

На правах рукописи



Горшков Александр Андреевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ЛЕГКОИЗВЛЕКАЕМЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2023

Работа выполнена на кафедре экологии и химической технологии и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель:

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, директор НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

Официальные оппоненты:

Тюменцев Василий Александрович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»

Семушин Василий Владимирович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории физико-химических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «27» декабря 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/gorshkov-aleksandr-andreevich>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета. Тел.: +7(904)8103571, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «__» октября 2023 г.

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

Созыкин Сергей Анатольевич

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Фотокатализ является перспективным методом очистки воды от органических загрязнений, так как обеспечивает полную минерализацию без применения дополнительных реагентов и без образования отходов. Одной из главных проблем, ограничивающих использование фотокаталитического метода очистки воды, является то, что абсолютное большинство коммерчески доступных эффективных фотокатализаторов представлены в виде наночастиц, которые крайне проблематично удалить из воды после завершения процесса фотодеструкции органических загрязнений. Данное ограничение можно преодолеть путем иммобилизации наночастиц фотокатализатора на инертные легкоизвлекаемые носители. Таким образом, актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью определения физико-химических закономерностей формирования композитов «носитель–фотокатализатор» для создания наиболее эффективно функционирующих фотокаталитических водоочистных систем.

Целью работы является определение закономерностей формирования композитов «носитель–фотокатализатор» в виде покрытий и магнитно-извлекаемых материалов на основе диоксида титана для применения в водоочистных технологиях.

Задачи работы:

1. Изучить структурообразование покрытий на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, осажденных методом замены растворителя с использованием пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора, выявить влияние подготовки носителей, состава прекурсоров и параметров постсинтетической обработки на морфологию и механическую стабильность полученных покрытий.

2. Изучить структурообразование и морфологию порошкообразных композитов на основе ядер магнетита, покрытых диоксидом титана и смешанным оксидом кремния-титана методами замены растворителя и гидротермального синтеза с использованием пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора, выявить влияние метода стабилизации ядер магнетита, состава прекурсоров и параметров постсинтетической обработки на морфологию полученных нанокompозитов.

3. Изучить фазовый состав и термическое поведение полученных покрытий и нанокompозитов.

4. Определить влияние условий синтеза и постсинтетической обработки полученных композитов «носитель–фотокатализатор» на их фотокаталитическую активность в однократных и циклических испытаниях.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

1. Определены физико-химические свойства и закономерности формирования наноструктурированных механически стабильных покрытий

диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, полученных методом замены растворителя на подготовленном пористом боросиликатном стекле.

2. Определены физико-химические свойства и закономерности формирования наноструктурированных магнитовосприимчивых порошкообразных композиты на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, синтезированных методами замены растворителя и гидротермального синтеза на стабилизированных ядрах магнетита.

3. Доказано, что полученные покрытия и магнитно-извлекаемые частицы имеют высокую фотокаталитическая активность полученных материалов в процессах фотодеструкции фенола, метиленового голубого и метилового оранжевого в водных растворах при ультрафиолетовом облучении.

Практическая значимость работы

1. Разработаны физико-химические основы получения легкоизвлекаемых фотокатализаторов с использованием малотоксичного водного раствора пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора диоксида титана.

2. Показана возможность контроля физико-химических характеристик разработанных фотокаталитических материалов на стадиях синтеза и постсинтетической обработки.

3. Экспериментально определены условия синтеза покрытий и магнитно-извлекаемых композитов для получения материалов с оптимальным сочетанием фотокаталитической активности и простоты извлечения для применения их в последовательных циклах фотокаталитической очистки воды от ряда трудноокисляемых органических загрязнений.

Методология и методы диссертационного исследования

Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач проведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников; осуществлен синтез образцов покрытий и порошкообразных композитов золь-гель методами замены растворителя и гидротермальной обработки. Применены следующие физико-химические методы исследования: синхронный термический анализ (термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), совмещенные с масс-спектрометрией газообразных продуктов термического разложения (ТГ–ДСК–МС)), порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция азота, динамическое светорассеяние, сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный рентгеновский элементный микроанализ (ЭДС), оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), гравиметрический анализ, УФ-видимая спектроскопия. При обработке полученных экспериментальных данных использовались статистические методы: корреляционный анализ и метод наименьших квадратов.

Положения, выносимые на защиту

– Методики синтеза покрытий и порошкообразных магнитно-извлекаемых композитов на основе диоксида титана с использованием в качестве прекурсора пероксотитановой кислоты.

– Физико-химические характеристики полученных материалов и закономерности формирования образцов при изменении условий синтеза и постсинтетической обработки.

– Фотокаталитические свойства синтезированных образцов в процессах фотодеструкции различных модельных загрязнений в водной среде при ультрафиолетовом облучении, в том числе в серии из нескольких последовательных циклов фотодеструкции и извлечения.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, научного оборудования высокой точности, согласованием ряда полученных экспериментальных результатов с известными литературными данными, высокой степенью воспроизводимости полученных результатов.

Апробация работы

Материалы доложены и обсуждены на XIV научной конференции аспирантов и докторантов «Научный Поиск» – Челябинск, Россия, 2022; XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, Россия, 2023; VII Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» – Санкт-Петербург, Россия, 2023; Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» – Минск, Белоруссия, 2023; Всероссийской научной конференции «Современные проблемы естественных наук и фармации» – Йошкар-Ола, Россия, 2023; VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» – Суздаль, Россия, 2023.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в Перечень журналов, рекомендованных ВАК при Минобрнауки Российской Федерации, 1 патент и 6 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора заключается в анализе данных, представленных в актуальных литературных источниках, планировании и проведении основных экспериментальных исследований и обработке полученных результатов, обсуждении полученных результатов с научным руководителем, выполнении докладов на научных конференциях и подготовке научных публикаций совместно с научным руководителем и соавторами.

Объём и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы. Общий объём диссертации 186 страниц, включая 13 таблиц, 35 рисунков. Список использованной литературы содержит 225 наименований.

Финансирование. Исследования выполнены в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации вузам (проект № 16.2674.2014/К), а также при поддержке гранта для молодых ученых «УМНИК» (договор 12816ГУ/2018) и гранта, выполняемого в рамках ПП220, при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение № 075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.).

Благодарности: Автор выражает благодарность родителям за хорошие гены и воспитание; сестре за моральную поддержку; Н.В. Левандовской и М.Н. Вахидову за вовлечение в изучение химии; Н.С. Шлапакову за вдохновение и пример; В.В. Авдину за бесконечное терпение; А.А. Демину за прием на работу; А.В. Шунайлову, С.А. Собалеvu и Р.М. Хисамову за товарищество и соперничество; Р.С. Морозову, Д.А. Жеребцову и Д.А. Учаеву за помощь в постановке экспериментов; А.В. Булановой и Н.С. Гейнц за ценные рекомендации, И.В. Кривцову и М.В. Илькаевой за разработку пероксо-метода синтеза диоксида титана, а также А.А. Элбакян за создание научной библиотеки Sci-Hub.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обозначены актуальность работы, цель и задачи работы, обоснованы научная новизна, практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, основные выносимые на защиту положения, достоверность полученных результатов, указаны сведения о финансовой поддержке, апробации работы, личном вкладе автора, публикациях по теме диссертации, а также благодарности.

