На правах рукописи

Баронский Марк Германович

Фотолюминесцентные исследования собственных и примесных дефектов полиморфных модификаций оксида алюминия и алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3

Специальность 01.04.05 — Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:	кандидат физико-математических наук **Снытников Валерий Николаевич**
Официальные оппоненты:	**Елисеев Александр Павлович**, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, лаборатория литосферной мантии и алмазных месторождений, ведущий научный сотрудник
	Хворостов Евгений Борисович, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, лаборатория лазерной спектроскопии и лазерных технологий, старший научный сотрудник
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «___» ____ 2020 года в ___ на заседании диссертационного совета Д …, на базе …, по адресу: … .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте … .

Автореферат разослан «___» _______________ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д …,
… физико-математических наук ..ФИО..

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её 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 – ρ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, η-Al_2O_3, χ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, κ-Al_2O_3 и др. Все они необратимо переходят в единственную термодинамически стабильную фазу α-Al_2O_3 при температурах 1050 – 1200°C в зависимости от структурных свойств вышеперечисленных метастабильных фаз-предшественников. Для допированного хромом монокристалла α-Al_2O_3 (рубин) впервые было получено лазерное излучение в оптическом диапазоне [3]. Монокристаллические сапфировые волокна используются для создания композиционных материалов в высокотемпературной волоконной оптике [4]. На основе аниондефектного монокристалла α-Al_2O_3, выращенного в сильно восстановительных условиях в присутствии графита, созданы термолюминесцентные дозиметрические датчики ТЛД-500 [5]. Оксид алюминия также применяется в качестве просветляющих покрытий для инфракрасной оптики [6]. Низкотемпературные фазы η-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 нашли широчайшее применение в качестве носителей для гетерогенных катализаторов. В частности, γ-Al_2O_3 используется в приготовлении алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3, применяемых в реакции дегидрирования алканов [7]. 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 этих материалов 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 алюмохромовых 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 CrO_x/Al_2O_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 этих ионов позволяет использовать их в качестве люминесцентных зондов. Кроме того, использование низких концентраций примесей 3*d*-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 α-Al_2O_3 во многом определяются точечными дефектами решетки Al_2O_3, в частности, кислородными вакансиями в различном зарядовом состоянии – F-, F^+-центры и их агрегатными центрами F_2-, F_2^+-, F_2^{2+}- центры [5, 8]. 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 $F \leftrightarrow F^+$). Кроме того, на примере α-Al_2O_3 показано, что разнозаряженные кислородные вакансии участвуют в процессах проводимости, запасания заряда на ловушечных уровнях [9, 10].

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 промышленных CrO_x/Al_2O_3 катализаторов [11, 12]. Ранее, сотрудниками Института катализа СО РАН с применением метода ФЛ спектроскопии были исследованы оптические свойства порошков высокотемпературных фаз Al_2O_3 (золь-гель метод синтеза) и модельных Fe, Cr/Al_2O_3 катализаторов [13]. Кроме того, изучались наноразмерные Al_2O_3 и Cr/Al_2O_3 системы, полученные методом лазерного испарения [14] 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 низкотемпературных фаз 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 3*d*-элементов, проявляющих как оптическую, так и каталитическую активность, в перспективе позволит сделать метод ФЛ спектроскопии одним из основных спектроскопических методов для изучения MeO_x/Al_2O_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 CrO_x/Al_2O_3 ([Cr^{3+}]= 0,1– 11 масс.%), используя примесные (Cr^{3+}_{Oh}, Fe^{3+}_{Td} , Mn^{4+}_{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 3*d*-элементов (Cr^{3+}_{Oh}, Fe^{3+}_{Td} , Mn^{4+}_{Oh}) и кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии (центры F-типа) в номинально чистых (<10^{-3} масс.%) порошках однофазных Al_2O_3 (η-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, χ-, θ-, α-), модельных CrO_x/Al_2O_3 катализаторах ([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 3*d*-элементов (Cr^{3+}_{Oh}, Fe^{3+}_{Td} , Mn^{4+}_{Oh});
- исследовать электронную структуру кислородных вакансий в порошках однофазных Al_2O_3 (η-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, χ-, θ-, α-) и CrO_x/Al_2O_3 катализаторах с различным содержанием хрома (0,1-11 масс.%). Установить возможные корреляции в люминесцентных свойствах ионов 3*d*-элементов и кислородных вакансий в исследуемых образцах;
- исследовать люминесцентные свойства поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$-центров в однофазных Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторах с различным содержанием хрома;
- установить взаимосвязь между люминесцентными и каталитическими свойствами $Cr^{3+}_{пов.}$-центров в исследуемых Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторах.

Научная новизна:

Во время выполнения диссертационной работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Детально изучены люминесцентные свойства ионов Cr^{3+}_{Oh}, Fe^{3+}_{Td}, Mn^{4+}_{Oh} в широком наборе полиморфных модификаций Al_2O_3, приготовленных золь-гель методом.

Для центров свечения Cr^{3+}_{Oh}, Mn^{4+}_{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 $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_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-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, χ-, θ-, α-), полученных методом золь-гель;

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

Положения, выносимые на защиту:

1. В ряду полиморфных модификаций α-$Al_2O_3 \rightarrow$ η-, γ-Al_2O_3 происходит уменьшение значения силы кристаллического поля 10*Dq* (17900 $см^{-1}$ → 17400 $см^{-1}$), параметра межэлектронного взаимодействия *B* (550 $см^{-1}$ → 417 $см^{-1}$). Эти количественные параметры характеризуют бóльшую разупорядоченность локального окружения иона-зонда Cr^{3+}_{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 Cr^{3+}_{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 $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3, полученных из различных веществ-предшественников – кристаллического бемита и псевдобемита, соответственно.

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

4. Разработанная фотолюминесцентная методика для CrO_x/Al_2O_3 систем с различной концентрацией хрома (0,1 – 11 масс.%) позволяет определять содержание поверхностных

$Cr^{3+}_{пов.}$-центров люминесценции, активных в каталитической реакции дегидрирования изобутана.

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 CrO_x/Al_2O_3 алюмохромовых катализаторов с различным содержанием хрома.

Предложенный в работе метод фотолюминесцентного зондирования ионами 3*d*-элементов структуры исследуемых Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_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.

Методы исследования

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

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:

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

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.

