

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
Направление подготовки – Физика
Кафедра общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование металлоорганических каркасных структур UiO-66-NDC для их применения в качестве материалов-накопителей водорода

УДК 661.78:661.961.001.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Прямушко Т.С.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Лаптев Р.С.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Т.Г.	кан.экон.наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

По английскому языку

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Емельянов И.Л.	к.с.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав.кафедрой ОФ	Лидер А.М.	к.ф.-м.н., доцент		

Томск – 2017 г.

Результаты обучения

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики низких температур, конденсированного состояния и материаловедения, а также в	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР

	модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных и тепловых свойств твердых, жидких и газообразных веществ.	
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики конденсированного состояния, низких температур и сжижения природного газа.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР
P10	Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.	Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР
P11	Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.	Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт – Физико-технический
 Направление подготовки – Физика
 Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой _____ Лидер А.М.
 (Подпись) _____ (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Прямушко Т.С.

Тема работы:

Исследование металлоорганических каркасных структур UiO-66-NDC для их применения в качестве материалов-накопителей водорода	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	2833/с от 19.04.2017

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10.06.2017
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<ol style="list-style-type: none"> 1. Установка для насыщения водородом Automated complex Gas Reaction Controller. 2. Металлоорганические каркасные структуры UiO-66-NDC-0BA, -30AA, -50:50.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none"> 1. Общие сведения о металлоорганических каркасных структурах, методах синтеза (литературный обзор) 2. Сравнение сорбции водорода металлоорганическими каркасными структурами UiO-66-NDC, синтезированными различными способами; 3. Исследование и сравнение структуры и свойств MOFs, синтезированными сольвотермальным методом и с добавлением модулятора, а также с использованием смеси линкеров; 4. Исследование влияния добавления в синтезе модулятора и использования смеси линкеров на наводородивание. 5. Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение

	6. Социальная ответственность
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Татьяна Владимировна
5. Социальная ответственность	Федорчук Юрий Митрофанович

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Лаптев Р.С.	к.т.н.	01.10.2015	

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Прямушко Т.С.	03.10.2015	

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 107 с., 35 рис., 35 табл., 74 источников, 0 прил.

Ключевые слова: металлорганические каркасные структуры, MOFs, UiO-66, сорбция водорода, материалы накопители водорода.

Объектом исследования являются металлорганические каркасные структуры UiO-66-NDC, синтезированные различными способами.

Цель работы – исследование свойств и структуры металлорганических каркасных структур UiO-66-NDC, полученных различными способами.

В процессе исследования проводились: обзор литературы, синтез металлорганических каркасных структур сольвотермальным методом, сольвотермальным методом с добавлением модулятора, и сольвотермальным методом с использованием смеси кислот для формирования линкеров, исследование удельной площади поверхности, объема и размера пор, структуры материалов, а также сорбционные свойства водорода.

В результате исследования было установлено влияние добавления уксусной кислоты в качестве модулятора в процессе синтеза, а также использования смеси 1,4-нафталендикарбоновой и 1,4-бензолдикарбоновой кислот для формирования линкеров в металлорганических каркасных структурах на структуру, морфологию и емкость поглощения водорода данными материалами. Установлено, что добавление модулятора и использование смеси линкеров приводит к увеличению удельной площади поверхности и объему пор, а также к росту емкостных характеристик.

Степень внедрения: планируется представление результатов работы на конференциях, посвященных водородной энергетике, альтернативным источникам энергии, а также публикация статей в таких журналах, как “International Journal of Hydrogen Energy”.

Область применения: энергетика, водородная энергетика, альтернативные источники энергии.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в уменьшении дорогостоящего синтеза металлорганических каркасных структур для их использования в топливных элементах.

В будущем планируется проведение дополнительных исследований сорбции водорода при варьируемых параметрах, а также по приближению условий эксплуатации данных материалов к нормальным условиям, а также испытания в топливных элементах.

Table of content

Designations and abbreviations	13
Introduction	14
Chapter 1	17
1.1 Hydrogen storage materials	17
1.1.1 Metal-organic frameworks (MOFs)	20
1.1.1.1 UiO-66.....	22
Chapter 2	26
2.1 Methods of MOFs synthesis	26
1.2.1 Conventional solvothermal synthesis.....	26
1.2.2 Synthesis of UiO-66-NDC	28
2.2 Methods of MOFs study	29
2.2.1 Hydrogenation/dehydrogenation of MOFs	30
2.2.2 Study of specific surface area and porosity.....	31
2.2.2.1 Physisorption of nitrogen	31
2.2.2.2 Brunauer Emmett Teller (BET) Theory	32
2.2.3 Study of the morphology.....	33
2.2.3.1 Scanning electron microscope (SEM).....	33
2.2.3.2 Transmission electron microscope (TEM).....	34
2.2.4 Study of the structure	34
2.2.4.1 X-ray diffraction analysis.....	34
2.2.4.2 Fourier-transform infrared spectrometry.....	35
2.2.4.3 Raman spectroscopy.....	37
Chapter 3	38
3.1 Influence of adding of modulator and mixing the linkers on the specific surface area, pore volume, and pore size	38
3.2 Influence of hydrogenation/dehydrogenation on the specific surface area, pore volume, and pore size	40
3.3 Influence of adding of the modulator and mixing the linkers on the structure.....	43
3.4 Influence of hydrogenation/dehydrogenation on the structure	45
3.5 Influence of adding of modulator and mixing the linkers on the morphology	47
3.6 Influence of hydrogenation/dehydrogenation on the morphology	49
3.7 Influence of adding of modulator and mixing the linkers on the sorption/desorption of hydrogen	51
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	55
4.1 Предпроектный анализ.....	55
4.2 SWOT-анализ	56
4.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	60
4.4 Инициация проекта.....	61
4.5 Планирование управления научно-техническим проектом.....	62
4.6 Бюджет научно-технического исследования	63
4.6.1 Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты	63
4.6.2 Основная заработная плата исполнителей темы.....	65
4.6.3 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	66
4.6.4 Отчисления на социальные нужды.....	67

4.7	Организационная структура проекта	67
4.8	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	68
4.8.1	Оценка абсолютной эффективности исследования	68
4.8.1.1	Чистая текущая стоимость (NPV);	69
4.8.1.2	Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI).....	70
4.8.1.3	Внутренняя ставка доходности (IRR)	70
4.8.1.4	Срок окупаемости инвестиций	71
4.8.1.5	Социальная эффективность.....	72
4.8.2	Оценка сравнительной эффективности исследования	73
4.9	Выводы.....	74
Глава 5	Социальная ответственность	76
	Введение	76
5.1	Техногенная безопасность	77
5.1.1	Освещение.....	78
5.1.2	Шум	83
5.1.3	Микроклимат	85
5.1.4	Электромагнитное поле	87
5.1.5	Промышленная санитария.....	88
5.1.6	Психофизические факторы	88
5.2	Электро- и пожарная безопасность	90
5.2.1	Электробезопасность	90
5.2.2	Пожарная безопасность	91
5.3	Охрана окружающей среды	93
5.4	Чрезвычайные ситуации.....	93
5.4.1	Природная ЧС.....	94
5.4.2	Техногенного характера	95
Outputs	96
Conclusion	98
Acknowledgments	99
Список публикаций	100
Список литературы	101

Designations and abbreviations

MOFs – metal organic frameworks;

BDC – benzene-1,4-dicarboxylic acid;

NDC – 1,4-naphthalenedicarboxylic acid;

SBUs – secondary building units;

UiO – University of Oslo;

PCI – Pressure-composition isotherms;

BET theory – Brunauer Emmett Teller theory;

SEM – scanning electron microscopy;

TEM – transmission electron microscopy;

XRD – X-ray diffraction analysis;

FT-IR – Fourier-transform infrared spectrometry.

Introduction

Recently, one of the leading places among the promising areas of research is the development of alternative renewable energy sources. The main point of the new sources is not only being highly efficient and environmentally friendly but also resource-efficient [1]. Ideally, this has to be abundant, environmentally benign, renewable, safe, and cost-effective [2]. Hydrogen is expected to play an important role as a promising alternative clean energy source to carbon-based fuels. Unfortunately, hydrogen is not an energy source but rather an energy carrier. Atomic hydrogen is the most abundant chemical substance in the Universe. Hydrogen sources are water and organic compounds. Its combustion produces water that makes hydrogen one of the most ecologically clean energy carriers [1-2]. Another advantage of hydrogen is its ability to accumulate. This makes possible the expanded use of other alternative energy sources, the performance of which depends on extraneous factors.

Hydrogen is suitable for all types of thermal engines: piston, turbine, piston-turbine, Stirling engines, and others. The energy density per unit mass is 141.9 MJ/kg [1], which is higher than that of any organic fuel. Hydrogen can be used to directly convert chemical energy into electrical energy. The coefficient of efficiency of the fuel cell (FC), where hydrogen combustion takes place, can reach very high values - from 40 to 70%. The efficiency depends on the capacity and loads slightly. For instance, the efficiency of thermal machines, such as an internal combustion engine, diesel, etc. does not exceed 40%.

One of the key challenges to commercializing hydrogen energy is to develop appropriate onboard hydrogen storage systems, capable of charging and discharging large quantities of hydrogen with fast enough kinetics to meet commercial requirements [5]. In this regard, scientists around the world [2, 6-8] are actively researching this issue. First of all, the problem is the low density of hydrogen in the gaseous state (at atmospheric pressure and normal temperature density $\approx 0.09 \text{ kg m}^{-3}$) [3]. Thus, a key goal in materials research for hydrogen storage is to construct novel materials that adsorb hydrogen with a higher density

than liquid hydrogen. For other gases it is not uncommon to find more gas stored in a solid material than in a gas tank of equal volume, even for relatively high tank pressure. Clearly, the solid material increases the storage density of the gas. For storage of hydrogen, which interacts relatively weakly, it is more challenging to reach higher storage density in a solid than in a tank. The storage capacity depends strongly on the type of nanoporous materials that are used [9-10].

There are several types of solids suitable for storage of hydrogen: activated carbon, carbon nanotubes, zeolites, metal and alloy hydrides, and metal organic frameworks – MOFs. All of them are actively investigated in the last few years. A wide range of experimental observations, of different materials and by several research groups, indicates that the surface area of the porous material governs the maximum adsorption capacity [10]. Thus, interest in MOFs as hydrogen storage materials is increasing every year because of their high specific surface area. Despite the significant progress, the greatest limitation is that many MOFs often are rather unstable, compared to zeolites or carbon materials. Hence, for use in practical applications, novel MOFs that are thermally stable as well as inert towards moisture, air, and other impurities are needed. Nevertheless, in recent years, such MOFs have been developed – UiO-66 [11]. They have high thermal, chemical and mechanical resistance.

They are promising for gases separation and storage, including hydrogen storage [12-13]. Unfortunately, hydrogen capacity in these materials is not high (about 2.5 % wt). However, properties and structure of MOFs depend on the synthesis parameters. In the synthesis of new MOFs, the structure of the organic linkers can be controlled [14]. Hence, changing the organic acid (used for linkers building) or adding a modulator during the synthesis process of UiO-66 the capacity of hydrogen can be increased without change of the stability. For example, 1,4-naphthalenedicarboxylic (NDC) organic acid can be used in place of the benzene-1,4-dicarboxylic acid (or terephthalic acid, or BDC). Unfortunately, such kind of UiO-66 MOFs hasn't been studied. Thus, the aim of this work is a study of the structure and properties of MOFs UiO-66-NDC obtained with the

conventional solvothermal synthesis, modulated solvothermal synthesis and solvothermal synthesis with the use of a mixture of organic acids for linkers formation.

Provisions for the defense:

1. It was found that the addition of acetic acid as the modulator increases the effective capacity of hydrogen to ≈ 7 wt. %, since it contributes to an increase of the specific surface area and pore volume due to the formation of a large number of isolated crystals with a smaller size.

2. It is shown that the metal organic framework structures of UiO-66-NDC formed with the addition of acetic acid as the modulator are stable to activation at a temperature of 200 °C and retain the sorption capacity over hydrogen for 7 sorption / desorption cycles.

Chapter 1

1.1 Hydrogen storage materials

Storage of hydrogen for mobile applications is the most difficult hurdle. Currently, hydrogen is stored either in high-pressure tanks or in liquid form in cryogenic tanks. These forms of storage are not suitable for widespread commercial application as the energy density of hydrogen even at 10 000 psi or in liquid form is only 4.4 and 8.4 MJ/L, respectively, compared to the energy density of gasoline, namely, 31.6 MJ/L. In addition, there are significant energy costs in storing hydrogen in these forms, not to mention associated safety issues. The alternative is to use solid materials for hydrogen storage [13].

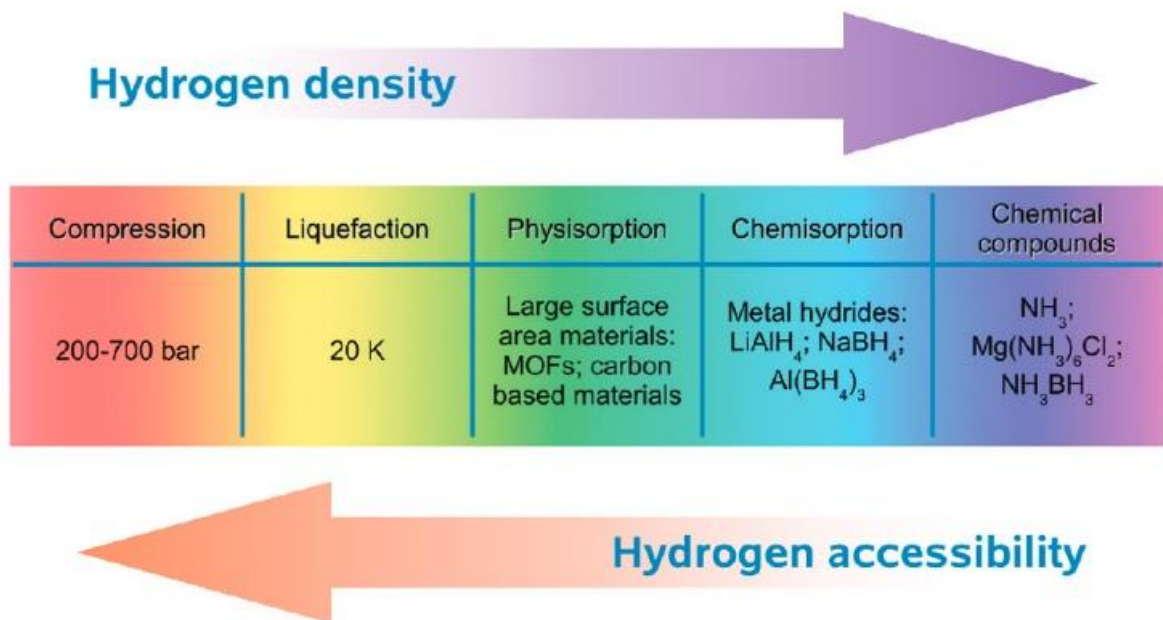


Figure 1.1 – Hydrogen density and accessibility of different storage systems [15]

Hydrogen storage materials are compared for a number of parameters:

1. The density of hydrogen (kg/m^3) - hydrogen mass per volume of the battery.
2. The mass content of hydrogen (kg of hydrogen per kg of the total weight of the charged battery in %).
3. A storage conditions (pressure and temperature), tightness, sensitivity to moisture and air.
4. The hydrogenation-dehydrogenation conditions. Under which conditions the battery occurs hydrogen absorption and its desorption – T(K), P(MPa or atm), the need for a catalyst or chemical reagent.

