

На правах рукописи

Стояновский Владимир Олегович

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  $Al_2O_3$   
МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность 01.04.05. - оптика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск—2011

Работа выполнена в Учреждении РАН Институте катализа  
им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент  
Снытников Валерий Николаевич

Научный консультант: доктор физико-математических наук  
Ражев Александр Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Елисеев Александр Павлович

доктор физико-математических наук  
Цыбуля Сергей Васильевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт  
неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Защита состоится \_16\_ февраля 2011 г. в 15.00 на заседании  
диссертационного совета Д 003.024.01 при Учреждении РАН Институте  
лазерной физики СО РАН, по адресу: 630090, г. Новосибирск, просп.  
Академика Лаврентьева, 13/3.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Учреждения  
РАН Института лазерной физики СО РАН.

Автореферат разослан \_14\_ января 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н.



Н.Г. Никулин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В современной химической промышленности широко используются катализаторы. Среди гетерогенных катализаторов важную роль играют системы на основе носителя  $Al_2O_3$  с активной компонентой из переходных и благородных металлов. Одна из важнейших задач для фундаментальных исследований в катализе заключается в детальном анализе и характеризации объемной структуры носителя и активных центров на его поверхности, исследовании их роли и влияния на адсорбцию и катализ, связь с электронной структурой. Применение фотолюминесцентных методов для исследования электронной структуры центров люминесценции на поверхности и в объеме оксидных катализаторов обусловлено их исключительно высокой чувствительностью и неdestructивной природой. Это особенно актуально при низких, менее 0.1% концентрациях активных центров, когда чувствительность большинства обычно используемых методов оказывается недостаточной.

Фотолюминесцентная спектроскопия в 60-х годах находила свое применение в катализе для исследования локального координационного окружения примесных ионов металлов в оксидных катализаторах на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и в цеолитах [1]. С развитием люминесцентных методов к 1980-м годам основное внимание было направлено на исследование активных центров на поверхности. Изучались оксокомплексы переходных металлов, F-центры, гидроксильные группы, низкокоординированные катионы и  $O_{LC}^{2-}$  ионы на поверхности оксидов в различной координации [2,3,4]. В большей части этих исследований в качестве модельных катализаторов с основными свойствами использовались щелочноземельные оксиды  $CaO$  и  $MgO$ , которые имеют кубическую кристаллическую структуру и простое строение поверхности.

Для современного этапа изучения активных центров характерно сочетание взаимодополняющих спектроскопических методов и квантово-химических расчетов. Это подход позволил в последние несколько лет идентифицировать структуру центров люминесценции  $MgO$ , связанных с низкокоординированными поверхностными ионами, и отнести люминесценцию поверхностных гидроксильных групп к их типу и локальной топологии [5,6]. Использование мощных импульсных УФ лазеров наносекундного и субнаносекундного диапазона качественно расширило область применимости фотолюминесцентных методов и их чувствительность, стимулировав дальнейшие исследования взаимодействия излучения с поверхностью оксидных катализаторов.

Системы на основе  $Al_2O_3$  характеризуются своей сложностью и многообразием структур низкотемпературных фаз. Для них в 70-х годах

была показана принципиальная возможность использования методов фотолюминесценции для характеристики активных центров люминесценции на поверхности и в объеме. Однако систематические исследования с такими системами не проводились. В связи с этим исследование катализаторов на основе  $Al_2O_3$  методами лазерной люминесцентной спектроскопии является актуальным.

Катализаторы на основе  $Al_2O_3$  имеют как индустриальное, так и экологическое применение. Они используются для очистки автомобильных выхлопных газов от опасных соединений. В качестве активной фазы в таких катализаторах, как правило, применяются благородные металлы платиновой группы. Родий является наиболее активным компонентом, способствующим восстановлению NO в  $N_2$ . Его необратимая дезактивация в результате различных изменений в объеме носителя и в структуре поверхности является основным фактором, ограничивающим срок эксплуатации коммерческих катализаторов.

Несомненный интерес представляет исследование методами люминесценции катализаторов на основе  $Al_2O_3$ , поверхность которых покрыта хемосорбированной водой, которая может влиять как на протекание самой каталитической реакции, так и на структуру активных центров на поверхности катализатора.

Диссертационная работа посвящена проблемам характеристики методами лазерно-индуцированной люминесценции (ЛИЛ) твердых катализаторов и носителей на основе  $Al_2O_3$ , применяемых в гетерогенном катализе. Круг исследуемых объектов связан: 1. с центрами люминесценции на поверхности и в объеме оксидного катализатора, являющимися собственными и примесными дефектами кристаллической структуры; 2. с необратимой дезактивацией  $Rh/Al_2O_3$  катализаторов при температурах 1000-1050°C; 3. с природой центров люминесценции, обусловленных поверхностными гидроксильными группами.

**Целью работы** является экспериментальное исследование электронной структуры центров люминесценции на поверхности и в объеме оксидных катализаторов методами лазерной люминесцентной спектроскопии.

**Решаемые задачи:**

- исследование взаимодействия короткоимпульсного лазерного излучения с  $\lambda=193$  нм с  $Al_2O_3$  в широком диапазоне плотностей мощности;
- изучение строения координационных центров примесных ионов металлов для оксидных систем;
- определение фазового состава оксидных систем по люминесценции примесных ионов металлов;

-исследование механизмов передачи энергии и взаимодействия между центрами люминесценции различных типов, в том числе на поверхности и в объеме.