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулирована цель диссертационной работы и определены основные подходы к решению поставленных задач. Показана научная новизна полученных результатов и практическая значимость диссертационной работы, приведены научные положения, выносимые на защиту.

В **ПЕРВОЙ ГЛАВЕ** приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования. В **параграфе 1.1** рассмотрены структурные свойства различных полиморфных модификаций Al_2O_3. В **параграфах 1.2 – 1.5** обсуждены основы люминесцентной спектроскопии применительно к изучению собственных и примесных дефектов структуры Al_2O_3. В частности, в **параграфе 1.4** подробно рассмотрены спектроскопические свойства ионов 3*d*-элементов, таких как ионы Cr, Fe, Mn, Ti в различных зарядовых состояниях, внедренных в матрицу Al_2O_3. **Параграф 1.5** посвящен анализу литературных данных по люминесцентным свойствам разнозаряженных кислородных вакансий (центры F-типа) в Al_2O_3. В **параграфе 1.6** рассмотрены физико–химические свойства CrO_x/Al_2O_3 алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов. В конце главы в **параграфе 1.7** сделаны выводы по литературному обзору.

Во **ВТОРОЙ ГЛАВЕ** рассмотрен синтез и физико–химическая характеризация исследуемых в работе образцов Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома. В **параграфах 2.1** и **2.2** подробно описана методика приготовления порошков однофазных Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%. Все порошки однофазных Al_2O_3 синтезированы методом золь-гель технологии, а CrO_x/Al_2O_3 катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости соответствующих носителей Al_2O_3 (η-, γ-фазы). В **параграфах 2.3 – 2.9** описаны физико–химические методы исследования и используемый приборный парк для характеризации свойств порошков Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома. Фазовый состав образцов установлен рентгенофазовым анализом (РФА). Данные об элементном составе получены методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФлА). Исследование температур фазовых переходов и определение количественного содержания внутрикристаллической воды и OH-групп в исследуемых образцах проведено методом комплексного термогравиметрического анализа (ТГА). Морфология порошков Al_2O_3 охарактеризована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Величину удельной поверхности ($S_{уд.}$) исследуемых в работе носителей Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием хрома рассчитывали методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота при 77K. Спектроскопические свойства ионов 3*d*-элементов определяли, в частности, методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Два различающихся между собой по ряду физико–химических свойств образца $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 охарактеризованы также методом Рамановской спектроскопии (РС). Кроме того, в **параграфе 2.10** приводится описание используемого в диссертационной работе спектрально–люминесцентного оборудования и особенностей измерения методом ФЛ исследуемых порошков Al_2O_3 и CrO_x/Al_2O_3 катализаторов. В частности, в **параграфах 2.10.1** и **2.10.2** представлено техническое описание и приведены оптические схемы промышленного спектрофлуориметра Cary Eclipse и автоматизированного спектрального комплекса открытой архитектуры УФ–видимого диапазона, спроектированного при непосредственном участии автора диссертационной работы.

В **ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ** приведены результаты комплексного исследования свойств однофазных порошков η-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, χ-, θ-, α-Al_2O_3. Главный упор сделан на исследование спектрально-кинетических характеристик изучаемых порошков Al_2O_3.

Фазовый состав исследуемых образцов Al_2O_3 контролировался методом РФА. Дифрактограммы, приведенные на ***рисунке 1*** показывают, что все исследуемые порошки Al_2O_3 представляют собой однофазные системы.

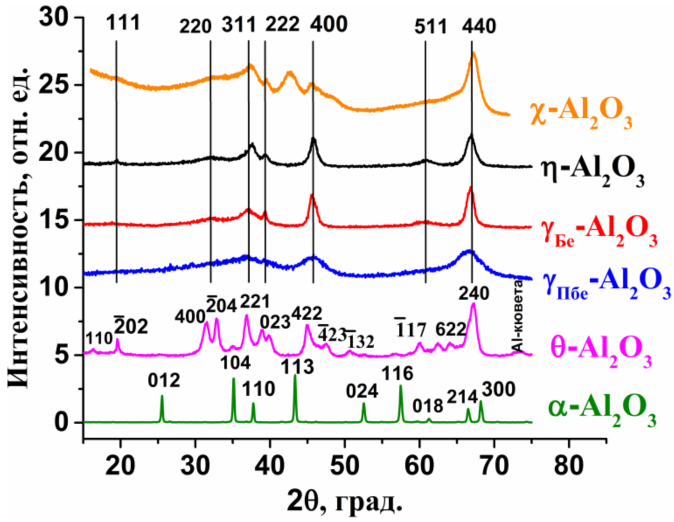


Рисунок 1 — Дифрактограммы порошков однофазных Al_2O_3

По данным РФлА содержание примесных ионов 3*d*-элементов, в частности, Cr, Fe, Mn, Ti практически во всех образцах Al_2O_3 лежало ниже предела обнаружения данного метода (<10^{-3} масс.%). На уровне неконтролируемой примеси выявлено наличие ионов Fe в η-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3 (0,04 и 0,03 масс.%, соответственно) и Ti в $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\alpha_{Бе}$-Al_2O_3 (0,06 и 0,08 масс.%, соответственно).

Методом ФЛ спектроскопии выявлено свечение ионов Cr^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ti^{3+} в исследуемых образцах η-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, χ-, θ-, α-Al_2O_3. Получены и проанализированы спектры ФЛ, ВФЛ, кинетики затухания ФЛ для вышеперечисленных ионов. Показано, что спектроскопическое поведение ионов Cr^{3+}, Mn^{4+}, расположенных в октаэдрической кислородной координации ($Cr^{3+}{}_{Oh}$, $Mn^{4+}{}_{Oh}$) в решетке оксида алюминия различно в той или иной фазе Al_2O_3. Об этом, в частности, свидетельствуют различия в положении максимумов полос в спектрах ФЛ (переход $^2E \rightarrow {}^4A_2$), ВФЛ (переходы $^4T_1$, $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$) для ионов $Cr^{3+}{}_{Oh}$ в решетке Al_2O_3 (см. ***рис. 2***). Данные спектральные различия были проанализированы с использованием теории кристаллического поля.