5. A cyclic stability. How many recharging cycles while maintaining acceptable parameters the battery can provide (in fact - the operating time).
6. The cost [1].

There are mainly three different ways that hydrogen can be adsorbed on a material (see Figure 1.2). In the case of physisorption (Figure 1.2a), hydrogen remains molecular and binds weakly on the surface with a binding energy in the meV range. Hence, it desorbs at very low temperatures. In the case of chemisorption (Figure 1.2b), the H_2 molecule dissociates into individual atoms, migrates into the material, and binds chemically with a binding energy lying in the 2-4 eV range. The bonding is strong, and desorption takes place at higher temperatures. The third form of binding is where the bond between H atoms in a H_2 molecule is weakened but not broken (Figure 1.2c). The strength of binding is intermediate between physisorption and chemisorption (binding energy in the 0.1-0.8 eV range) and is ideal for hydrogen storage at ambient pressures and temperatures [16].

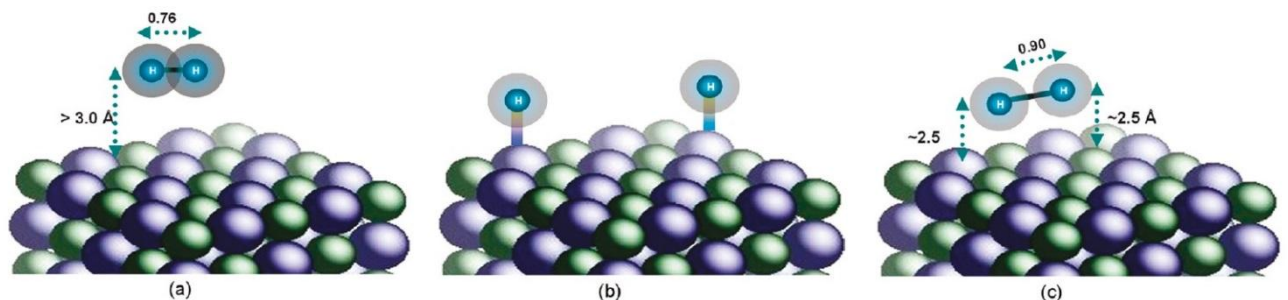


Figure 1.2 – Adsorption of hydrogen on substrates, (a) physisorption, (b) chemisorption, (c) quasi-molecular bonding [2]

Metal alloys are widely spread as materials for hydrogen storage in a bound form. Here, hydrogen forms hydrides. Generally, all hydrogen storage alloys can be divided into several subgroups:

- alloys based on rare earth metals (REM);
- on titanium;
- on zirconium;
- on magnesium;
- light metal hydrides and chemical hydrides [2, 17].

In most cases, chemical hydrides are generated through chemical reaction and are not reversible on the board of a vehicle. Although these materials contain a high density of hydrogen, they were initially not considered as suitable hydrogen storage materials because of their poor thermodynamics, kinetics, reversibility, and their heaviness (Figure 1.3) [2].

Carbon-based materials such as nanotubes, fullerenes, graphene, mesoporous silica, metal-organic frameworks (MOFs), isoreticular metal-organic frameworks (IRMOFs), covalent-organic frameworks (COFs), and clathrates take a special place among the potential materials for storage of hydrogen [18-20]. Although they exhibit promising hydrogen storage capacities at 77 K, only less than 1 wt % of hydrogen can be stored at 298 K and 100 atm of pressure. Hydrogen uptake at ambient temperatures, however, can be improved through a “spillover” mechanism [18] or via modified synthesis [21].

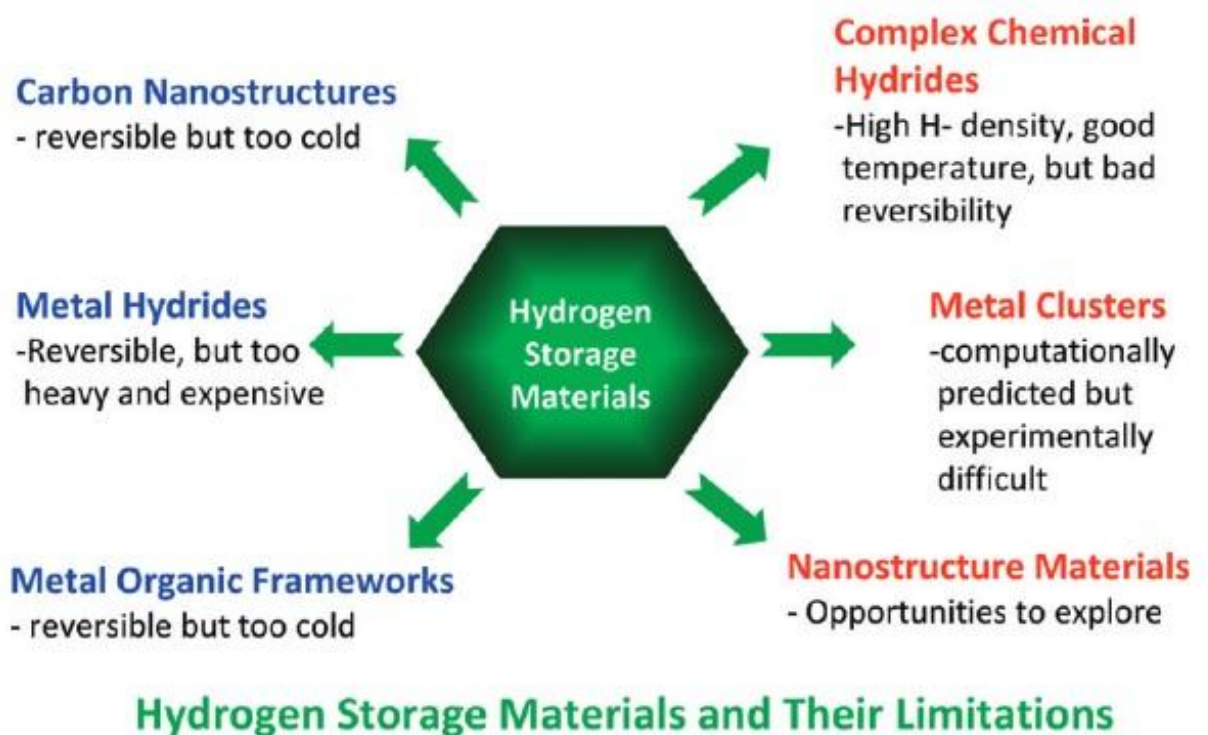


Figure 1.3 – Summary of hydrogen storage materials and their limitations [2]

These materials occur predominantly physisorption of hydrogen. The main advantages are the following: high porosity and specific surface area, and low weight (Figure 1.3).

1.1.1 Metal-organic frameworks (MOFs)

Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline organic-inorganic hybrid compounds formed by coordination of metal clusters or ions with organic linkers, in which bivalent or trivalent aromatic carboxylic acids or N-containing aromatics are commonly used to form frameworks with zinc, copper, chromium, aluminum, zirconium, and other elements [5-7, 22-25]. MOFs are open networks consisting of metal centered secondary building units (SBUs) connected with each other by organic linkers to form large one-, two-, and three-dimensional (1D, 2D, and 3D respectively) frameworks. The structures are crystalline and display long range order [26]. Uniformed pores or channels usually host guests such as solvent molecules incorporated during the synthesis process.

The structure of MOFs is customarily represented in the form of a lattice construction (Figure 1.4). Inorganic clusters or metal ions are located at the lattice sites and are interconnected by rigid organic fragments.

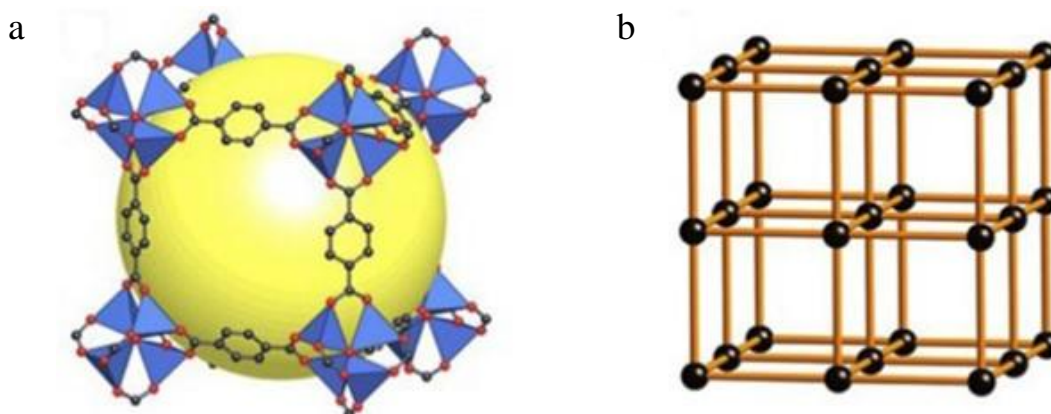


Figure 1.4 – Different representations of the structure of MOF-5 (a) – form of a cell MOF-5 consisting of Zn_4O tetrahedra connected by phenylene dicarboxylate units to a cubic skeleton, (b) – form of a primitive cubic lattice [27-28]

SBUs command the topology of MOFs (Figure 1.5). The geometry and chemical attributes of the SBUs and organic linkers greatly help in the design and synthesis of MOFs. It was observed that SBUs can be formed by aggregation and lockage of metal ions at certain positions. It needs the careful selection of synthesis conditions. These SBUs are joined by rigid organic linkers. SBUs have three

elements essential to their formation into frameworks: 1 – metal ions control their core structural geometry and also serve as points of extension to other SBUs, that leads to a predictable topology; 2 – the coordination mode of organic linkers influence on the geometry, and with the help of it topology of the resulting network can be predicted; 3 – solvent molecules can serve as weak ligands filling the voids of the framework, and their evacuation arranges open metal centers (sites) [26]

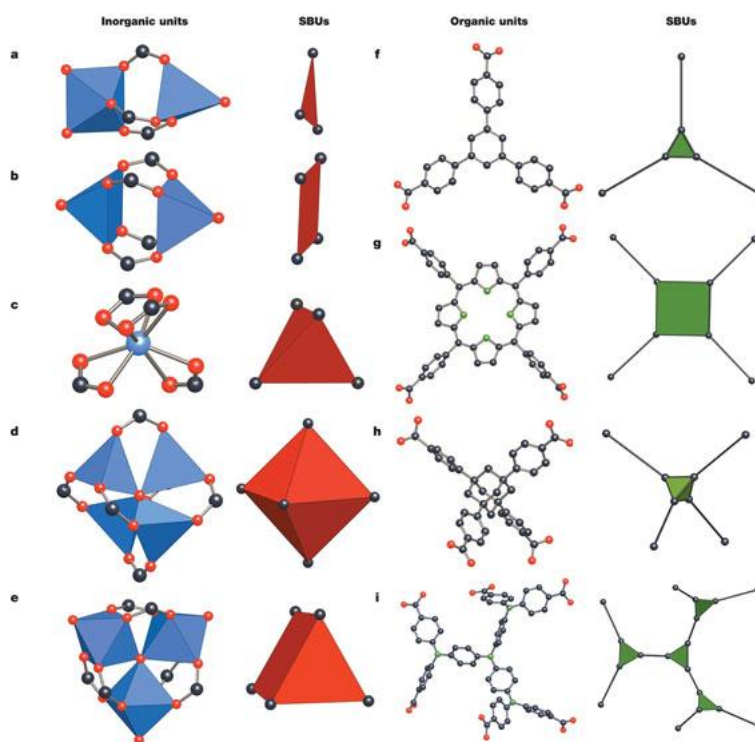


Figure 1.5 – Examples of SBUs from carboxylate MOFs. O, red; N, green; C, black [28]

Metal sites in MOFs have a tremendous influence on their properties. Depending on the element which is used for the formation of metal size, MOFs can have high catalytic activity in different reactions, gas storage, and separation abilities.

Pores are the voids spaces formed within MOFs upon the removal of guest molecules. For the characterization of metal-organic framework structures, the term "permanent" porosity is used which means that they do not collapse, they retain their structure after thermal treatment under vacuum conditions (Figure 1.6) [29]. In the synthesis of MOFs microporous (pore size up to 2 nm) compounds are most often formed, and rarely – mesoporous (pore size from 2 to 50 nm).

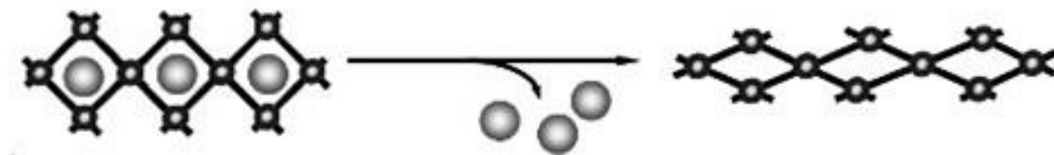


Figure 1.6 Removal of guest molecules [29]

Since MOFs have high surface areas and high pore volumes in uniformly sized pores as well as high metal content, they have emerged as interesting materials for various applications in energy storage [30], gas adsorption [31-33], hydrocarbon adsorption/separation [34], catalysis [35-36], drug delivery [37], and others. Recent extensive review articles on MOFs have dealt with synthesis, characterization, surface modification, and applications [38].

