На правах рукописи



ХАНОВ МИХАИЛ ЕВГЕНЬЕВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННЫХ ДВОЙНЫХ ТИТАН-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Челябинск – 2026

Работа выполнена в НИЛ «Гетерогенные катализаторы этерификации дикарбоновых кислот для получения пластификаторов ПВХ» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: Большаков Олег Игоревич, доктор химических наук, заведующий НИЛ «Гетерогенные катализаторы этерификации дикарбоновых кислот для получения пластификаторов ПВХ»

Официальные оппоненты:
Тарханова Ирина Геннадиевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Кривошапкин Павел Васильевич, доктор химических наук, доцент, профессор передовой инженерной школы ИТМО интердисциплинарного инжиниринга Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО».

Ведущая организация
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет».

Защита состоится «25» декабря 2026 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» 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/hanov-mihail-evgenevich

Отзыв на автореферат, заверенный печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета.

Тел.: +7-904-810-35-71, e-mail: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан «___» _____2026 г.

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Двойные оксиды – это класс материалов, сочетающих свойства двух оксидных компонентов, что приводит к появлению новых функциональных характеристик, недостижимых для индивидуальных оксидов. Благодаря синергетическому эффекту в двойных системах, данные материалы находят широкое применение в фотокатализе, кислотном и окислительном катализе, сенсорике, а также в качестве сорбентов. Среди всего многообразия двойных оксидов особое место занимают титан-содержащие. Так, Ti-Si оксиды показали перспективные результаты в фотокатализе и кислотном катализе, Ti-P системы эффективны в качестве электрохимических сенсоров и фотокатализаторов, Ti-Zr нашел применение в гетерогенном кислотном катализе, Ti-Ce используется как гетерогенный катализатор, а Ti-Al – для создания износостойких покрытий. Учитывая разнообразие свойств и высокий потенциал титан-содержащих двойных оксидов, именно они были выбраны в качестве объектов настоящего исследования.

Одним из наиболее востребованных направлений применения двойных оксидов является гетерогенный катализ, в частности, реакция этерификации дикарбоновых кислот для получения экологически безопасных пластификаторов. Современные тенденции в разработке полимерных материалов стимулируют поиск экологически безопасных альтернатив токсичным фталатным пластификаторам. Диалкиловые эфиры адипиновой и себациновой кислот характеризуются биоразлагаемостью, низкой миграцией и малой токсичностью, однако их синтез традиционно катализируется минеральными кислотами, что сопряжено с коррозией, образованием больших объемов отходов и сложностью выделения продукта. Решением служат гетерогенные катализаторы с поверхностными кислотными центрами, обеспечивающие регенерацию катализатора и непрерывность процессов.

Вторым важным направлением применения титан-содержащих двойных оксидов является фотокатализ. Благодаря полупроводниковым свойствам TiO_2, стабилизированного в матрице другого оксида, такие материалы эффективны в реакциях фотодеградации органических загрязнителей, фотокаталитического выделения водорода и фотопреобразования CO_2. Однако широкое практическое использование TiO_2 ограничено его широкой запрещенной зоной (3,2–3,4 эВ для анатаза), что делает его активным только в УФ-области спектра. Одним из наиболее эффективных подходов к решению этой проблемы является целенаправленное создание дефектной структуры материала: введение кислородных вакансий или центров Ti^{3+} формирует дополнительные энергетические уровни внутри запрещенной зоны, что приводит к сужению эффективной ширины запрещенной зоны и сдвигу края поглощения в видимую область. Особый интерес представляют восстановленные формы TiO_{2-x}, содержащие центры Ti^{3+}, которые выступают в роли активных центров в фотокаталитических процессах. Ключевой задачей при этом остается разработка методов контролируемого введения дефектов, позволяющих управлять их концентрацией, типом и пространственным распределением. Проблемами традиционных методов (восстановительный отжиг в водороде, плазменная обработка) являются высокая стоимость и неконтролируемое изменение стехиометрии в объеме материала.

В различных исследованиях прослеживается, что двойные Ti-содержащие оксиды, обладая развитой поверхностью и высокой термической стабильностью, сами по себе не обеспечивают достаточной кислотности для эффективного катализа – выходы

целевого продукта на немодифицированных материалах, как правило, не превышают нескольких процентов. Это согласуется с общим ограничением кислотного катализа на оксидных поверхностях: количество и сила собственных кислотных центров недостаточны для кинетически затрудненных реакций.

Существующие методы модификации оксидных поверхностей (сульфирование, фосфатирование, прививка алкилсульфонатов и алкилфосфонатов) позволяют создавать кислотные центры Бренстеда (доноры протонов). Однако такие центры часто проявляют низкую селективность, инициируют побочные реакции и менее эффективны в активации карбонильной группы субстрата по сравнению с центрами Льюиса.

Классические кислоты Льюиса ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$) обладают высокой активностью и селективностью, однако все они являются гомогенными катализаторами. Это создает принципиальные технологические проблемы: сложность отделения от реакционной смеси, загрязнение целевого продукта, невозможность регенерации и повторного использования.

Таким образом, актуальной научной задачей является разработка метода направленного создания гетерогенных кислотных центров Льюиса на поверхности титан-содержащих двойных оксидов, обеспечивающего высокую каталитическую активность и селективность в реакции этерификации, а также исследование возможности управления дефектной структурой материала через термолиз хлорированной поверхности.

Цель диссертационного исследования – установить взаимосвязь между составом, структурными характеристиками и функциональными свойствами титансодержащих двойных оксидных систем (Ti-Si и Ti-P), с поверхностью, модифицированной тионилхлоридом и термически обработанной.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие **задачи:**

1) определить влияние мольного соотношения Ti/Si на текстурные и структурные характеристики двойных оксидов;

2) разработать методику хлорирования поверхности двойных оксидов Ti-Si и определить влияние их элементного состава на остаточное содержание поверхностного хлора, силу формируемых кислотных центров и каталитическую активность в реакции этерификации;

3) адаптировать метод хлорирования для активации фосфата титана и оценить его каталитическую активность;

4) изучить термическое поведение хлорированных и нехлорированных Ti-Si-оксидов, определить типы дефектов и их влияние на оптические и фотоэлектрохимические свойства.

Научная новизна:

1) впервые установлена и численно описана корреляция между удельной поверхностью и полушириной аморфного гало для двойных оксидов Ti-Si, показано, что увеличение разупорядоченности при смешении двух оксидов напрямую связано с уменьшением доли регулярных структурных фрагментов и приводит к кратному росту удельной поверхности с чётко фиксируемым максимумом;

2) установлено, что метод хлорирования тионилхлоридом ($SOCl_2$) приводит к направленному замещению поверхностных гидроксильных групп с формированием Ti-Cl фрагментов, являющихся гетерогенными кислотными центрами Льюиса на поверхности двойного оксида Ti-Si;

3) продемонстрирована универсальность метода низкотемпературного хлорирования для активации титан-содержащих оксидов, метод адаптирован к системе фосфата титана (TiP);

4) установлено, что предварительное хлорирование поверхности Ti-Si оксидов является необходимым условием для селективного формирования дефектов Ti^{3+} при вакуумном термолизе, показано, что в нехлорированных образцах дефектообразование не происходит, методами ЭПР и РФЭС подтверждено, что термолиз хлорированной поверхности приводит к образованию центров Ti^{3+} без сопутствующего образования кислородных вакансий.

Практическая значимость работы

Разработан метод направленного создания гетерогенных кислотных центров Льюиса на поверхности титан-содержащих двойных оксидов (Ti-Si и Ti-P) путем низкотемпературного хлорирования тионилхлоридом. Метод позволяет трансформировать инертные поверхностные гидроксильные группы в высокоактивные Ti-Cl центры. Разработанный подход является универсальным для титан-содержащих оксидных систем, что подтверждено на двух различных матрицах – силикатной и фосфатной.