Глава 1 Литературный обзор

В данной главе представлены результаты анализа литературных данных, посвящённых общим принципам гетерогенного катализа, наиболее широко распространённых подложках для нанесения фотокатализаторов, основных применяемых в настоящее время методах получения композитных гетерогенных фотокатализаторов (в том числе тонких плёнок и магнитных порошков), их преимуществах и ограничениях. На основании анализа литературных данных сделаны заключения об актуальности дальнейших исследований в выбранной области.

Глава 2 Экспериментальная часть

В данной главе перечислены использованные реактивы, описаны методики синтеза и методы исследования композитных материалов на основе диоксида титана.

В п. 2.1 указаны реактивы, применявшиеся в данной работе. В качестве прекурсора для осаждения наноструктурированного диоксида титана использована пероксотитановая кислота, полученная растворением в перексиде водорода гидратированного коллоидного диоксида титана, свежееосаждённого аммиаком из водного раствора сульфата титанила. В

качестве носителей фотокатализатора применялись травлённые гидроксидом натрия пористые боросиликатные стёкла, а также ядра магнетита, осаждённые щелочным гидролизом из смеси водных растворов солей железа. Для стабилизации ядер магнетита использовались лимонная кислота или поливиниловый спирт (ПВС). В некоторые образцы вводился аморфный диоксид кремния с использованием в качестве прекурсоров силиката натрия или тетраэтоксисилана (ТЭОС).

В п. 2.2 описаны методики нанесения покрытий на основе диоксида титана на подготовленные стеклянные подложки методом погружения, получение нанокомпозитов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ методами замены растворителя и гидротермального синтеза на основе нестабилизированных, цитратно-стабилизированных и ПВС-стабилизированных ядер магнетита. Указаны условия постсинтетической термической обработки полученных композитных образцов.

В пп. 2.3–2.9 описаны физико-химические методы и условия их реализации для характеристики полученных образцов: ТГ–ДСК–МС, РФА, низкотемпературная адсорбция азота, динамическое светорассеяние, СЭМ и ПЭМ высокого разрешения, ЭДС, ИСП-ОЭС, гравиметрический анализ, УФ-видимая спектроскопия, гравиметрическое исследование механической стабильности покрытий в условиях ультразвукового воздействия, изучение магнитной извлекаемости путём магнитного осаждения из суспензии.

В п. 2.10 описаны поставленные эксперименты по определению фотокаталитической активности синтезированных материалов в процессах фотодеструкции модельных загрязнений в водной среде при облучении ультрафиолетом.

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1.1 Влияние условий осаждения и постсинтетической обработки покрытий на их удельную массу и механическую прочность

Массы исходных обезжиренных и высушенных стеклянных подложек площадью $12,6 \text{ см}^2$ и толщиной 2 мм варьировались в диапазоне от 7150 мг до 7250 мг. Щелочное травление приводило к снижению массы подложек в среднем на 4 %. Данные по удельным массам и механической стойкости полученных покрытий представлены в таблице 1.

Наилучшую механическую стойкость продемонстрировало покрытие GeSTt, полученное на основе смешанного оксида кремния-титана, осажденного на травленную стеклянную подложку с последующим кальцинированием при $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Это объясняется сочетанием ряда факторов: повышения гидрофильности поверхности стекла при щелочном травлении, повышения удельной поверхности подложек за счет возникновения микродефектов на поверхности стекла, щелочной диффузии ионов подложки в слой покрытия, что тоже способствует улучшению адгезии, большим сродством к стеклу оксида кремния, а также большей склонностью поверхностных гидроксильных групп стеклянной подложки образовывать при дегидратации мостиковые связи Si-O-Si с диоксидом кремния, чем связи Si-

O-Ti с диоксидом титана. Упрочнение покрытий при 700 °С также может быть связано с дегидратацией поверхностных гидроксильных групп стекла и частиц покрытий, ведущих к образованию многочисленных мостиковых связей.

Таблица 1 – Условия получения и удельные массы образцов покрытий

Образец	Травление подложки	Состав покрытия	Температура получения	Уд. масса покрытия (мг/см ²)	Доля удал. покрытия (%)
GT	не травл.	TiO ₂	50 °С	11,1	94
GST	не травл.	SiO ₂ / TiO ₂	50 °С	8,3	89
GeT	травл.	TiO ₂	50 °С	23,2	91
GeST	травл.	SiO ₂ / TiO ₂	50 °С	19,2	77
GTt	не травл.	TiO ₂	700 °С	8,7	82
GSTt	не травл.	SiO ₂ / TiO ₂	700 °С	6,6	65
GeTt	травл.	TiO ₂	700 °С	18,1	74
GeSTt	травл.	SiO ₂ / TiO ₂	700 °С	15,2	28

3.1.2 Влияние элементного состава и постсинтетической обработки покрытий на их фазовый состав

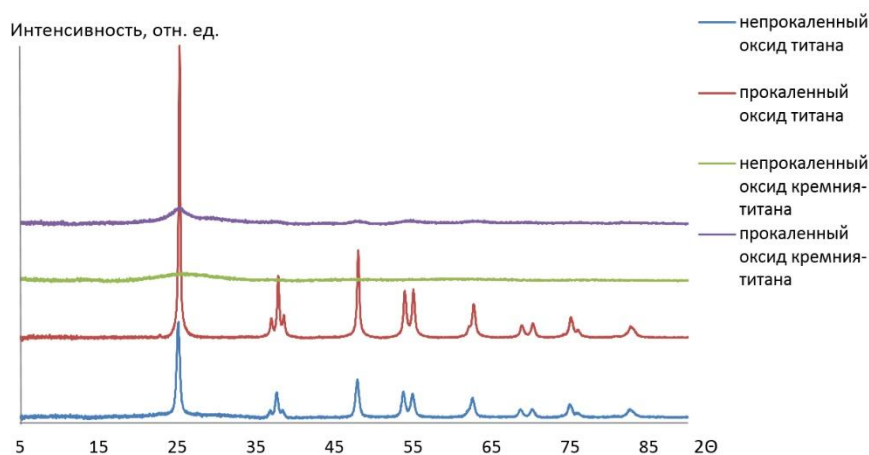


Рисунок 1 – Рентгенограммы частиц покрытий

Рентгенограммы частиц покрытий представлены на рисунке 1. Частицы покрытия на основе непрокаленного TiO₂ непосредственно после осаждения методом замены растворителя из пероксотитанового прекурсора имеют умеренную кристалличность, которая существенно возрастает после прокаливании при 700 °С. Частицы покрытий SiO₂/TiO₂ являются рентгеноаморфными, и даже прокаливание при 700 °С незначительно повышает кристалличность материала. Все наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы соответствуют фазе анатаза, пики фазы рутила не обнаружены.

3.1.3 Термическое поведение материалов покрытий

Термоаналитические кривые материалов покрытий представлены на рисунке 2.