The MOFs share physical characteristics similar to those of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) that have been under intense investigation as storage materials. Both are lightweight and composed of open channels based on aromatic carbon. In addition, MOFs possess several advantageous features over SWNTs that are particularly promising for improving hydrogen adsorption. For example, the MOFs incorporate metals that can bind hydrogen much more strongly than graphitic carbon, but not as strongly as when a true chemical bond forms as in the case of metal hydrides. Furthermore, the organic components can be modified to induce stronger interactions with H_2 . The open channels in MOFs are perfectly ordered, allowing effective access of hydrogen to the interior space. The internal surfaces of MOFs can easily be modified to change the channel curvature, thus enhancing the H_2 -sorbent interactions [39]. The “one-pot” synthesis is simple, cost-effective, and highly reproducible. More importantly, the structures of these materials, including the metal building unit, pore dimension, shape, size, and volume, can be systematically tuned for the purpose of modifying and improving hydrogen uptake and adsorption/desorption properties [6].

1.1.1.1 UiO-66

Due to the fact that group four elements have a high oxidation state and a strong interaction with oxygen, it was interesting to synthesize MOFs with Zr, Ti or

Hf as an element of the cornerstone in combination with an oxygen containing linkers. Thus, in 2008 the catalysis group at University of Oslo discovered a new zirconium (IV) MOF UiO-66 (University of Oslo) which are promising as a high thermal and chemical stable porous materials.

This MOF was designed based on using the inorganic brick $Zr_6O_4(OH)_4$ and the organic linker 1,4-benzene-dicarboxylate (BDC). Compared with the previous other MOFs, the UiO MOFs are the highest coordinated MOFs which are 12 coordinated. Each zirconium metal center is connected to 12 1,4-benzene-dicarboxylate (BDC) linkers to form the 3D framework. However, works of many authors including works of Wu, et.al. [12], and Valenzano, et.al. [14] present the results about the defect in the structure of UiO-66 – the starting structure has 1 missing linker. This defect makes the structure more porous, thus the specific surface area increases. Wherein, the stability doesn't change. In the UiO-66 structure, there are two types of pores namely, octahedral cage and tetrahedral cage (Figure 1.7).

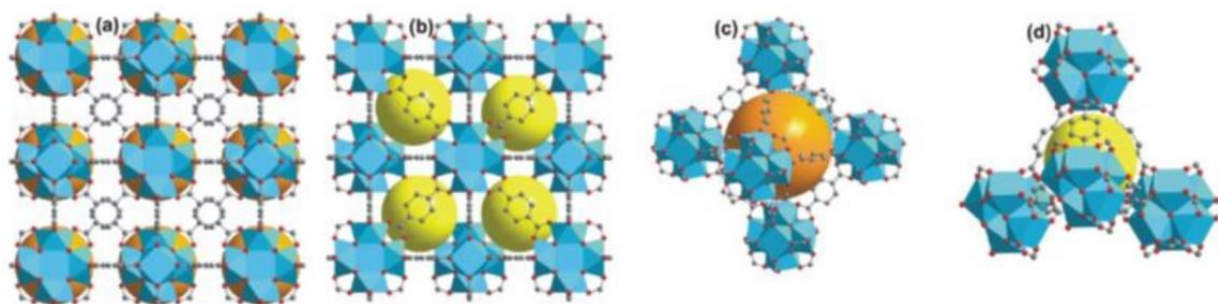


Figure 1.7 – Three dimension cubic framework structure of UiO-66 octahedral and tetrahedral cages in the UiO 66 structure (a, b). The octahedral (orange, c) and the tetrahedral (yellow, d) cages. Zr – blue, C – gray; O – red [40]

UiO-66 exists in two different forms. In the as synthesized material, the Zr ion is 8-coordinated by O, and six of them cluster together forming the $Zr_6O_4(OH)_4$ metal center. Upon full activation at high temperature (up to 300°C [11-12, 14, 41-42] in a vacuum, each Zr–O cluster loses 2H₂O molecules, reducing the Zr–O coordination to 7. These two MOF forms were traditionally referred to as the hydroxylated and dehydroxylated UiO-66 (Figure 1.8), respectively. Upon exposing

to water vapor in the air, the fully dehydroxylated MOF form can readily convert back to the hydroxylated form. SBU of UiO-66 is presented in Figure 1.9

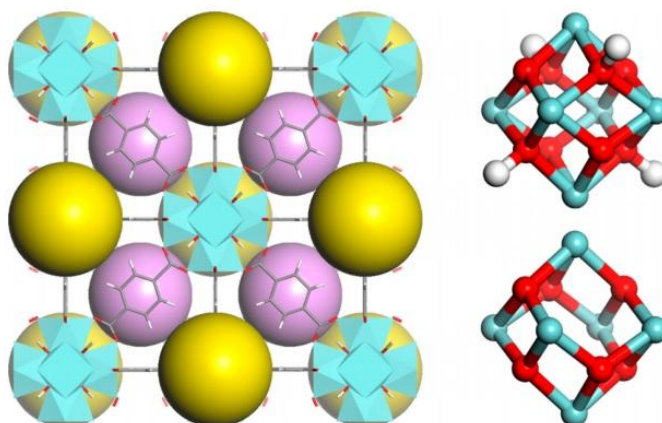


Figure 1.8 – Crystal structure of UiO-66 (hydroxylated form), consisting of Zr-O metal centers connected by BDC linkers. The large yellow and pink spheres represent the two types of pores – octahedral and tetrahedral respectively. Zr – cyan, C – gray; O – red, H - white. On the right side, there are inner core Zr₆-cluster in hydroxylated (top) and dehydroxylated (bottom) forms [12]

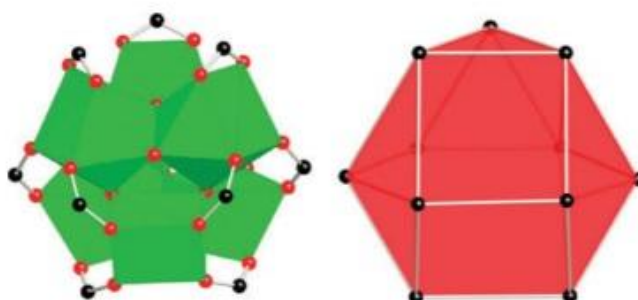


Figure 1.9 – SBU of UiO-66 [43]

Since then, other UiO series MOFs (UiO-67, UiO-68) have been discovered by using different organic linkers (4, 4'-biphenyl dicarboxylate (BPDC) linker for UiO-67 and 4, 4', 4''-triphenyl dicarboxylate (TPDC) linker for UiO-68) (Figure 1.10). To find a good MOF material in catalyst and gas adsorption, new organic linkers are demanded.

UiO-66 is characterized by a large specific surface area (more than 1000 m²/g), high thermal, chemical and mechanical stability because of the highest coordination number in comparison with other MOFs.

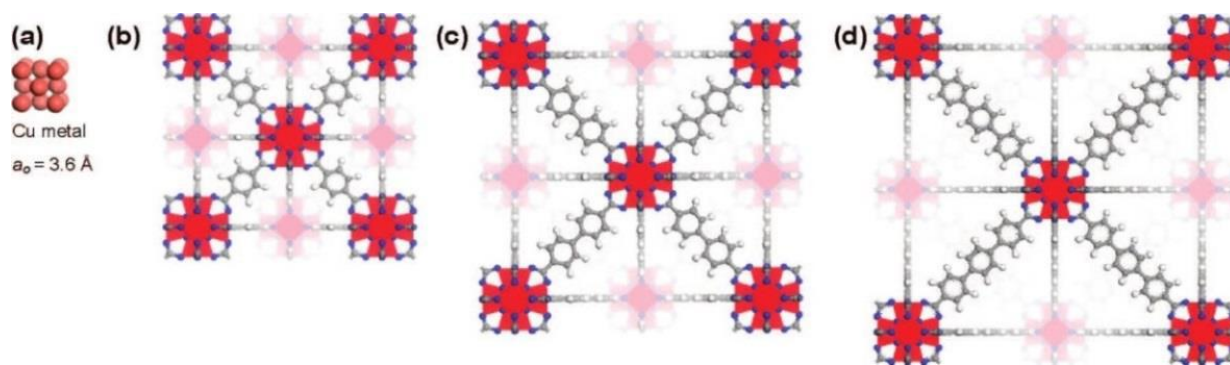


Figure 1.10 – Comparison of the structures of UiO-66, 76, 68. On the left for comparison is a cubic crystal lattice of copper [44]

Chapter 2

2.1 Methods of MOFs synthesis

Over the past decades, scientists have developed and improved a large number of different techniques for the synthesis of metal-organic framework structures. In general, the synthesis of MOFs was previously carried out only by solvothermal or hydrothermal methods with heating. However, in order to decrease the time of the synthesis and increase the size of resulting crystals, many other techniques were developed [21]. At the moment there are many works on the description of microwave [45], sonochemical [46], electrochemical [47] and mechanochemical [48] methods. By using the different synthesis methods many MOFs with different particle sizes and size distributions were obtained.

As a rule, the synthesis of MOFs is rather simple since almost all compounds are self-organizing. Usually, MOFs are obtained by mixing metal salts with organic acids. Here, a solvent or their mixture can be used. The solvent can be water, acids or a mixture thereof. However, taking into account the conditions that are necessary for carrying out the reaction is also of great importance. These conditions include reaction temperature, heating time, heating and cooling rates, the nature of the solvent, the pH of the medium, and the concentration of the starting reagents [49].

1.2.1 Conventional solvothermal synthesis

The conventional solvothermal approach is a traditional method of synthesis of MOFs. The reaction carried out by using conventional electric heating is called conventional synthesis (Figure 2.1) [21]. When considering the temperature for MOF synthesis, there are two temperature ranges: solvothermal and nonsolvothermal. The solvothermal method can also be called hydro solvothermal, if water is used as the solvent.

Solvothermal reactions are widely used for the synthesis of solids, such as porous, magnetic or electronic compounds as well as catalysts or pigments [21]. Most synthesis recipes for MOFs are based on solvothermal treatments that

facilitate and encourage the formation of metal-organic SBUs [26]. The discovery or optimization of new compounds is closely connected with the exploration of the parameter space, which normally comprises compositional and process parameters. These can range from molar ratios of the starting materials or their order of addition, the pH of the starting mixture, the solvent employed in the synthesis to the reaction time and temperature [50].

MOFs are synthesized by this method in small scale in vials or sealed NMR tubes (Figure 2.1). High-throughput solvothermal syntheses are a powerful tool to accelerate the discovery of new MOF structures to optimize synthesis protocol [51]. Under the influence of heating, self-organization of structures takes place. However, directly after synthesis, solvent molecules will be present in the resulting structure, which block the pores of MOFs. Thus, solvent removal is carried out by thermal or solvent exchange treatment (individual conditions for each MOFs family). The result is a MOF with empty pores and ready to use.

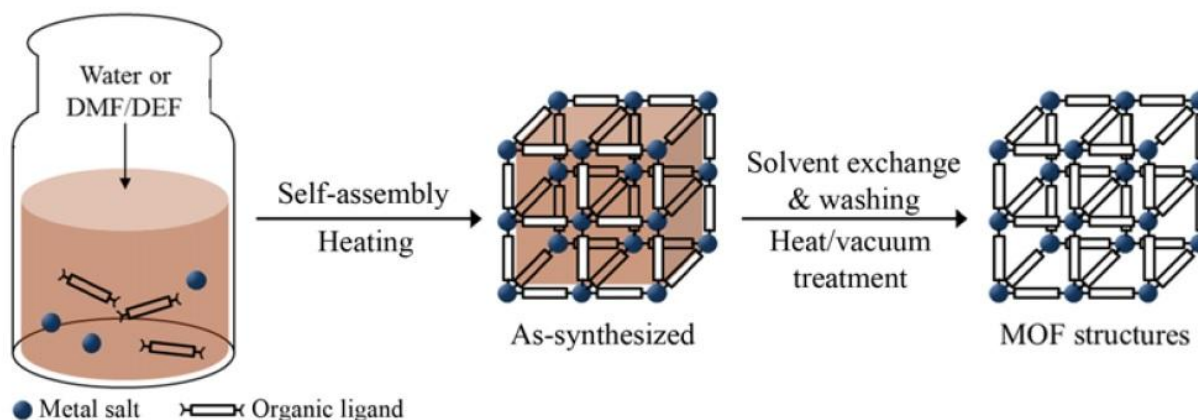


Figure 2.1 – Conventional solvothermal synthesis of MOFs structures [21]

The MOF structures obtained by this method have a high degree of crystallinity. The disadvantage of the method is the relatively slow reaction process [49].

Recently, many scientists began to use the solvothermal method with the addition of a modulator. Various organic acids such as formic acid, acetic acid, and others can act as a modulator. With the help of them, an increase in the size of crystals with pronounced shapes (for instance, octahedral) is achieved. Also, the

use of modulators can affect the rate of synthesis, decrease the temperature of the reaction, and leads to a more uniform distribution of pore size [52].

1.2.2 Synthesis of UiO-66-NDC

In this work, all MOFs were synthesized in the laboratories of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia. The UiO series MOFs are usually synthesized by solvothermal synthesis methods. The solvothermal conditions facilitate the formation of the ordered structure through control the equilibration of bonds formation between inorganic connectors and organic linkers. This is enabled by the weaker coordinative bonds that detach from incoherently assembled build block and reattach the linkers to metal centers to form the thermodynamically more favorable structures. Three types of UiO-66-NDC were synthesized in this work.

Standard synthesis of Zr-BDC MOF was performed by dissolving $ZrCl_4$ (0.053 g, 0.227 mmol) and 1,4-benzenedicarboxylic acid (H_2BDC) (0.034 g, 0.227 mmol) in N,N' -dimethylformamide (DMF) (24.9 g, 340 mmol) at room temperature. The thus obtained mixture was sealed and placed in a pre-heated oven at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours. Crystallization was carried out under static conditions. After cooling in air to room temperature the resulting solid was filtered, repeatedly washed with DMF and dried at room temperature [11]. UiO-66-NDC-0BA was synthesized by replacing BDC with equivalent molar amounts of the NDC linker (Figure 2.2).