Разработан высокоэффективный гетерогенный катализатор этерификации адипиновой кислоты для синтеза экологически безопасных пластификаторов ПВХ. Катализатор Ti-60-T обеспечивает количественный выход диоктиладипината (100%) в мягких условиях (110 °C, 3 ч.) и не уступает аналогам (например, катионообменной смоле Dowex), превосходя их по термостабильности и стоимости. Катализатор легко отделяется от реакционной смеси, может быть регенерирован и использован многократно, что решает ключевую проблему гомогенного кислотного катализа. Метод адаптирован для широкого круга спиртов (C_4-C_8, включая изомеры и этоксилированные спирты), что демонстрирует его масштабируемость для синтеза различных диэфиров.

Разработан метод селективного формирования дефектов Ti^{3+} на поверхности Ti-Si оксидов для создания фотоактивных материалов. Показано, что предварительное хлорирование поверхности с последующим вакуумным термолизом при 300 °C позволяет целенаправленно создавать центры Ti^{3+} без сопутствующего образования кислородных вакансий. Полученные материалы характеризуются минимальной шириной запрещённой зоны (2,64 эВ против 3,3-3,4 эВ у нехлорированных), максимальным фотоэлектрохимическим откликом и пониженной фотолюминесценцией, что открывает перспективы их использования в качестве фотокатализаторов, работающих в видимой области спектра, и материалов для фотоэлектрохимических устройств.

Методологии и методы

Закономерности формирования активных центров на поверхности титан–содержащих двойных оксидов (Ti-Si и Ti-P) исследовали путём варьирования состава исходных прекурсоров, условий хлорирования тионилхлоридом ($SOCl_2$) и температуры последующей термической обработки. Синтез двойного оксида Ti-Si осуществляли смешением водных растворов пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты с последующей сушкой при 80 °C и прокаливанием при 300 °C. Хлорирование проводили обработкой прокалённого оксида раствором $SOCl_2$ в хлороформе при комнатной температуре и при нагреве под обратным холодильником с варьированием концентрации реагента, времени и температуры обработки. Синтез фосфата титана

(TiP) осуществляли гидротермальным методом из водорастворимого комплекса титана в присутствии фосфорной кислоты.

Полученные образцы изучали методами сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ ВР с ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ), ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Потерю массы и тепловые эффекты материала оценивали на синхронном термическом анализаторе, позволяющем проводить одновременную дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ) с масс-спектрометрической фиксацией выделяющихся газов (ТГ/ДСК-МС).

Кислотные свойства поверхности оценивали методом потенциометрического титрования в неводной среде (ацетонитрил) раствором *н*-бутиламина с определением общего количества кислотных центров и их максимальной силы (MAS) по начальному потенциалу электрода (E_i). Содержание поверхностных хлоридов определяли потенциометрическим титрованием раствором $AgNO_3$ с хлорид-селективным электродом.

Функциональные характеристики материалов определяли рядом специфических физико-химических методов. Количественный и качественный анализ продуктов реакции этерификации адипиновой кислоты спиртами проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором (ГХМС). Степень конверсии адипиновой кислоты оценивали методом потенциометрического титрования реакционной смеси раствором KOH. Оптические свойства (спектры диффузного отражения, ширина запрещённой зоны) исследовали методом УФ-видимой спектроскопии с использованием функции Кубелки-Мунка. Фотолюминесцентные спектры регистрировали на спектрофлуориметре. Фотоэлектрохимические характеристики (фототоки) измеряли потенциостатическим методом в трехэлектродной ячейке с использованием FTO-стекла в качестве рабочего электрода, Ag/AgCl – электрода сравнения и платинового электрода – вспомогательного.

Положения, выносимые на защиту:

1) удельная поверхность двойных оксидов Ti-Si коррелирует с полушириной аморфного гало на рентгенограммах;
2) хлорирование поверхности двойного оксида Ti-Si тионилхлоридом приводит к формированию сильных кислотных центров Льюиса (Ti-Cl);
3) метод низкотемпературного хлорирования тионилхлоридом является универсальным для активации титан-содержащих оксидов;
4) предварительное хлорирование поверхности Ti-Si оксидов является необходимым условием для селективного формирования центров Ti^{3+} при вакуумном термолизе.

Достоверность результатов исследования

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексом физико-химических исследований с учётом специфичности объектов, связанных с их аморфной природой и поверхностной модификацией, использованием современного высокоточного оборудования и общепризнанных методик, компьютерных программ обработки данных, а также совпадением результатов, полученных разными методами. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором,

обоснованы теоретически и подтверждены в процессе многократных экспериментов, и хорошо согласуются с существующими в научной литературе представлениями о строении и структуре вещества, протекании физических и химических процессов.

Апробация результатов исследования:

Материалы доложены и обсуждены на Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение YOUNG ISC 2024» Санкт-Петербург, 03–06 декабря 2024. – С. 154-155, а также Международной научной конференции «Динамические процессы в каталитических структурах» Тюмень, 28 октября - 1 ноября 2024. – С. 165-166.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и формулировке задач исследования, разработке экспериментальных методик получения смешанных оксидов и их тестирования. Соискатель лично выполнял синтез образцов, исследования методами РФА, СЭМ ВР с ЭДС, ИК, ТГАМС, низкотемпературной адсорбции азота (по БЭТ), ГХМС, УФ- и люминесцентной спектроскопии. Все представленные в работе результаты исследования получены лично автором или при его непосредственном участии. Подготовка публикаций и обсуждение результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикация результатов работы.

Опубликованные материалы отражают содержание и основные результаты диссертации. Соавторы считают, что использованные в диссертационной работе результаты отражают личный вклад автора в публикациях.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 138 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов исследования и их обсуждения (главы 3), заключения, списка использованной литературы (305 источников), включает 3 схемы, 25 рисунков и 7 таблиц.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Большакову О.И. за ценные советы и помощь в процессе работы над диссертацией. Автор благодарит д.х.н., профессора Авдина В.В. и коллектив НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета за помощь в подготовке диссертации, ценные консультации, помощь в проведении экспериментов и анализе результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научной литературы по теме исследования.

Во второй главе диссертации представлены методы синтеза, объекты исследования, реактивы, методы характеризации, исследовательское оборудование и условия его применения.

В третьей главе представлены полученные результаты и их обсуждение.

Раздел 3.1

СЭМ-изображения образца смешанного оксида Ti-Si (рис. 1) показали, что материал представляет собой частицы неправильной формы размером от 5 до 100 мкм. Морфология образцов не обнаруживала каких-либо особенностей во всём диапазоне мольных долей TiO_2 в серии двойных оксидов. Элементное картирование (рис. 1) показало равномерное распределение как титана, так и кремния. Также не наблюдалось разделения фаз оксидов, что подтверждает предположение о том, что полученные твёрдые вещества представляют собой гомогенную систему. Элементный состав образцов по данным энергодисперсионной спектроскопии соответствует расчётному элементному соотношению высушенных ксерогелей.

Образцы двойного оксида Ti-Si после сушки при 80 °C были подвергнуты термическому анализу. Большинство образцов содержат до 20% физически и химически адсорбированной воды, что отражается двумя чёткими пиками ДТГ при 120 и 300 °C соответственно (рис. 2А).