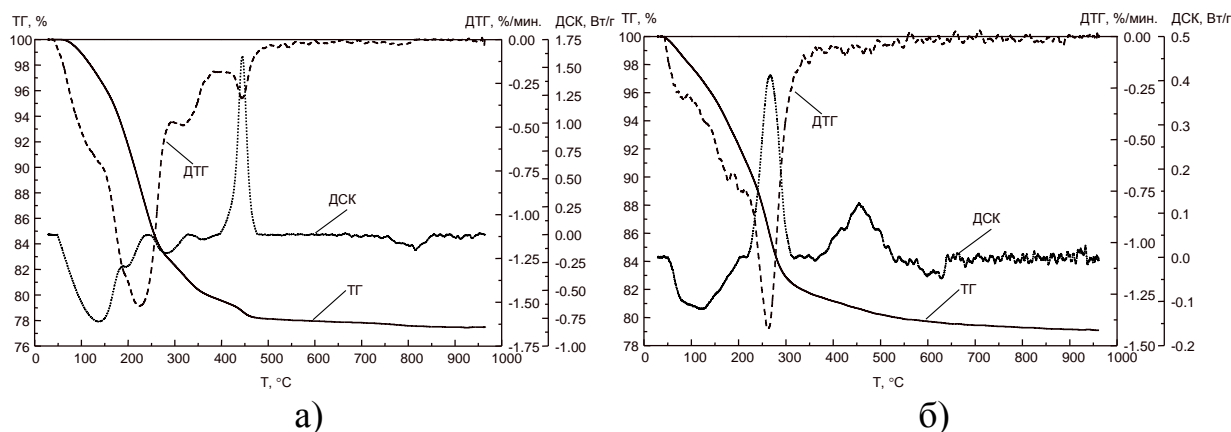


Рисунок 2 – Термоаналитические кривые покрытий на основе TiO_2 (а) и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (б)

По итогам термогравиметрического анализа можно сделать вывод о том, что для повышения фотокаталитической активности покрытий на основе чистого диоксида титана температура постсинтетической обработки должна быть не менее $450\text{ }^\circ\text{C}$, а для покрытий на основе смешанного оксида кремния-титана – не менее $550\text{ }^\circ\text{C}$. При данных температурах происходит частичная кристаллизация рентгеноаморфного диоксида титана в составе покрытий в наиболее фотокаталитически активную кристаллическую фазу анатаза. Пиков, соответствующих переходу анатаз-рутил, не зафиксировано. Таким образом, оба покрытия сохраняют в своем составе диоксид титана в виде фазы анатаза при прокаливании вплоть до $900\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.4 Морфология и элементный состав покрытий

СЭМ-изображения покрытий представлены на рисунке 3. Оба покрытия сформированы агрегированными (спекшимися) частицами. Покрытие на основе TiO_2 имеет хорошо заметные трещины и отслоения. Покрытие на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ более однородное, формирующие его частицы более крупные и имеют более правильную форму, близкую к сферической. Видимо, это способствует более высокой механической прочности последних.

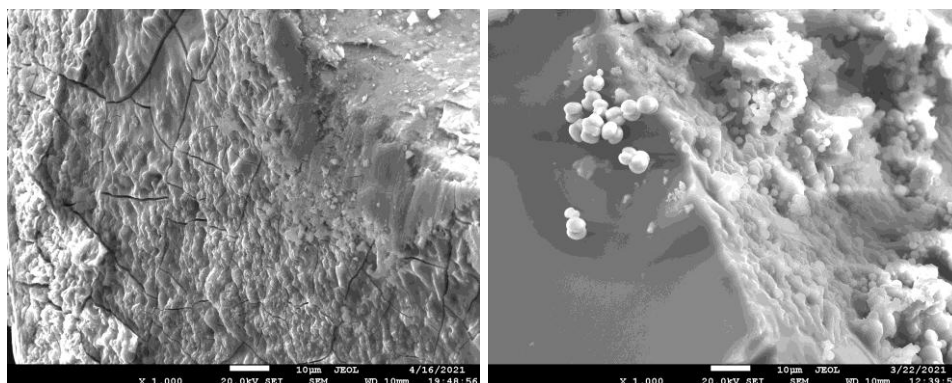


Рисунок 3 – СЭМ-изображения образцов покрытий GeTt (слева) и GeStt (справа). Масштабная линейка: 10 мкм

По данным ЭДС молярное соотношение элементов Si/Ti в осажденных частицах близко к эквимолярному в соответствующих жидких прекурсорах:

частицы чистого диоксида титана не содержат значительных количеств кремния, а в частицах смешанного оксида кремния-титана мольное соотношение Si/Ti близко к единице. По-видимому, скорости реакций образования TiO_2 и SiO_2 выравниваются в процессе осаждения покрытий по предложенному методу.

3.1.5 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки покрытий на их фотокаталитическую активность

Данные по фотокаталитической активности всех образцов покрытий в трех экспериментах в одном цикле представлены в таблице 2. В таблице эксперименты I – при освещённости 45 Вт/м^2 , II и III – 600 Вт/м^2

Таблица 2 – Фотокаталитическая активность покрытий

Образец	Фотодеструкция фенола в I эксперименте (%)	Фотодеструкция фенола во II эксперименте (%)	Фотодеструкция МГ в III эксперименте (%)
контр.	< 1	< 1	2
GT	61	51	75
GST	13	10	19
GeT	89	82	96
GeST	21	16	29
GTt	86	78	95
GSTt	34	27	46
GeTt	99	97	> 99
GeSTt	49	40	64

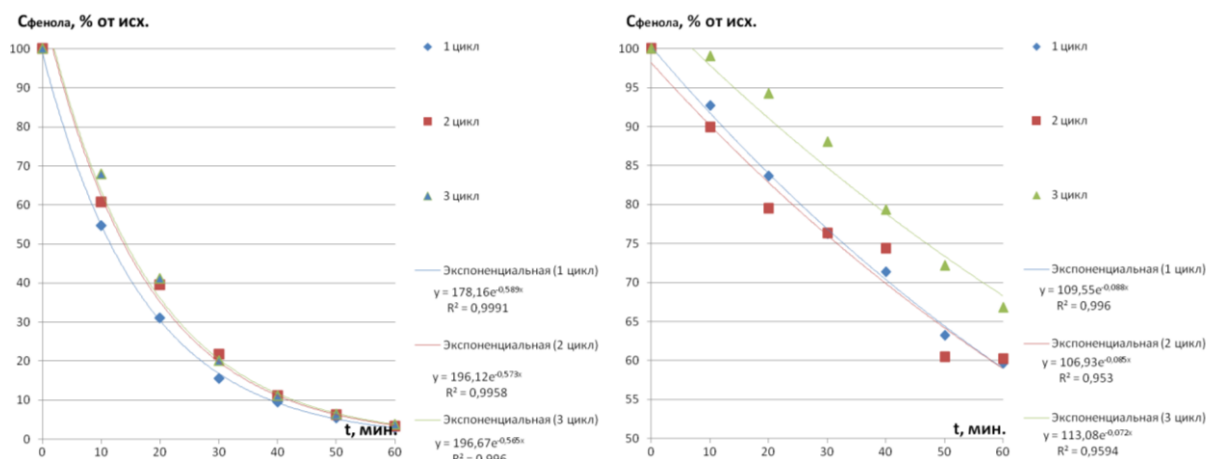


Рисунок 4 – Кинетические кривые фотодеструкции фенола на образце GeTt (слева) и GeSTt (справа)

Все полученные покрытия в той или иной степени продемонстрировали фотокаталитическую активность во всех трех поставленных экспериментах. Покрытия на основе чистого TiO_2 демонстрировали значительно более высокую фотокаталитическую активность, чем покрытия на основе SiO_2/TiO_2 , а прокаленные покрытия – значительно более высокую, чем аналогичные непрокаленные. Это согласуется как с данными ЭДС и РФА: более высокую

фотокаталитическую активность проявляют покрытия с большим содержанием диоксида титана в фазе анатаза.