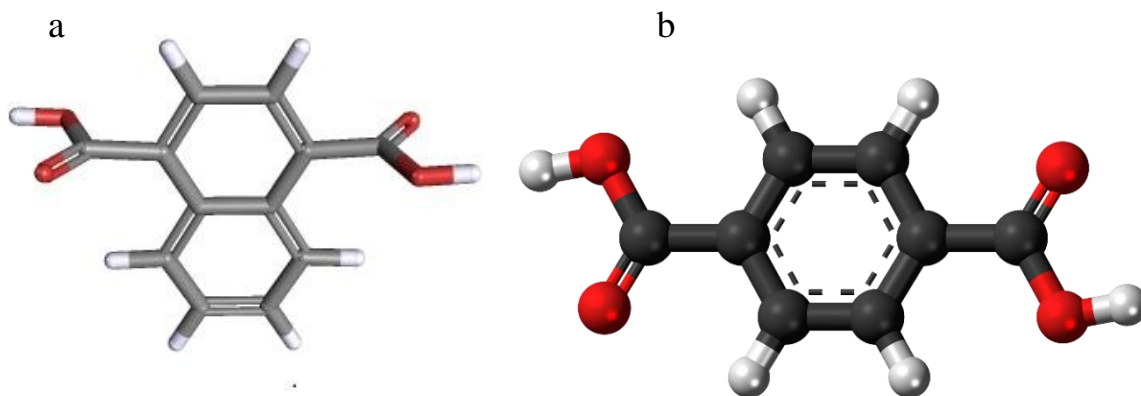


Figure 2.2 – (a) 1,4-naphthalenedicarboxylic (NDC) organic acid, (b) – benzene-1,4-dicarboxylic acid. C – black, O – red, H – white.

In order to control the rate of MOF crystal growth, a competing ligand (single-coordinated ligand) also called modulator (for example, acetic acid) can be introduced in the synthesis [12, 52-54]. Thus, the second sample is UiO-66-NDC-30AA, and 30AA tells about the use of modulator – acetic acid (AA). 30 equivalents of the modulator were added with respect to NDC.

The third type is UiO-66-NDC-50:50. Here, 50% of linkers was formed with NDC and 50% – with BDC (Figure 2.3).

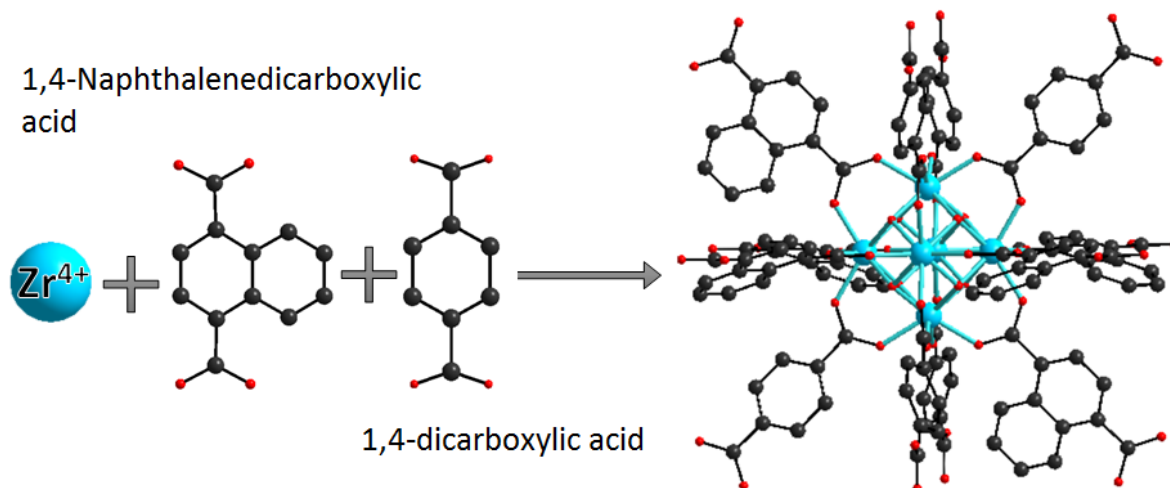


Figure 2.3 – Scheme of the synthesis of UiO-66-NDC-50:50

2.2 Methods of MOFs study

In this work as-synthesized samples and samples after the activation at the temperature of 200 °C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation were studied. For a comprehensive study of porous materials, many methods are used. One of the most important characteristics of MOFs is the specific surface area and pore size via physisorption of nitrogen. Before the study samples were degassed. Brunauer Emmett Teller (BET) theory is one of the most used methods of calculation of specific surface area and pore size. Morphology is an important characteristic of MOFs, which is studied with the help of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). X-ray structural analysis (XRD) and infra-red (IR) spectroscopy or Raman spectroscopy are most often used to study the structure of these materials.

2.2.1 Hydrogenation/dehydrogenation of MOFs

Activation and seven cycles of hydrogenation and dehydrogenation of UiO-66-NDC samples were performed with the use of Sievert apparatus automated complex Gas Reaction Controller by Advanced Materials Corporation (Figure 2.4) at the Department of General Physics, Tomsk Polytechnic University. Two types of reaction chambers are provided in the unit: small, 2 cm³ in volume and large, with a volume of 175 cm³. In each chamber, thermocouples are installed to track the temperature directly in the reaction chamber.

Experiments on the hydrogen sorption and desorption processes investigation run in the following order: the sample is weighed, the weight and density are entered into the complex software, the sample is placed into the chamber, the chamber is connected to the vacuum system and evacuated, and the sample is heated or cooled with continuous pumping. Then PCI method is applied. Pressure-composition isotherms (PCI) and kinetics measurements of LaNi₅ have been obtained for validation of the apparatus.



Figure 2.4 – Automated complex Gas Reaction Controller

In this work, the small chamber was used. Before the hydrogenation samples were degassed at the temperature of 200 °C overnight to delete guest and solvent molecules from the structure of MOFs. Then the chamber was cooled down to the room temperature. The temperature during the process of hydrogenation/dehydrogenation was 77 K and the pressure was 8 atm (810.6 kPa).

To obtain the low temperature the chamber was placed into the Dewar flask with the liquid nitrogen.

2.2.2 Study of specific surface area and porosity

2.2.2.1 Physisorption of nitrogen

Adsorption is the enrichment of atoms, ions or molecules in the vicinity of an interface (i.e. the interfacial layer or the adsorption space). There are two types of adsorptions: physical adsorptions and chemical adsorption. The former also called physisorption involves weak interaction (eg. Van der Waals-interaction) between the adsorbate and adsorbent, the latter called chemisorption is an adsorption that the adsorbate forms one or more chemical bonds with the adsorbent.

Adsorption is usually described through isotherms, which is the relationship between the amount adsorbed and the equilibrium pressure, or concentration. The isotherm is usually plotted as absorbed volume of adsorbate (gas) per mass of adsorbent (solid) against relative pressure (p/p_0) at given temperature of measurement. The pressure of the gas is p and the saturation vapor pressure of adsorptive at the given temperature of measurement. When an adsorbent is exposed to gas with some definite pressure in a closed space, it begins to adsorb the gas. During this process the pressure of the gas decreases and the weight of the adsorbent increase. After a time, the pressure becomes a constant and correspondingly, the weight of adsorbent stops increasing. Thus, the amount of gas in the adsorbent can be calculated [55].

Table 2.1 – Specification of TriStar II Surface area and Porosity Analyzer

Absolute pressure	Range: 0 to 950 mmHg; Resolution: Within 0.05 mmHg; Accuracy: Within 0.1% of full scale; Linearity: $< \pm 0.1\%$ of span
Relative pressure	P/P_0 range: 0 to 1.0 P/P_0 ; Resolution: $< 10^{-4}$
Specific surface area	From 0.01 m ² /g, nitrogen unit. From 0.001 m ² /g, krypton uni
Pore volume	From 4×10^{-6} cm ³ /g
Dewar duration	Up to 40 hours
Temperature	10 and 35 °C (50 to 95 °F), operating. 0 to 50 °C (0 to 122 °F), non-operating
Humidity	20 to 80% relative, non-condensing

Here, TriStar II Surface area and Porosity Analyzer by Micrometrics (Figure 2.5a) was used to study physisorption of nitrogen. The specification of the equipment is presented in Table 2.1. Sample Degas System FlowPrep 060 by Micrometrics (Figure 2.5b) was used to prepare samples for the experiment. The specification of the equipment is presented in Table 2.2. Approximately 0.005 g of samples were degassed at 200°C overnight with the flowing gas method (He was used) and then analyzed. All measurements were carried out in the laboratory of Institute of Chemistry, University of Vienna.

Table 2.2 – Specification of Sample Degas System FlowPrep 060

Temperatures	up to 400 °C
Temperature accuracy	5 °C
Gas flow rates	up to 50 cm ³ /min
Pore volume	From 4×10 ⁻⁶ cm ³ /g
Capacity	6 stations

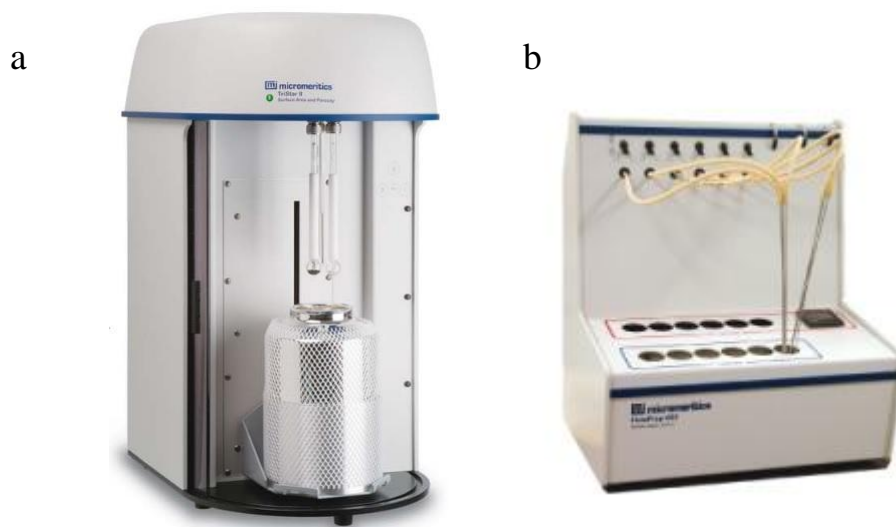


Figure 2.5 – (a) TriStar II Surface area and Porosity Analyzer, (b) Sample Degas System FlowPrep 060

2.2.2.2 Brunauer Emmett Teller (BET) Theory

One of the most widely used isotherm analysis methods in the MOF research is BET theory. It is a model extended from Langmuir equation. It deals with a multilayer adsorption on the absorbent. The BET equation is

$$\frac{1}{(W(P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (P/P_0), \quad (1)$$

where P_0 is saturation vapor pressure (kPa), W is the amount adsorbed at pressure P (cm^3g^{-1}), W_m is the amount monolayer of adsorbent.

There are two major criteria were used to aid find the pressure rang for the BET analysis. One is the values of $(W(P_0-P))$ increase with P_0/P values in the range, and the other is the value of c should be positive [56].

Calculations of specific surface area, pore volume, and pore size were performed with the use of ASiQwin 5.0 Software by Quantachrome Instruments. Total area evaluated following the BET model in $0.007 \leq P/P_0 \leq 0.05$ pressure range. Total pore volume calculated as the volume of liquid at $P/P_0 \approx 0.97$. Quenched solid density functional theory (QSDFT) was used to determine pore size, pore volume, and specific surface area.

2.2.3 Study of the morphology

2.2.3.1 Scanning electron microscope (SEM)

In this work, Supra 55VP from Gemini series by Carl Zeiss AG (Figure 2.6a) was used. Specification of the equipment is presented in Table 2.3.

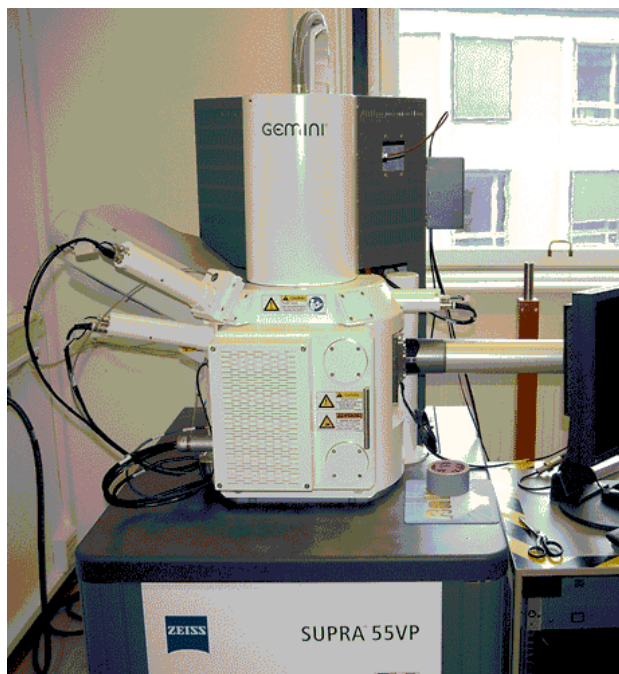


Figure 2.6 – (a) SEM Supra 55VP from Gemini series by Carl Zeiss AG, (b) – TEM Philips CM 200

Table 2.3 – Specification of Supra 55VP from Gemini series by Carl Zeiss AG

Magnification	12-900000x
Acceleration Voltage	0.1 - 30 kV
Probe Current	4 pA - 10 nA (20 nA optional)
Image resolution	Up to 3072 x 2304 pixel

The sample was mounted on a carbon tape and coated with gold prior to the measurement. Magnification used in this work were around 15000x, 25000x, and 50000x. All measurements were carried out in the laboratory of Institute of Chemistry, University of Vienna.

2.2.3.2 Transmission electron microscope (TEM)

In this work, Philips CM 200 (Figure 2.6b) was used. Specification of this equipment is presented in Table 2.4. For MOFs, the accelerating voltage was 200 kV. Samples were dispersed in Isopropyl alcohol, dropped onto the cooper grid and dried at room temperature. Philips CM 200 is equipped with the EDX which was used for elemental analysis. All measurements were carried out in the laboratory of Institute of Chemistry, University of Vienna.