### **Научная новизна:**

1. Впервые экспериментально показано, что использование мощного короткоимпульсного излучения ArF лазера с длиной волны 193 нм для возбуждения люминесценции гетерогенных катализаторов и носителей на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  дает возможность совмещать регистрацию спектров люминесценции катализатора со спектральным эмиссионным элементарным анализом вещества в глубину на масштабах единиц-десятков нанометров при его послойном удалении с поверхности катализатора лазерным излучением.
2. Впервые экспериментально установлены значения плотности мощности короткоимпульсного лазерного излучения  $\lambda=193$  нм, характеризующие основные режимы его взаимодействия с  $\alpha$ -фазой оксида алюминия в диапазоне 0.001 - 100 МВт/см<sup>2</sup>. Показано, что увеличение плотности мощности Q лазерного излучения на мишени переводит при  $Q \approx 0.1$  МВт/см<sup>2</sup> режим однофотонного поглощения излучения на совместный режим одно- и двухфотонного поглощения с переходом к режиму десорбции нейтральных атомов Al с поверхности при  $Q \approx 5$  МВт/см<sup>2</sup> и далее к режиму абляции при  $Q \approx 15$  МВт/см<sup>2</sup>, сопровождающимся появлением ионов алюминия. При плотностях мощности  $Q \approx 100$  МВт/см<sup>2</sup> толщина удаляемого за импульс слоя вещества составляет 8-10 нм.
3. Впервые обнаружены линии люминесценции  $N_0$ , обусловленные обменным взаимодействием пар ионов  $\text{Cr}^{3+}$ -  $\text{Cr}^{3+}$  ближайшего окружения в  $\theta$ -фазе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  свыше 0.1 мас.%. .
4. Впервые показано, что формирование фазы корунда при термостарении при температурах 1000-1050°C у  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, содержащих 0.01-0.5 мас. % нанесенного металла, обусловлено ионами  $\text{Rh}^{3+}$ , растворенными в объеме носителя. Это формирование наблюдается уже при исходных концентрациях нанесенного металла 0.01 мас. %. Вхождение ионов Rh в объем образующихся частиц корунда ведет к необратимой дезактивации катализатора, поскольку скорость диффузии их в корунде при рассматриваемых температурах незначительна.
5. Впервые обнаружено, что для фосфоресценции тетраэдрически координированных примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в переходных фазах ряда  $\gamma$ -... $\delta$ -... $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при возбуждении излучением на длине волны 337.1 нм эффективным сенсibilизатором являются поверхностные гидроксильные группы.

6. Впервые экспериментально показано, что при температурах прокалики оксида алюминия 1220°C в системе  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании Fe 2.5 мас.% в результате сегрегации примесных ионов Cr<sup>3+</sup> образуются области с локальной концентрацией Cr<sup>3+</sup>, на порядок превосходящей среднюю концентрацию Cr<sup>3+</sup> по объему катализатора.

### **Практическая значимость:**

1. Методика определения фазового состава по люминесценции примесных ионов Cr<sup>3+</sup> в  $\alpha$ - и  $\theta$ -фазах оксида алюминия с чувствительностью к Cr<sup>3+</sup> не хуже 10<sup>-7</sup> мас.%, в том числе в присутствии других примесных центров, и с возможностью оценки локальной концентрации примесных ионов Cr<sup>3+</sup> в  $\alpha$ -,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при концентрациях [Cr]  $\geq$  0.1 мас. % применима при использовании катализаторов и носителей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в химической промышленности.

2. Экспериментальные данные по необратимой дезактивации Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, обусловленной вхождением в объем образующихся частиц корунда ионов Rh<sup>3+</sup>, необходимы в разработках технологических регламентов для производства катализаторов для очистки автомобильных выхлопов.

3. Методика контроля поверхностного гидроксильного покрова с использованием сенсibilизированной люминесценции тетраэдрически координированных примесных ионов Fe<sup>3+</sup> в переходных фазах ряда  $\gamma$ -... $\delta$ -... $\theta$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> применима для катализаторов и носителей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при их использовании в различных целях при атмосферных условиях.

### **Защищаемые положения:**

1. Взаимодействие импульсного лазерного излучения с  $\lambda=193$  нм плотностью мощности 0.001 - 100 МВт/см<sup>2</sup> с  $\alpha$ -фазой оксида алюминия характеризуется четырьмя основными режимами: режим однофотонного поглощения излучения; совместный режим одно- и двухфотонного поглощения излучения; режим десорбции нейтральных атомов Al с поверхности; режим абляции, сопровождающийся появлением ионов алюминия.

2. Обменное взаимодействие пар ионов Cr<sup>3+</sup>- Cr<sup>3+</sup> ближайшего окружения в  $\theta$ -фазе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией Cr<sup>3+</sup> свыше 0.1 мас.% характеризуется линиями люминесценции N<sub>0</sub> ионов Cr<sup>3+</sup>.

3. Формирование фазы корунда при температурах 1000-1050°C в катализаторе Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с термостабильным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителем обусловлено ионами Rh<sup>3+</sup> в объеме носителя при исходных концентрациях нанесенного металла  $\geq$ 0.01 мас. %.

