

## Фотолюминесцентные свойства микросферического алюмохромового катализатора

А. А. Расторгуев, М. Г. Баронский, Н. А. Зайцева, Л. А. Исупова,  
А. И. Костюков, Т. В. Ларина, Н. А. Пахомов, В. Н. Снытников

---

Исследована электронная структура модельных алюмохромовых катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  дегидрирования изобутана методом стационарной фотолюминесценции (ФЛ). Содержание хрома в образцах в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  варьировалось от 0,1 до 11,0 масс.%. В условиях сильной реабсорбции измерены спектры люминесценции и спектры возбуждения катионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Показана принципиальная возможность обнаружения полиморфных фаз  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), и разделения люминесценции на поверхностную и объёмную. Получены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции  $\text{Cr}^{3+}$  промышленного алюмохромового катализатора ИМ-2201.

**Ключевые слова:** фотолюминесценция  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модельные алюмохромовые катализаторы, продукт центробежной термоактивации гиббсита, дегидрирование легких алканов, промышленный катализатор ИМ-2201.

---

Electronic structure of the model alumina-chromium catalysts  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  for isobutane dehydrogenation was investigated using methods of steady-state photoluminescence. A chromium content was varied from 0,1 to 11,0 wt % in terms of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Photoluminescence spectra and photoluminescence excitation spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  cations were measured in strong conditions of reabsorption. The principal possibilities of polymorphic phases  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  detection and separation of the luminescence on the surface and bulk are demonstrated. Photoluminescence and photoluminescence excitation spectra of the industrial IM-2201 alumina-chromium catalyst are measured.

**Key words:** photoluminescence of  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\alpha$ -,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases; the model alumina-chromium catalysts; centrifugal thermal activation product of gibbsite; dehydrogenation of light alkanes; industrial IM-2201 alumina-chromium catalyst.

### Введение

Алюмохромовые катализаторы на основе двойной системы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  давно известны и их широко применяют в реакциях дегидрирования легких алканов [1 – 7]. Содержание хрома в катализаторах в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в ряде случаев составляет 25 масс.% [1]. Свойства алюмохромовых катализаторов зависят от многих факторов: метода и режимов приготовления носителя, природы носимого компонента и разнообразия фазовых состояний, степени дисперсности [3, 6, 7]. Метод синтеза катализаторов сильно влияет на степень окисления, координационное число, соотношение основных видов зарядовых состояний катионов  $\text{Cr}^{n+}$  ( $n = 2 - 6$ ) на поверхности и в объеме носителя [1 – 7]. На сегодняшний день нет полной ясности природы

каталитически активных центров в двойной системе  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакциях дегидрирования алканов. Задачи повышения каталитической активности и селективности, снижения абразивных свойств алюмохромовых катализаторов в настоящее время остаются актуальными. Для решения этих задач необходимо детальное изучение электронной структуры катализатора. Привлечение ФЛ методик с их высокой чувствительностью, на 3 – 4 порядка большей по сравнению со спектрофотометрическими методами исследования, их селективностью и неразрушающим воздействием представляется перспективным направлением исследований образцов с высоким (свыше 1,0 масс.%) содержанием хрома. ФЛ свойства системы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , в частности  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , с содержанием хрома до 1,0 масс.% широко изучали в 60 – 70-х годах прошлого столетия,

например работы [8–10] стали классическими. Были созданы и развиты методы  $\text{Cr}^{3+}$  зондирования локальной структуры нанобъема, позволяющие различать фазовые состояния матрицы внедрения и исследовать локальную электронную структуру, например [11]. Измерения ФЛ при этом, как правило, проводят в условиях выполнения закона Ламберта–Бера. Для изучения электронной структуры алюмохромовых катализаторов в ФЛ задачах ранее не использовали  $\text{Cr}^{3+}$ -зонд, по крайней мере, нам неизвестны ФЛ исследования  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с концентрациями, превышающими 1,0 масс.%. Известно, что для таких высокообогащенных по хрому катализаторов, в  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  системах, характерна окраска, которая по мере увеличения концентрации катионов  $\text{Cr}^{3+}$  меняется и при концентрациях  $\geq 4$  масс.% визуально воспринимается как черная. Дополнительно к этому, сложный фазовый состав, высокая степень дисперсности существенно затрудняют проведение измерений спектров ФЛ. По этим причинам, сама возможность наблюдения ФЛ катионов  $\text{Cr}^{3+}$  становится неочевидной.