Table 2.4 – Specification of Philips CM200

Magnification (standard)	2050 x - 1100k x
Magnification (selected area)	5000 x - 510k x
Low magnification	22 x - 1400 x
Electron source	Schottky field emitter, zirconiated tungsten <1.0.0> fully microprocessor controlled
Guaranteed resolution	0.10 nm lattice 0.24 nm point to point
Diameter of specimen	3 mm

2.2.4 Study of the structure

2.2.4.1 X-ray diffraction analysis

Diffractionmeter XRD-7000 by Shimadzu (Figure 2.7) was used in this work. Specification of the equipment is presented in Table 2.5. The measurements were carried out at 40 kV and 30 mA with a scanning rate of 5 °min⁻¹, using Cu K α radiation. Degrees range is from 2 to 30 degree, 2 θ . All measurements were carried

out in the laboratory of Department of General Physics, Tomsk Polytechnic University.

Table 2.5 – Specification of diffractometer XRD-7000 by Shimadzu

X-ray tube	
Anode material and type	Cu, Co, Fe, Cr
Focus size and maximum power	1.0x10.0 mm; maximum power 2.0 kW; 0.4x12.0 mm; maximum power 2.2 kW; 2.0x12.0 mm; maximum power 2.7 kW
X-ray generator	
Maximum power	3 kW
Maximum voltage	60 kV
Maximum current	80 mA
Goniometer	
Type	Vertical (θ - θ)
Radius of goniometer	275 mm standard (can vary from 200 to 275 mm)
Minimal scanning step	0,0001 degree (θ)
Modes of operation	Continuous scanning, step-by-step scanning, calibration, positioning, theta axis oscillation
Scanning rate	0.1~50 degrees/min (θ s, θ d), 0.1~100 degrees/min (2θ)



Figure 2.7 – Diffractometer XRD-7000

2.2.4.2 Fourier-transform infrared spectrometry

FT-IR Research Spectrometer VERTEX 70v by Bruker (Figure 2.8) was used in this work for the study of the structure of MOFs UiO-66-NDC.



Figure 2.8 – FT-IR Research Spectrometer VERTEX 70v by Bruker

The VERTEX FM functionality provides the unique possibility to acquire a complete far and mid-IR spectrum from 6000 cm^{-1} to 80 cm^{-1} (or to 50 cm^{-1} with the VERTEX 70v vacuum optics bench) in a single step measurement. The VERTEX 70/70v spectrometers are equipped with five beam exit ports and two beam input ports and offer the possibility to readily upgrade the systems with external measurement accessories, sources, and detectors. This includes the following: PMA 50 Polarization Modulation Accessory for VCD and PM-IRRAS; PL II Photoluminescence Module; RAM II FT-Raman module and the RamanScope III FT-Raman microscope; TGA-FT-IR coupling; HYPERION series FTIR microscope; HYPERION 3000 FTIR imaging system; HTS-XT High Throughput Screening eXTension; IMAC Focal Plane Array macro imaging accessory; external sample compartment XSA, evacuate or purgeable; external vacuum tight UHV chamber adaptation; vacuum PL/PT/PR measurement unit; fiber optic coupling unit with MIR or NIR fiber probes for solids and liquids; large integrating spheres; auto sampler devices; external FIR Hg source; unique wide range MIR-FIR beam splitter and detector (VERTEX FM); external emission adapter; external high performance MIR source; external vacuum 4-position detector chamber (for vacuum optics); bolometer adaptation for detection in the FIR range. All measurements were carried out in the laboratory of Institute of Chemistry, University of Vienna.

2.2.4.3 Raman spectroscopy

A complex combining Scanning AFM/Confocal/Raman/Fluorescence system with double dispersion monochromator for Raman/Fluorescence and AFM/Raman (TERS) imaging Centaur I HR was used in this work (Figure 2.9). The main distinguishing feature of Centaur I HR is the ability to measure Raman spectra in the vicinity of the excitation line up to 20 cm^{-1} , and a high spectral resolution of 0.01 nm .

The samples were prepared as powders. A diode laser emitting at 532 nm was used. The spectral collection setup of 50 acquisitions, each of 20 s duration. All measurements were carried out in the laboratory of Department of General Physics, Tomsk Polytechnic University.

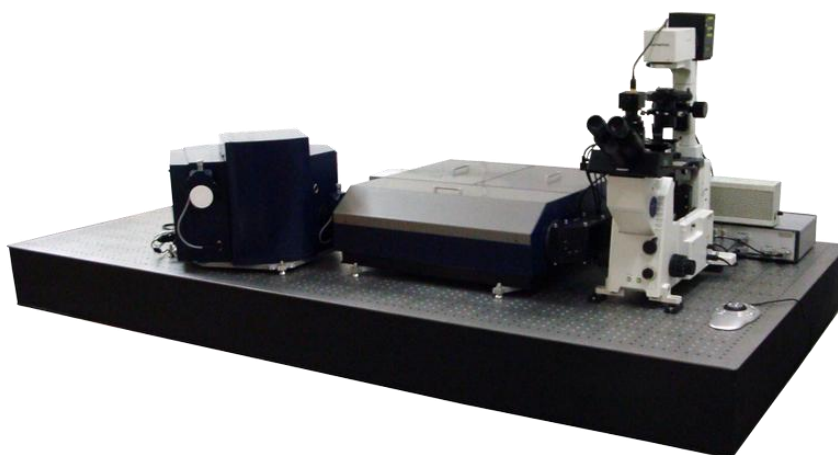


Figure 2.9 – Complex Centaur I HR

Chapter 3

3.1 Influence of adding of modulator and mixing the linkers on the specific surface area, pore volume, and pore size

As uptake of hydrogen is closely associated porous features of a material, surface area, pore size, and pore volume of MOFs are the first parameters been extensively investigated usually via physisorption [26]. Table 3.1 summarizes the pore textural properties for the as-synthesized samples and the samples after activation and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation (-H indicates these samples). Specific surface area of UiO-66-NDC-0BA is the smallest among the samples (528 m²/g). This value is lower than the one obtained (615 m²/g) by S. Garibay [54]. Values of pore volume are also the lowest (0.27 cm³/g – total pore volume, and 0.18 cm³/g – volume of micropores). Use of acetic acid as the modulator leads to an increased specific surface area up to 734 m²/g. Pore volume increases up to 0.34 cm³/g (total), and 0.26 cm³/g (microp.). The sample UiO-66-NDC-50:50 has the highest specific surface area (853 m²/g) and pore volume (0.39 and 0.30 cm³/g for total and micropore volumes, respectively). Obtained values are still below the ones obtained for UiO-66-BDC (from 880 to 1434 m²/g) [11-12, 40-42, 57-58]. It may be related to the use of another organic acid (NDC) and/or the mixture of acids (BDC and NDC) for the linkers formation.

Table 3.1 – Specific surface area, pore volume and pore size

Sample	Surface area (BET), m ² /g		Pore volume, cm ³ /g				Pore size, nm
			Total Pv		Nv		
	DFT	Gurvitch	DFT	T-plot	DFT		
UiO-66-0BA	528	538	0.27	0.25	0.18	0.18	2.23
UiO-66-30AA	734	726	0.34	0.32	0.25	0.26	2.23
UiO-66-50:50	853	937	0.39	0.36	0.30	0.30	2.23
UiO-66-0BA-H	419	364	0.23	0.21	0.14	0.14	2.23
UiO-66-30AA-H	721	731	0.34	0.31	0.25	0.25	2.23
UiO-66-50:50-H	779	865	0.36	0.34	0.27	0.27	2.23

Figure 3.1a presents volumetric N₂ adsorption/ desorption isotherms of the as-synthesized samples, measured at 77K. In accordance with the updated IUPAC classification of physisorption isotherms and associated hysteresis loops, all samples exhibit Type IVa isotherms [59]. It indicates that adsorbent has predominantly mesopores (2-50 nm) (e.g., many oxide gels, industrial adsorbents

and mesoporous molecular sieves). Hysteresis loops can be identified as H4 for all isotherms [59]. The H4 loop has a pronounced uptake at low relative pressures which is associated with the filling of micropores (less than 2 nm). A second typical aspect of the H4 loop is its abrupt closure, being caused by a desorption mechanism via cavitation (the spontaneous nucleation and growth of gas bubbles in the metastable condensed fluid) that occurs when the neck diameter of the pores (i.e., ink-bottle pore) is smaller than a critical size, estimated to be around 5-6 nm for nitrogen at 77 K.

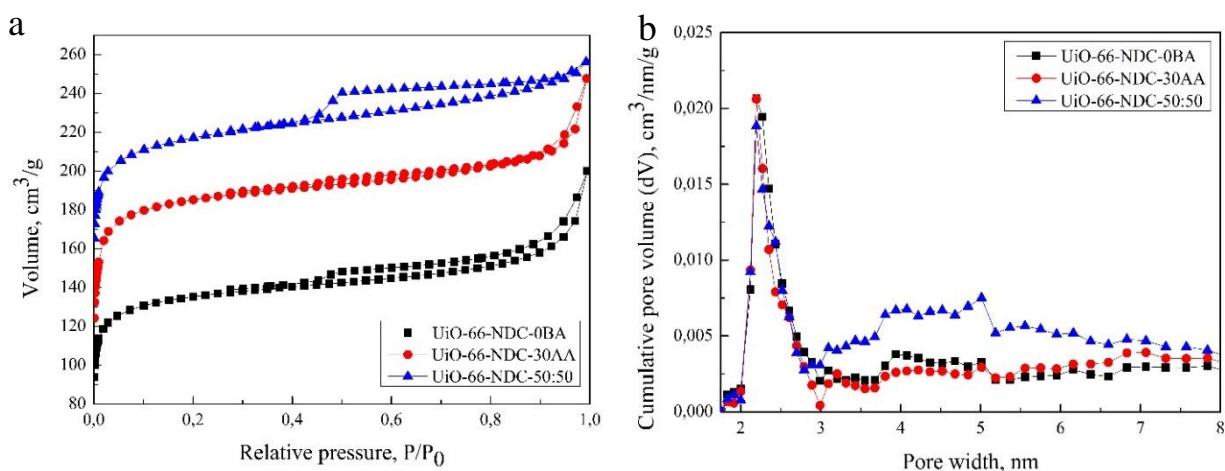


Figure 3.1 – (a) Volumetric N₂ adsorption/ desorption isotherms obtained at 77 K and (b) pore size distribution of samples after the activation at 200 °C

Furthermore, sample UiO-66-NDC-50:50 has the widest hysteresis loop with the sharpest step-down of the desorption branch. It can be assumed that this sample has more constricted pores with restrictions (necks) smaller than 4 nm. For all materials, pore size distribution (presented in Figure 3.1b) confirms that the majority of pores have the width around 2.23 nm, even if sample UiO-66-NDC-50:50 has slightly wider pores in comparison with other samples. It is important to note that such distributions were obtained from the adsorption branches of the isotherms to avoid the cavitation desorption artifact, located at about 4 nm, that does not represent any real pores. Sample UiO-66-NDC-30AA has the narrowest hysteresis loop. It means that the pores have regular shape with few narrow necks or others defects. Sample UiO-66-NDC-0BA has a continuously narrow loop with the sharp step-down of the desorption branch. It is located in a narrow range of the

relative pressure P/P_0 (for nitrogen 0.4-0.5 at the temperature 77 K) which correlates with the literature [59]. The pore size of samples UiO-66-NDC-0BA and -30AA are also presented in Figure 3.1b.

Thus, using NDC acid for the formation of linkers leads to the decrease of specific surface area and pore volume in comparison with classic UiO-66-BDC. Using of acetic acid as the modulator in the synthesis and using the mixture of NDC and BDC for the linkers formation lead to the increase of specific surface area and pore volume in comparison with UiO-66-NDC-0BA. Pore size for all samples is similar.

3.2 Influence of hydrogenation/dehydrogenation on the specific surface area, pore volume, and pore size

The activation at 200 °C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation lead to the decrease of the specific surface area for samples UiO-66-NDC-0BA from 528 to 419 m²/g and UiO-66-NDC-50:50 from 853 to 779 m²/g (Table 3.1). The value of specific surface area for sample UiO-66-NDC-30AA changes slightly from 734 to 721 m²/g. Pore volumes also exhibit similar changes – values of samples UiO-66-NDC-0BA and -50:50 decrease, when UiO-66-NDC-30AA has similar values for the as-synthesized and for the hydrogenated/ dehydrogenated samples. However, pore size doesn't change for all samples (Table 3.1).

Figure 3.2 (a-c) presents volumetric N₂ at 77K adsorption/ desorption isotherms of the samples after the treatment. Uptaken volume by sample UiO-66-NDC-0BA decreases by 30 cm³/g in average, which is the biggest difference between the as-synthesized and the hydrogenated/ dehydrogenated samples. It is consistent with the quantitative results of specific surface area and pore volume determination. It is believed to be related to the changing in the structure or degradation of the linkers during the activation process, or with the occupation of the pores by hydrogen during the hydrogenation process. Hysteresis loop becomes slightly wider, but the cavitation step remains.

Isotherms of sample UiO-66-NDC-30AA before and after the treatment are similar. This also correlates with the results of specific surface area and pore volume determination (Table 3.1). Hysteresis loop doesn't change. Sample UiO-66-NDC-50:50 has decreased the cumulative volume of nitrogen (approximately 20 cm³/g) (Figure 3.2c). Hysteresis loop becomes wider, and the step-down of the desorption branch becomes sharper. Here also, the cavitation step is still evident.