4. Поверхностные гидроксильные группы являются эффективным сенсбилизатором для люминесценции тетраэдрически координированных примесных ионов  $Fe^{3+}$  в переходных фазах ряда  $\gamma\text{-}\dots\delta\text{-}\dots\theta\text{-}Al_2O_3$  при возбуждении люминесценции на длине волны 337 нм.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных мероприятиях и конференциях:

1. Russian-American Seminar "Advances in the Understanding and Application of Catalysts", 2003, Moscow, Russia
2. EuropaCat-VI Conference, 2003, Innsbruck, Austria
3. XVII Симпозиум "Современная химическая физика", 2005, Туапсе, Россия
4. 1-я Всероссийская научная конференция, Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-2009) 2009, Новосибирск, Россия.

Исследования выполнены в соответствии с планом проведения научно-исследовательских работ Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН по приоритетному направлению РАН «5.1. Теоретическая химия и развитие методологии органического и неорганического синтеза, новые методы физико-химических исследований» программы СО РАН «5.1.4. Разработка методов активного физического воздействия на химические превращения» по проекту «5.1.4.6. Катализ в условиях интенсивных физических воздействий». Работа поддерживалась грантами РФФИ 02-03-33351а, 07-03-12149 офи, 00-03-97446, "Ведущие научные школы" (академик Пармон В. Н.), НШ-1484.2003.3, НШ-3156.2010.3, интеграционными проектами №148-2003 и № 70-2009 СО РАН.

### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в постановке решаемых задач, проведении экспериментов, обработке, обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций на их основе.

### **Публикации**

Основное содержание диссертации опубликовано в 7 научных работах в российских и зарубежных журналах, список которых приведен в конце автореферата.

**Структура диссертации** включает в себя Введение, четыре главы и Заключение. Диссертация изложена на 183 страницах машинописного текста, включая 52 рисунка, 10 таблиц и список цитируемой литературы из 244 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, определяется цель и задачи исследований. Изложено краткое содержание глав диссертации с указанием основных полученных результатов. Перечислены основные положения диссертации, выносимые на защиту, приводятся научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В главе 1** проведен анализ литературных данных, посвященных исследованиям катализаторов и носителей методом фотолюминесценции.

**Глава 2** посвящена описанию применяемых методов исследований. В §2.1 описаны техника и методики проведения исследований. Представлены технические характеристики созданного стенда лазерно-индуцированной люминесцентной спектроскопии. В §2.2 приведены результаты исследований, характеризующие возможности мощного короткоимпульсного УФ лазерного излучения в люминесцентных исследованиях оксидных катализаторов на основе  $Al_2O_3$ . Излучение с длиной волны 193 нм ( $h\nu=6.45$  эВ) находится на границе с вакуумным УФ диапазоном, в области интенсивного поглощения примесными центрами в объеме ( $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,...) и F- и  $F^+$ -центрами для  $Al_2O_3$ , что обуславливает эффективное возбуждение люминесценции этих центров в тонком приповерхностном слое катализатора. Экспериментально показано, что использование мощного короткоимпульсного излучения ArF лазера с длиной волны 193 нм для возбуждения люминесценции гетерогенных катализаторов и носителей на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  дает возможность совмещать регистрацию спектров люминесценции катализатора со спектральным эмиссионным элементным анализом вещества в глубину на масштабах единиц-десятков нанометров при послойном удалении вещества с поверхности катализатора лазерным излучением. Для катализаторов с носителем на основе стеклоткани с нанесенными частицами Pt с концентрацией 0.01-0.05 мас.% по эмиссионным спектрам люминесценции определено, что основная часть Pt находится в приповерхностном слое катализатора  $\delta \approx 20$  нм.

В §2.3 представлены результаты по исследованию режимов взаимодействия короткоимпульсного лазерного излучения с  $\lambda=193$  нм с  $Al_2O_3$ . Экспериментально установлены значения плотности мощности короткоимпульсного лазерного излучения  $\lambda=193$  нм, характеризующие основные режимы его взаимодействия с  $\alpha$ -фазой оксида алюминия в диапазоне 0.001 - 100 МВт/см<sup>2</sup> (Рис.1). Показано, что увеличение плотности мощности Q лазерного излучения на мишени переводит при  $Q \approx 0.1$  МВт/см<sup>2</sup> режим однофотонного поглощения излучения на совместный режим одно- и двухфотонного поглощения, с переходом к режиму десорбции нейтральных атомов Al с поверхности при  $Q \approx$

5 МВт/см<sup>2</sup> и далее к режиму абляции при  $Q \approx 15$  МВт/см<sup>2</sup>, сопровождающимся появлением ионов алюминия. При плотностях мощности  $Q \approx 100$  МВт/см<sup>2</sup> толщина удаляемого за импульс слоя вещества составляет 8-10 нм.

Полученные данные позволяют использовать это излучение с плотностью мощности, соответствующей режимам однофотонного (I) и совместного одно- и двухфотонного (II) поглощения излучения, для неdestructивной люминесцентной диагностики катализаторов на основе оксида алюминия и веществ, адсорбированных на поверхности.