На рисунке 4 представлена кинетика фотодеструкции фенола в течение 60 мин. УФ-облучения (II эксперимент) на продемонстрировавших наилучшее сочетание механических и фотокаталитических свойств образцах покрытий GeTt и GeSTt в течение трех последовательных циклов фотокатализа.

В обоих случаях реакция фотодеструкции имеет первый порядок по фенолу – что является типичным для реакций такого типа. В ходе трех последовательных циклов фотокатализа наблюдается некоторое незначительное снижение фотокаталитической, что может объясняться как частичным разрушением покрытия, так и адсорбцией промежуточных продуктов деструкции загрязнений.

3.2.1 Описание и практический выход нанокompозитных образцов

В таблице 3 представлены условия получения и практический выход непрокаленных образцов нанокompозитов, синтезированных на основе ПВС-стабилизированных ядер магнетита: девять получены замены растворителя (SR, обозначены MpsrST_№ арабской цифрой) и ещё девять методом гидротермального синтеза (HT, обозначены MphtST_№ римской цифрой). Каждый образец прокалили при 350 и 700 °С; прокалённые образцы обозначили MpsrST_№_350, MpsrST_№_700, MphtST_№_350 и MphtST_№_700 соответственно.

Практический выход образца композита состава $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$, полученного на основе нестабилизированных ядер магнетита (MST), составил 87 % масс. Цитратно-стабилизированные образцы разделили на лёгкую и тяжёлую фракции по времени их магнитного извлечения. Практический выход композита Fe_3O_4/SiO_2 на основе тяжелой фракции (MchS) составил 88, легкой (MclS) – 92 % масс. Практические выходы составили: для MchST – 56 % масс., для MchSST – 50 % масс., для MclST – 73 % масс., для MclSST – 70 % масс. В обозначениях прокаленных при 450 °С образцов добавили букву «t» (MchSTt, MchSSTt, MclSTt и MclSSTt).

3.2.2 Влияние элементного состава и постсинтетической обработки образцов композитов на их фазовый состав

Примеры порошковых рентгенограмм нанокompозитных образцов представлены на рис. 5. Рефлексы на дифрактограмме кристаллического образца MST соответствуют магнетиту [1]. Вероятно, кристаллиты анатаза имеют слишком малый размер для формирования четких рефлексов, а частицы SiO_2 – аморфные.

Непрокаленные нанокompозиты, синтезированные на основе стабилизированных ядер магнетита, оказались рентгеноаморфными, за исключением бескремниевых HT-образцов. На их дифрактограммах присутствуют пики магнетита и анатаза [2]. В большинстве нанокompозитных образцов частицы анатаза проявляют рентгеноаморфный характер из-за их небольших размеров за счет особенностей процедуры

синтеза [3]. Образцы с более высоким экспериментальным содержанием диоксида титана и не содержащие диоксида кремния имеют более высокую кристалличность.

Таблица 3 – Условия получения, расчетный состав и практический выход непрокаленных образцов нанокompозитов на основе ПВС-стабилизированного магнетита

Образец	Объем введенной суспензии магнетит/ПВС	Концентрация раствора ТЭОС в <i>n</i> -пропанол	Расчетные мольные отношения Fe:Si:Ti	Практический выход, % масс.
MpsrST_1	4,1 мл	0	0,1:0:1	96 %
MpsrST_2	4,1 мл	0,065 моль/л	0,1:0,5:1	88 %
MpsrST_3	4,1 мл	0,130 моль/л	0,1:1:1	87 %
MpsrST_4	8,2 мл	0	0,2:0:1	96 %
MpsrST_5	8,2 мл	0,065 моль/л	0,2:0,5:1	93 %
MpsrST_6	8,2 мл	0,130 моль/л	0,2:1:1	88 %
MpsrST_7	12,2 мл	0	0,3:0:1	95 %
MpsrST_8	12,2 мл	0,065 моль/л	0,3:0,5:1	90 %
MpsrST_9	12,2 мл	0,130 моль/л	0,3:1:1	86 %
Образец	Объем введенной суспензии магнетит/ПВС	Объем введенного золя кремниевой кислоты	Расчетные мольные отношения Fe:Si:Ti	Практический выход, % масс.
MphtST_I	4,1 мл	0	0,1:0:1	96 %
MphtST_II	4,1 мл	19,8 мл	0,1:0,5:1	97 %
MphtST_III	4,1 мл	39,6 мл	0,1:1:1	94 %
MphtST_IV	8,2 мл	0	0,2:0:1	94 %
MphtST_V	8,2 мл	19,8 мл	0,2:0,5:1	93 %
MphtST_VI	8,2 мл	39,6 мл	0,2:1:1	92 %
MphtST_VII	12,2 мл	0	0,3:0:1	97 %
MphtST_VIII	12,2 мл	19,8 мл	0,3:0,5:1	94 %
MphtST_IX	12,2 мл	39,6 мл	0,3:1:1	95 %

Термическая обработка при 350 и 450 °С почти не повысила кристалличность прокаленных образцов, что свидетельствует о высокой термической стабильности кристаллитов анатаза в составе композитов, особенно в случае кремнийсодержащих образцов – это свидетельствует о том, что кристаллизация диоксида титана, распределенного в аморфной силикатной матрице, существенно затруднена. На дифрактограммах образцов, прокаленных при 700 °С, вместо пиков магнетита присутствуют четко различимые пики гематита, а после прокаливания при 1000 °С пики анатаза также заменяются пиками рутила [4].