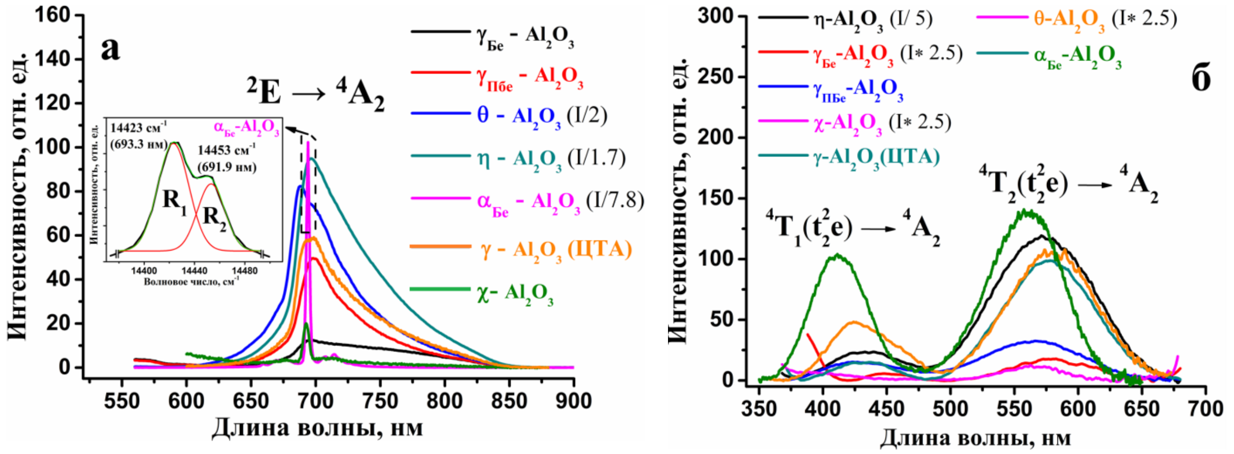


Рисунок 2 — Спектры ФЛ ($\lambda_{возб.}$= 530 нм) и ВФЛ ($\lambda_{макс.}$= 686, 694, 696 нм) порошков однофазных Al_2O_3. Cary Eclipse; спектральное разрешение 2,5 нм (α-Al_2O_3), 5 нм (др. образцы Al_2O_3)

В результате, получены значения силы кристаллического поля (10*Dq*), параметров Рака (*B*, *C*), и степени ковалентности (*β*) для всех исследуемых порошков Al_2O_3 и монокристалла рубина (см. ***табл. 1***). Установлено, что в ряду α-$Al_2O_3 \rightarrow \eta$-, γ-Al_2O_3 происходит уменьшение силы кристаллического поля 10*Dq* (17900 $см^{-1}$ → 17400 $см^{-1}$) и параметра межэлектронного взаимодействия *B* (550 $см^{-1}$ → 417 $см^{-1}$), что свидетельствует о бóльшей разупорядоченности локального окружения иона-зонда $Cr^{3+}{}_{Oh}$ в низкотемпературных модификациях Al_2O_3.

Таблица 1 — Сила кристаллического поля (*Dq*), параметры Рака (*B*, *C*) и степень ковалентности (*β*) для Cr^{3+}:Al_2O_3

Образец	*Dq*, $см^{-1}$	*B*, $см^{-1}$	*Dq/B*	*C*, $см^{-1}$	$\beta = B/B_0^*$, $см^{-1}$
η-Al_2O_3	1760	451	3,90	3441	0,491
$\gamma_{Бе}$-Al_2O_3	1738	417	4,16	3543	0,454
$\gamma_{ПБе}$-Al_2O_3	1757	469	3,75	3376	0,511
γ-Al_2O_3 (ЦТА)	1742	483	3,61	3347	0,526
χ-Al_2O_3	1776	510	3,48	3277	0,556
θ-Al_2O_3	1738	492	3,53	3389	0,536
$\alpha_{Бе}$-Al_2O_3	1792	531	3,37	3211	0,578
$\alpha_{ПБе}$-Al_2O_3	1783	549	3,25	3156	0,598
Рубин (эксперимент)	1793	625	2,87	2928	0,681
Рубин [15]	1815	632	2,90	2908	0,688
Точность измерений	±2	±1	±0,01	±1	±0,001

* – B_0 = 918 см$^{-1}$ – параметр межэлектронного взаимодействия свободного иона Cr^{3+}, определенный из атомных спектров [16].

Уменьшение параметра β указывает на возрастание ковалентной связи в низкотемпературных модификациях Al_2O_3 по сравнению с α-Al_2O_3 и монокристаллом рубина.

В совокупности с данными, полученными методами РФА, ПЭМВР, ТГА и РС показаны ФЛ различия в электронной структуре образцов $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3, полученных из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит). Спектры ФЛ ($\lambda_{возб.}$= 530 нм) образцов $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 представлены неэлементарными асимметричными кривыми с $\lambda_{макс.}$~ 696 нм и широким плечом в области 700 – 850 нм. Разложение спектров ФЛ на гауссовы компоненты (R^2= 0,99) дало по три гауссиана в каждом случае (см. ***рис. 3***) с максимумами $\lambda_{макс.}$= 14384 см$^{-1}$ (695 нм), 14000 см$^{-1}$ (714 нм), 12700 см$^{-1}$ (787 нм) для $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\lambda_{макс.}$= 14351 см$^{-1}$ (699 нм), 14100 см$^{-1}$ (709 нм), 12800 см$^{-1}$ (781 нм) для $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3.