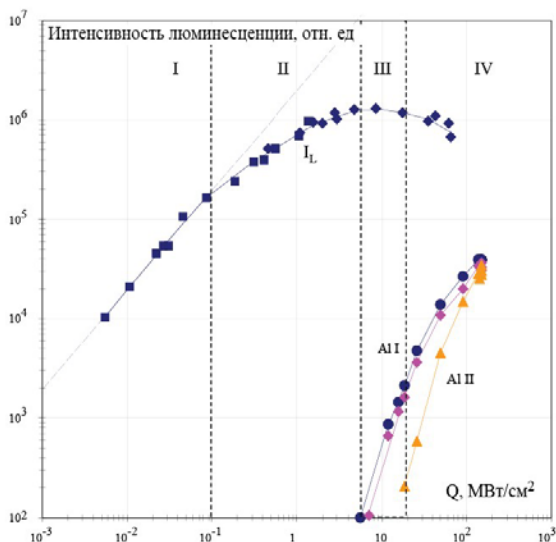


Рис.1. Зависимость интенсивности люминесценции в R - линиях, линий Al I атомарного (309.27-308.2 нм и 396.1-394.4 нм) и Al II однократно ионизованного (281.6 нм и 358.65 нм) от плотности мощности  $Q$  лазерного излучения. Области: I - от 0 до 0.1 МВт/см<sup>2</sup>, II - от 0.1 до 5 МВт/см<sup>2</sup>, III - от 5 до 15 МВт/см<sup>2</sup> и IV - более 15 МВт/см<sup>2</sup>.

**Глава 3** посвящена результатам исследований по использованию центров люминесценции в объеме твердого тела и их взаимодействия для характеристики электронной структуры и фазового состава носителей на основе  $Al_2O_3$ . В §3.1 представлены результаты исследования F-центров в пленках  $Al_2O_3/Si$  методом люминесценции при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 193 нм. Показано, что для образцов  $Al_2O_3/Si$  толщиной 150-1650 Å, синтезированных методом MOCVD, высокая концентрация агрегатных  $F_2^+$  центров связана с наличием примеси углерода.

В §3.2 описана методика определения фазового состава по люминесценции примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\alpha$ - и  $\theta$ -фазах оксида алюминия, с чувствительностью к  $\text{Cr}^{3+}$  не хуже  $10^{-7}$  мас.%, в том числе в присутствии других примесных центров, и с возможностью оценки усредненной локальной концентрации примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\alpha$ -,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  по величине отношения интенсивности люминесценции в  $N_\alpha$ - и  $R_\alpha$ -линиях при концентрациях  $[\text{Cr}] \geq 0.1$  мас. %. Эта методика может быть применена для структурных исследований катализаторов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В §3.3 описаны результаты исследования по взаимодействию примесных  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  центров в модельных  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах.

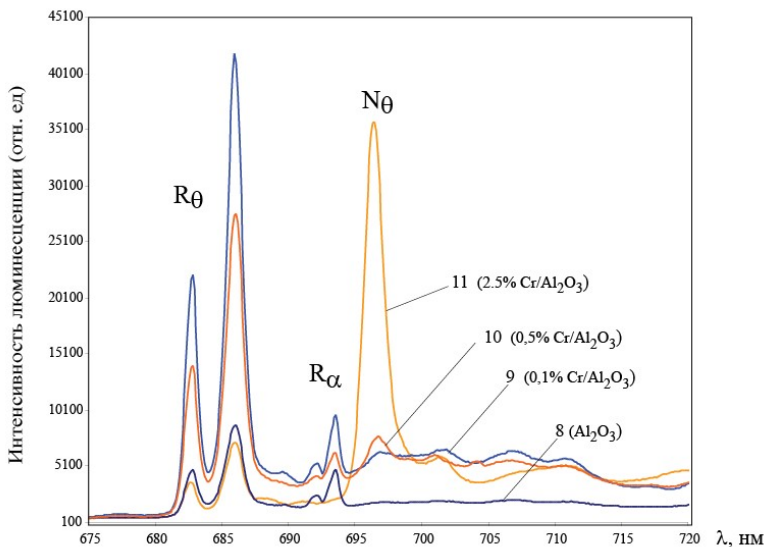


Рис. 2 Спектры люминесценции образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , допированных  $\text{Cr}$ , с температурой прокалики  $970^\circ\text{C}$ . Возбуждение излучением импульсного  $\text{ArF}$  лазера на длине волны  $193$  нм. В скобках указан состав образцов.

Обнаружено, что при температуре прокалики оксида алюминия  $1220^\circ\text{C}$  в системе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{Fe}$   $2.5$  мас.% в результате сегрегации примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  образуются области с локальной концентрацией  $\text{Cr}^{3+}$ , на порядок превосходящей среднюю концентрацию  $\text{Cr}^{3+}$  по объему катализатора, что связано с вытеснением примесей на границы образующихся нанодоменов кристаллической фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Показано, что обменное взаимодействие пар ионов  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  ближайшего окружения в  $\theta$ -фазе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с концентрацией  $\text{Cr}^{3+}$  свыше  $0.1$  мас.% характеризуется линиями люминесценции  $N_\theta$  ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (Рис. 2).

В §3.4 приведены результаты характеристики методом фотолюминесценции Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов после их прокаливания при высоких температурах в окислительной среде. Одним из важных классов катализаторов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются трехфункциональные катализаторы (TWC), которые используются для очистки автомобильных выбросов от опасных соединений. В качестве активной фазы в TWC, как правило, используются благородные металлы платиновой группы. Родий, необходимая составная часть TWC, широко признан как наиболее эффективный активный компонент способствующий восстановлению NO в N<sub>2</sub>.