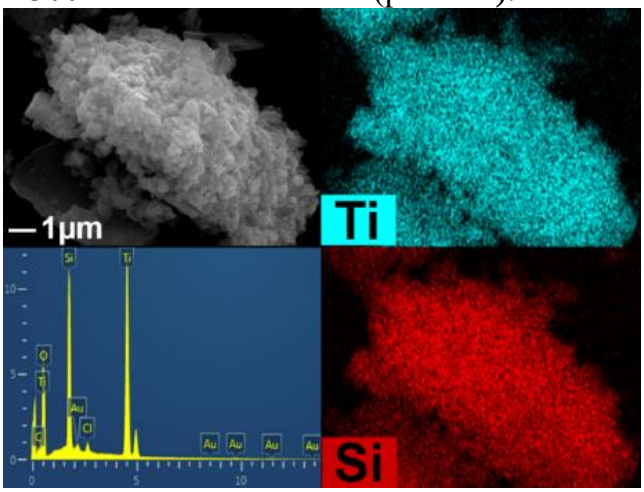


Рисунок 1 – Микрофотографии двойного оксида Ti-Si с элементным картированием

ИК-спектр Ti-0 содержит симметричные валентные колебания Si-O-Si при 470 и 798 $см^{-1}$, а также полосу при 970 $см^{-1}$, отнесённую к колебаниям силоксановых и силанольных групп (рис. 2Б). Интенсивная асимметричная валентная полоса Si-O-Si около 1113 $см^{-1}$ присутствует как в спектре Ti-0, так и в спектре Ti-50. Между тем, полоса валентных колебаний Si-O-Ti при 947 $см^{-1}$ в спектре Ti-50 указывает на образование устойчивых кислородных связей между Ti и Si. Широкий пик при 3400 $см^{-1}$ и полоса около 1633 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп воды и наблюдаются в спектрах индивидуальных оксидов Ti-0, Ti-100, а также смешанного оксида Ti-50.

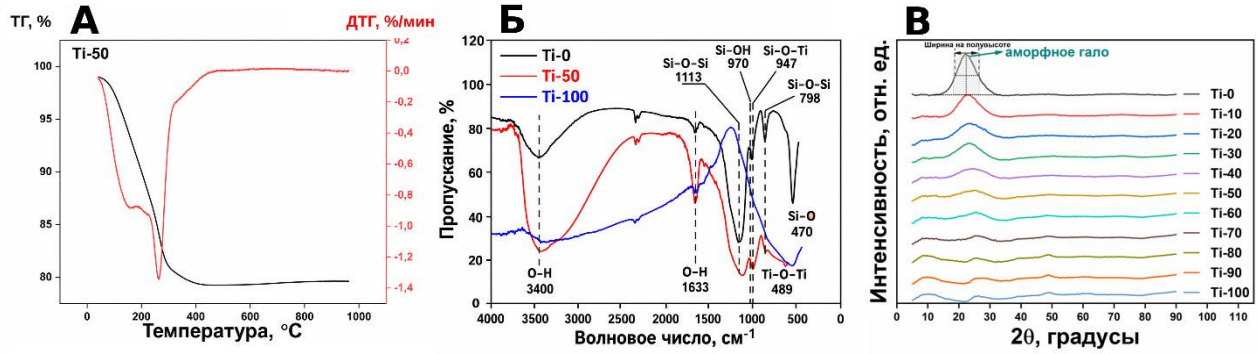


Рисунок 2 – Термограмма Ti-50 (а) и ИК-спектры пропускания исходного оксида кремния (Ti-0), оксида диоксида титана (Ti-100) и смешанного оксида (Ti-50) (Б), XRD-профили серии двойных оксидов Ti-Si (В)

Согласно данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 2В), все синтезированные образцы демонстрировали сильное характерное аморфное гало в дифракционных профилях в виде широкого бесструктурного пика при углах 2θ 20-30 °. Интересно, что с ростом доли TiO_2 в образцах появлялся и усиливался ещё один менее

интенсивный пик при 9-10 ° 2θ. В предыдущих работах этот сигнал относят к орторомбической структуре слоистых титанатов водорода $H_2Ti_2O_4(OH)_2$.

Измерение удельной площади поверхности показали наличие максимума в материале с удельной мольной долей TiO_2 20 %, что коррелирует с полушириной аморфного гало на рентгенограммах (табл. 1). Таким образом, можно говорить о корреляции удельной площади поверхности от полуширины аморфного гало на рентгенограммах. Иными словами, возрастание разупорядоченности при смешении двух оксидов напрямую связано с уменьшением регулярных структурных фрагментов. Мы впервые зафиксировали и численно описали кратное увеличение удельной поверхности разупорядоченной двойной аморфной системы с четко фиксируемым оптимумом.

Таблица 1 – Сопоставление удельной площади поверхности с полушириной аморфного гало

№	Мольная доля TiO_2, %	Удельная поверхность, $м^2/г$	Полуширина гало, $2\theta^0$
1	Ti-0	228	7,1
2	Ti-20	491	9,5
3	Ti-40	308	10,0
4	Ti-60	232	7,1
5	Ti-80	92	4,8
6	Ti-100	103	4,9

Образцы смешанных оксидов, синтезированные нашим методом, представляют собой твёрдые вещества с высокой (491 $м^2 \cdot г^{-1}$) и умеренно высокой (94 $м^2 \cdot г^{-1}$) удельной поверхностью, что делает их отличными кандидатами в катализаторы. Мы протестировали их в этерификации адипиновой кислоты 1-октанолом в поиске нового простого и эффективного синтетического подхода к экологически безопасным пластификаторам. Условия реакции были выбраны из предыдущих литературных данных. К сожалению, все они показали неудовлетворительные результаты. В ряду мольных долей TiO_2 от 0 до 100% выходы ДОА составили <5% без значимых различий (рис. 3).

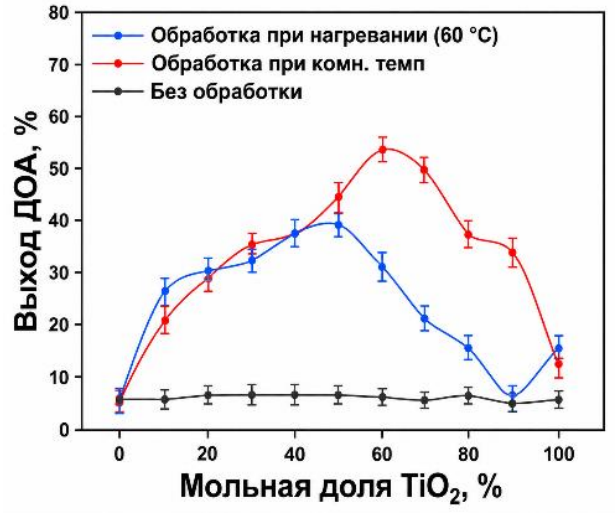


Рисунок 3 –Активность этерификации обработанных и необработанных образцов двойных оксидов титана и кремния

Хлориды металлов часто предлагались в качестве альтернатив кислотам Льюиса для реакций этерификации. Наилучшая активность в этерификации была обнаружена для комплекса $HfCl_2$-2THF, способного обеспечить 100% конверсию при эквимолярном соотношении кислота: спирт при концентрации всего 0,2 мол.% . Однако цена и проблема извлечения металла ограничивают широкое применение их хлоридов. Интересное решение проблемы извлечения металла было ранее предложено группой Рана, которые закрепили хлориды металлов на полимерных гранулах.

Здесь мы адаптировали ту же концепцию к неорганической подложке из смешанного оксида для улучшения каталитических характеристик Ti-Si оксидов. Мы предположили, что повышение их кислотности может быть достигнуто путём превращения поверхностных титан-гидрооксидных фрагментов в соответствующие хлоридные производные. $TiCl_4$ ранее использовался как кислота Льюиса в этерификации. Мы выдвинули гипотезу, что формирование хлор-титановых фрагментов на поверхности оксида будет благоприятствовать гетерогенному катализу этерификации.

Проверенный подход к превращению оксида и оксогидроксидов в соответствующие хлориды – это обработка тионилхлоридом. Для обеспечения эффективной модификации поверхности тионилхлоридом ($SOCl_2$) и минимизации его расхода, все образцы были прокалены при 300 °C в течение 2 ч перед обработкой. Таким образом, только остаточные поверхностные гидроксильные группы должны были реагировать с $SOCl_2$, давая соответствующие хлориды.