Настоящая работа продолжает исследования по изучению влияния содержания хрома на свойства микроферрического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана [7].

Цель работы — ФЛ обнаружение катионов  $\text{Cr}^{3+}$  в высокообогащенных хромом  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  модельных алюмохромовых катализаторах (МАК) и изучение их электронной структуры.

## Эксперимент

### Приготовление образцов

Образцы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием хрома 0,1; 1,0; 4,0; 8,0; 11,0 масс.% в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  готовили методом пропитки носителя водным раствором хромового ангидрида. В качестве носителя использовали аморфный оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный методом центробежной термоактивации (ЦТА) гиббсита [7]. Продукт ЦТА обладал следующими характеристиками [7]:

- фазовый состав, в масс. %: гиббсит — 1,0, бемит — 7,4, аморфная фаза — 91,6;
- потери массы при прокаливании (ППП) при  $800^\circ\text{C}$  — 4,9 масс. %;
- удельная поверхность —  $230 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- объем пор (влагоемкость) —  $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Пропитку проводили по влагоемкости носителя. Для приготовления пропиточного раствора навеску хромового ангидрида растворяли в дистиллированной воде, полученный раствор приливали к носителю. Пропитку проводили в течение 30 минут при непрерывном перемешивании суспензии. Полученные образцы сушили на воздухе при комнатной температуре до сыпучего состояния, после чего сушили 2 ч в сушильном шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Высушенные образцы прокаливали на воздухе в муфельной печи при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При этой температуре завершалось формирование фазового состава носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и формирование нанесенного оксида хрома в степенях окисления  $\text{Cr}^{6+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  [7]. В МАК с концентрацией хрома 8,0 масс.% дополнительно были введены промотирующие добавки  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2$ . Образцы МАК представляли собой окрашенные мелкодисперсные порошки. Визуальная окраска, в зависимости от концентрации, менялась от практически бесцветной (для носителя), до темно-зеленой, и близкой к черному цвету (11,0 масс.%). Данные элементного анализа образцов МАК и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приведены в табл. 1. В качестве образца сравнения был использован промышленный катализатор марки ИМ-2201 (ОАО “Синтез-Каучук”) с химическим составом, в масс. % [12]:  $\text{SiO}_2$  — 11,0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 72,0,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 13,0,  $\text{K}_2\text{O}$  — 2, 8.

### Методы исследования

Ранее [7], образцы  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием хрома 0,1; 1,0; 4,0; 8,0; 11,0 масс.%, были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), энергодисперсионного

Таблица 1

Элементный состав  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и образцов МАК

№	Содержание хрома в пересчете на $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , масс. %	Содержание элементов, $10^{-3}$ масс. %												Элементы легче F
		Al	Cr	Si	K	Fe	Ca	Zn	Ga	S	Zr	Hf	Na	
1	0 (носитель)	52,876	4	12	20	9	8	7	5	—	—	—	26	47,033
2	0,1	52,863	6	—	22	8	7	7	4	2	—	—	47	47,034
3	1,0	52,767	125	8	17	6	10	7	5	—	—	—	64	46991
4	4,0	52,194	866	22	17	9	17	8	4	—	2	—	38	46,823
5	8,0	50,079	2765	—	752	6	31	—	5	9	337	72	107	45,821
6	11,0	48,484	5662	29	19	8	10	7	3	4	1	—	35	45,738

рентгеновского микроанализа, а для образца с содержанием хрома 7,5 масс.% были измерены электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО). В настоящей работе определяли элементный состав образцов, выполненный на рентгеноспектральном флуоресцентном анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки. Спектры ЭСДО в УФ- и видимой областях были сняты на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы "Shimadzu" с приставкой диффузного отражения ISR-240 A. Спектры регистрировали относительно стандарта отражения — BaSO<sub>4</sub> в диапазоне 190 – 900 нм. Данные ЭСДО представлены в координатах: функция Кубелки – Мунка – длина волны. Измерения спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ (ВФЛ) проводили на спектрофлуориметре CaryEclipse (Varian) при комнатной температуре. Источником света в этом приборе служила импульсная ксеноновая лампа с квазинепрерывным спектром. Воспроизводимость по длинам волн данного прибора составляла ± 0,2 нм. Измерения ФЛ охватывали область 300 – 900 нм, а спектры возбуждения ФЛ записывали в области 330 – 680 нм. Спектры ФЛ поправлены на спектральное распределение чувствительности фотомножителя, а спектры ВФЛ — на распределение интенсивности свечения лампы по длинам волн. Образцы помещали в кварцевую кювету, облучение и сбор свечения — фронтальный с минимизацией отраженного света возбуждения. Для сравнения и отнесения переходов в спектрах ФЛ и ВФЛ использовали образец монокристалла рубина (Cr<sup>3+</sup> в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [13], с концентрацией хрома 0,01 масс.%.