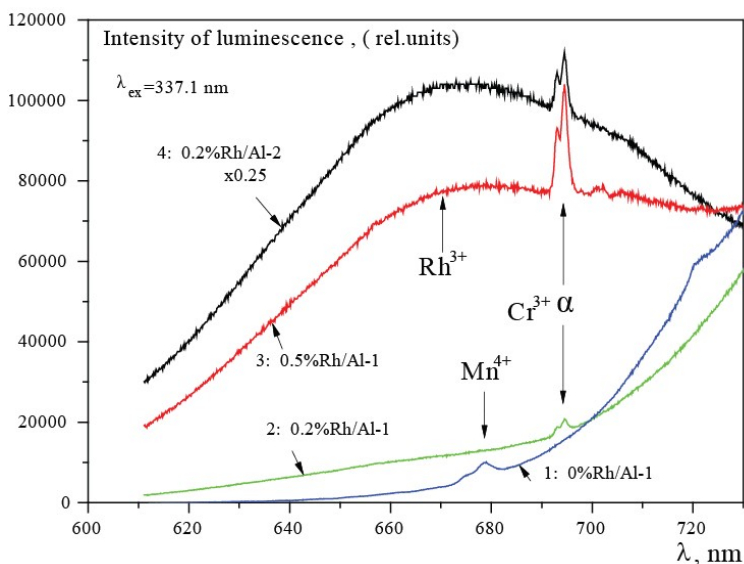


Рис. 3. Спектр люминесценции катализаторов 0%Rh/Al-1 (1), 0.2 %Rh/Al-1 (2), 0.5%Rh/Al-1 (3), и 0.2%Rh/Al-2 (4) при возбуждении на длине волны  $\lambda_{ex}=337.1$  нм, прокаленных в одинаковых условиях (1000°C, 20 часов).

Необратимая дезактивация в результате различных изменений в объемной структуре и химической структуре поверхности ограничивает срок эксплуатации коммерческих катализаторов. Большинство исследований, выполненных до настоящего времени, было посвящено исследованию катализаторов, содержащих высокие концентрации нанесенного Rh > 0.5 мас.%. В то же время значительный интерес для практического применения представляют катализаторы, содержащие более низкие концентрации нанесенного Rh, которые могут работать при температурах до 1000-1050°C.

В таких условиях диффузия нанесенного металла в объем носителя сопровождается протекающими в нем фазовыми превращениями, ведущими к образованию корунда. Нами были исследованы две серии Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов: Rh/Al-1 с термостабильным носителем (Al-1: Condea, SSA=205 м<sup>2</sup>/г) и Rh/Al-2 с носителем с низкой термической стабильностью промышленного производства (КТ-27-20, Ангарск, SSA=180 м<sup>2</sup>/г). Его степень превращения в корунд в процессе термостарения при 1000°С была значительно выше и достигала 10%. Фотолюминесцентные методы позволяли обнаруживать примесные ионы Rh<sup>3+</sup> в корунде (Рис. 3.) и определять содержание фазы корунда (Рис. 4.) на самой ранней стадии её образования в диапазоне 10<sup>-4</sup>-0.5 мас.% по люминесценции примесных ионов Cr<sup>3+</sup> с его естественными концентрациями 10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> мас.% в носителе.

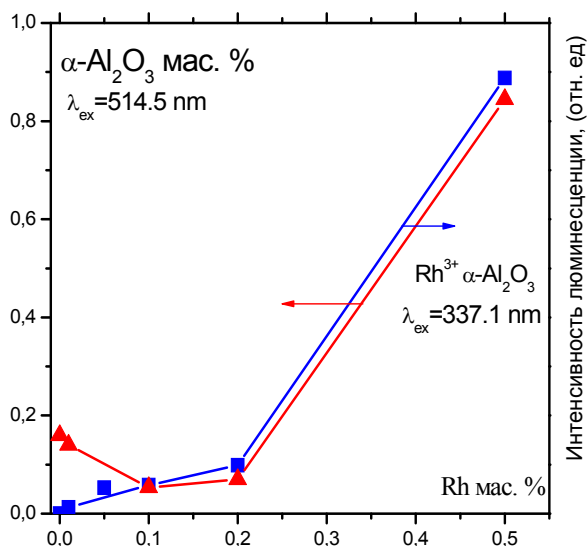


Рис. 4. Содержание фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) по данным ЛИЛ ( $\text{Cr}^{3+}$   $\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$ ) в термостабильных образцах серии Al-1 с различным содержанием Rh после термостарения при 1000°С (24 часа) и относительные интенсивности люминесценции ионов  $\text{Rh}^{3+}$  (2) при возбуждении на длине волны 337.1 nm (нормированные в точке 0.1% на концентрацию фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Для катализаторов с низкой термической стабильностью ионы  $\text{Rh}^{3+}$ , растворенные в фазе  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  носителя, захватываются формирующейся фазой корунда и стабилизируются в ней. При этом средняя концентрация

ионов  $Rh^{3+}$  по объему не меняется, и в результате интенсивность их полосы в спектре люминесценции отражает концентрацию фазы корунда в образце.

Впервые показано, что при термостарении в окислительной среде при температурах 1000-1050°C формирование фазы корунда в  $Rh/Al_2O_3$  катализаторах, содержащих концентрацию 0.01-0.5 мас. % нанесенного металла в термостабильных  $Al_2O_3$  носителях, обусловлено ионами  $Rh^{3+}$ , равномерно растворенными в объеме носителя. Это формирование наблюдается уже при исходных концентрациях нанесенного металла 0.01 мас. %. Вхождение в объем образующихся частиц корунда ионов  $Rh$  ведет к необратимой дезактивации катализатора, поскольку скорость диффузии ионов в корунде при рассматриваемых температурах незначительна.