Так, серия двойных оксидов Ti-Si была подвергнута реакции с тионилхлоридом. Необходимое количество реагента оценивалось на основе потери массы по данным ТГА при нагревании образцов в интервале 300-1000 °C. Каждый моль выделившейся воды соответствовал двум остаточным гидроксильным группам. Следуя ранее описанной методике, смешанные оксиды нагревали под обратным холодильником в хлороформе, содержащем 0,1 М тионилхлорида, в течение 3 ч. Согласно общим представлениям, тионилхлорид реагирует с любой поверхностно-экспонированной гидроксильной группой, превращая её в соответствующий хлорид. (схема 1). Для сравнения, отдельная серия образцов была синтезирована с использованием тионилхлорида в растворе хлороформа при комнатной температуре. Обе серии были рассмотрены для каталитической этерификации адипиновой кислоты с получением диоктиладипината (ДОА).

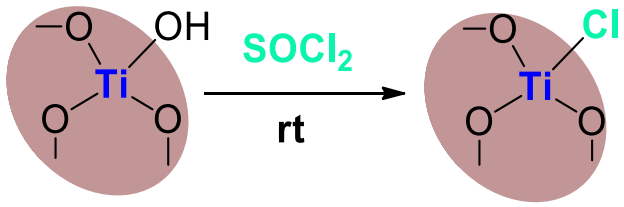


Схема 1 – Предполагаемая схема образования сильных кислотных центров Льюиса на поверхности двойного оксида Ti-Si при хлорировании

Для катализаторов с мольной долей TiO_2 < 50 % выход ДОА не зависит от температуры обработки тионилхлоридом (рис. 3). Однако, когда мольная доля TiO_2 превышает 50 %, катализаторы, обработанные $SOCl_2$ при разных температурах, ведут себя по-разному. Обе серии демонстрируют разрыв в выходе не менее 25 % в пользу низкотемпературных образцов. Этот разрыв говорит о возможном вымывании титана в виде растворимого хлорида или оксихлорида. В этом случае одновременная потеря титана и снижение каталитической активности доказывают ключевую роль металла в катализе. Оптимальное содержание TiO_2 для низкотемпературных образцов составляет 60 % против 50 % для высокотемпературных. Хотя титан играет главную роль в катализе, его оптимальная концентрация в обеих сериях оксидов указывает на критическую роль силикатной матрицы, которая способствует проявлению титан-содержащих кислотных свойств и предотвращает вымывание титана при обработке тионилхлоридом.

Резкое различие в каталитическом поведении катализаторов до и после обработки стимулировало дальнейшее исследование влияния тионилхлорида. Мы рассмотрели время, температуру и концентрацию тионилхлорида для обработки поверхности с целью получения катализатора с наилучшей активностью. Количество тионилхлорида варьировалось в равном объёме раствора, содержащего $SOCl_2$. Примечательно, что лучшие выходы этерификации наблюдались в реакции с катализатором Ti-60, обработанным тионилхлоридом при комнатной температуре (рис. 4А). Наилучшие результаты были достигнуты при применении 0,1 моль/л раствора $SOCl_2$. Увеличение количества тионилхлорида приводило к снижению каталитической активности для катализатора, полученного при обеих температурах. Это может быть объяснено вымыванием титана из катализатора. Активность катализатора незначительно

менялась при изменении времени обработки $SOCl_2$, которое было оптимизировано на 60 мин (рис. 4Б).

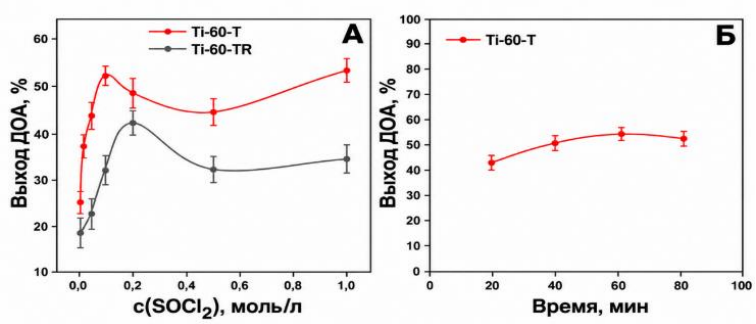


Рисунок 4 – Оптимизация условий хлорирования: концентрация тионилхлорида при комнатной температуре (красный) и при нагревании в дефлегматоре (черный) (А); время обработки Ti-60 раствором $SOCl_2$ (Б)

Термический анализ выявил полное удаление поверхностных химически связанных гидроксильных групп. Небольшое увеличение удельной поверхности хлорированного образца показывает, что такой подход активации полезен для будущих каталитических применений, поскольку он сохраняет ключевую особенность гетерогенного катализатора. Таким образом, оптимизированный процесс хлорирования сохраняет поверхностный металл и развитую поверхность благодаря активации через гидроксид-хлоридный обмен.

Каталитическое поведение активированной серии двойных оксидов Ti-Si требовало надлежащей оценки их кислотных свойств. Общее количество кислотных центров может быть оценено методом потенциометрического титрования *н*-бутиламином в ацетонитриле. Кривая титрования, достигающая плато, показывает заполнение всех кислотных центров основанием, независимо от типа и силы центра. Интересно, что общее количество кислотных центров существенно не меняется между сериями вплоть до 50 % мольной доли TiO_2 (рис. 5А). Только после того, как количество атомов кремния и титана выравнивается, можно дифференцировать хлорированную серию как проявляющую увеличенное количество кислотных центров. Стехиометрический избыток TiO_2 был предпосылкой для появления новых кислотных центров. Мы предполагаем, что такое различие является результатом хлорирования неактивных поверхностно-экспонированных атомов титана с образованием новых и сильных кислотных центров Льюиса (схема 1). При более низкой доле TiO_2 атомы титана координированы силоксидами, которые подавляют гидроксид-хлоридный обмен.

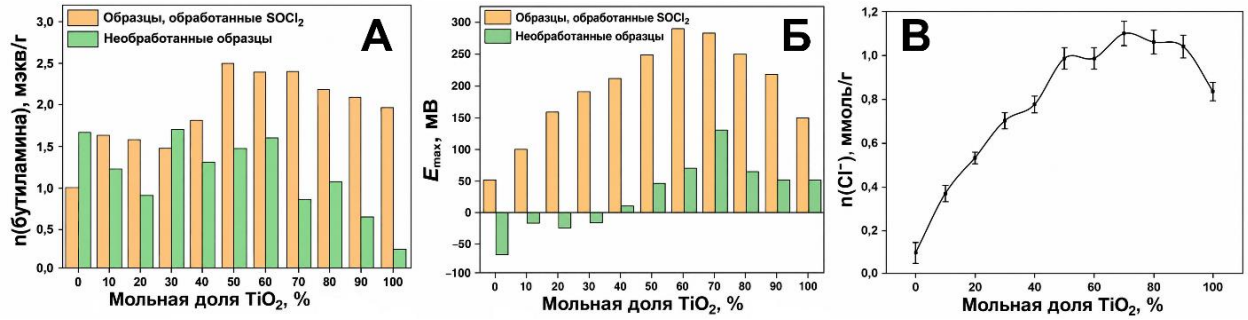


Рисунок 5 – Общее количество кислотных центров (А); максимальная сила кислоты (MAS) (Б); удельное содержание хлоридов в образцах, обработанных $SOCl_2$ при комнатной температуре (В) по данным потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование амином также позволяет оценить силу кислотных центров. Измерение начального потенциала электрода (E_i) позволяет

дифференцировать кислотные центры как очень сильные (E_i > 100 мВ), сильные (0 < E_i < 100 мВ), слабые (–100 < E_i < 0 мВ) и очень слабые (E_i < –100 мВ). Необработанные двойные оксиды Ti-O-Si показали кислотность от слабой до сильной. Ti-70 показал самую высокую кислотность с максимальным потенциалом 132 мВ. Эта зависимость кислотности совпадает с предыдущими наблюдениями для смешанных титан-кремниевых оксидов, хотя в нашей серии максимум кислотности был достигнут при более низкой доле TiO_2. Напротив, все хлорированные образцы показали очень высокую силу кислоты, за исключением чистого кремнезёма. E_i хлорированных композитов варьировался от 100 до 294,8 мВ. Наибольшая сила кислоты соответствовала образцу Ti-60-T (рис. 5Б). Потенциометрический анализ содержания хлоридов в серии образцов, обработанных тионилхлоридом при комнатной температуре, выявил, что максимальное содержание хлорида на грамм катализатора наблюдается для 50-90 % TiO_2 без значительных различий между образцами (рис. 5В). Хотя чистый оксид титана реагирует с $SOCl_2$ с образованием наибольшей поверхностной концентрации хлорированных атомов титана, меньшее количество хлоридов на грамм катализатора Ti-100 объясняется низкой удельной поверхностью полученного TiO_2 (табл. 2).