## Результаты

Для всех образцов МАК и носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ФЛ наблюдается в области 600 – 850 нм при возбуждении в полосу λ<sub>макс</sub> = 530 нм. На рис. 1 представлен сводный спектр ФЛ МАК и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный в одинаковых условиях и приведенный к сопоставимым интенсивностям. Все спектры близки по форме, имеют выраженный максимум вблизи λ<sub>макс</sub> = 700 нм и монотонно спадающее плечо в области 700 – 850 нм.

На рис. 2 представлены спектры ВФЛ образцов МАК и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для полосы λ<sub>макс</sub> = 700 нм. В спектрах ВФЛ присутствуют явно выраженные широкие полосы в двух областях — "синей" (350 – 500 нм) и "зеленой" (475 – 650 нм). Для всех МАК и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в указанных интервалах длин волн, видны близкие, но не совпадающие максимумы при λ<sub>макс</sub> = 565, 570, 572, 580 нм — в зеленой и при λ<sub>макс</sub> = 420, 440 нм — в синей областях. Спектры ВФЛ образцов МАК с концентрацией хрома 1,0 и 11,0 масс.%, помимо вышеуказан-

ных полос, имеют полосу в интервале 370 – 380 нм с λ<sub>макс</sub> ~ 370 нм. Часть спектров, из-за сильного их перекрытия, показана на рис. 2б, кривые 5 и 6.

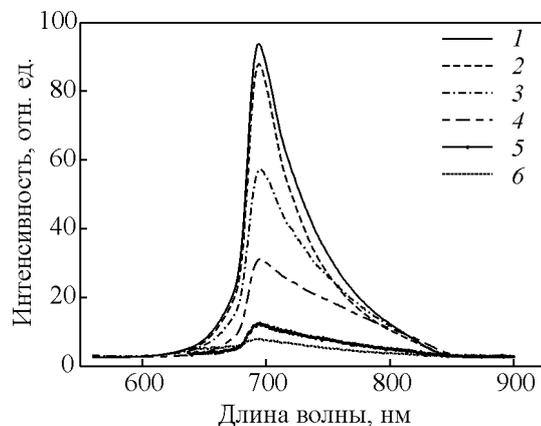


Рис. 1. Спектры ФЛ образцов МАК и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием хрома, масс. %: 1 – 0,1 (интенсивность уменьшена в 55 раз – I/55), 2 – 1,0 (I/55), 3 – γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I/4,5), 4 – 4,0, 5 – 8,0, 6 – 11,0. λ<sub>возб</sub> = 530 нм. Спектральное разрешение – 10 нм.