**В главе 4** представлены результаты исследования спектральных характеристик центров люминесценции на поверхности оксидных катализаторов. В §4.1 приведены результаты по характеризации в качестве тестовых систем нанесенных  $V/Al_2O_3$  и  $V/SiO_2$  катализаторов методом фотолюминесценции. Спектры поглощения и люминесценции  $V/SiO_2$  и  $V/Al_2O_3$  определяются процессами с переносом заряда ванадильной группы поверхностного тетраэдрически координированного  $VO_4$  комплекса. Показано, что наряду с полосой люминесценции, характерной для  $V/Al_2O_3$ , при возбуждении излучением на длине волны 337.1 нм в спектре люминесценции присутствуют полосы, соответствующие люминесценции поверхностным OHs-группам и тетраэдрически координированным примесным ионам  $Fe^{3+}$  в объеме  $Al_2O_3$ .

В §4.2 описаны исследования люминесценции, приписываемой поверхностным OHs-группам для  $Al_2O_3$ , а также примесных центров люминесценции в объеме, связанных с поверхностными гидроксильными группами в ряду  $\gamma-AlOOH \rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta.. \rightarrow \theta.. \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  через процессы передачи энергии возбуждения для номинально чистых носителей  $Al_2O_3$  (Рис. 5). По характеру температурных зависимостей и отсутствию тушения при адсорбции воды в атмосферных условиях люминесценция центров при 770 нм отличается от люминесценции поверхностных OHs-групп при 500-650 нм.

Обнаружено, что для люминесценции тетраэдрически координированных примесных ионов  $Fe^{3+}$  в переходных фазах ряда  $\gamma \dots \delta \dots \theta - Al_2O_3$  при возбуждении излучением на длине волны 337.1 нм эффективным сенсibilизатором являются поверхностные гидроксильные группы. Эта люминесценция может эффективно тушиться передачей энергии с возбужденной OHs-группы на свое окружение при нанесении моноядерных и полиядерных комплексов переходных или благородных металлов, в частности,

стабилизирующихся в непосредственной близости от них на структурных поверхностных дефектах.

Это открывает возможность дальнейшей разработки люминесцентных методик характеристики гидроксильного покрова и поверхностных комплексов металлов для переходных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при атмосферных условиях.

В §4.3 приведены результаты исследований по влиянию поверхностных центров модельных катализаторов  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с активными формами атомарных кластеров с концентрациями нанесенного благородного металла 0.01 -2.0%. на люминесценцию поверхностных гидроксильных групп.

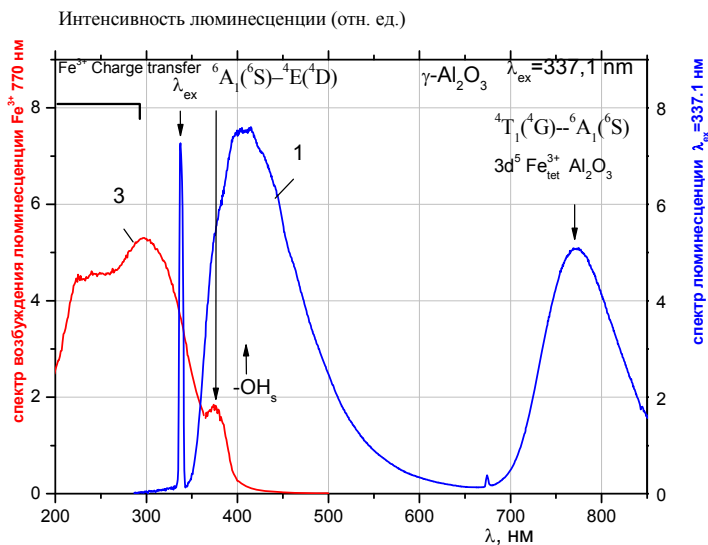


Рис. 5. Спектр люминесценции ионов  $\text{Fe}^{3+}_{\text{tet}} \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $-\text{OH}_s$  групп при возбуждении  $\lambda_{\text{ex}} = 337.1$  нм образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1). Спектр возбуждения люминесценции  $\text{Fe}^{3+}_{\text{tet}} \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\lambda_{\text{em}}=770$  нм) (3).

Для определения зависимости тушения люминесценции от концентрации поверхностных центров использовались образцы с концентрацией Pd до 0.5 мас. %, для которых по данным ЭСДО (Рис. 6) характерны изолированные поверхностные оксокомплексы  $\text{Pd}^{2+}$  и не наблюдается массивной оксидной фазы PdO.

Измеренная зависимость (I<sub>0</sub>/I)-1 интенсивности люминесценции примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от концентрации нанесенного Pd свидетельствует о существенном влиянии наносимого Pd на перенос энергии с  $-\text{OH}_s$  групп на примесные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\lambda=770$  нм). Этот эффект надежно

детектируется, начиная с концентраций нанесенного металла 0.02 вес. % в условиях атмосферы. Наблюдающееся тушение люминесценции как поверхностных OHs-групп, так и центров  $Fe^{3+}_{oct}$  для  $Pd/Al_2O_3$  может быть связано с передачей энергии с возбужденной OHs-группы на центр  $Pd^{2+}$  с последующей безызлучательной рекомбинацией, и с некоторым уменьшением количества люминесцирующих поверхностных OHs-групп за счет стабилизирующихся на их месте оксокомплексов Pd.