Таблица 2 – Параметры поверхности двойных оксидов Ti-Si с различной молярной долей диоксида титана до и после хлорирования при комнатной температуре

Мольная доля TiO_2	До хлорирования			После хлорирования	
	Удельная площадь поверхности ($м^2/г$)	Массовая доля гидроксильных групп (300-1000 °C) (%)	Расчетное количество остаточных гидроксилов ($OH \cdot нм^{-2}$)	Количество хлоридов ($ммоль \cdot г^{-1}$)	Расчетное количество хлоридов ($Cl \cdot нм^{-2}$)
0	228,3	29	8,49	0,10	0,26
20	491,2	37	4,97	0,53	0,66
40	308,0	37	7,99	0,78	1,52
60	232,9	37	10,51	0,99	2,56
80	94,1	28	19,72	1,06	6,80
100	103,2	46	29,98	0,83	4,87

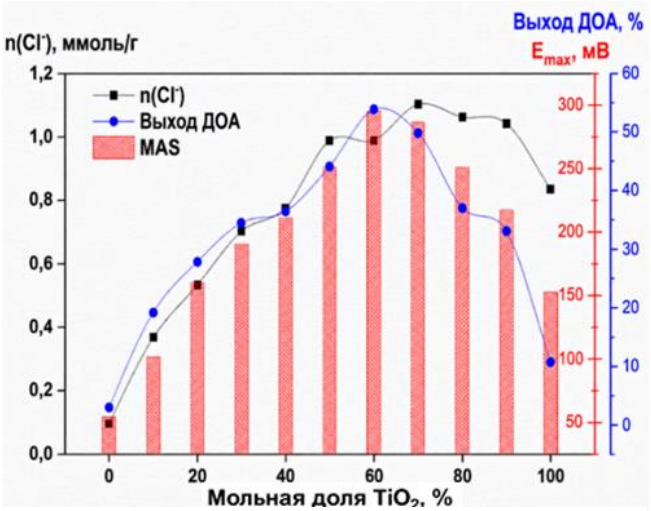


Рисунок 6 – Удельное содержание хлоридов, MAS и каталитическая активность двойных оксидов титана и кремния, хлорированных при комнатной температуре

Рост каталитической активности хорошо совпадает с ростом E_i и с ростом содержания хлоридов вплоть до 70 % мольной доли TiO_2. Это доказывает образование сильных центров Льюиса на поверхности катализаторов при хлорировании (рис. 6). При мольных долях TiO_2 выше 70 % каталитическая активность образца коррелирует с E_i, а не с удельным содержанием хлоридов. Одно из объяснений может состоять в том, что, хотя поверхностные Ti-Cl фрагменты и необходимы для кислотно-катализируемой этерификации в качестве сильных центров Льюиса, множественное хлорирование затрудняет Ti как центр связывания. Эти низкокислотные центры обеспечивают относительно высокое хлорирование, но снижают E_i.

Для выявления причин повышенной каталитической активности была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) образцов Ti-60-T, Ti-60-TR и их необработанного прекурсора. Спектры электронов Si2p всех трёх образцов демонстрируют единственный пик при 102,8 эВ, который, согласно литературным данным, соответствует кремнию, включённому в связи Si-O-Ti. Спектры Si2p хлорированных образцов показывают полное сходство по энергиям электронов, что свидетельствует об отсутствии значительных химических изменений на поверхностных атомах кремния (рис. 7А). Спектры Ti2p демонстрируют классический дублет, соответствующий $Ti2p^{3/2}$ и $Ti2p^{1/2}$. Спектры образцов Ti-60-T и Ti-60-TR показывают сдвиг обоих пиков на 0,1 эВ в сторону больших энергий связи по сравнению с необработанным образцом, что может означать замещение связей OH, OSi или OTi при Ti на хлориды (рис. 7Б). Оба спектра электронов Si и Ti согласуются с нашей гипотезой о том, что реакция с $SOCl_2$ происходит преимущественно с Ti-связанными гидроксильными группами. Более низкая энергия Гиббса связи Ti-Cl может объяснить предпочтительное её образование (схема 1).

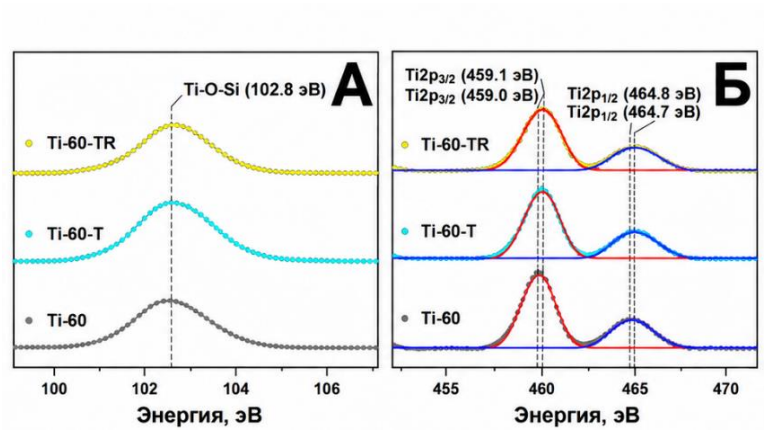


Рисунок 7 – РФЭС-спектры Si2p(А), Ti2p(Б) образца Ti-60-T

Подводя итог физико-химическим исследованиям, мы пришли к выводу, что диоксид кремния служит удерживающим каркасом для диоксида титана. Будучи устойчивым к тионилхлориду, он остается неповрежденным, в то время как оксид титана становится каталитически активным. Кроме того, оксид кремния обеспечивает более высокую удельную поверхность и, следовательно, необходим для максимального хлорирования титана. Баланс между стабильным диоксидом кремния, обеспечивающим высокую удельную поверхность, и химически активным диоксидом титана достигается при оптимальном соотношении диоксида кремния и диоксида титана 40:60.

Наилучший по активности образец Ti-60-T был далее использован на стадиях оптимизации катализа с различными количествами катализатора, избытком 1-октанола, температурой и временем реакции. Оптимизированные условия обеспечили выход диэфира 100 % (рис. 8А-Г). Оптимальные экспериментальные условия включали 15 мас.% катализатора от массы адипиновой кислоты, трёхкратный избыток октанола и нагревание реакционной смеси при 110 °C в течение 3 ч. Сравнение разработанного Ti-Si оксида и систем, ранее описанных в литературе (рис. 9), демонстрирует, что только с катионообменной смолой Dowex удалось достичь результатов, сравнимых с нашими. Однако применение катионообменной смолы в синтезе пластификаторов представляется сомнительным из-за её более низкой термической стабильности по сравнению со смешанными Ti-Si оксидами и более высокой стоимости производства.