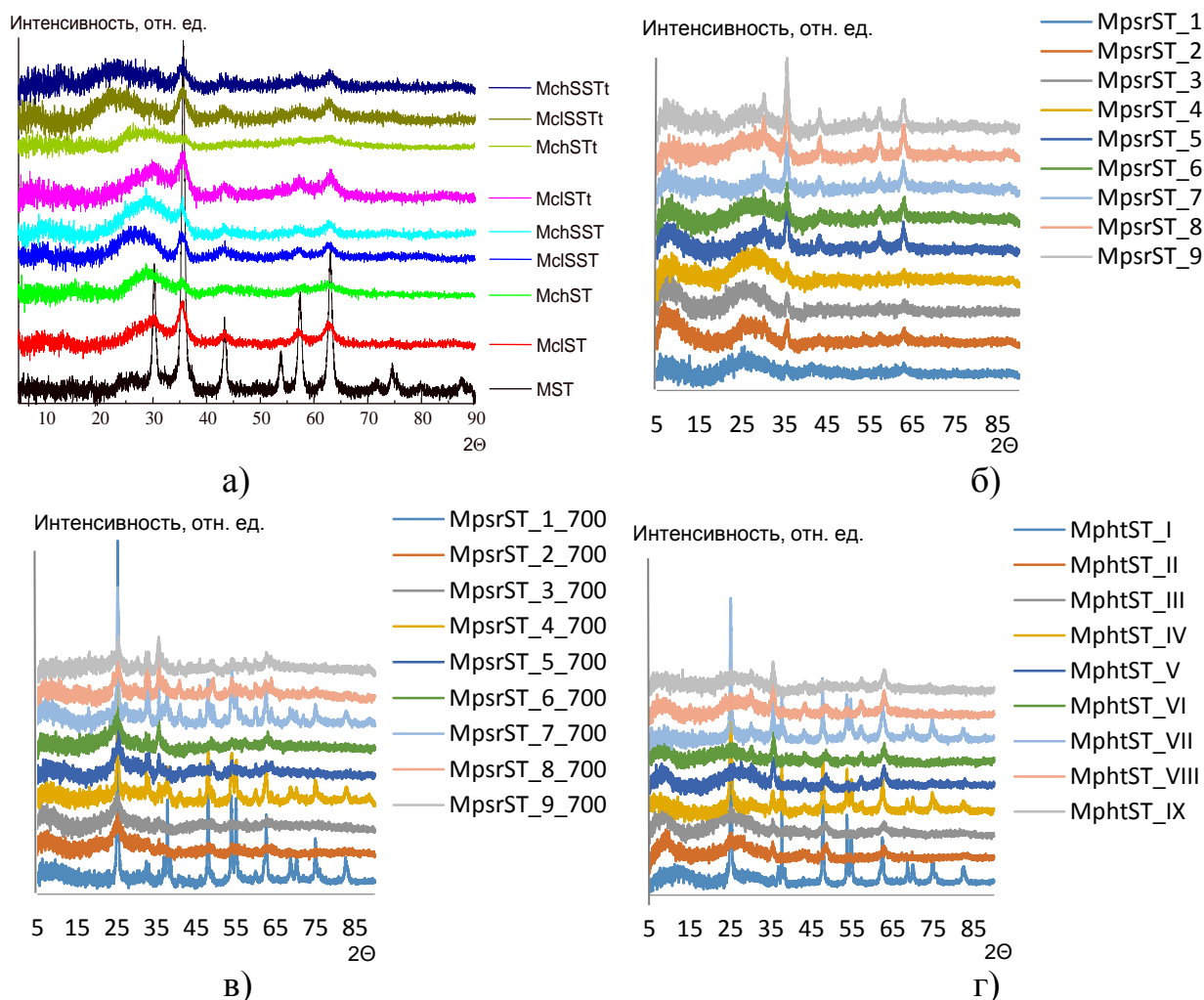


Рисунок 5 – Рентгеновские диффрактограммы образцов нанокompозитов

3.2.3 Термическое поведение образцов композитов

Примеры термоаналитических кривых нанокompозитных образцов представлены на рис. 6. На термограммах всех исследованных образцов в области до 500...600 °С имеются пики удаления адсорбированной, кристаллизационной и химически связанной воды, а также пики выделения углекислого газа за счёт сгорания органики (ПВС и спирты) и термолиза адсорбированных карбонатов и гидрокарбонатов. В некоторых случаях полное удаление углеродсодержащих веществ завершалось при температурах выше 800 °С.

По данным ТГ–ДСК–МС в образцах на основе нестабилизированного и цитратно-стабилизированного магнетита окисление магнетита в гематит протекает при температурах 550...700 °С, а в образцах на основе ПВС-стабилизированного магнетита данный процесс может инициироваться интенсивным сгоранием поливинилового спирта и протекает при 450...550 °С.

Сгорание ПВС может также вызывать кристаллизацию рентгеноаморфного диоксида титана в анатаз (то есть, фактически, термоиницируемую агрегацию нанокристаллитов анатаза в более крупные кристаллы). На кривых некоторых кремнийсодержащих SR-образцов заметен узкий слабый экзотермический пик при 650 °С, не меняющий положение и интенсивность при записи ТГ–ДСК–МС

как в окислительной (воздух), так и в инертной (Ar) атмосфере, что позволяет его отнести к кристаллизации рентгеноаморфного диоксида титана в фазу анатаза [5]. Термоаналитические кривые НТ-образцов, содержат эндотермические пики в диапазоне высоких температур 700...1000 °С, которым соответствует потеря массы и выделение сернистого газа SO₂, образующегося в результате термолитиза адсорбированных сульфатов. У бескремниевых образцов наблюдается один широкий пик для SO₂, а у кремнийсодержащих – два. Предположительно, при гидротермальной обработке происходит интерколяция сульфат-ионов в ядра магнетита, а при отсутствии силикат-ионов – также в частицы диоксида титана. Следует отметить, что SO₂ менее интенсивно выделяется при термолитизе кремнийсодержащих и цитратно-стабилизированных образцов нанокompозитов, поскольку силикат-анионы и цитрат-анионы конкурируют с сульфат-анионами по сорбции на поверхности ядер магнетита и вытесняют их [6].

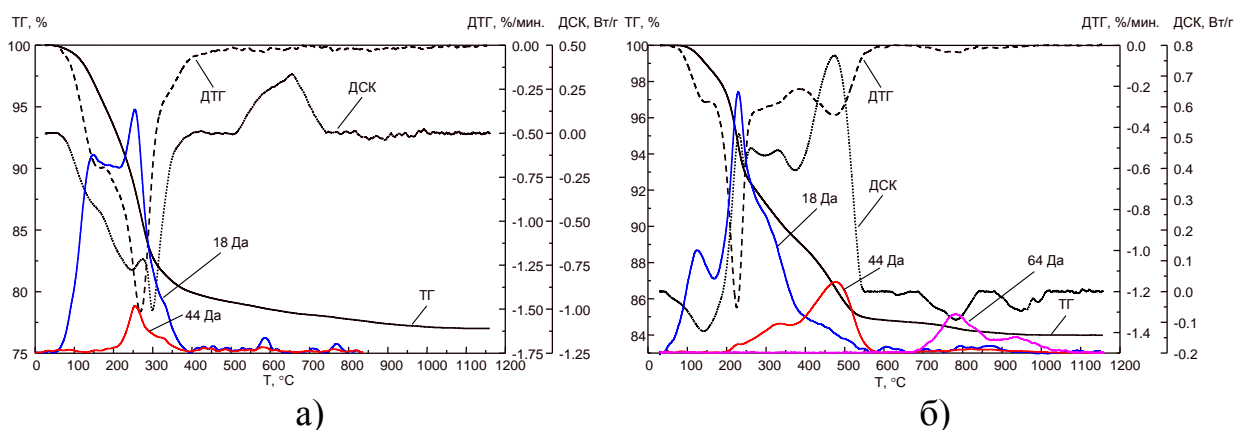


Рисунок 6 – Термоаналитические кривые образца MclSST (а) и MphST_V (б)

На кривых SR-образцов, заметен слабый экзотермический пик на 750 °С перехода анатаза в рутил, что подтверждается появлением пиков рутила на рентгенограммах образцов, прокаленных при 1000 °С. На термоаналитических кривых НТ-образцов четкого пика перехода анатаз–рутил не наблюдается вплоть до 1200 °С, что может объясняться как более высокой термической стабильностью анатаза, полученного методом гидротермального синтеза, так и маскированием слабого экзотермического пика перехода анатаза в рутил интенсивными эндотермическими пиками разложения сульфатов.

3.2.4 Морфология и элементный состав образцов композитов

Исследование методом СЭМ показало, что все изученные образцы состоят из довольно крупных частиц неправильной формы с большой дисперсией по размерам. При этом отмечено, что ПВС-образцы представляют собой агрегаты более мелких частиц, вероятно образовавшиеся за счет ядер магнетита в каждой частице. Элементное картирование показало, что в образцах в целом наблюдается довольно равномерное распределение железа, кремния и титана по всему объему частиц, что указывает на образование композитных материалов. Примеры микрофотографии образцов

с элементным картированием, полученных при помощи СЭМ, приведены на рисунке 7.