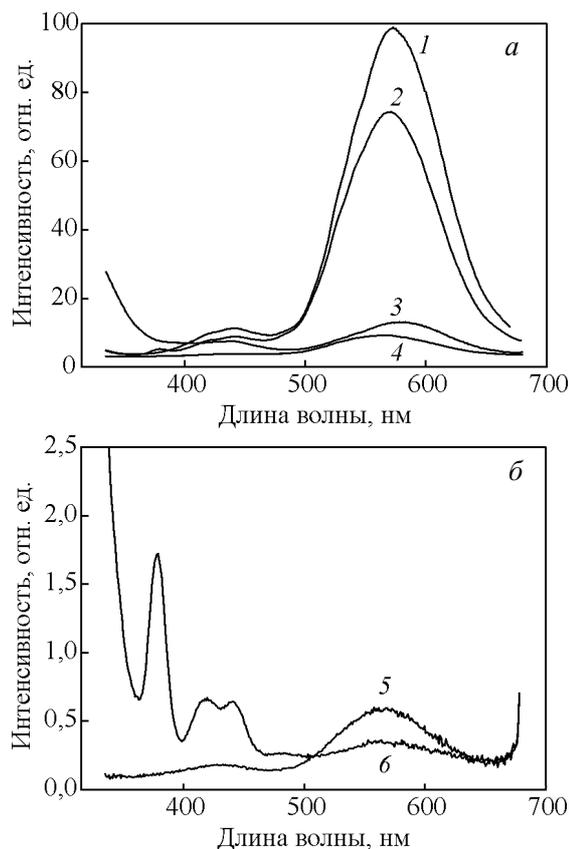


Рис. 2. Спектры ВФЛ образцов МАК с различным содержанием хрома, масс. %: а: 1 – 0,1 (I/3,9), 2 – 1,0 (I/3,9), 3 – γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I/1,95), 4 – 4,0 % (I/1,4); б: 5 – 8,0, 6 – 11,0. λ<sub>изл</sub> = 700 нм. Спектральное разрешение – 10 нм.

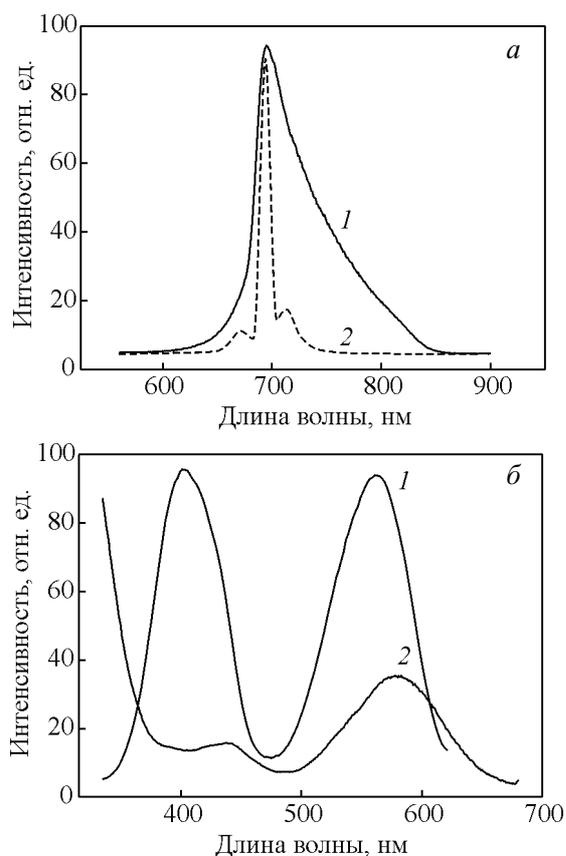


Рис. 3. Спектры: а: ФЛ: 1 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 – рубина,  $\lambda_{\text{возб}} = 530$  нм; б: ВФЛ: 1 – монокристалла рубина, 2 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\lambda_{\text{изл}} = 700$  нм. Интенсивность спектров ФЛ и ВФЛ рубина уменьшена в 1000 раз. Спектральное разрешение 10 нм.

Для подтверждения нашего предположения о том, что люминесцентные особенности образцов МАК связаны со спектральным проявлением катионов  $\text{Cr}^{3+}$ , на рис. 3 приведены сравнительные спектры ФЛ и ВФЛ рубина и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1), полученные в тех же условиях, что и спектры ФЛ и ВФЛ образцов МАК. Положение главных максимумов в спектре ФЛ монокристалла рубина ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и носителя ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в виде мелкодисперсного порошка, оказываются соответственно равными:  $\lambda_{\text{макс}} = 694$  нм и  $\lambda_{\text{макс}} = 695$  нм. Несмотря на невысокое спектральное разрешение (10 нм), максимумы уверенно воспроизводятся при многократном сканировании и варьировании условий измерения спектров ФЛ.