Для оценки влияния вымывания соляной кислоты с поверхности хлорированных образцов мы измерили содержание хлорида на поверхности. Для этого 100 мг

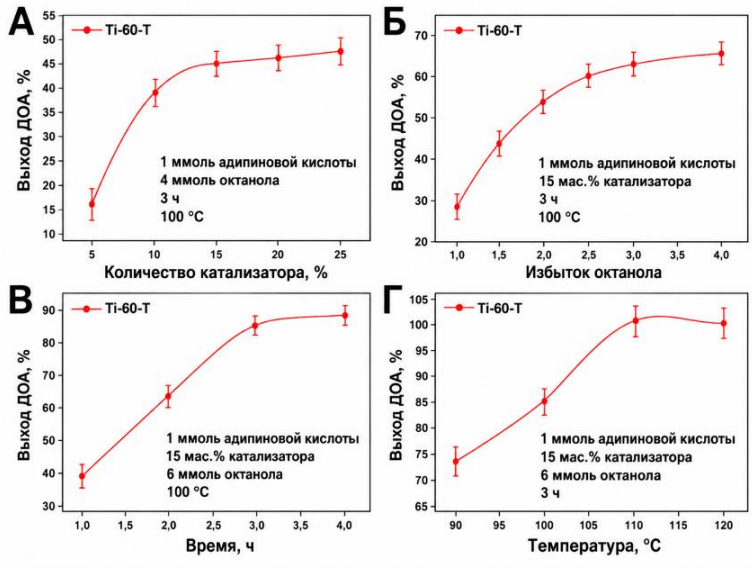


Рисунок 8 – Оптимизация условий этерификации с использованием катализатора Ti-60-T. Массовая доля катализатора в адипиновой кислоте (А); молярный избыток 1-октанола по отношению к COOH-группам (Б);время этерификации (В); температура реакции (Г)

катализатора Ti-60-T промывали 1 мл неабсолютного MeOH при ультразвуковой обработке в течение 5 мин с центрифугированием после. Потенциометрическое титрование промывок MeOH раствором KOH (0,1 моль/л) показало около $1{,}8 \cdot 10^{-1}$ ммоль HCl на грамм катализатора Ti-60-T. Количество HCl, соответствующее 14,6 мг катализатора, было растворено в растворе 1-октанола, который затем использовался для процесса этерификации без твёрдого катализатора. Выход ДОА в оптимизированных условиях составил ниже 26%, тогда как условия без катализатора обеспечили выход 18%. Таким образом, выщелачивание HCl вносит лишь незначительный вклад в каталитическую активность.

Раздел 3.2

Посвящен успешной адаптации разработанной методики хлорирования поверхностных атомов титана в двойных титан-содержащих оксидах к аморфному фосфату титана (Ti-P) состава Ti:P = 0,87.

Раздел 3.3

В предыдущем разделе было установлено, что поверхность двойного оксида титана (IV) в смеси с оксидом кремния может быть эффективно прохлорирована без растворения Ti и перехода его в соответствующий тетрахлорид при использовании тионилхлорида при комнатной температуре. Хлорирование идёт строго по поверхностным атомам титана с формированием сильных кислотных центров Льюиса. Оптимальным соотношением оксидов титана и кремния, позволяющим получить наиболее эффективный кислотный катализатор оказалось 60:40 (Ti-60-T).

Однако, помимо каталитической активности, значительный интерес представляет изучение структурной эволюции данного материала в условиях термического воздействия, что может открыть новые перспективы для управления его фотофизическими и иными функциональными свойствами. В связи с этим в данной работе проведено комплексное исследование термических свойств двойного оксида титана-кремния после хлорирования.

Данные термогравиметрического анализа с масс-спектрометрией термолизных газов показали, что термическая обработка хлорированного двойного оксида титана-кремния сопровождается многостадийной потерей массы, связанной с удалением воды (рис. 9). Основная потеря массы, наблюдаемая в интервале до 170 °C, соответствует удалению физически связанной воды – поровой и адсорбированной. Однако удаление воды из материала продолжается до 700 °C. Термическое дехлорирование не связано непосредственно с дегидратацией, так как максимумы удаления атомарного хлора на

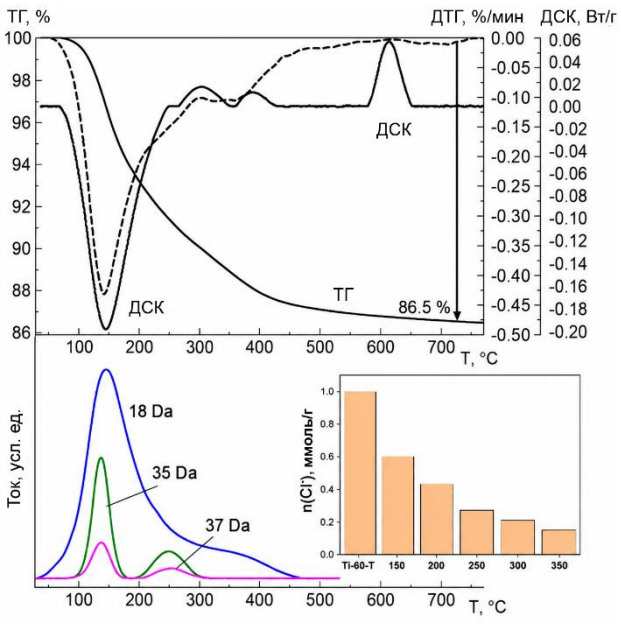


Рисунок 9 – Термограмма дифференциальной сканирующей калориметрии масс-спектрометрической фиксацией. Врезка: зависимость содержания остаточного хлора в Ti-60-T (ммоль/г) от температуры обработки

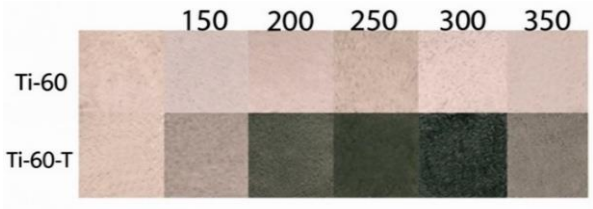


Рисунок 10 – Реальные фото образцов хлорированных и нехлорированных прокаленных в вакууме при разной температуре

масс-спектрах (35 и 37 Да) не совпадают с максимумами на МС-кривой удаления воды (18 Да). Энергия дехлорирования невелика, вероятно, ввиду небольшого количества удаляемого хлора, поэтому данные процессы не находят отражения на кривой ДСК.

Дехлорирование идет в две стадии с максимумами на 130 и 270 °С, что, по-видимому, связано с наличием двух типов ковалентного связывания хлора на поверхности. Динамика удаления хлора при термолизе подтверждается количественным анализом остаточного хлора, определенного потенциометрическим титрованием для образцов, прокаленных при разных температурах (врезка на рис. 9).

Интересным оказалось изменение цвета материала по мере повышения температуры обработки. Заметное потемнение материала происходит в интервале 150-350 °С с максимумом потемнения при 300 °С (рис. 10). Отчетливо темный оттенок образцов характерен для высокодефектного TiO_2, получаемого при термолизе оксида в вакууме или в восстановительной атмосфере. Очевидно, что предварительное хлорирование обеспечивает существенно более интенсивное образование дефектов в образце при нагревании, чем если бы образы подверглись термолизу без предварительной обработки $SOCl_2$.

На рисунке 11 А,Б приведены спектры диффузного отражения и соответствующие им графики Таука. Анализ спектров показывает, что для нехлорированных образцов практически отсутствует зависимость отражения от температуры обработки. В то же время, хлорированные образцы демонстрируют существенное снижение отражения во всем видимом спектре и, как следствие, уменьшение ширины запрещенной зоны. Наблюдаемые изменения спектров диффузного отражения и изменение цвета в сторону потемнения свидетельствует о насыщении образца дефектами, часто идентифицируемыми как Ti^{3+} и кислородные вакансии (O_v), характерные для фракции оксида титана в составе двойного оксида Ti-60-T. Спектры люминесценции прокаленных образцов до и после хлорирования косвенно подтверждают связанное с хлорированием увеличение дефектности структуры. Так, интенсивность люминесценции в Ti-60-T значительно снижается по мере увеличения температуры

обработки, в отличие от Ti-60, у которого, наоборот, люминесценция после прокаливания, как правило, возрастает.

Увеличение дефектности позитивно отозвалось в фотоэлектрохимическом отклике прокалённых образцов Ti-60-T, которые продемонстрировали постепенный рост фототока при облучении видимым светом. Максимального значения фототок достиг в образце, прокалённым при 300 °C. Последующее нагревание до 350 °C снизило фототок до значений, характерных для 250_T (рис. 12).