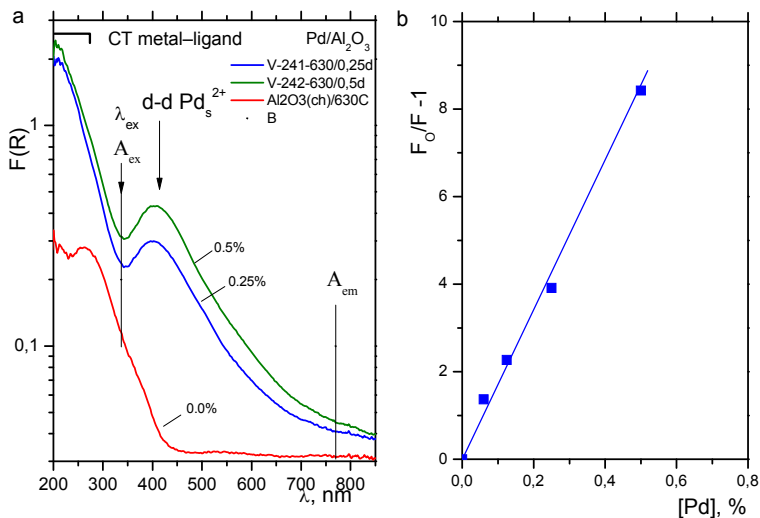


Рис. 6. Спектр ЭСДО 0.-0.25-0.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. б- зависимость тушения полосы люминесценции (при 770 нм) примесных ионов  $Fe^{3+}$  в объеме от концентрации нанесенного Pd

В §4.4 в качестве тестовых систем рассмотрена возможность использования центров люминесценции  $Eu^{3+}$  в объеме и на поверхности оксидных наноматериалов  $ZrO_2$  для характеристики их фазового состава и электронной структуры. При концентрациях  $Eu^{3+}$  ионов 0.01-0.1 мас. % данная методика позволяет оценивать по неоднородному уширению эмиссионных линий характерные размеры кристаллитов в диапазоне 1-15 нм. Определены особенности применения данной методики для характеристики наноматериалов на основе  $ZrO_2$ , синтезируемых из реагентов без требований к ним "спектрально чистые" по примесям.

В **Заключении** представлены основные результаты, полученные в данной диссертационной работе:

1. Использование мощного импульсного излучения ArF лазера с длиной волны 193 нм для возбуждения люминесценции у широкого круга гетерогенных катализаторов и носителей на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и других

соединений в ряде случаев дает возможность совмещать регистрацию спектров люминесценции катализатора со спектральным элементным анализом вещества, послойно удаляемого с поверхности катализатора лазерным излучением.

2. Экспериментально установлены значения плотности мощности короткоимпульсного лазерного излучения  $\lambda=193$  нм, характеризующие основные режимы его взаимодействия с  $\alpha$ -фазой оксида алюминия в диапазоне 0.001 - 100 МВт/см<sup>2</sup>. Показано, что увеличение плотности мощности Q лазерного излучения на мишени переводит при  $Q \approx 0.1$  МВт/см<sup>2</sup> режим однофотонного поглощения излучения на совместный режим одно- и двухфотонного поглощения, с переходом к режиму десорбции нейтральных атомов Al с поверхности при  $Q \approx 5$  МВт/см<sup>2</sup> и далее к режиму абляции при  $Q \approx 15$  МВт/см<sup>2</sup>, сопровождающимся появлением ионов алюминия. При плотностях мощности  $Q \approx 100$  МВт/см<sup>2</sup> толщина удаляемого за импульс слоя вещества составляет 8-10 нм. Полученные данные позволяют использовать излучение с плотностью мощности, соответствующей режимам однофотонного (I) и совместного одно- и двухфотонного (II) поглощения излучения, для неdestructивной люминесцентной диагностики катализаторов и веществ, адсорбированных на их поверхности.

3. Впервые обнаружены линии люминесценции  $N_\theta$ , обусловленные обменным взаимодействием пар ионов  $Cr^{3+}$ - $Cr^{3+}$  ближайшего окружения в  $\theta$ -фазе  $Al_2O_3$  при концентрации ионов  $Cr^{3+}$  свыше 0.1 мас. % .

4. При термостаении в окислительной среде при температурах 1000-1050°C формирование фазы корунда в  $Rh/Al_2O_3$  катализаторах, содержащих концентрацию 0.01-0.5 мас. % нанесенного металла, в термостабильных  $Al_2O_3$  носителях обусловлено ионами  $Rh^{3+}$ , растворенными в объеме носителя. Это формирование наблюдается уже при концентрациях нанесенного металла 0.01 мас. %. Вхождение в объем образующихся частиц корунда ионов Rh ведет к необратимой дезактивации катализатора.

5. Для фосфоресценции тетраэдрически координированных примесных ионов  $Fe^{3+}$  в переходных фазах ряда  $\gamma$ -... $\delta$ -... $\theta$ - $Al_2O_3$  при возбуждении излучением на длине волны 337.1 нм эффективным сенсбилизатором являются поверхностные гидроксильные группы. Это позволяет использовать спектры люминесценции при проведении микроструктурных исследований поверхностных свойств переходных фаз  $Al_2O_3$  при атмосферных условиях.