Спектры ЭСДО для образцов МАК приведены на рис. 4. Из спектров ЭСДО видно, что для образцов МАК с концентрациями хрома 0,1 и 1,0 масс.% наблюдаются две полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 280$  и 370 нм (рис. 4, кривые 2, 3), а при увеличении концентрации хрома в МАК от 4,0 до 11,0 масс.%

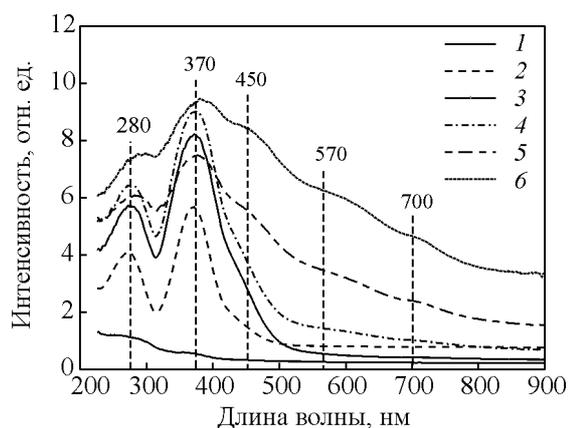


Рис. 4. Спектры ЭСДО  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и образцов МАК с различным содержанием хрома, масс.%. 1 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 – 0,1, 3 – 1,0, 4 – 4,0, 5 – 8,0, 6 – 11,0.

проявляются пять полос поглощения с  $\lambda_{\text{макс}} = 280, 370, 450, 570$  и 700 нм (рис. 4, кривые 4 – 6).

Из рис. 1, 2 и 4 видно, что спектры ФЛ перекрываются со спектрами ВФЛ и ЭСДО в области 625 – 675 нм.

#### Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, в носителе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствует примесь хрома в концентрации 0,004 масс.%. Поэтому интенсивный максимум вблизи  $\lambda_{\text{макс}} = 700$  нм (рис. 1, кривая 3) можно предположительно приписать к ФЛ катионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Увеличение концентрации хрома в МАК по сравнению с носителем до 0,1 масс.% (рис. 1, кривая 1) приводит к резкому росту интенсивности ФЛ. Начиная с концентрации 1,0 и до 11,0 масс.% (рис. 1, кривые 2 – 6), интенсивность ФЛ падает, но остается уверенно детектируемой. Такие изменения интенсивности, сохранение близости между собой форм каждой из кривых, позволяет предположить, что центром ФЛ являются катионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Подтверждением этого может служить сопоставление данных со спектром люминесценции рубина (рис. 3а). Спектральное разрешение в 10 нм не позволило разрешить  $R_1$  и  $R_2$  линии, поэтому они сливаются в одну со значением  $\lambda_{\text{макс}} = 694$  нм (рис. 3а, кривая 2), сохраняя высокую близость к известному резонансному переходу  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  катионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [8 – 10]. Было отмечено, что полоса в спектре ФЛ носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет максимум при значении  $\lambda_{\text{макс}} = 695$  нм (рис. 3а, кривая 1). Так как носитель по рентгеноструктурным данным представлен преимущественно  $\gamma$ -фазой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [7], то положение максимума по известным литературным данным должно быть равным 697 нм [11]. Смещение

максимума может быть обусловлено рассеянием, реабсорбцией [14 – 16] в силу значительного перекрытия спектров ФЛ со спектрами ВФЛ и ЭСДО, а также чрезвычайно сильным неоднородным уширением чисто электронного перехода  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ . Подобное уширение характерно для катионов  $Cr^{3+}$  в сильно кристаллическом поле при их неоднородном распределении в решетке  $Al_2O_3$  [8 – 11].

Для каждой из кривых, разложение на три гауссовых компоненты, позволяет получать достаточно близость между аппроксимирующей кривой и экспериментальной. Наилучшее совпадение дает разложение на пять гауссианов. Во всех случаях разложения спектров, проявляется полоса с максимумом вблизи  $\lambda_{\text{макс}} = 770$  нм. Так, в [17] по лазерно-индуцированной люминесценции модельных катализаторов  $Fe/Al_2O_3$  и  $Cr/Al_2O_3$  было показано, что эта полоса обусловлена ФЛ катионов  $Fe^{3+}$ . В каждом из образцов МАК и в исходном носителе, по данным элементного анализа присутствует примесь Fe (табл. 1). В случае носителя концентрация Fe составляет 0,008 масс.% и сравнима с концентрацией примесного хрома. Поэтому нельзя исключить возможность проявления в спектрах ФЛ образцов МАК эмиссии катионов  $Fe^{3+}$ , стабилизированных в структуре  $Al_2O_3$ . Следует добавить, что спектры ФЛ (рис. 1) получены при возбуждении в область поглощения катионов как  $Cr^{3+}$ , так и  $Fe^{3+}$ . К другим причинам существования широкого длинноволнового плеча можно отнести вклад в интенсивность обменно-связанных катионов  $Cr^{3+}$ , колебательных повторений и проявление дополнительных низкосимметричных фаз  $Al_2O_3$  с различной кристаллической структурой [11, 17].