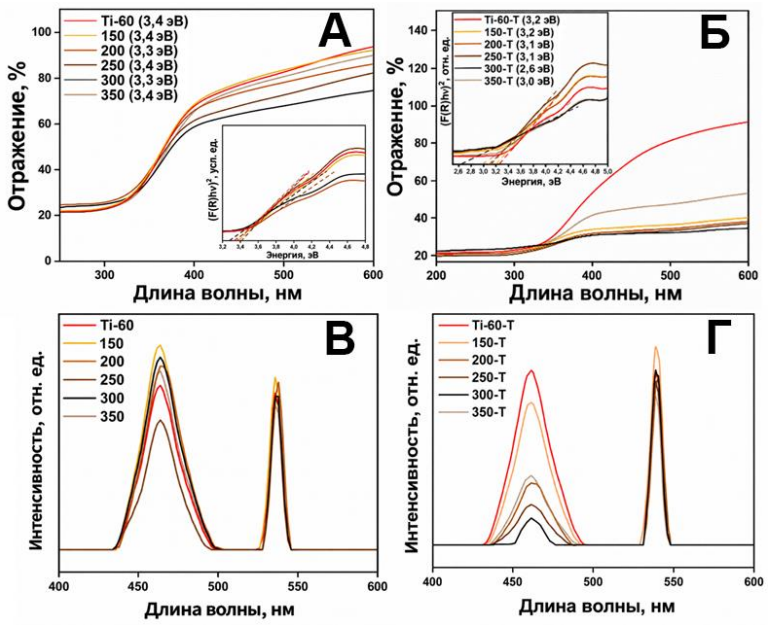


Рисунок 11 – УФ-спектры диффузного отражения и графики Таука для нехлорированных (А) и хлорированных (Б) образцов в зависимости от температуры обработки, спектр люминесценции (λ_{ex} 270 нм) образцов Ti-60 (В) и Ti-60-T (Г) прокаленных при 150-350 °C в вакууме

Учитывая, что при нагревании Ti-60-T хлор выделяется в нейтральной форме, а также одновременное увеличение количества дефектов, можно предположить, что происходит гомолитическое расщепление связи Ti-Cl с образованием остатка Ti^{3+}. Этот поверхностный дефект служит ловушкой для электронов, стабилизируя фоторазделенные заряды, что повышает проводимость образца Ti-60-T (схема 2).

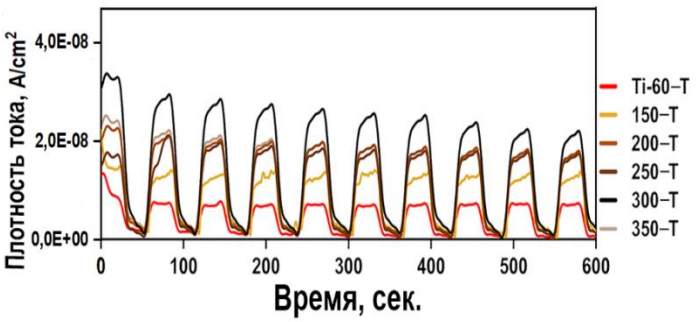


Рисунок 12 – Фототоки хлорированных образцов, обработанных в вакууме

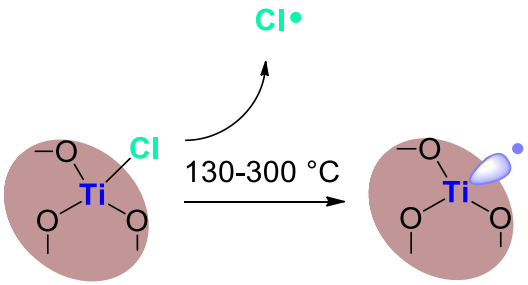


Схема 2 – Термолитическое восстановительное дехлорирование поверхности Ti-60-T

Наблюдаемый оптимум температуры, формирующий фотоактивный материал с максимальным значением фотоэлектрохимического отклика, наименьшей шириной запрещенной зоны и наименьшей люминесценцией, требует отдельного обсуждения. Как видно из приведенных рентгенограмм, при температурной обработке материала аморфная структура сохраняется до 350 °C, а значит, наблюдаемый экзотермический эффект при 300 °C не приводит к кристаллизации фракции TiO_2 и, вероятно, обусловлен релаксацией высокодефектной структуры аморфного двойного оксида (рис. 9, данные ТГА-ДСК).

По всей видимости, при температурной обработке при 300 °C имеет место конкуренция двух процессов: с одной стороны, дехлорирование генерирует кислородные вакансии и центры Ti^{3+}, вызывая потемнение образца, с другой – в аморфной матрице уже запускаются процессы структурной релаксации, которые могут быть связаны с приближением к температуре стеклования аморфного TiO_2. При этом дефектная структура практически полностью релаксирует в энергетически выгодное аморфное состояние, сопровождаемое «залечиванием» дефектов. Данная релаксация приводит к осветлению образца, росту интенсивности фотолюминесценции и увеличению ширины запрещённой зоны.

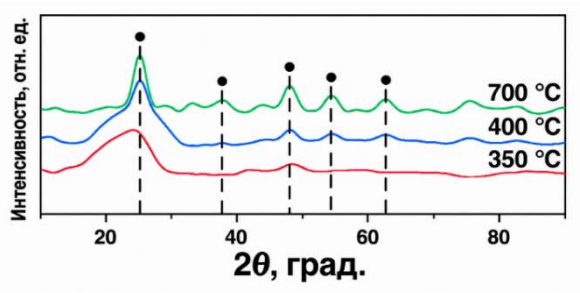


Рисунок 13 – Рентгенограммы образцов, прокаленных при разной температуре

Для подтверждения типа формируемых дефектов был проведен РФЭС-анализ образцов Ti-60-T и его производных, прокаленных при 150 и 300 °C. В исходном образце титан находится преимущественно в состоянии Ti^{4+} (пик при ~ 459 эВ), что характерно для стехиометрического TiO_2. (рис. 14А). По мере повышения температуры прокаливания в вакууме происходит его частичное восстановление, о чем свидетельствует появление и значительный рост интенсивности пиков, соответствующих состояниям Ti^{3+} (~ 457 эВ) и Ti^{2+} (~ 455 эВ). Данный процесс, как правило, неразрывно связан с образованием кислородных вакансий, так как восстановление ионов титана для сохранения электронейтральности сопровождается удалением атомов кислорода из кристаллической решётки.

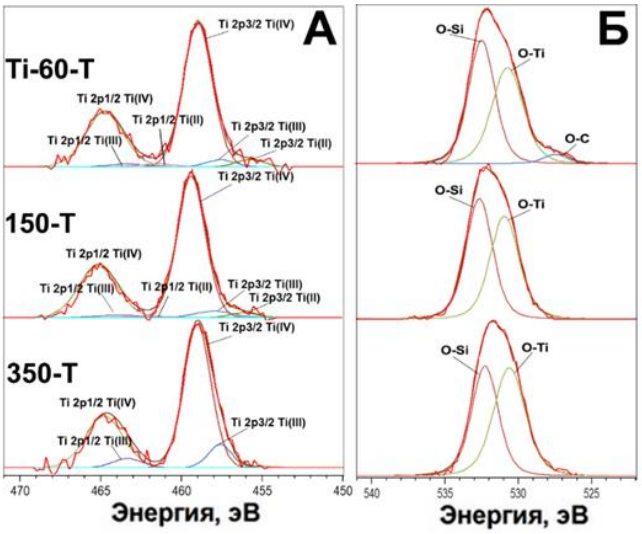


Рисунок 14 – РФЭС-спектры электронов Ti 2p (А) и O 1s (Б) Ti-60-T прокалённого в вакууме при разных температурах

Однако, рассмотрение спектров РФЭС для электронов O 1s наглядно демонстрирует, что роста кислородных вакансий не наблюдается (рис. 14Б). Наблюдается плавное перераспределение поверхностных кислородов, связанных с кремнием (532,5 эВ), в сторону увлечения доли кислорода, связанного с титаном (530,9 эВ). Данный эффект легко объясняется замещением унесенного хлора, ранее связанного с титаном, поверхностным кислородом.