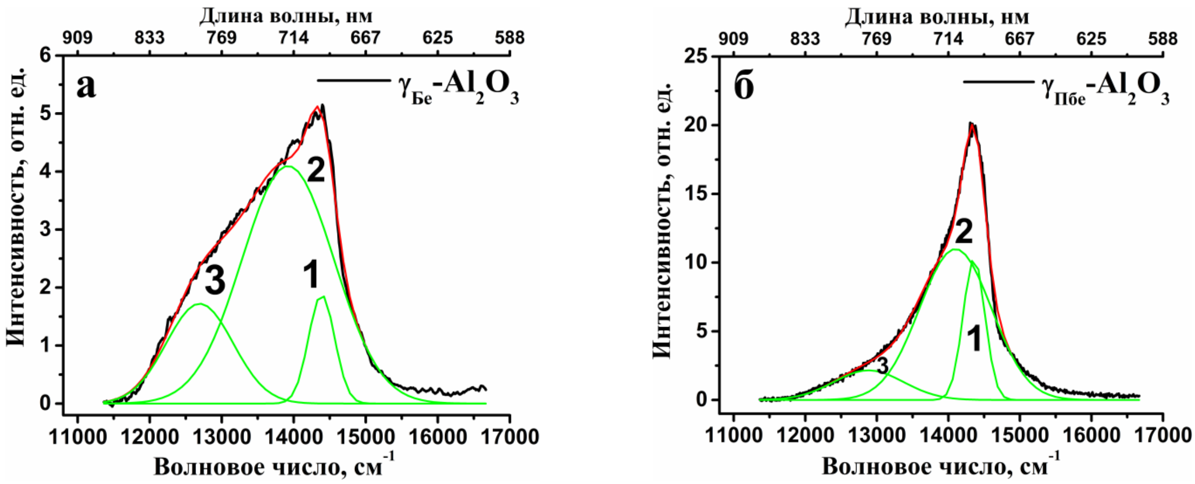


Рисунок 3 — Спектры ФЛ ($\lambda_{возб.}$= 530 нм) порошков $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 (а) и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 (б), разложенные на гауссовы составляющие, спектральное разрешение 5 нм

Низкоэнергетическая 3-я компонента разложения спектров ФЛ гамма-фаз относится к свечению тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+} (Fe^{3+}_{Td}; переход $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$), расположенных в решетке Al_2O_3. Кривые 1 и 2 соответствуют ФЛ ионов Cr^{3+}_{Oh} в Al_2O_3, находящихся в октаэдрических позициях с разной степенью искажения локального окружения иона. Компонента 1 характеризует люминесценцию центров Cr^{3+}_{Oh}, находящихся в октаэдрических позициях в условиях сильного кристаллического поля (переход $^2E \rightarrow {}^4A_2$; Dq/B = 3,4), а кривая 2 относится к ФЛ ионов Cr^{3+}_{Oh}, расположенных в сильно искаженных октаэдрических позициях в условиях слабого кристаллического поля (Dq/B = 1,4 – 1,8). В последнем случае, на энергетической диаграмме Танабе-Сугано для ионов d^3-конфигурации состояние $^4T_2$ оказывается расположенным при меньших значениях энергий, чем ^2E [17, 18]. Таким образом, компонента 2 в спектрах ФЛ образцов $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 соответствует разрешенному по спину переходу $^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$. Отношение площадей гауссианов в $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 для $S(E_{макс.2}$= 14000 см$^{-1}$)/$S(E_{макс.1}$= 14384 см$^{-1}$) равно ≈ 6. Для $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 отношение $S(E_{макс.2}$= 14100 см$^{-1}$)/$S(E_{макс.1}$= 14351 см$^{-1}$) равно ≈ 3,5. Таким образом, по люминесцентным данным кристаллиты в $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 крупнее, чем в $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3, что согласуется с данными ПЭМВР. Показано, что различия в интегральной интенсивности ФЛ ионов Cr^{3+}_{Oh} связано с влиянием остаточных поверхностных ОН-групп и внутрикристаллической воды, наличие которой подтверждается данными ТГА и РС.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию фазового состава алюмохромовых катализаторов CrO_x/Al_2O_3 с различным содержанием хрома (0,1 – 16 масс.%) методом ФЛ зондирования структуры ионами Cr^{3+}_{Oh}. В **параграфе 4.1** приведены данные по исследованию фазового состава методом ФЛ Cr^{3+}_{Oh} –зондирования структуры модельных алюмохромовых катализаторов (МАК) с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%. На ***рисунке 4*** представлены спектры ФЛ образцов МАК, записанные на спектрофлуориметре Cary Eclipse и ФЛ спектр МАК с содержанием хрома 11 масс.%, записанный при более высоком спектральном разрешении с использованием спектрального комплекса открытой архитектуры УФ–видимого диапазона.

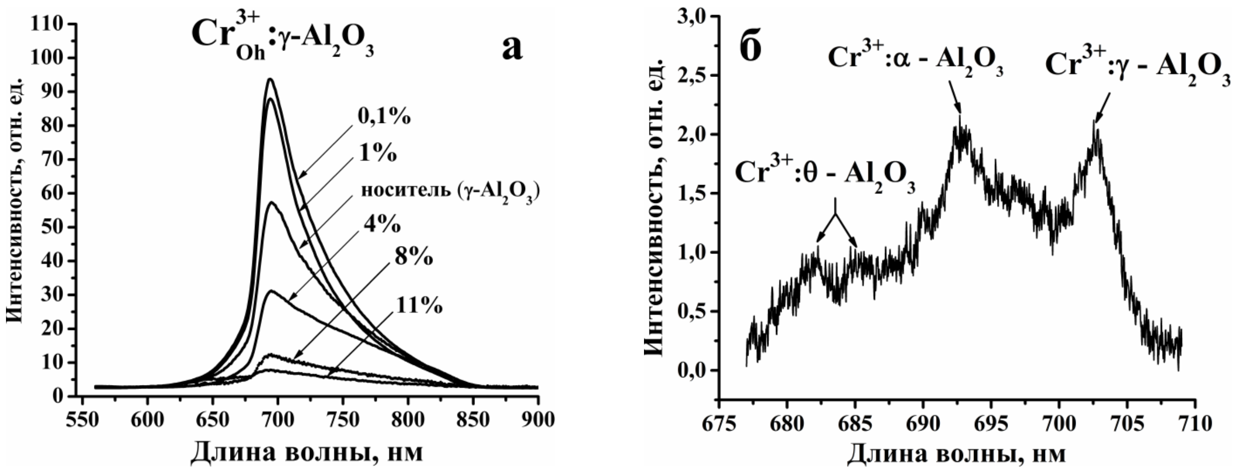
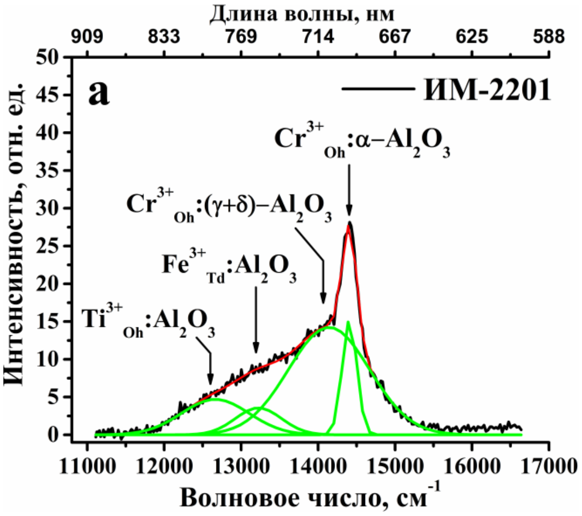