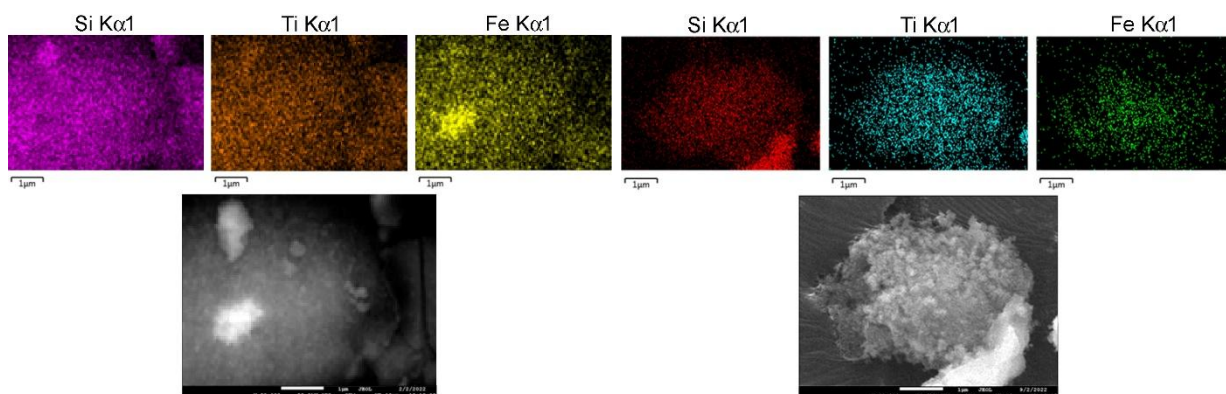


Рисунок 7 – Микрофотографии и элементное картирование образца MclSST (слева) и MpsrST_2_350 (справа). Масштабная линейка: 1 мкм

В образцах, полученных на основе тяжелой фракции цитратно-стабилизированного магнетита, мольное соотношение титана к железу оказалось значительно ниже, чем в образцах легкой фракции. Результаты исследования показывают, что внутреннюю защитную оболочку оксида кремния посредством гидролиза ТЭОС на частицы цитратно-стабилизированного магнетита по методу Штобера нанести не удалось. Сравнение результатов элементного анализа, выполненного методами ЭДС и ИСП-ОЭС показало, что в бескремниевых образцах по данным обоих методов экспериментальный элементный состав близок к расчетному, а в кремнийсодержащих наблюдается сильное завышение доли кремния (в 4 раза по сравнению с расчетным и полученным методом ИСП-ОЭС). Наблюдаемая ошибка может быть связана с частичным экранированием пучка электронов сканирующего электронного микроскопа диоксидом кремния.

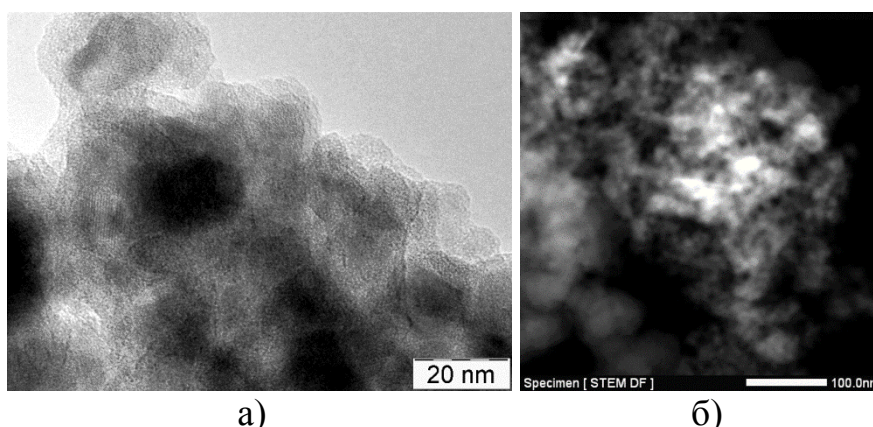


Рисунок 8 – ПЭМ-изображения образца MpsrST_7_350: а) в режиме фазового контраста, б) в режиме сканирующей ПЭМ (НАADF). Масштабная линейка: а) 20 нм, б) 100 нм

На ПЭМ-изображениях видно, что образцы на основе ПВС-стабилизированного магнетита, представляют собой нанокристаллические ядра магнетита (8...10 нм), покрытые оболочкой из частиц других компонентов. В бескремниевых образцах оболочка составлена из аморфных

золевых частиц TiO_2 , оболочка не равномерная по толщине и не сплошная. В кремнийсодержащих образцах оболочка более плотная и относительно однородная, состоящая из двух слоев (рис. 8а). В режиме сканирующего ПЭМ (рис. 8б), показывающего атомно-весовой контраст, видно, что на тяжелых ядрах Fe_3O_4 расположен слой более легких частиц SiO_2 , поверх которого расположен слой из промежуточного по атомному номеру частиц оксида TiO_2 . Таким образом, в кремнийсодержащих ПВС-образцах наблюдается формирование структуры «ядро-оболочка-оболочка», в которых только ядро имеет кристаллическую упорядоченность.

3.2.5 Размер частиц образцов композитов

Во всех случаях размеры частиц в водных суспензиях оказывались приблизительно на один-два порядка меньшими, чем размеры сухих агломератов, оцененные посредством сканирующей электронной микроскопии. Вероятно, в водной среде процессы агрегации за счет магнитного взаимодействия протекают не так интенсивно. Композиты, полученные на основе нестабилизированных и цитратно-стабилизированных ядер магнетита, имеют значимо большие средневзвешенные размеры, чем композиты на основе ПВС-стабилизированного магнетита. Цитратная стабилизация привела к уменьшению средневзвешенных размеров композитных частиц в водных суспензиях – особенно в сочетании с отделением легкой фракции стабилизированного магнетита перед нанесением на них оболочек оксидов кремния и титана.

Большинство исследованных ПВС-образцов после ультразвукового диспергирования демонстрируют узкие распределения частиц по размерам с наличием одного узкого пика. Таким образом, стабилизация ядер магнетита поливиниловым спиртом непосредственно после их осаждения позволяет в дальнейшем лучше контролировать размерные характеристики композитных частиц. При этом средневзвешенные размеры частиц внутри отдельных серий образцов варьируются в широких пределах: от 89,9 до 1461,9 нм для SR-образцов и от 96,6 до 1504,3 нм для НТ-композитов. В целом же НТ-образцы состоят из более крупных частиц, чем SR, но менее склонных к агрегации при постсинтетической термообработке.

3.2.6 Ширина запрещенной зоны образцов композитов

Корреляционный анализ результатов оценки формальной ширины запрещенной зоны (для образца в целом) показал, что повышение содержания магнетита в составе композита скорее способствует сужению запрещенных зон относительно значений для чистого диоксида титана, а повышение содержания диоксида кремния – расширению запрещенных зон. На основе корреляционного анализа зависимости ширины прямых и непрямых запрещенных зон от элементного состава нанокompозитов сделан вывод о том, что магнетит в композитных образцах, осажденных методом замены растворителя, главным образом способствует непрямому разрешенному электронному переходу при облучении светом, в то время как

диоксид кремния в первую очередь затрудняет прямой разрешенный переход.

Влияние температуры постсинтетической обработки на ширину запрещенных зон композитов несколько различается у образцов с низким содержанием диоксида кремния, полученных методом замены растворителя (MchST, MclST, MpsrST_1 и их прокаленных аналогов) и у всех остальных исследованных образцов. Прокаливание ПВС-стабилизированных образцов приводит к окислению магнетита до гематита, что повышает существенно ширину запрещенной зоны.