Анализ спектров ВФЛ удобно проводить в сопоставлении со спектрами ЭСДО (рис. 4). В спектрах ЭСДО полосы поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 570, 450$  нм обусловлены катионами  $Cr^{3+}$  [7, 9, 17, 18]. Видно, что эти полосы совпадают с полосами в спектрах ВФЛ (рис. 2). В спектрах ЭСДО полосу с максимумом вблизи  $\lambda_{\text{макс}} = 700$  нм отождествляют с проявлением резонансного  $d - d$  перехода  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  катионов  $Cr^{3+}$  (R-линия). Учитывая такое сопоставление, а также все вышеперечисленные доказательства, можно считать установленным, что наблюдаемая люминесценция для каждого из образцов МАК и носителя  $\gamma-Al_2O_3$  обусловлена катионами  $Cr^{3+}$ . Особый интерес представляет полоса с максимумом вблизи  $\lambda_{\text{макс}} = 370$  нм в спектрах ВФЛ, наблюдаемая для МАК с концентрациями хрома 1,0 и 11,0 масс.% (рис. 2, кривые 2, б). В спектрах ЭСДО полосу с  $\lambda_{\text{макс}} \sim 370$  нм приписывают катионам  $Cr^{6+}$  [7, 17, 18]. По данным [7] образец с концентрацией хрома

11,0 масс.% обладает наибольшей каталитической активностью, которая в значительной степени обеспечивается катионами  $Cr^{3+}$ , образующимися при восстановлении катионов  $Cr^{6+}$ . Последние, в свою очередь, присутствуют в катализаторе в слабо и прочно связанных с поверхностью носителя формах [7]. Следовательно, нельзя исключить того, что в спектре ВФЛ образца МАК с содержанием хрома 11,0 масс.% проявляется не только объёмная, но и поверхностная составляющая люминесценции. Однако, эту полосу можно приписать и следовому количеству катионов  $Fe^{3+}$ , так как этой области отвечает поглощение катионов конфигурации  $3d^5$  [19]. Но тогда остается открытым вопрос, почему в образцах МАК с другими концентрациями хрома, где содержание Fe не уменьшается, в спектрах ВФЛ полоса с максимумом при  $\lambda_{\text{макс}} \sim 370$  нм не наблюдается? Ответ на этот вопрос является предметом отдельных исследований.

Промышленный катализатор ИМ-2201 также обладает ФЛ при комнатной температуре в области 650 – 850 нм (рис. 5б) при возбуждении в полосу

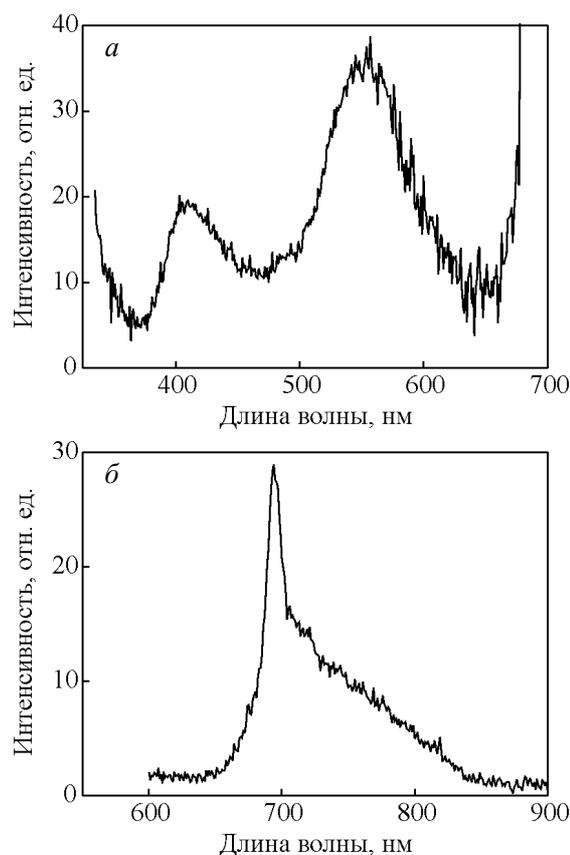


Рис. 5. Спектры катализатора ИМ-2201: а – ВФЛ,  $\lambda_{\text{изл}} = 700$  нм, б – ФЛ,  $\lambda_{\text{возб}} = 530$  нм. Спектральное разрешение 10 нм.