Рисунок 4 — Спектры ФЛ ($\lambda_{возб.}$= 530 нм; спектральное разрешение 10 нм) МАК с [Cr]= 0,1 – 11 масс.% (а) и спектр ФЛ ($\lambda_{возб.}$= 546,1 нм; спектральное разрешение 1,3 нм) МАК с [Cr]= 11 масс.%, $T_{отж.}$= 1000°C (б)

Показано, что доминирующей является ФЛ ионов Cr^{3+}_{Oh}, расположенных в решетке γ-фазы Al_2O_3 (Cr^{3+}_{Oh}: γ-Al_2O_3; см. ***рис.4 а***). При более высоком спектральном разрешении (Δλ= 1,3 нм) в спектре ФЛ МАК с [Cr]= 11 масс.% выявляется также ФЛ Cr^{3+}_{Oh}: θ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 (***рис. 4 б***). Наряду с ФЛ образцов МАК впервые выявлена люминесценция иона-зонда Cr^{3+}_{Oh} в высококонцентрированных по хрому (≥16 масс.%) промышленных катализаторах ИМ-2201 и КДМ (см. ***рис. 5***). Данные об исследовании локальной структуры и фазового состава катализаторов ИМ-2201 и КДМ методом ФЛ зондирования ионами Cr^{3+}_{Oh} приведены в **параграфе 4.2** диссертации.



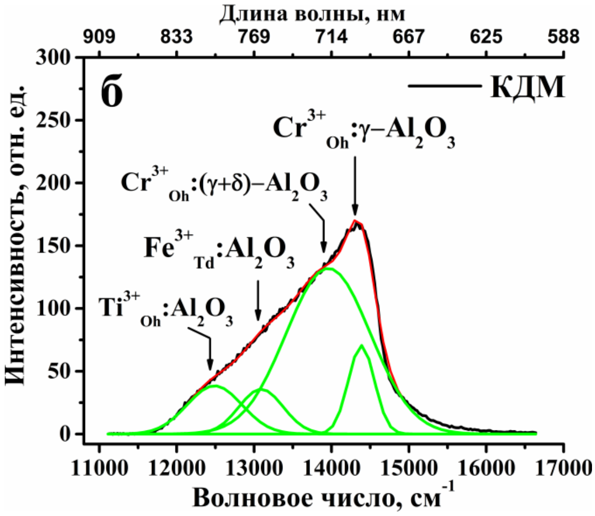


Рисунок 5 — Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) промышленных алюмохромовых катализаторов ИМ-2201 (а) и КДМ (б). Cary Eclipse; $\lambda_{возб.}$ = 530 нм. Спектральное разрешение 10 нм

Анализ люминесцентных данных с разложением спектров ФЛ на гауссовы компоненты (R^2= 0,99) позволил установить наряду с люминесценцией ионов Cr^{3+}_{Oh} в ИМ-2201 и КДМ также свечение примесных ионов Fe^{3+}_{Td} и Ti^{3+}_{Oh}. Кроме того, разложение спектров ФЛ промышленных катализаторов ИМ-2201 и КДМ на гауссовы компоненты обнаруживает свечение ионов Cr^{3+}_{Oh}: γ-Al_2O_3, (γ+δ)-Al_2O_3, α-Al_2O_3.

В **ПЯТОЙ ГЛАВЕ** представлены результаты по исследованию спектроскопических свойств кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии (центры F-типа) в высокодисперсных порошках однофазных Al_2O_3 (η-, χ-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, θ-, $\alpha_{Бе}$-, $\alpha_{Пбе}$-) и МАК CrO_x/Al_2O_3 с концентрацией хрома до 11 масс.%. Показано, что во всех исследуемых образцах выявляется свечение двукратно заряженной вакансии кислорода – F-центр ($\lambda_{макс.}$ = 3,0 эВ (413 нм)), а также агрегатных F_2- ($\lambda_{макс.}$ = 2,53 эВ (490 нм)) и F_2^{2+}-центров ($\lambda_{макс.}$ = 2,28 эВ (544 нм)). Положение соответствующих $\lambda_{макс.}$ полос ФЛ центров F-типа не зависит от той или иной фазы Al_2O_3. На ***рисунке 6*** для примера представлены спектры ФЛ порошков $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и МАК с содержанием Cr 11 масс.%, записанные на спектрометре LabRam HR 800 при возбуждении He-Cd лазером с $\lambda_{возб.}$ = 325 нм.

Данные о спектроскопических свойствах разнозаряженных вакансий кислорода в порошках η-, χ-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, θ-, $\alpha_{Бе}$-, $\alpha_{Пбе}$-Al_2O_3 приведены в **параграфе 5.1**. В образце $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 (см. ***рис. 6 а***), наряду с вышеперечисленными центрами F-типа, предположительно выявляется свечение поверхностных аналогов однократно заряженных вакансий кислорода F^+-центров – F^+_s-центры ($\lambda_{макс.}$ = 3,31 эВ (375 нм)) [19].