3.2.7 Магнитная извлекаемость образцов композитов

Большинство образцов композитов на основе нестабилизированных и цитратно-стабилизированных ядер магнетита демонстрируют близкую к 100 % степень извлекаемости магнитом из водной суспензии. Относительно низкая магнитная извлекаемость непрокаленных образцов MchSST и MclSST может быть обусловлена частичным разрушением оболочки смешанного оксида кремния-титана в процессе их суспендирования в воде – тогда как прокаливание при 450 °С приводит к упрочнению оболочки смешанного оксида за счет сшивания поверхностных гидроксильных групп в ходе дегидратации, а также вследствие сгорания лимонной кислоты.

Магнитная извлекаемость образцов на основе ядер магнетита, стабилизированных ПВС, варьируется в широких пределах. Прежде всего, она значимо положительно коррелирует с массовым содержанием магнетита в образцах. С размерами частиц в водных суспензиях магнитная извлекаемость ПВС-композитов практически не коррелирует. Непрокаленные SR-композиты в целом имеют более высокую магнитную извлекаемость, чем аналогичные по составу непрокаленные НТ-композиты. Прокаливание при 350 °С незначительно сказывается на магнитной извлекаемости SR-композитов, но существенно повышает магнитную извлекаемость НТ-образцов.

3.2.8 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки образцов композитов на их адсорбционную активность и удельную поверхность

Удельная адсорбция метилового оранжевого на образцах композитов оказалась в несколько раз ниже, чем метиленового голубого. Из термически необработанных образцов на основе цитратно-стабилизированного магнетита меньше всего модельных загрязнений адсорбировалось на немодифицированном композите MST. Цитратная обработка способствует насыщению поверхности образцов гидроксильными и карбоксилатными группами, повышающими адсорбционную способность образцов.

Постсинтетическая термическая обработка приводит к снижению адсорбционной активности композитов вследствие агрегации частиц, а также по причине частичного разрушения микро- и мезопористой структуры, как показано в предыдущих исследованиях [5]. Однако, в отличие от SR-образцов, на удельную адсорбционную емкость НТ-композитов главным

образом влияла не температура постсинтетической обработки, а наличие в их составе диоксида кремния: кремнийсодержащие образцы демонстрировали примерно вдвое большую адсорбционную активность, чем бескремниевые. Вероятно, этот эффект связан с образованием в гидротермальных условиях аморфной микропористой фазы смешанного оксида кремния-титана и насыщением гидроксильными группами поверхности образцов. Напротив, диоксид титана, осажденный из пероксотитановой кислоты методом замены растворителя, уже и так изначально является в значительной степени аморфным, имеет микропористую структуру и высокогидратированную поверхность, поэтому введение в данные композитные образцы диоксида кремния не только не повышает их адсорбционную активность, но даже немного понижает [5].

Рассчитанные по модели Брунауэра-Эммета-Теллера значения удельной поверхности образцов лежат в интервале 100...200 м²/г до прокаливания и снижается на ≈20 % после прокаливания.

3.2.9 Влияние состава, условий осаждения и постсинтетической обработки образцов композитов на их фотокаталитическую активность

Важнейшими характеристиками полученных композитов с точки зрения их практического применения являются фотокаталитическая активность и магнитная извлекаемость. На рисунке 9а показан процент разложения МГ и МО полученными образцами за час проведения процесса фотодеструкции. Все исследованные композиты продемонстрировали высокую фотокаталитическую активность по отношению к модельным загрязнениям, что свидетельствует о практической возможности их применения. Прокаливание при 350 °С ожидаемо повысило фотокаталитическую активность, очевидно, вследствие частичной кристаллизации рентгеноаморфного диоксида титана в фазу анатаза. Дальнейшее прокаливании привело к ещё большему росту данного свойства, так как весь TiO₂ перешел в анатаз. Однако магнитная извлекаемость (рисунок 9б) у образцов, прокалённых при 700 °С, резко упала, вероятно, вследствие окисления магнетита в гематит. Таким образом, по совокупности фотокаталитической активности и магнитной извлекаемости оптимальными условиями получения являются условия для образца MphtST_VII_350. Установлено, что во всех случаях реакция фотодеструкции имеет близкий к первому порядок по модельным загрязнениям, что, как указано выше, является типичным для реакций такого типа.

На рис. 10 представлены кинетические кривые фотодеструкции метилового оранжевого и метиленового голубого в течение 60 мин. УФ-облучения на композитном образце MphtST_VII_350 в течение трех последовательных циклов фотокатализа, между которыми частицы образца извлекали неодимовым магнитом, однократно отмывали дистиллированной водой и высушивали под вакуумом.

Судя по кинетическим кривым, в течение первого цикла происходит изоляция активных центров композита метиленовым голубым (и/или продуктами его частичной деструкции), после чего снижение фотокаталитической активности практически прекратилось. В случае метилового оранжевого подобной изоляции в ходе трех последовательных циклов не наблюдается.

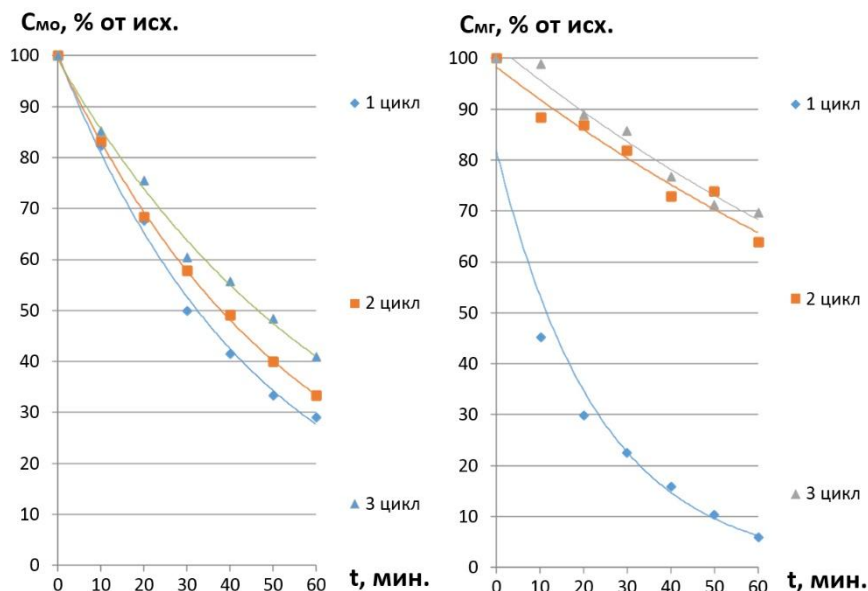


Рисунок 10 – Кинетические кривые фотодеструкции метилового оранжевого (слева) и метиленового голубого (справа) на образце MphtST_VII_350 при УФ-облучении в течение трех последовательных циклов фотокатализа

Заключение

1. Щелочное травление повышает гидрофильность и микродефектность поверхности боросиликатного стекла, что увеличивает массу фотокаталитического покрытия. Чистый TiO_2 из-за меньших размеров частиц формирует покрытия со значительно большей удельной плотностью, чем покрытия на основе смешанного оксида кремния-титана, однако последние лучше удерживаются на подложке из-за взаимодействия оксида кремния покрытия с оксидом кремния подложки, и имеют большую механическую стойкость. Покрытие на основе смешанного оксида кремния-титана более однородное, формирующие его частицы имеют форму, близкую к сферической.