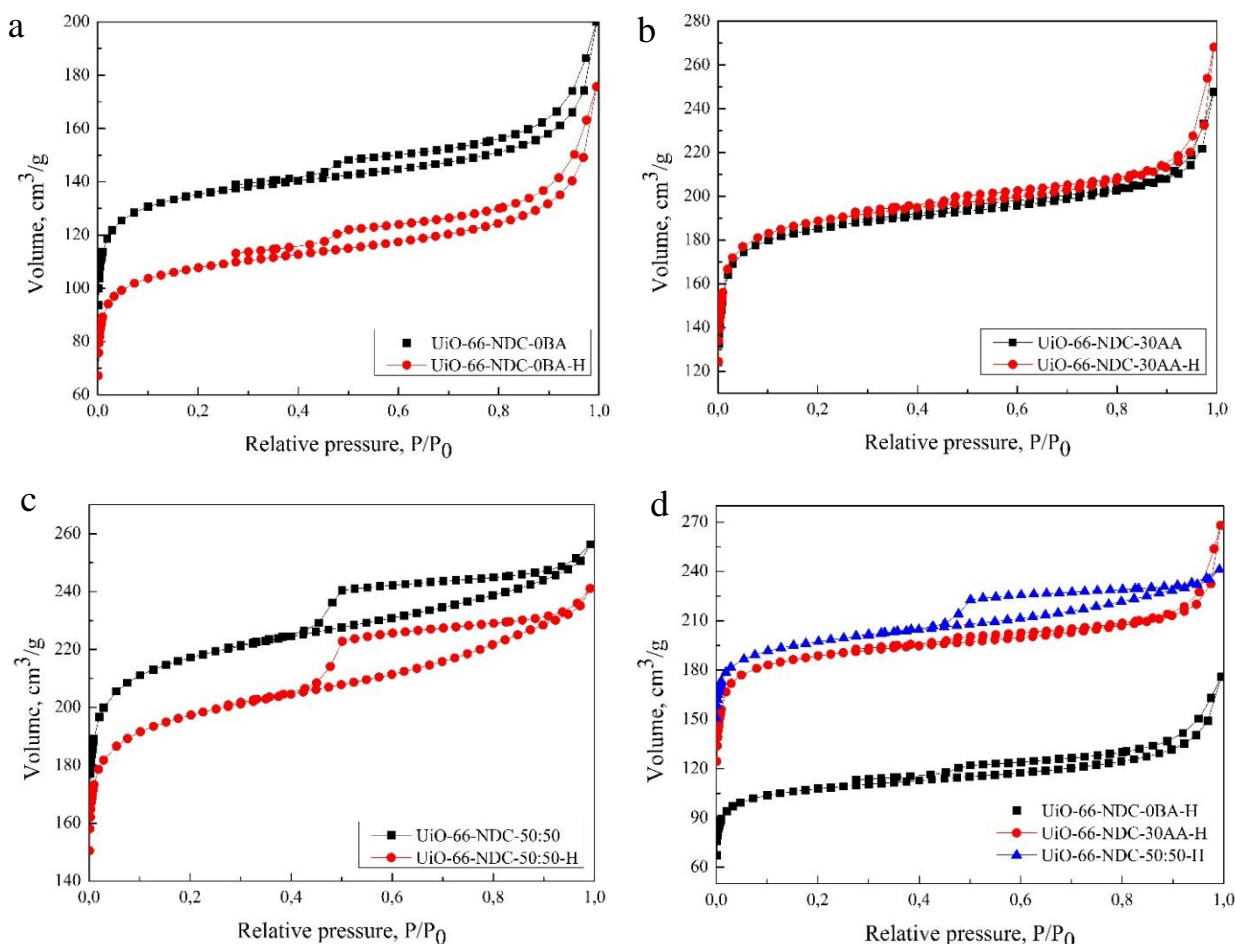


Figure 3.2 – Volumetric N₂ adsorption/ desorption isotherms of samples after the activation at 200 °C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation: (a) – UiO-66-NDC-0BA, (b) – UiO-66-NDC-30AA, (c) – UiO-66-NDC-50:50, (d) – comparison of all samples

Figure 3.2d presents the comparison of all samples after the activation and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation. As it can be seen, sample UiO-66-NDC-0BA has the lowest volume uptake. Sample UiO-66-NDC-50:50 still has the highest value, though it decreased almost to the value of sample UiO-66-NDC-30AA.

The main peaks of pore size distribution in Figure 3.3 (a-c) for hydrogenated/ dehydrogenated samples UiO-66-NDC-0BA, -30AA and -50:50 respectively change slightly relatively to the as-synthesized samples. The main change of the peak is the decrease of dV for all samples, and becoming narrower for samples UiO-66-NDC-0BA and -50:50. Sample UiO-66-NDC-30AA has the least change in pore size distribution. As it can be seen in Figure 3.3d, comparison of all samples after the activation and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation shows similar results as a comparison of the as-synthesized samples – sample UiO-66-NDC-50:50 has wider pores than other samples.

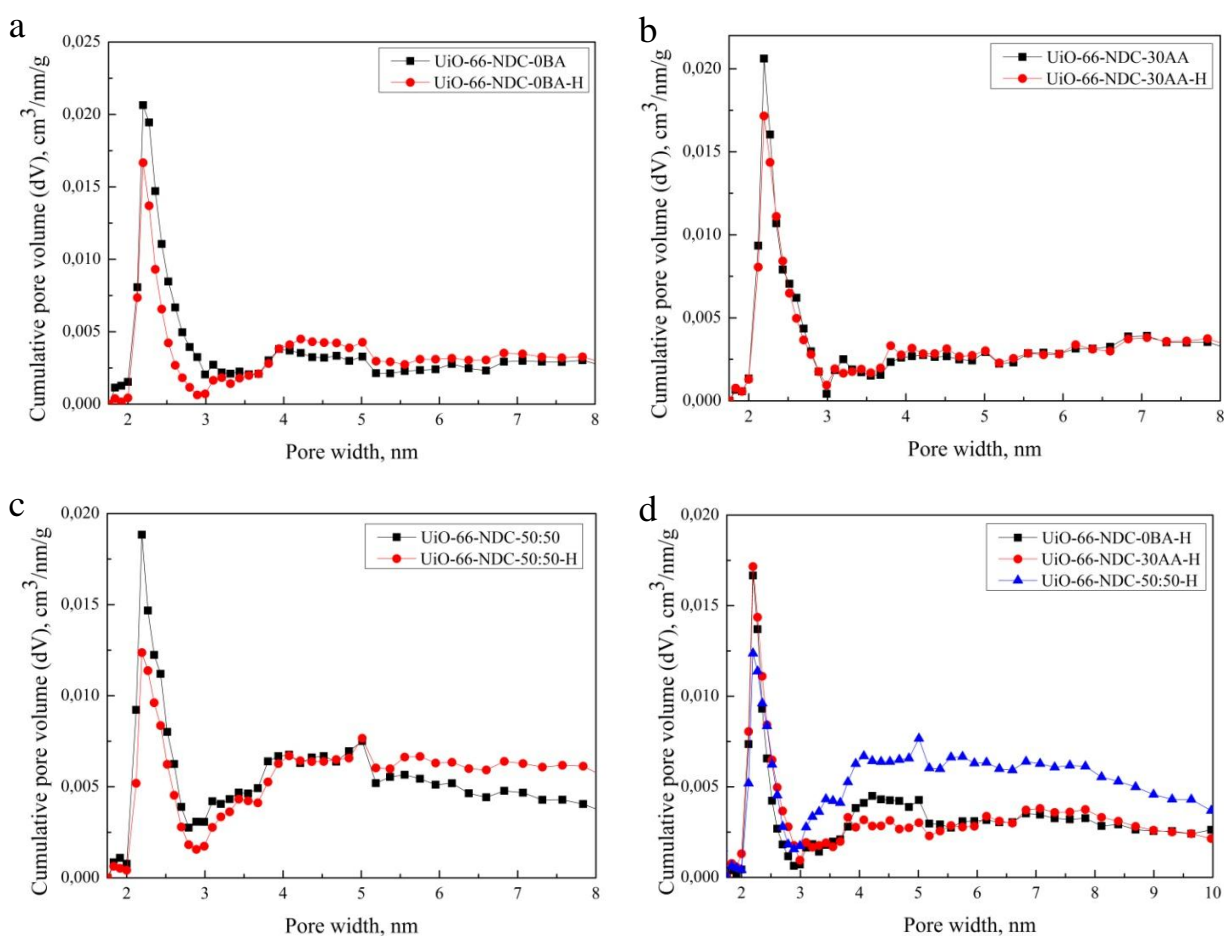


Figure 3.3 – Pore size distribution of samples after the activation at 200 °C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation: (a) – UiO-66-NDC-0BA, (b) – UiO-66-NDC-30AA, (c) – UiO-66-NDC-50:50, (d) – comparison of all samples

Thus, the activation at 200 °C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation at -196 °C lead to the general decrease of specific surface area and pore volume for samples UiO-66-NDC-0BA and -50:50. It means that

frameworks based on NDC and on the mixture of NDC and BDC didn't demonstrate sufficient stability towards the high temperatures or saturation of hydrogen. Sample UiO-66-NDC-30AA has only slight changes in the pore textural properties, confirming its good stability towards the treatment done in this work.

3.3 Influence of adding of the modulator and mixing the linkers on the structure

Comparison of XRD patterns of as-synthesized UiO-66NDC-0BA, -30AA and -50:50 (Figure 3.4) shows that all materials have similar structures. Moreover, all patterns correspond to the results presented in the literature [42, 54]. However, sample UiO-66-NDC-30AA has narrower reflex at $\approx 7^\circ$ (2θ) which is more intensive in comparison with the reflexes of other samples. It can be related to the high level of crystallinity.

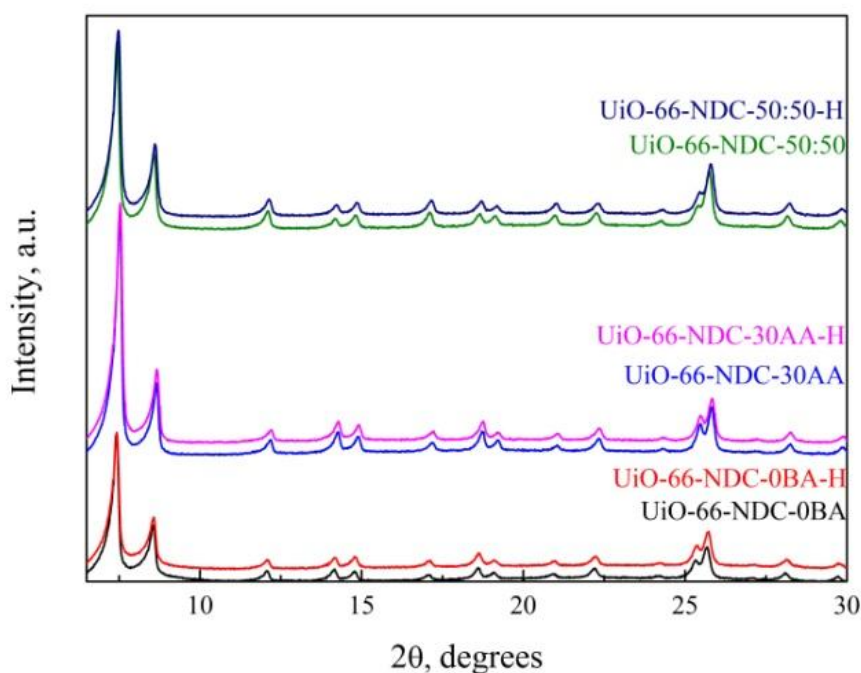


Figure 3.4 – Comparison of powder XRD patterns of as-synthesized UiO-66-NDC MOFs, and after the activation and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation

Figure 3.5a presents IR spectra of the as-synthesized samples. It can be seen, that the spectra have a lot of peaks in the range from 600 to 1800 cm^{-1} . All signals in the higher wavenumber range are related to the O-H stretch bonds in carboxylic acids. Sample UiO-66-NDC-50:50 has a medium double peak in the range of 2850-3000 cm^{-1} that can be caused by C-H stretching alkane bond.

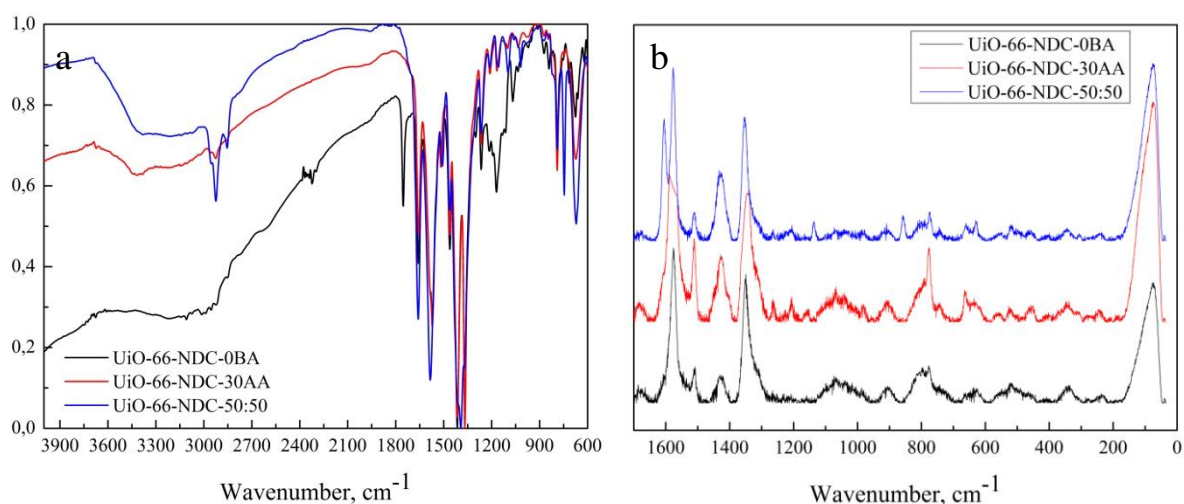


Figure 3.5 –IR (a) and Raman (b) spectrums of as-synthesized UiO-66-NDC

At $\approx 1800 \text{ cm}^{-1}$ sample UiO-66-NDC-0BA has a peak which other samples don't have. It can be identified as C=O bond and characterized as anhydride. One more difference between the samples is in the range of $1200\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ where sample UiO-66-NDC-0BA has more intensive peak in comparison with other samples. Strong peaks in this range can be interpreted as C-O bonds. In all other ranges peaks for all samples are similar.

Raman spectrum exhibits many features in the $1700\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$ range (Figure 3.5b). Here, peak with the strong intensity at $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$ ascribes lattice vibrations. In the range of $630\text{-}980$, there are many weak broad peaks, which correspond to C-C aliphatic chains. The low-frequency carbon-carbon vibrations are around 800 cm^{-1} , and this peak changes from sample to sample. UiO-66-NDC-30AA has the highest intensity of the peak, sample -50:50 has the lowest intensity. It can be explained by the fact that structures -0BA and -30AA have more carboxylic rings than the structure of -50:50 sample. The most intensive peak of -30AA is because of the most separated crystals as a result of adding the acetic acid. In the range of $1000\text{-}1120 \text{ cm}^{-1}$ bands ascribed to C-O-C bonds. One of the most intensive peaks belonging to all samples is the peak in the range of $1320\text{-}1370 \text{ cm}^{-1}$, which indicates bonds with nitrogen. The presence of nitrogen is explained due to the studying of as-synthesized samples without any treatment, and solvent molecules are still in pores. Here, DMF included N was used as a solvent. The next range is from 1405 to 1455 cm^{-1} . Here is CH_3 band with a medium intensity peak. The

intensity increases for -30AA and -50:50 samples. The feature at 1505 cm^{-1} ascribes aromatic ring, and the sample synthesized with the usage of modulator has the highest intensity. In figure 3.5b we can see the vibrations of two carbon atoms linked by strong double bonds (C=C) at around 1600 cm^{-1} . Here, sample UiO-66-NDC-50:50 has doubled peak.