С целью идентификации и структурной характеризации парамагнитных центров, формирующихся при термолизе хлорированного композита Ti-60-T, он был исследован методом ЭПР (рис. 15А). Анализ зарегистрированного спектра ЭПР позволил выделить два типа сигналов, соответствующих разупорядоченным состояниям восстановленного титана (рис. 15Б):

1. Изолированные ионы Ti^{3+} в матрице SiO_2. На спектре фиксируется узкий синглет шириной 4 Гс с изотропным g-фактором 2.002. Данный сигнал отнесен

к изолированным ионам Ti^{3+}, внедренным в аморфную фазу SiO_2. Небольшая ширина линии свидетельствует об отсутствии сильного дипольного уширения от соседних ядер, а величина g-фактора, близкая к значению свободного электрона, указывает на локализацию неспаренного электрона преимущественно на металлическом центре в низкосимметричном, стеклообразном окружении.

2. Ионы Ti^{3+} в искаженном октаэдрическом окружении кислорода. Второй сигнал проявляется как интенсивный сигнал с g-фактором 2,02 и существенно большей шириной линии – около 30 Гс. В данном сигнале присутствует четко выраженная СТС, обусловленная взаимодействием спина электрона с ядрами магнитных изотопов титана $^{47,49}Ti$ (s = 5/2, 7/2). a_{Ti} = 95 Гс и свидетельствующая о высокой степени локализации спиновой плотности непосредственно на катионе металла. Данный дефект интерпретируется как ион Ti^{3+}, локализованный в тетрагонально или тригонально искаженном кислородном октаэдре TiO_6, для приповерхностных слоев кристаллических фаз анатаза или рутила, а также для центров, образовавшихся после удаления поверхностно-связанных атомов кислорода в ходе процессов хлорирования-дехлорирования образца.

Количественный анализ спектров показал, что концентрация парамагнитных центров, ответственных за первый сигнал (g = 2,002), более чем на два порядка величины уступает концентрации центров второго типа (g = 2,02).

Таким образом, было установлено, что описанная методика позволяет селективно генерировать новые типы стабильных электронных ловушек. Процесс приводит к формированию двух популяций дефектов: глубоко внедренных в силикатную сетку ионов Ti^{3+} и координационно-искаженных поверхностных состояний Ti^{3+}. Наличие сверхтонкой структуры с большой константы СТВ во втором сигнале подтверждает высокую степень локализации электронной плотности на атомах титана, что открывает перспективы использования данных материалов в качестве эффективных фотокатализаторов и сенсоров за счет контролируемого управления разделением зарядов.

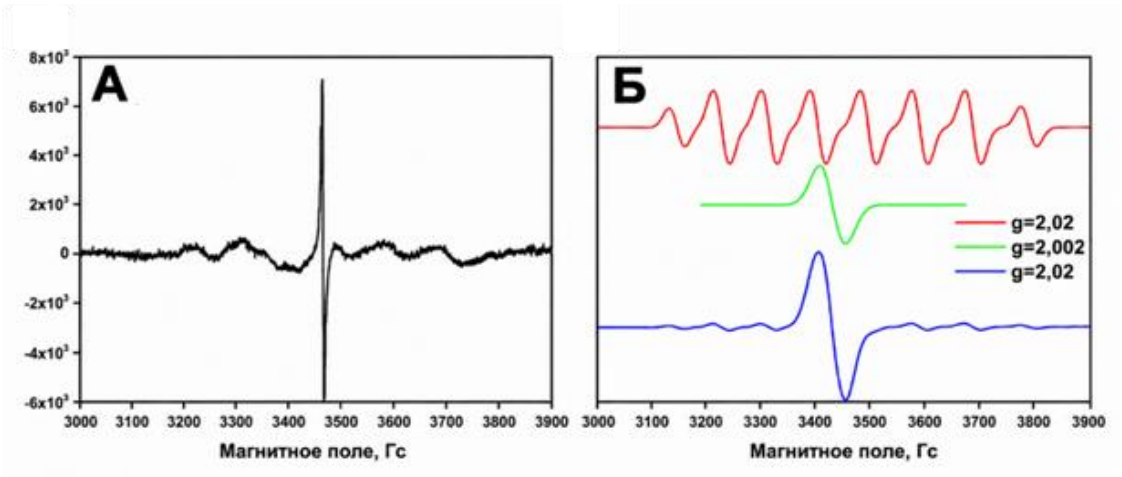


Рисунок 15– ЭПР-спектр Ti-60-T, прокаленного при 300 °C в вакууме (А) Симуляция сигналов g = 2,002, LW=40 Гс; g = 2,02, a($^{47\ 49}Ti$) = 95 Гс, LW = 30 Гс и результата их сложения (Б)

ВЫВОДЫ

1. При формировании двойных оксидов Ti-Si и Ti-P наблюдается кратное увеличение с чётко фиксируемым максимумом удельной поверхности аморфной структуры. Возрастание разупорядоченности и удельной поверхности при смешении двух оксидов напрямую связано с уменьшением доли регулярных структурных фрагментов.

2. Установлено, что сила формируемых кислотных центров Льюиса в виде поверхностных хлорированных атомов титана двойного оксида Ti-Si напрямую зависит от доли SiO_2 в матрице, которая определяет оптимум льюисовской кислотности.

3. Подтверждена универсальность подхода хлорирования тионилхлоридом для активации титан-содержащих оксидов: продемонстрирована его эффективность на системе фосфата титана (Ti-P), приводящая к росту его каталитической активности в реакции этерификации.

4. Предварительное хлорирование является необходимым условием для селективного формирования Ti^{3+}-дефектов при термолизе двойного оксида Ti-Si. Найден температурный оптимум формирования дефектов, соответствующий минимальной ширине запрещённой зоны и максимальному фотоэлектрохимическому отклику, и ограниченный релаксацией аморфной структуры.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **Khanov, M.** Developing Lewis acid centers on Ti-Si mixed oxide for esterification of adipic acid / **M. Khanov**, N. Tarasova, M. Grishina, D. Vorobiev, M. Kuznetsov, V. Avdin, O. Bol'shakov // Molecular Catalysis. – 2026. – Vol. 590. – 115572. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115572. Scopus/WoS (Q1)

2. **Ханов, М.Е.** Гетерогенный катализ этерификации адипиновой кислоты фосфатом титана, активированным $SOCl_2$ / **М.Е. Ханов**, А.Д. Абрамян, Н.М. Тарасова, Д.А. Манько, и др. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2025. – Т. 17. – № 4. – С. 173–188. ВАК (К2)

3. **Ханов, М.Е.** Направленное формирование TI^{3+} дефектов на наверхности двойного оксида Ti–Si / **М.Е. Ханов**, Н.М. Тарасова, Д.А. Манько и др.// Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 4. С. 152–167. ВАК (К2) https://doi.org/10.14529/chem260409

4. **Ханов М.Е.,** Тарасова Н.М., Воробьев Д.В., Большаков О.И. Катализаторы на основе двойного оксида титана-кремния для получения экологически частых пластификаторов поливинилхлорида / ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ YOUNG ISC 2024 Санкт-Петербург, 03-06 декабря 2024. – С. 154-155.

5. Авдин В.В., **Ханов М.Е.,** Тарасова Н.М., Воробьев Д.В., Миронова А.Т., Большаков О.И. Минифотореакторная карусель для скрининга и оптимизации / ДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ДПКС 2024 Тюмень, 28 октября – 01 ноября 2024 года. – С. 165-166.

Ханов Михаил Евгеньевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННЫХ ДВОЙНЫХ ТИТАН-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 21.10.2026. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 230/271.

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