2. Стабилизация ядер магнетита при получении композитных материалов позволяет управлять размерами частиц формируемых композитов. Стабилизация цитрат-ионами приводит к формированию композита по принципу «кекс с изюмом» – в объёме образца наблюдается равномерное распределение наночастиц Fe_3O_4 , SiO_2 и TiO_2 . Стабилизация при помощи поливинилового спирта (ПВС) приводит к формированию структур типа «ядро-оболочка» в случае бескремниевых образцов и «ядро-оболочка-оболочка» в случае кремнийсодержащих образцов, где ядра – кристаллиты магнетита с размерами около 20 нм, оболочки – аморфные SiO_2 и TiO_2 .

Гидротермальная обработка ПВС-стабилизированных композитов способствует росту кристалличности как магнетита, так и диоксида титана.

3. Термообработка приводит к оксоляции мостиковых ОН-связей и росту кристалличности, что положительно сказывается на механической прочности как покрытий, так и магнитно-извлекаемых композитов. Температура термообработки покрытий может составлять до 700 °С, дальнейший нагрев вызывает деградацию и подложки, и покрытий. Фаза анатаза сохраняется вплоть до 900 °С. Прокаливание при 700 °С магнитно-извлекаемых порошков приводит к сегрегации фаз, окислению магнетита в гематит, что делает материалы фотокаталитически неактивными и немагнитными. Данный процесс в цитратно-стабилизированных образцах наблюдается в диапазоне 550...700, а в ПВС-стабилизированных – 450...550 °С. Термообработка при 350 °С приводит к удалению органической составляющей и несколько снижает фотокаталитическую активность, но повышает магнитную извлекаемость.

4. Фотокаталитическая активность большинства покрытий удовлетворительная, что позволяет их применять на практике. Для покрытий из чистого диоксида титана эта характеристика несколько выше, чем для смешанного $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Все исследованные нанокompозиты продемонстрировали хорошую фотокаталитическую активность по отношению к метиленовому голубому и удовлетворительную – по отношению к метиловому оранжевому, что позволяет применять их на практике. Циклические испытания показывают снижение фотокаталитической активности после первого цикла с последующей стабилизацией для процессов деструкции метиленового голубого, что связано с адсорбцией на образцах как субстрата, так и продуктов его неполного разложения. Оптимальное сочетание магнитной извлекаемости и фотокаталитической активности наблюдается у бескремниевых ПВС-стабилизированных образцов, обработанных в гидротермальных условиях с мольным соотношением в составе Fe/Ti 0,3/1.

Список использованных источников

1. Compeán, M. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis / M. Compeán, F. Ruiz, J.R. Martinez, A. Herrera-Gomez // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62(27). – P. 4248–4250.
2. Praveen, P. Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium dioxide nanoparticles synthesized via sol-gel route / P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, N. Shanmugam // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2013. – V. 117. – P. 622–629.
3. Morozov, R. Microporous composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ spheres prepared via the peroxo route: Lead(II) removal in aqueous media / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Z. Amghouz, et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2018. – V. 497. – P. 71–81.
4. Ene, V.L. Single Step Synthesis of Glutamic/tartaric Acid-stabilised Fe_3O_4 Nanoparticles for Targeted Delivery Systems / V. L. Ene, I. A. Neacsu, O. Oprea, V.-A. Surdu // *Rev. Chim.* – 2020. – V. 71. – P. 230–238.

5. Morozov, R. Peroxo method for preparation of composite silica–titania spheres / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Viacheslav, Z. Amghouz, et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2016. – V. 435. – P. 8–16.
6. Печенюк С.И. Сорбция ионов на поверхности оксигидроксидов металлов: монография / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина; отв. ред. д-р хим. наук, доцент. В.В. Авдин. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2021. – 246 с.
7. Drelich, J. Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control / J. Drelich, E. Chibowski // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – P. 18621–18623.
8. Piccinin, S. The band structure and optical absorption of hematite (α -Fe₂O₃): a first-principles GW-BSE study / S. Piccinin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V.21. – P. 2957–2967.
9. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, et al. // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – V. 89. – P. 1051–1069.
10. Song, J. High performance of Ndoped TiO₂-magnetic activated carbon composites under visible light illumination: synthesis and application in three-dimensional photoelectrochemical process / J. Song, X. Wang, J. Huang, et al. // *Electrochim. Acta*. – 2016. – V. 222. – P. 1–11.

По результатам работы имеются следующие публикации:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. Патент № 2733936/С1, **Горшков А.А.**, Авдин В.В., Морозов Р.С. Способ получения термостабильного микропористого покрытия на основе смешанного оксида титана-кремния // *Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент)*. – 2020. – Бюл. №28.
2. **Горшков, А.А.** Композитные магнитовосприимчивые фотокатализаторы на основе оксидов Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*. – 2023. – Т. 15. – № 1. – С. 138-148.
3. **Горшков А.А.** Физико-химические характеристики нанокompозитов Fe₃O₄/TiO₂ и Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂, синтезированных гидротермальным пероксидным методом / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Учаев, Р.С. Морозов, А. Звонарев, Н.А. Плеханова // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*. – 2023. – Т. 15. – № 4. – С. 139-148.

В прочих изданиях:

4. **Горшков А.А.** Нанесение на стекло фотокаталитических покрытий на основе диоксида титана из суспензии готовых частиц в присутствии лимонной кислоты / А.А. Горшков, В.В. Авдин // *Научный поиск: материалы четырнадцатой научной конференции аспирантов и докторантов, г. Челябинск, 19–20 апреля 2022 г.* – Челябинск: ЮУрГУ, 2022. – С. 54-61.

5. **Горшков А.А.** Элементный состав и термическая стабильность нанокompозитов на основе оксидов железа, титана и кремния, полученных гидротермальным пероксо-методом / А.А. Горшков // Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, г. Минск, 21–23 марта 2023 г. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 384-387.
6. **Горшков А.А.** Фазовый состав и фотокаталитическая активность магнитовосприимчивых композитов на основе магнетита и анатаза, полученных гидротермальным пероксо-методом / А.А. Горшков // Химия и химическое образование XXI века : материалы VII Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора В. В. Перекалина и 60-летию факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена, г. Санкт-Петербург, 28–31 марта 2023 г. – Санкт-Петербург: РГПУ им. А.И. Герцена, 2023. – С. 113-114.
7. **Горшков А.А.** Получение композитных магнитовосприимчивых фотокатализаторов гидротермальным пероксо-методом / А.А. Горшков, В.В. Авдин // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, г. Томск, 15–19 мая 2023 г. – Томск: ТПУ, 2023. – Т. 1. – С. 87-88.
8. **Горшков А.А.** Оптическая ширина запрещённой зоны и магнитная восприимчивость нанокompозитов на основе магнетита, кремнезёма и анатаза, осаждённых гидротермальным пероксо-методом / А.А. Горшков // Современные проблемы естественных наук и фармации: материалы XII Всероссийской научной конференции, г. Йошкар-Ола, 16–19 мая 2023 г. – Йошкар-Ола, 2023. – С. 434-437.
9. **Горшков А.А.** Фотокаталитическая активность и магнитная восприимчивость композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, синтезированных пероксо-методом / А.А. Горшков // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы VII Всероссийской научной конференции (с международным участием), г. Суздаль, 28 июня – 1 июля 2023 г. – Казань: Бук, 2023. – С. 116-118.

Горшков Александр Андреевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ЛЕГКОИЗВЛЕКАЕМЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 25.10.2023. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч. - изд. л. 1. Тираж 80 экз. Заказ 349/391.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.