Thus, all samples have slight differences in the structures. The majority of bonds are double bonds between carbon in aromatic rings, bonds C-O, C=O and C-H.

3.4 Influence of hydrogenation/dehydrogenation on the structure

Comparison of XRD data collected on as-synthesized and materials after the activation at the temperature of $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and seven cycles of hydrogenation/dehydrogenation are presented in Figure 3.4. All measurements were carried out on air, so there is hydroxylated form of UiO-66-NDC. It can be seen, that activation at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and subsequent sorption and desorption of hydrogen don't influence on the structure. All samples present unchanged XRD patterns after the treatment. In each case, the peak positions and the ratios of peak heights remain the same indicating no loss of crystallinity.

To study the structure change after the activation and hydrogenation/dehydrogenation FT-IR spectroscopy also was used. IR-spectra of sample UiO-66-NDC-0BA are presented in Figure 3.6a. After the treatment the sample has more intensive peak than as-synthesized sample in the high wavenumber range which is related to the presence of bigger amount of O-H bonds. Probably, it is caused by the filling of the pores by hydrogen molecules during the sorption and not complete removal of them during the desorption process. This correlates with the results of study of the specific surface area – it decreases after the treatment. As it is seen, after the treatment peaks in the ranges of $1850\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ and $1250\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ disappear or their intensity decreases dramatically. Strong peaks in that ranges identify C=O and C-O bonds respectively. It means that structure of UiO-66-NDC-0BA doesn't demonstrate high stability towards the treatment.

Sample UiO-66-NDC-30AA shows more stable structure towards the activation and hydrogenation/ dehydrogenation (Figure 3.6b). All peaks are similar for the as-synthesized sample and sample after the treatment besides one peak disappears in the range of 1750-1850 cm^{-1} . As for the previous sample, it is related to the C=O bonds.

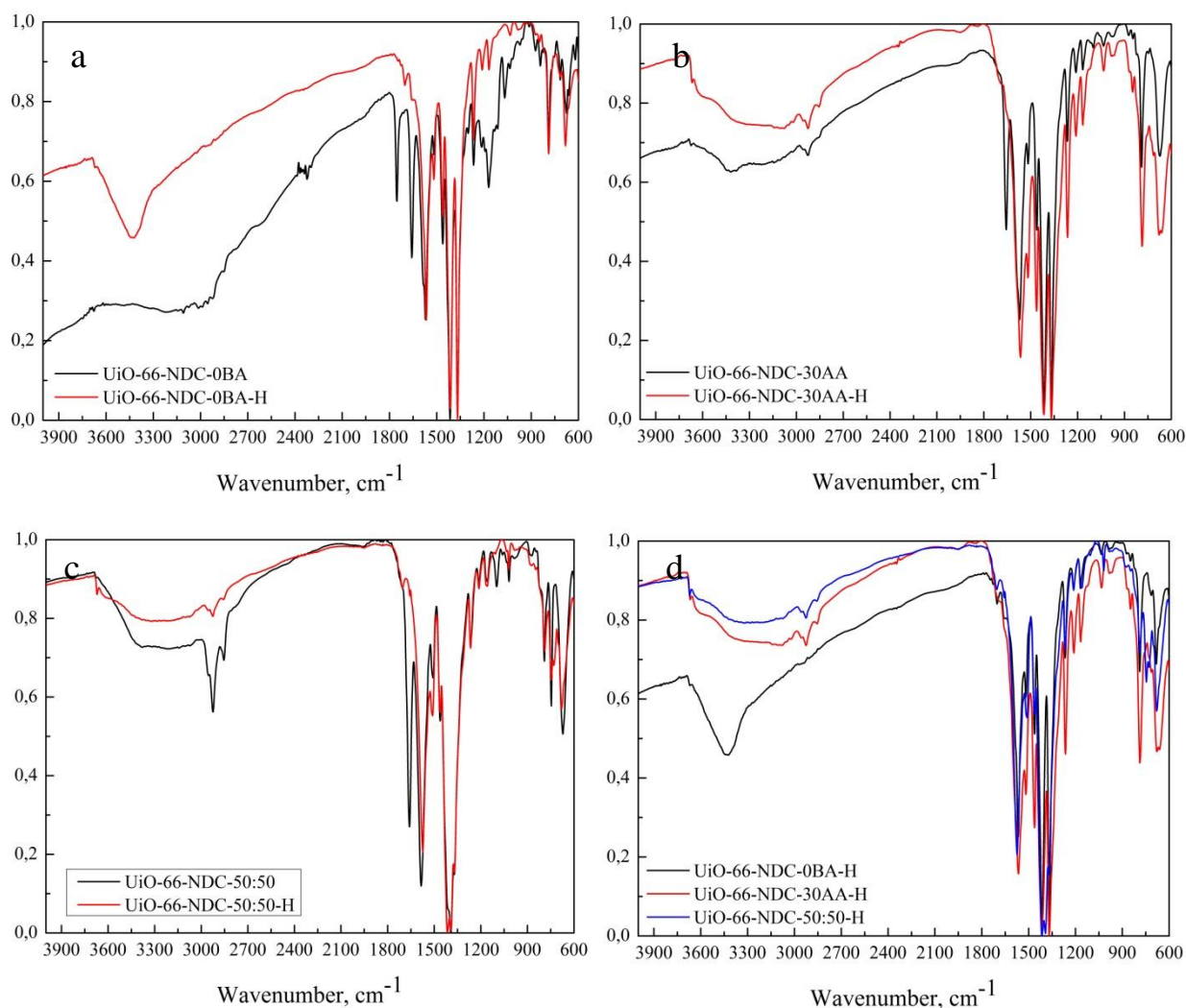


Figure 3.6 – IR-spectra of samples after the activation at 200 °C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation: (a) – UiO-66-NDC-0BA, (b) – UiO-66-NDC-30AA, (c) – UiO-66-NDC-50:50, (d) – comparison of all samples

Figure 3.6c presents IR-spectra of sample UiO-66-NDC-50:50. The structure changes in the similar way as other samples – the peak in the range of 1750-1850 cm^{-1} . The medium double peak in the range of 2850-3000 cm^{-1} that can be caused by C-H bonds also almost disappears.

Comparison of spectra of all samples shows that after the treatment they have similar structures in the low wavenumber range (Figure 3.6d). In the high wavenumber range sample UiO-66-NDC-0BA has more intensive peak related to O-H bonds.

3.5 Influence of adding of modulator and mixing the linkers on the morphology

The SEM microphotographs were used to investigate the morphologies, crystallinity, and microstructure of UiO-66-NDC MOFs. As shown in Figure 3.7 (a, b, c), the sample UiO-66-NDC-0BA is intergrown aggregates (around 1-2 μm) of very small crystals (around 100-200 nm). The shape of crystals is comparable to octahedral shape.

Figure 3.7 (d, e, f) presents SEM images of UiO-66-NDC-30AA. Regarding the literature [52-54], adding of a modulator leads to increasing of crystal size and to individual nanocrystals growth. Nevertheless, here are a separated crystals, but intergrown crystals also can be observed. The size of isolated crystals is approximately 50-100 nm, and the size of intergrown aggregates is about 300-700 nm. Therefore, adding a modulator leads to decreasing of the aggregate size, and the crystal size, however it leads to more dispersed crystals.

Mixing of linkers (sample UiO-66-NDC-50:50) reduces the size of the intergrown aggregates of the crystals in comparison with -0BA (Figure 3.7 g, h, i). Moreover, almost all crystals are present as intergrown aggregates, this sample has very small amount of isolated crystals.

Since SEM provided the exterior morphology and can show shape and size of particles, TEM is used for investigation of single or separated crystals of MOFs [42, 57]. As it can be seen in Figure 3.8 (a-d), the crystals of UiO-66-NDC-0BA are small (approximately 100-200 nm) that correlates with SEM data. Intergrown aggregates are almost impenetrable to the electron beam, but separated crystals are penetrable. The shape of separated crystals can be indicated easily – crystals are octahedral.

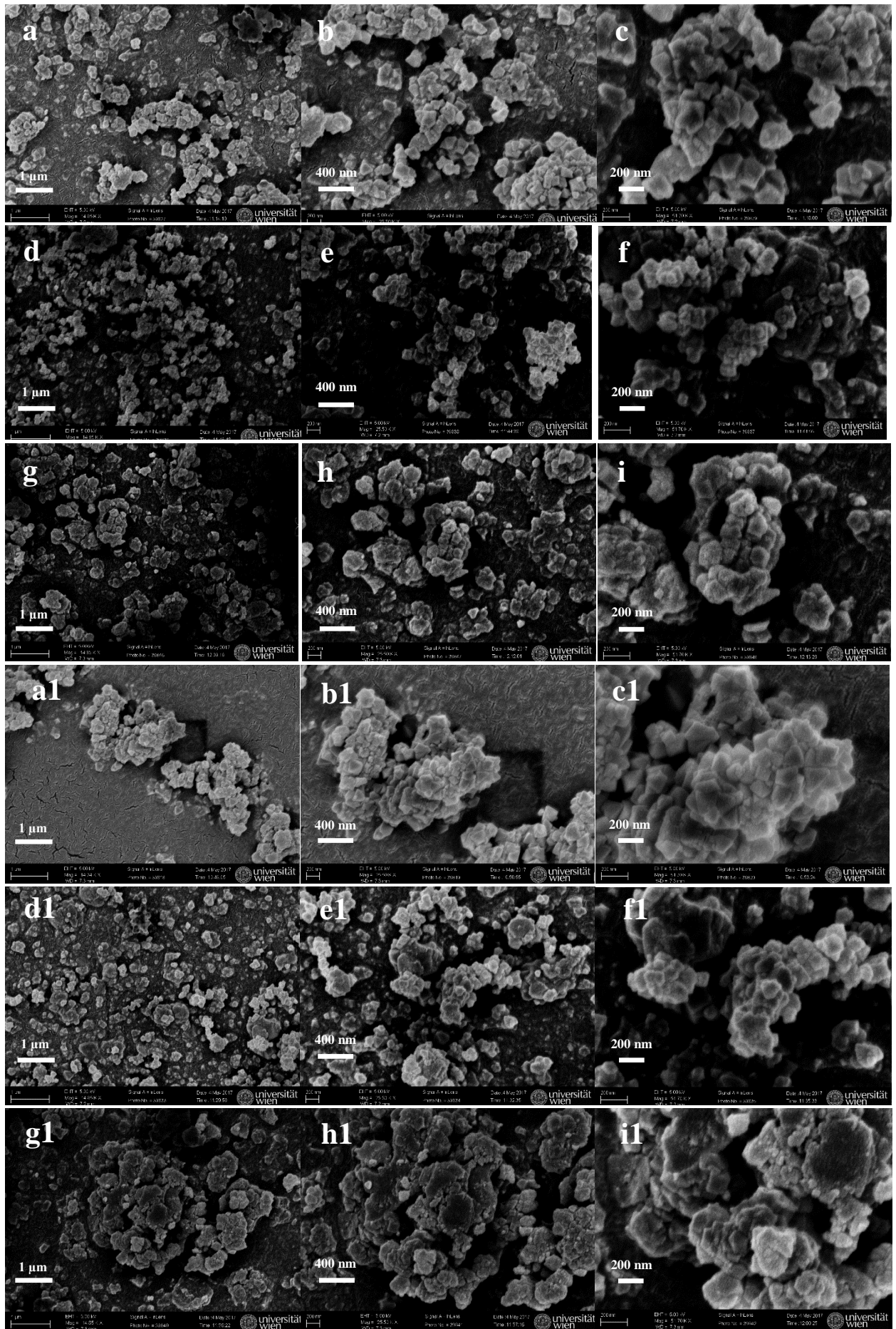


Figure 3.7 – SEM images of UiO-66-NDC: (a, b, c) -0BA, (d, e, f) -30AA, (g, h, i)

-50:50 as-synthesized, and (a1, b1, c1) -0BA, (d1, e1, f1) -30AA, (g1, h1, i1) -
50:50 after 7 cycles of hydrogenation/dehydrogenation

Figure 3.8 (e-h) presents TEM images of UiO-66-NDC-30AA. In consistent with SEM data, the aggregates are smaller than for the previous sample and almost impenetrable to the electron beam. Separated crystals have different shapes, the majority seems octahedral. Crystal size is approximately 50-100 nm.

TEM microphotographs of the sample UiO-66-NDC-50:50 are presented in Figure 3.8 (i-l). As it can be seen, intergrown aggregates are more impenetrable to the electron beam than other samples. The intergrown aggregates have higher density; the sample almost has no separated crystals. The shape of isolated crystals that are on the edge of the aggregates cannot be identified. Thus, using the mixture of acids to form the linkers in the MOFs structure leads to the formation of small crystals without specific shape which grow together.

3.6 Influence of hydrogenation/dehydrogenation on the morphology

Thermal treatment and subsequent seven cycles of hydrogenation/dehydrogenation make separated crystals of UiO-66-NDC-0BA (Figure 3.7 a1, b1, c1) to grow together in bigger aggregates (around 3 μm) than as-synthesized material. As it can be seen in Figure 3.7 (a1), the material almost has no small aggregates or separated crystals. Crystal size is similar to the as-synthesized material.

Figure 3.7 (d1, e1, f1) presents microphotographs of UiO-66-NDC-30AA after sorption and desorption of hydrogen. This treatment influences on the morphology slightly. Shape and size of the aggregates and crystals are similar to the as-synthesized material.

Thermal treatment, hydrogenation, and dehydrogenation have the strongest effect on morphology for UiO-66-NDC-50:50 sample. Crystals form bigger aggregates (around 4-5 μm) than in the as-synthesized sample. The shape of the aggregates and their surface indicates changing in morphology – surface has no crystals, but it is smooth. The shape of crystals can't be indicated.