$\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм. В спектре ФЛ наблюдается резкий максимум при  $\lambda_{\text{макс}} = 694$  нм, а также длинноволновое плечо в области 700 – 850 нм. В спектре ВФЛ регистрируются две ярко выраженные полосы с максимумами  $\lambda_{\text{макс}} = 404$  и 562 нм. Спектры ВФЛ и ФЛ ИМ-2201 представлены на рис. 5а, б, соответственно.

Общая схожесть спектров ФЛ и ВФЛ ИМ-2201 со спектрами МАК (рис. 1, 2) несомненна и позволяет однозначно выделить в качестве доминанты ФЛ катионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Наличие полосы с максимумом при  $\lambda_{\text{макс}} = 694$  нм в спектре ФЛ ИМ-2201 может указывать на проявление помимо  $\gamma$ -, ещё и  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Различия проявляются, прежде всего, в соотношении интенсивностей отдельных полос спектра ВФЛ и в большей степени выраженности длинноволнового плеча в спектре ФЛ. Из данных по составу ИМ-2201, приведенных в [12], обращает внимание наличие катионов промоторов  $\text{K}^+$ , присутствие которых должно способствовать значительным локальным искажениям решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и приводить к более сильному проявлению длинноволнового плеча в спектре ФЛ. Кроме этого, необходимость зарядовой компенсации может стимулировать образование катионов  $\text{Cr}^{4+}$ . Резкий спад интенсивности полосы  $\lambda_{\text{макс}} = 404$  нм в спектре ВФЛ может быть связан с низкой концентрацией катионов  $\text{Cr}^{6+}$  — у исходного образца она составляет 1,2 масс.% [12].

## Выводы

В проведенных исследованиях алюмохромовых катализаторов  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием хрома от 0,1 до 11,0 масс.% и промышленного катализатора ИМ-2201 с содержанием хрома равным 13,0 масс.% обнаружена люминесценция при комнатной температуре. Из анализа результатов следует, что доминирующая роль в ФЛ всех изученных образцов принадлежит катионам  $\text{Cr}^{3+}$ . Сравнительные измерения спектров ФЛ катионов  $\text{Cr}^{3+}$  образцов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмохромовых катализаторов позволили выявить в системах  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  полиморфные  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также показать возможность разделения люминесценции на поверхностную и объёмную. Полученные результаты исследований приводят к выводу, что методы люминесценции сохраняют свою применимость и являются перспективными при исследовании электронной структуры высокообогащенных алюмохромовых катализаторов.

*Авторы благодарят к.х.н. Е.А. Кравцова за проведение измерений элементного состава образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и МАК.*

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ № НШ-1183.2014.3 и гранта РФФИ № 14-03-31704 мол\_а.*

## Литература

1. Weckhuysen B., Schoonheydt R., Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. Catal. Tod., 1999, no. 51, p. 223 – 232.
2. Puurunen R., Weckhuysen B. Spectroscopic study on the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts. Journal of Catalysis, 2002, no. 210, p. 418 – 430.
3. Gaspar A., Brito J., Dieguez L. Characterization of chromium species in catalysts for dehydrogenation and polymerization. J. Mol. Catal. A, 2003, no. 203, p. 251 – 266.
4. Hardcastle F., Wachs I. Raman spectroscopy of chromium oxide supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ : a comparative study. J. Mol. Catal., 1988, no. 46, p. 173 – 186.
5. Cavani F., Koutyrev M., Trifiro F. Chemical and physical characterization of aluminasupported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane, J. Catal., 1996, no. 158, p. 236 – 250.
6. Шульга Ю.М., Скрылева Е.А., Куликов Е.А., Мурадян В.Э., Домашнев И.А., Диденко Л.П., Мартыненко В.М., Опенько В.В., Колесникова А.М., Пархоменко Ю.Н., Савченко В.И. Сравнительное исследование строения и свойств  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, полученных методами осаждения и пропитки. Альтернативная энергетика и экология, 2007, т. 49, № 5, с. 117 – 124.
7. Немыкина Е.И., Пахомов Н.А., Данилевич В.В., Рогов В.А., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Молчанов В.В. Влияние содержания хрома на свойства микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана, приготовленного с использованием продукта центробежной термоактивации гиббсита. Кинетика и катализ, 2010, т. 51, № 6, с. 929 – 937.
8. Грум-Гржимайло С.В., Пастернак Л.Б., Свиридов Д.Т., Ченцова Л.Г., Чернышева М.А. Спектры рубина. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1966, 228 с.
9. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976, 266 с.
10. Моргенштерн З.Л., Неуструев В.Б. Фосфоресценция и зонная схема рубина. Письма в ЖЭТФ, 1965, т. 2, вып. 11, с. 507 – 510.
11. Кулинкин А.Б., Феофилов С.В., Захарченя Р.И. Люминесценция примесных 3d- и 4f-ионов в различных кристаллических формах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ФТТ, 2000, т. 42, вып. 5, с. 835 – 838.
12. Сагбиев И.Р., Абдуллин И.Ш., Шарафеев Р.Ф. Регенерация активного нанослоя отработанного алюмохромового катализатора в ВЧ плазме пониженного давления. Перспективные материалы, 2007, № 5, с. 93 – 96.
13. Снытников В.Н., Стояновский В.О., Пармон В.Н. Лазерно-индуцированная люминесценция оксидных