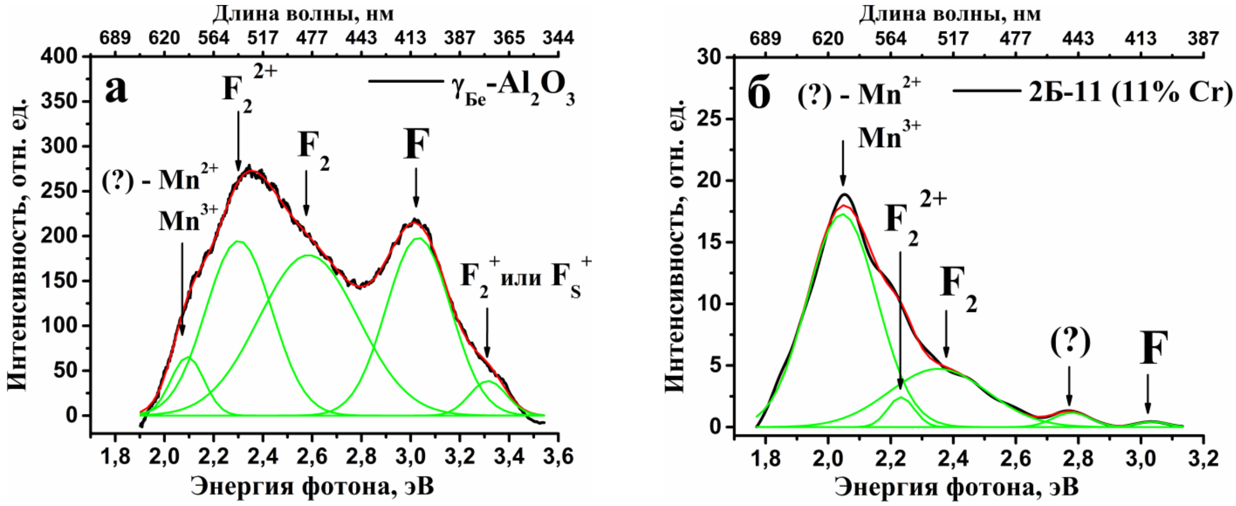


Рисунок 6 — Спектры ФЛ (с разложением на гауссианы) порошков $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 (а) и МАК с [Cr]= 11 масс.% (б). LabRam HR 800; $\lambda_{возб.}$ = 325 нм. Спектральное разрешение 6 $см^{-1}$ и 20 $см^{-1}$, соответственно

Показано, что наличие люминесценции ионов Mn^{4+} в $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 и отсутствие в $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 может быть связано с взаимодействием ионов Mn^{4+} с F-центрами, расположенными в первой координационной сфере ионов марганца. Из спектров ФЛ $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 путем отношения площадей полос ФЛ, соответствующих свечению F-центров было получено соотношение интегральных интенсивностей данных полос. В результате, полученное соотношение составляет $S_{F\text{-центр}}(\gamma_{Бе})/S_{F\text{-центр}}(\gamma_{Пбе}) \approx 1.5$, что указывает на большее содержание вакансий кислорода в образце $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3, по сравнению с $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3. Таким образом, можно предположить, что в $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3, происходит смена зарядового состояния иона Mn^{4+} по следующей схеме:

$$F + Mn^{4+} \rightarrow F^{+} + Mn^{3+},$$

Установлено, что в ряду $\alpha_{Бе}$-Al_2O_3 → η-Al_2O_3 происходит увеличение полуширины полосы ФЛ, относимой к свечению F-центров ($\Delta E_{F\text{-центр}}$). Наименьшие значения $\Delta E_{F\text{-центр}}$ у образцов $\alpha_{Бе}$-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3, а наибольшее значение у $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3. В литературе [20] есть мнение, что время жизни люминесценции F-центров уменьшается по мере уменьшения размеров нанокристаллитов, соответственно полуширина полосы ФЛ должна увеличиваться. Из данных ПЭМВР известно, что образец $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 имеет наименьший размер нанокристаллитов (10 – 15 нм). Таким образом, можно предположить, что изменения в полуширинах полосы ФЛ F-центров, в зависимости от размера частиц в исследуемых образцах, является проявлением эффектов наноразмерности.

В **параграфе 5.2** приведены данные о люминесцентных исследованиях центров F-типа в МАК с [Cr]= 0,1 – 11 масс.%. Видно, что, как и для однофазных Al_2O_3, ФЛ образцов МАК при данных условиях измерений (He-Cd лазер; $\lambda_{возб.} = 325$ нм) главным образом обусловлена люминесцентным проявлением F-, F_2-, F_2^{2+}-центров, расположенных в структуре носителя γ-Al_2O_3. Анализ спектров ФЛ образцов МАК, разложение на гауссовы компоненты (см. ***рис. 6 б***) показали, что значения максимумов ФЛ и полуширин полос ФЛ центров F-типа в МАК очень близко к соответствующим значениям, полученным для однофазных Al_2O_3 различных полиморфных модификаций, и не зависит от фазового состава Al_2O_3 или концентрации Cr. Это указывает на то, что локальная и электронная структура вакансий кислорода в Al_2O_3 определяется ближним порядком в расположении атомов.

ШЕСТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию люминесцентных свойств каталитически активных поверхностных Cr^{3+}-центров ($Cr^{3+}_{пов.}$) в образцах МАК, приготовленных на основе носителей η-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 с содержанием хрома 0,25 – 1 масс.%, а также в ряде промышленных алюмохромовых катализаторах (ИМ-2201П, КДМ-М, кат.101) *до* и *после* проведения каталитической реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Приводятся данные о наличие взаимосвязи между люминесцентными и каталитическими свойствами активных поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$-центров в исследуемых катализаторах.

На ***рисунке*** *7*, в качестве примера, показан спектр ФЛ МАК 0,25% Cr/η-Al_2O_3, а также сравнительные спектры ФЛ образцов 0,25% Cr/η-Al_2O_3 *до* и *после* проведения реакции дегидрирования. Разложение спектров ФЛ носителей η-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 и МАК ([Cr]= 0,25 – 1 масс.%) *до* и *после* проведения реакции выявило наличие трех компонент, две из которых при $\lambda_{макс.1} = 14395$ см$^{-1}$ и $\lambda_{макс.2} = 14105$ см$^{-1}$ соответствуют свечению ионов Cr^{3+}, расположенных в октаэдрических позициях в условиях сильного и слабого кристаллического поля, соответственно. Первый гауссиан в спектрах ФЛ с $\lambda_{макс.1} = 14395$ см$^{-1}$ (***рис.*** *7* ***а***; темно-зеленая кривая) надежно соответствует свечению ионов Cr^{3+}, занимающих регулярные позиции ионов Al^{3+} в объеме решетки Al_2O_3 ($Cr^{3+}_{об.}$-центры; переход $^2E \rightarrow ^4A_2$). За люминесценцию с $\lambda_{макс.2} = 14105$ см$^{-1}$ (***рис.*** *7* ***а***; синяя кривая) могут быть ответственны ионы Cr^{3+}, расположенные в приповерхностных слоях нанокристаллитов Al_2O_3 ($Cr^{3+}_{пов.}$-центры; переход $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$). В этих слоях локальное октаэдрическое окружение иона претерпевает более сильные искажения по сравнению с объемными центрами, что приводит к понижению симметрии окружения иона. Наличие ионов Cr^{3+} в низкой локальной симметрии в Al_2O_3 было показано методом ФЛ спектроскопии ранее, в частности, в работах [21].

