследованы физико-химические свойства других полиморфных модификаций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Метод фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии, обладая высокой чувствительностью и неразрушающим воздействием на вещество, является перспективным инструментом при исследовании таких систем. Основными результатами исследования являются:

- Установлено, что в низкотемпературных модификациях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ковалентная связь усиливается в сравнении с  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и монокристаллом рубина. Во всех изученных низкотемпературных фазах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных золь-гель методом, обнаружена фотолюминесценция примесных ( $<10^{-3}$  масс.%) ионов 3d-элементов, в частности, Cr<sup>3+</sup><sub>Oh</sub>, Fe<sup>3+</sup><sub>Td</sub>, Mn<sup>4+</sup><sub>Oh</sub>, Ti<sup>3+</sup><sub>Oh</sub>. Получены и проанализированы спектры ФЛ, ВФЛ и кинетики затухания ФЛ для указанных ионов. Для ионов Cr<sup>3+</sup><sub>Oh</sub> и Mn<sup>4+</sup><sub>Oh</sub> получены значения силы кристаллического поля (10Dq), параметров Рака (B, C) и степени ковалентности ( $\beta$ );
- Методом ФЛ спектроскопии обнаружено влияние остаточных объемных и поверхностных OH-групп на локальную структуру  $\gamma_{\text{Бе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит, соответственно). Показано, что отсутствие люминесценции ионов Mn<sup>4+</sup> в  $\gamma_{\text{Бе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$  и ее наличие в  $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$  может служить индикатором обнаружения данной фазы. Детальное исследование локальной и электронной структуры образцов  $\gamma_{\text{Бе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma_{\text{Пбе}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые существенно отличаются по

ряду физико-химических характеристик, проводилось в комплексе с другими методами, в частности, РФА, ПЭМВР, ТГА;

- 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  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Методом ФЛ спектроскопии обнаружено, что локальная и электронная структура кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии в полиморфных модификациях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\eta$ -,  $\gamma_{\text{Be}-}$ ,  $\gamma_{\text{Пбe}-}$ ,  $\chi$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -) одинакова и не зависит от фазового состава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; из кислородных вакансий выявлены F-центры и агрегатные  $\text{F}_2^-$ ,  $\text{F}_2^{2+}$ -центры во всех исследуемых однофазных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и в модельных алюмохромовых катализаторах  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%.

Научная новизна диссертационной работы и её практическая значимость не вызывает сомнений. Основные результаты диссертационного исследования апробировались на всероссийских и международных конференциях, изложены в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 4 тезисах докладов. На основании материала, изложенного в автореферате, можно заключить, что диссертация Баронского М.Г. представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертация «Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ » отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. 01.10.2018) «О порядке присуждения ученых степеней» (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), а соискатель Баронский Марк Германович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «Оптика».

Кандидат физико-математических наук (специальность 01.04.05 – Оптика), научный сотрудник лаборатории квантовых оптических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук

Бойко Андрей Александрович

«24» ноября 2020

630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 15Б

e-mail: baa.nsk@gmail.com

Подпись кандидата физико-математических наук Бойко Андрея Александровича  
заверяю:

Учёный секретарь, Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института лазерной физики СО РАН



к.ф.-м.н. Покасов П.В.

«24»

2020

630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 15Б, Тел. +7(383) 330-89-21, e-mail:  
pokasov@laser.nsc.ru