- катализаторов, возбуждаемая излучением ArF-лазера. Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 2, с. 278 – 287.
14. Андреев А.И., Мухин С.В., Некрасов В.В., Никитенко В.А., Пауткина А.В. Измерение толщины наноразмерных объектов. <http://www.avantes.ru/articles/up1/43.php>.
15. Войтович А.П., Калинов В.С., Рунец Л.П., Ступак А.П. Методы количественного люминесцентного анализа. Журнал прикладной спектроскопии, 2009, т. 76, № 5, с. 768 – 778.
16. Войтович А.П., Калинов В.С., Ступак А.П. Спектры возбуждения люминесценции многокомпонентных сред. Оптика и спектроскопия, 2009, т. 106, № 2, с. 255 – 261.
17. Снытников В.Н., Стояновский В.О., Ларина Т.В., Криворучко О.П., Ушаков В.А., Пармон В.Н. Лазерно-индуцированная люминесценция модельных катализаторов Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кинетика и катализ, 2008, т. 49, № 2, с. 307 – 314.
18. Lever A. Inorganic electronic spectroscopy. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, Elsevier, 1987, 443 p.
19. Krebs J.J., Maisch W.G. Exchange effects in the optical-absorption spectrum of Fe<sup>3+</sup> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Phys. Rev. B, 1971, v. 4, no. 3, p. 757 – 769.

*Статья поступила в редакцию 5.06.2013 г.*

**Расторгуев Александр Александрович** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), ведущий специалист, специалист в области спектроскопии конденсированного состояния. E-mail: [rastorg@catalysis.ru](mailto:rastorg@catalysis.ru).

**Баронский Марк Германович** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), аспирант, младший научный сотрудник. E-mail: [baronskiytm@mail.ru](mailto:baronskiytm@mail.ru).

**Зайцева Надежда Александровна** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области научных основ приготовления катализаторов, дегидрирования низших парафинов, гидрирования непредельных углеводородов, наноструктурных углеродных материалов. E-mail: [zaitseva@catalysis.ru](mailto:zaitseva@catalysis.ru).

**Исупова Любовь Александровна** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), доктор химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области катализа. E-mail: [isupova@catalysis.ru](mailto:isupova@catalysis.ru).

**Костюков Антон Иванович** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), аспирант, младший научный сотрудник. E-mail: [ant.kostyukov@mail.ru](mailto:ant.kostyukov@mail.ru).

**Ларина Татьяна Викторовна** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, специалист в области оптической спектроскопии в УФ и видимой областях, массивных и нанесенных кислородсодержащих систем, катализаторов и многофункциональных материалов. E-mail: [larina@catalysis.ru](mailto:larina@catalysis.ru).

**Пахомов Николай Александрович** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области гетерогенного катализа, научных основ приготовления катализаторов, процессов дегидрирования углеводородов. E-mail: [pakhomov@catalysis.ru](mailto:pakhomov@catalysis.ru).

**Снытников Валерий Николаевич** — Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, доцент, специалист в области химической физики. E-mail: [snyt@catalysis.ru](mailto:snyt@catalysis.ru).