Из ***рис.*** *7* ***б*** видно, что интенсивность полосы ФЛ МАК 0,25% Cr/η-Al_2O_3 *после* реакции существенно уменьшается.

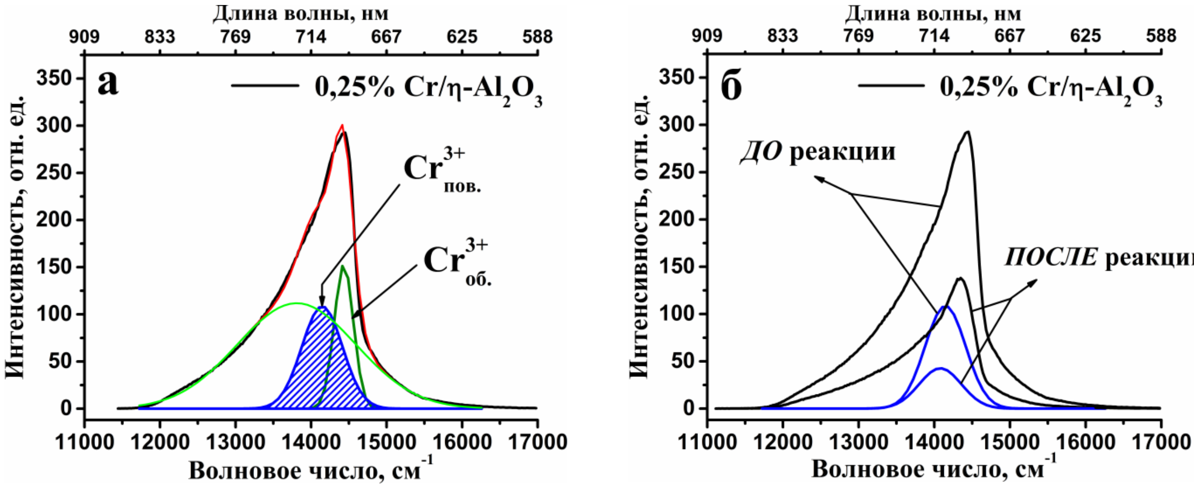


Рисунок 7 — Спектр ФЛ (с разложением на гауссианы) МАК 0,25% Cr/η-Al_2O_3 *до* реакции дегидрирования (а) и сравнительные спектры ФЛ МАК 0,25% Cr/η-Al_2O_3 *до* и *после* реакции. Синяя кривая – ФЛ $Cr^{3+}_{пов.}$: η-Al_2O_3. Спектральное разрешение 5 нм

Такое поведение было характерно для всех исследуемых алюмохромовых катализаторов. Особенно сильные различия наблюдались в интегральной интенсивности ФЛ гауссовой компоненты, соответствующей свечению $Cr^{3+}_{пов.}$-центров. Полагая, что именно ионы $Cr^{3+}_{пов.}$ являются основными каталитическими центрами, из ФЛ данных были проведены оценки их содержания (в масс.%) *до* и *после* проведения реакции дегидрирования изобутана во всех исследуемых образцах. В результате проведенных оценок установлено, что содержание $Cr^{3+}_{пов.}$-центров во всех катализаторах *после* реакции ($[Cr^{3+}_{пов.}]_{п.р.}$) существенно снизилось. Это может свидетельствовать о протекании процессов зауглероживания поверхности катализаторов в ходе реакции. При этом уменьшение количества $Cr^{3+}_{пов.}$-центров в образцах CrO_x/Al_2O_3 *после* реакции является дополнительным подтверждением того, что данные центры расположены на поверхности исследуемых катализаторов. Из полученных данных следует, что чем выше удельное содержание $Cr^{3+}_{пов.}$-центров на поверхности CrO_x/Al_2O_3 катализаторов до реакции (параметр $[Cr^{3+}_{пов.}]_{д.р.}/([Cr^{3+}]\cdot S_{уд.})$, г/м^2), тем более высокие значения выхода изобутилена (Y, масс.%) следует ожидать. Из сравнения ФЛ данных и каталитических характеристик МАК получено, что доля поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$-центров максимальна для МАК 1%Cr/$\gamma_{Бе}$-Al_2O_3, который, в свою очередь, имеет наилучшие значения выхода изобутилена и конверсии (S, %) среди всех исследуемых в работе МАК.

В ***таблице 2*** приведены оцененные из ФЛ данных значения содержания $Cr^{3+}_{пов.}$-центров *до* и *после* реакции, а также каталитические характеристики в реакции дегидрирования изобутана для промышленных катализаторов ИМ-2201П, КДМ-М и катализатора 101.

Таблица 2 — Сравнение содержания $Cr^{3+}_{пов.}$-центров с каталитическими характеристиками в реакции дегидрирования изобутана для промышленных CrO_x/Al_2O_3 катализаторов

Наименование CrO_x/Al_2O_3	$[Cr^{3+}_{пов.}]$, масс.%		$[Cr^{3+}_{пов.}]_{д.р.}/([Cr^{3+}]\cdot S_{уд.})$, г/м^2 (× 10^3)	Y, масс.%
	$[Cr^{3+}_{пов.}]_{д.р.}$	$[Cr^{3+}_{пов.}]_{п.р.}$		
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 2*** 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 Y максимально, содержит наибольшее количество $[Cr^{3+}_{пов.}]_{д.р.}$-центров до проведения каталитической реакции. Также видно, что доля активных $Cr^{3+}_{пов.}$-центров ($[Cr^{3+}_{пов.}]_{д.р.}/([Cr^{3+}]\cdot S_{уд.})$, г/м^2), расположенных на поверхности носителя Al_2O_3, имеет наибольшее значение именно в наиболее каталитически активном катализаторе 101. Таким образом, на основании полученных результатов предложена методика прогноза каталитической активности алюмохромовых катализаторов, основанная на ФЛ регистрации и количественной оценке поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$-центров люминесценции. В перспективе, предложенная ФЛ методика может стать одной из основных для *in situ* изучения каталитических MeO_x/Al_2O_3 (Me = Cr, Fe, Mn) систем.