6. Для нанесенных  $Pd/Al_2O_3$  катализаторов по зависимости интенсивности люминесценции примесных ионов  $Fe^{3+}$  (при 770 нм) от концентрации нанесенного Pd в условиях атмосферы обнаружен эффект тушения при возбуждении люминесценции в полосе возбуждения поверхностных OHs-групп.

7. При температурах прокалики оксида алюминия 1220°C в системе  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при содержании Fe 2.5 мас.% в результате сегрегации примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  образуются области с локальной концентрацией  $\text{Cr}^{3+}$ , на порядок превосходящей среднюю концентрацию  $\text{Cr}^{3+}$  по объему катализатора. Данное явление объяснено вытеснением примесей на границы образующихся нанодоменов кристаллической фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

8. Для нанодисперсного  $\text{ZrO}_2$  различного фазового состава показана возможность «люминесцентного зондирования» локальной кристаллической структуры объема и поверхности с помощью редкоземельных ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . При концентрациях этих ионов 0.01-0.1 мас.% данная методика позволяет оценивать по неоднородному уширению эмиссионных линий характерные размеры кристаллитов в диапазоне 1-15 нм. Определены особенности применения данной методики для характеристики наноматериалов на основе  $\text{ZrO}_2$ , синтезируемых из реагентов без требований к ним "спектрально чистые" по примесям.

#### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Снытников, В. Н. Лазерно-индуцированная люминесценция оксидных катализаторов, возбуждаемая излучением ArF-лазера / В. Н. Снытников, В. О. Стояновский, К.С. Распопин, В.Н. Пармон // Докл. АН. – 2003. – Т. 392. – С. 501-505.
2. Снытников, В. Н. Лазерно-индуцированная люминесценция оксидных катализаторов, возбуждаемая излучением ArF-лазера / В. Н. Снытников, В. О. Стояновский, В. Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – №2. – С. 278-287.
3. Снытников, В. Н. Режимы взаимодействия импульсного лазерного излучения с длиной волны 193 нм с  $\alpha$ -фазой оксида алюминия / В. Н. Снытников., В. О. Стояновский, Н.А. Рудина, В.Н. Пармон // ЖТФ. –2006, –Т. 76, – вып. 4. – С. 124-128.
4. Снытников, В. Н. Получение наноматериалов путем испарения мишеней излучением непрерывного CO<sub>2</sub>- лазера умеренной мощности / В.Н. Снытников, Влад.Н. Снытников, Д.А. Дубов, В.И. Зайковский, А.С. Иванова, В.О. Стояновский, В.Н. Пармон // ПМТФ. – 2007. – №2. – С. 172-184.
5. Снытников, В. Н. Лазерно-индуцированная люминесценция модельных Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов / В.Н. Снытников, В.О. Стояновский, Т.В. Ларина, О.П. Криворучко, В.А. Ушаков, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2008. –Т. 49. – № 2. – С. 307-314.
6. Стояновский, В.О. Лазерно-индуцированная люминесценция  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , связанная с поверхностными гидроксильными группами / В.Н. Снытников, В.О. Стояновский // Кинетика и катализ. –2009. –Т. 50 – № 3. – С. 470–475.

7. Stoyanovskii, V.O. Characterization of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts after Calcination at High Temperatures under Oxidizing Conditions by Luminescence Spectroscopy and Catalytic Hydrogenolysis / V.O. Stoyanovskii, A. A Vedyagin., G.I. Aleshina, A.M. Volodin, A.S. Noskov // Applied Catalysis B: Env. – 2009. – Vol. 90. –P. 141–146.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Pott, G.T. Transition Metal Ion Photoluminescence as a Technique for the Study of Structures of Oxidic Catalysts / G.T. Pott, W.H.J. Stock // Catal. Rev. – Sci. Eng. 1975. –Vol. 12. –P. 163–199.
2. Photochemistry on Solid Surfaces (M. Anpo, T. Matsuura –Eds.) // Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier. –1989. – Vol. 47 –P. 1-581.
3. Anpo, M. Photochemistry of Surface Species Anchored on Solid Surfaces / / M. Anpo, H. Ymaashita // Surface Photochemistry (M. Anpo – Ed.). Wiley. London. – 1996. –P. 117.
4. Anpo, M. Applications of Photoluminescence Techniques to the Characterization Solid Surfaces in Relation to Adsorption, Catalysis and Photocatalysis / M. Anpo, M. Che // Advances in Catalysis. –2000. –Vol. 44 –P. 119-257.
5. Anpo, M. Applications of photoluminescence spectroscopy to the investigation of oxide-containing catalysis in the working state / M. Anpo, S. Dzwigaj, M. Che // Advances in Catalysis. –2009. –Vol. 52. –P. 1-42.
6. Chizallet, Ce´line Assignment of Photoluminescence Spectra of MgO Powders: TD-DFT Cluster Calculations Combined to Experiments. Part II. Hydroxylation Effects / Ce´line Chizallet, Guyle`ne Costentin, He´le`ne Lauron-Pernot, Jean-Marc Krafft, Michel Che, Franc,oise Delbecq, Philippe Sautet // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112. –P. 19710-19717.

**Стояновский Владимир Олегович**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук.

Подписано в печать 28.12.2010. Заказ №110. Формат 60x84/16. Усл. печ.  
л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела  
Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5