В **ЗАКЛЮЧЕНИИ** диссертации приведены основные результаты диссертационного исследования:

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 3*d*-элементов, в частности, Cr^{3+}_{Oh}, Fe^{3+}_{Td}, Mn^{4+}_{Oh}, Ti^{3+}_{Oh}. Получены и проанализированы спектры ФЛ, ВФЛ и кинетики затухания ФЛ для указанных ионов. Для ионов Cr^{3+}_{Oh} и Mn^{4+}_{Oh} получены значения силы кристаллического поля (10*Dq*), параметров Рака (*B*, *C*) и степени ковалентности (β);
2. Методом ФЛ спектроскопии обнаружено влияние остаточных объемных и поверхностных ОН-групп на локальную структуру $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$- Al_2O_3,

синтезированных из различных веществ-предшественников (кристаллический бемит и псевдобемит, соответственно). Показано, что отсутствие люминесценции ионов Mn^{4+} в $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и ее наличие в $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3 может служить индикатором обнаружения данной фазы. Детальное исследование локальной и электронной структуры образцов $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_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 CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.% и промышленных катализаторов ИМ-2201, КДМ показана принципиальная возможность определения фазового состава методом ФЛ, используя Cr^{3+}_{Oh} в качестве иона-зонда. В исследуемых образцах выявлены полиморфные модификации γ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, α-Al_2O_3;
4. Методом ФЛ спектроскопии обнаружено, что локальная и электронная структура кислородных вакансий в различном зарядовом состоянии в полиморфных модификациях Al_2O_3 (η-, $\gamma_{Бе}$-, $\gamma_{Пбе}$-, 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 CrO_x/Al_2O_3 с содержанием хрома 0,1 – 11 масс.%;
5. Разработана ФЛ методика по обнаружению и оценке содержания поверхностных $Cr^{3+}_{пов.}$-центров в наноструктурированных CrO_x/Al_2O_3 системах на фоне общего содержания хрома 0,1 – 11 масс.%. С использованием разработанной ФЛ методики в исследуемых образцах η-Al_2O_3, $\gamma_{Бе}$-Al_2O_3 и $\gamma_{Пбе}$-Al_2O_3, в модельных системах CrO_x/Al_2O_3 и в промышленных алюмохромовых катализаторах выявлены ионы Cr^{3+} ($Cr^{3+}_{пов.}$-центры), расположенные вблизи поверхности, наряду с объемными центрами Cr^{3+} ($Cr^{3+}_{об.}$-центры) внутри структуры нанокристаллитов Al_2O_3.

Список публикаций автора по теме диссертации

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК:

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-Al_2O_3 phases as determined by the luminescence of Cr^{3+} and Fe^{3+} // 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-Al_2O_3 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/Al_2O_3 system that is active in isobutane dehydrogenation // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 234. – P.403 – 410.

Публикации в сборниках международных и российских конференций:

1. **Баронский М.Г.**, Жужгов А.В., Расторгуев А.А., Снытников В.Н. Люминесцентное $3d^3$-зондирование локальной структуры высокочистых однофазных η-, γ-, γ*-, θ-, α-Al_2O_3 // 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 3*d*-элементами высокочистых δ-, θ-, α-, γ-, γ*- фаз Al_2O_3 // 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 Cr^{3+} 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 Cr^{3+} 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ 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. – V. 7, № 32. – P.13313 – 13344.

3. T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby masers // Nature. – 1960. – V. 187. – P. 493-494.

4. D. H. Jundt, M. M. Fejer, and R. L. Byer. Growth and Optical Properties of Single-Crystal Sapphire Fibers // SPIE Proceedings on Infrared Fiber Optics. – 1989. – V. 1048. – P. 39-43.

5. Никифоров С.В., Кортов В.С. Радиационно-индуцированные процессы в широкозонных нестехиометрических оксидных диэлектриках. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2017. – 272 с.

6. N. Yamaguchi, K. Tadanaga, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago. 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 33, 117–120, 2005.

7. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. М.: Химия, 1991.- 240 с.

8. Valbis Ya. A., Springis M.E. Lattice defects and luminescence in α-Al_2O_3 single crystals// Izv. Akad. Nauk,. Latv. SSR, Ser. Fiz. Tekh. Nauk. – 1977. – N. 5. – P. 51-57.

9. И.И. Мильман, В.С. Кортов, С.В. Никифоров. Интерактивный процесс в механизме термостимулированной люминесценции анион-дефектных кристаллов α-Al_2O_3 // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – №. 2. – С. 229-234.

10. T. V. Perevalov, O.E. Tereshenko, V.A. Gritsenko et al. Oxygen Deficiency Defects in Amorphous Al_2O_3 // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 013501(1-4).

11. Anpo M., Che M. Applications of Photoluminescence Techniques to the Characterization Solid Surfaces in Relation to Adsorption, Catalysis and Photocatalysis // Advances in Catalysis. -1999. -V. 44. - P. 119-257.

12. 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. – V. 5. – N. 5. – P.476 – 481.

13. 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.

14. Костюков А. И. Исследование фотолюминесценции наночастиц оксида алюминия, полученных лазерным испарением: диссертация кандидата физико-математических наук: 01.04.05. – Новосибирск, 2018. – 178 с.

15. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976. – 266 с.

16. C.A. Morrison. Crystal Field for Transition-Metal Ions in Laser Host Materials, Springer, Berlin, 1992.

17. F. Rasheed, K. P. O'Donnell, B. Henderson, D. B. Hallis. Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+}-doped glasses: II. Glasses with high and low ligand fields // J.Phys.: Condens. Matter. - 1991.- V. 3- N. 21.- P. 3825.

18. M. G. Brik, S. J. Camardello, A. M. Srivastava, N. M. Avram, A. Suchocki. 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.

19. S.V. Gorbunov, S.O. Cholakh, V.A. Pustovarov et al. Electronic excitations and intrinsic defects in nanostructural Al_2O_3 // Phys. Status Solidi (c).- 2005.- V. 2.- N. 1.- P. 351-354.

20. В.С. Кортов, А.Е. Ермаков, А.Ф. Зацепин и др. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия // ФТТ.- 2008.- Т. 50.- N. 5.- С. 916-920.

21. A. Pillonnet, C. Garapon, C. Champeaux et al. Fluorescence of Cr^{3+} doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol–gel method // J. Lum.- 2000.- V. 87-89.- P. 1087-1089.