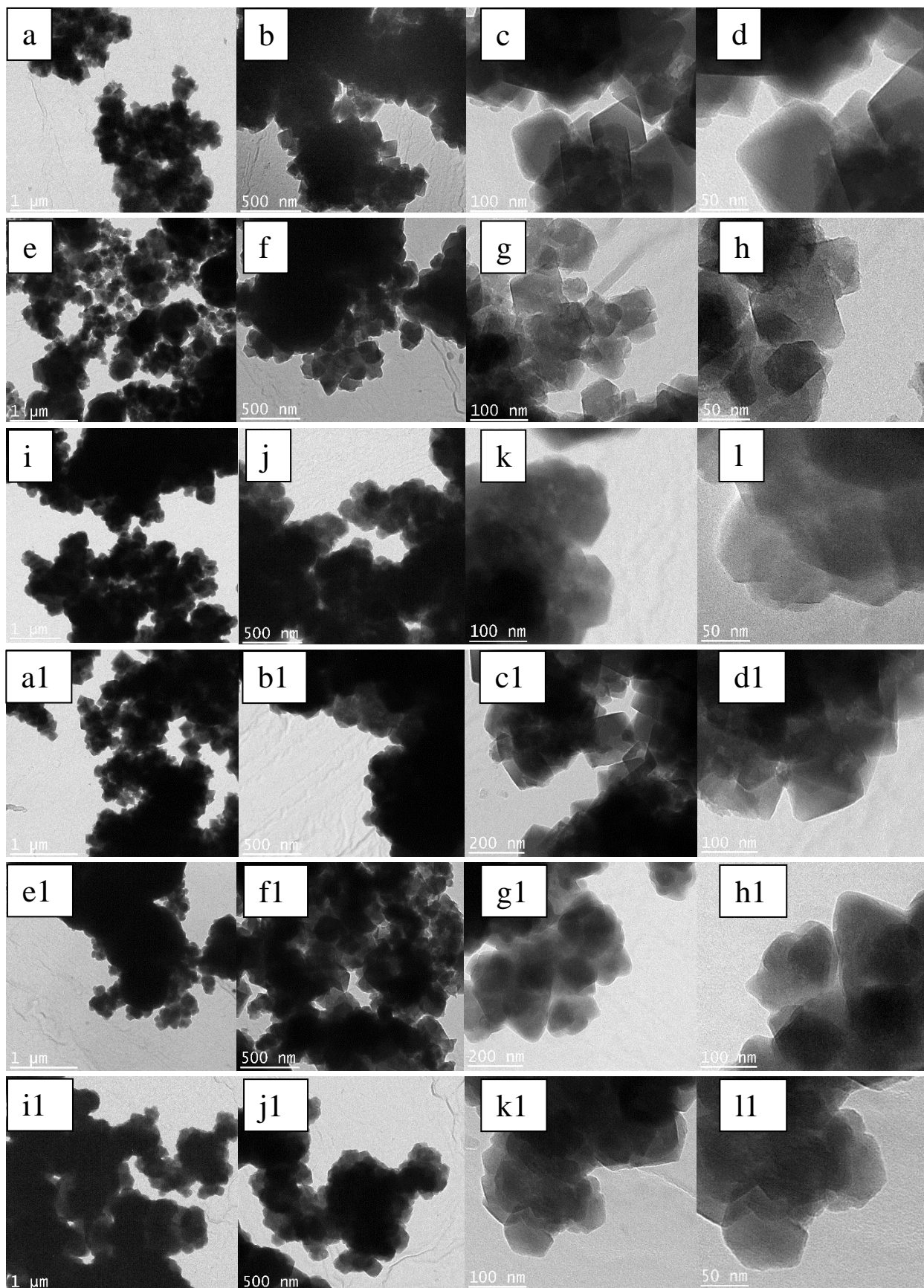


Figure 3.8 – TEM images of UiO-66-NDC: (a, b, c, d) -0BA, (e, f, g, h) -30AA, (i, j, k, l) -50:50 as-synthesized, and (a1, b1, c1, d1) -0BA, (e1, f1, g1, h1) -30AA, (i1, j1, k1, l1) -50:50 after 7 cycles of hydrogenation/dehydrogenation

To study the influence of the activation process and cycles of hydrogenation/ dehydrogenation analysis of materials TEM was used. As it can be seen in Figure 3.8 (a1-d1) these processes have no significant influence on the morphology and crystallinity of the sample UiO-66-NDC-0BA. The ingrown aggregates are impenetrable to the electron beam, as the as-synthesized sample. Shape and size of the crystals don't change.

Figure 3.8 (e1-h1) presents TEM images of the sample UiO-66-NDC-30AA which aggregates are also impenetrable to the electron beam. However, the shape and the size of the crystals on the edges of the aggregates are not clearly identified. The possible cause is the process of the activation at the temperature of 200°C before the hydrogenation. The high temperature could influence on the surface of the crystals, and make them more spherical and make their edges not so sharp.

TEM microphotographs of the sample UiO-66-NDC-50:50 are presented in Figure 3.8 (i1-11). Comparison with TEM images of as-synthesized material in Figure 3.8 (i-1) shows that morphology and crystallinity don't change significantly. The crystals has no sharp edges, the shape is spherical.

Thus, the study of morphology shows that most stable towards the treatment sample is uiO-66-NDC-30AA – its shape, size and amount of the separated crystals change insignificantly.

3.7 Influence of adding of modulator and mixing the linkers on the sorption/desorption of hydrogen

Different gases uptakes have a linear dependence on the specific surface area and pore volume at high pressures as expected from previous results reported in the literature [57]. However, it is believed that specific surface area and pore volume are not the main factors that determine the amount of gas adsorbed. The quality of the pores must be considered as well. The relative size of the pores regarding the gas that is taken in is one of the critical aspects. An optimal material

should have pores that fit the size of the gas molecules well and have the largest possible pore volume [6].

Hydrogen adsorption and desorption kinetics of UiO-66-NDC-0BA samples are reported in Figure 3.9. Seven cycles of hydrogenation and dehydrogenation were performed to study the stability of these materials towards hydrogen storage. It can be seen that lines of sorption have a wide range of hydrogen concentration, and kinetics of sorption has significant differences from cycle to cycle (Figure 3.9a). It can be caused by the low stability of the structure and no complete removal of hydrogen from the pores during the desorption. The time of the hydrogenation is also varied from approximately 2100 s to 3250 s.

However, the first and the last lines of sorption are the most similar to each other. The total concentration of taken hydrogen after 7 cycles is 6.6 % wt, and the time of sorption is 2100 s. Hydrogen desorption kinetics also differs from cycle to a cycle and has a range of concentrations. The time of desorption is similar for all cycles and it is approximately 2100 s. The kinetics has an unusual stepped character, which could be related to several statements of the taken hydrogen. This requires more experiments with the various parameters to explain.

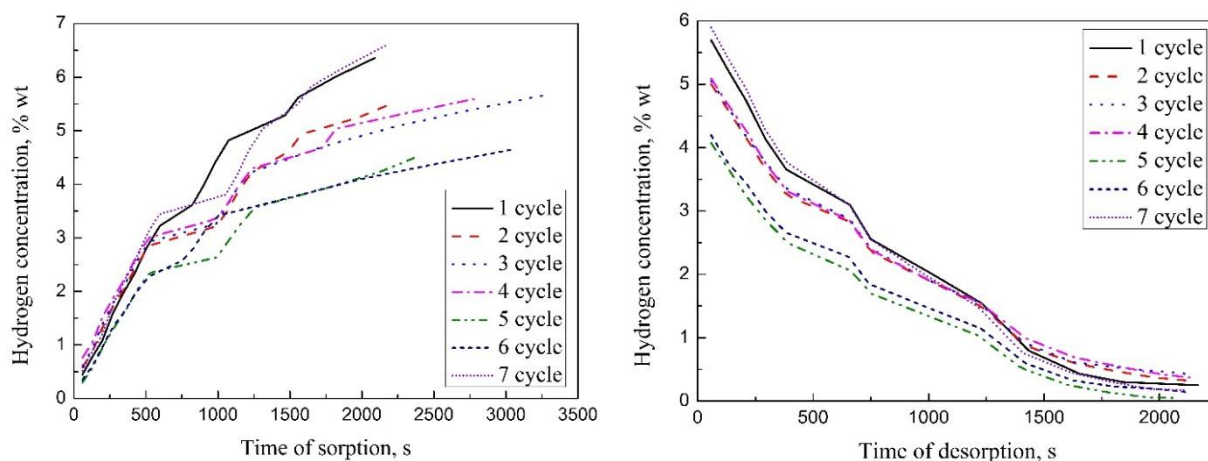


Figure 3.9 – (a) Adsorption and (b) desorption kinetics of UiO-66-NDC-0BA

Figures 3.10a and 3.10b present adsorption and desorption kinetics of UiO-66-NDC-30AA respectively. Here, the convergence of the lines is higher than for the previous sample. The process includes three steps which are clearly distinguished. Total hydrogen concentration is approximately 7.5 % wt, which is higher than the amount of UiO-66-NDC-0BA. With the increasing of cycles, the

capacity decreases slightly. Desorption lines are also similar to the previous results. Higher hydrogen uptake is related to the more separated crystals (Figure 3.7), pore volume (Table 3.1), and the specific surface area in comparison with UiO-66-NDC-0BA. It is proved that adding of modulator leads to the formation of more separated crystals with bigger pores, and it influences on the sorption of hydrogen – the capacity becomes higher.

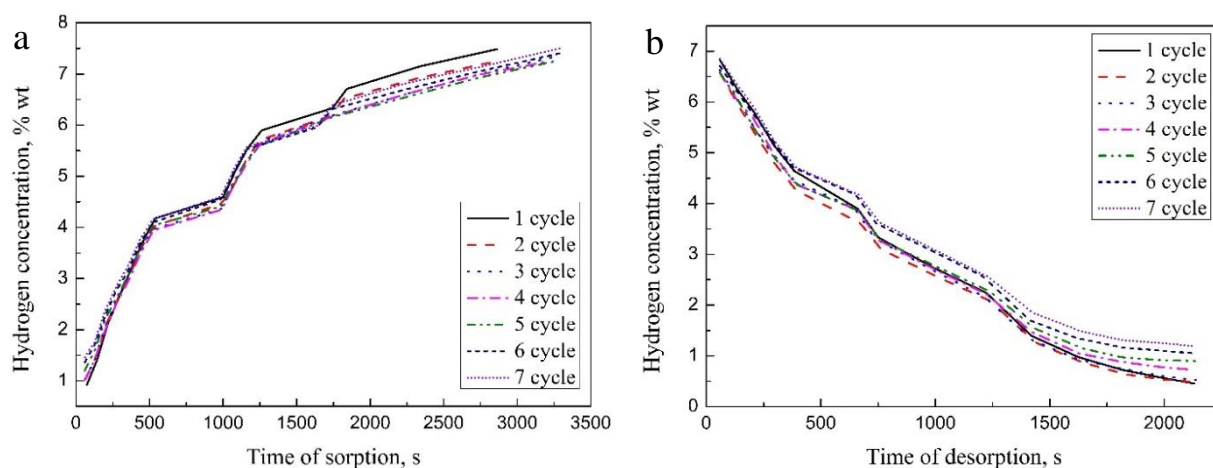


Figure 3.10 – (a) Adsorption and (b) desorption kinetics of UiO-66-NDC-30AA

Adsorption and desorption kinetics of UiO-66-NDC-50:50 is presented in Figure 3.11a and 3.11b respectively. Steps of adsorption and desorption are not as clear as for UiO-66-NDC-30AA sample. Among all samples the sample -50:50 has the highest hydrogen uptake – approximately 8.3 % wt. However, the increasing of cycles leads to the decreasing of capacity (about 7.5 % wt). Here, desorption lines have a good correlation to each other. Thus, the mixing of linkers influences on the uptake of hydrogen making it higher in the comparison with -0BA sample. These results correlate with the results of the textural properties (Table 3.1).

Hydrogen uptakes of UiO-66-NDC-0BA, -30AA, -50:50 are higher than results reported in the literature for standard UiO-66 with the linkers of terephthalic acid [41, 57-58]. The average amount of hydrogen taken by UiO-66 regarding to the literature is about 2.4 % wt at the temperature of 77 K and the pressure of 38 bar (38 atm) [57]. This high hydrogen uptake probably can be related to the pore size and pore volume which are more suitable for hydrogen.

However, this point needs to be studied more at different parameters of the hydrogenation/ dehydrogenation.

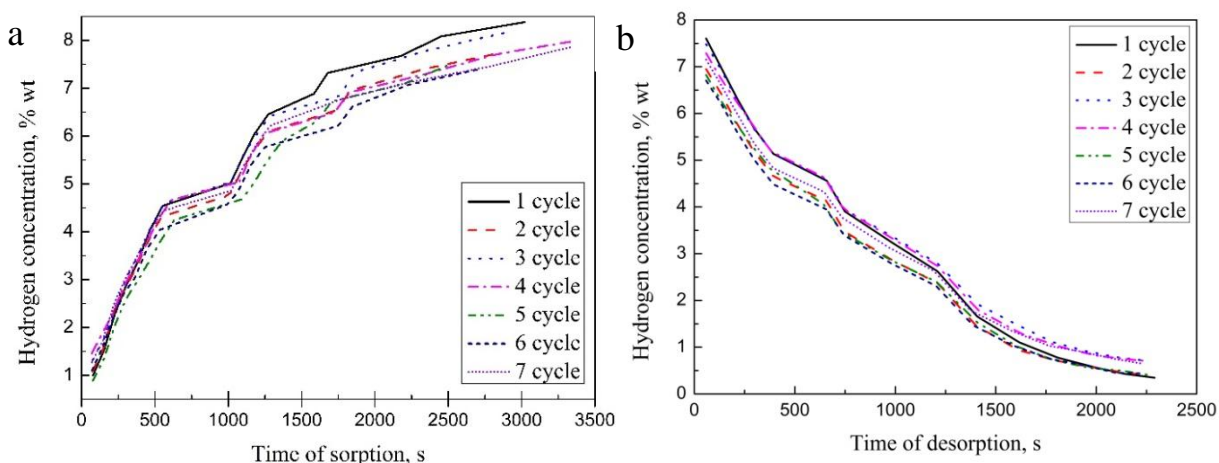


Figure 3.11 – (a) Adsorption and (b) desorption kinetics of UiO-66-NDC-50:50

PCI curves of sorption and desorption of UiO-66-NDC-0BA, -30AA, -50:50 are presented in Figure 3.12a, b, c respectively. It is linear dependence between hydrogen concentration and pressure. Regarding to the results presented in the literature, the expected point of saturation would be at approximately 38 atm.

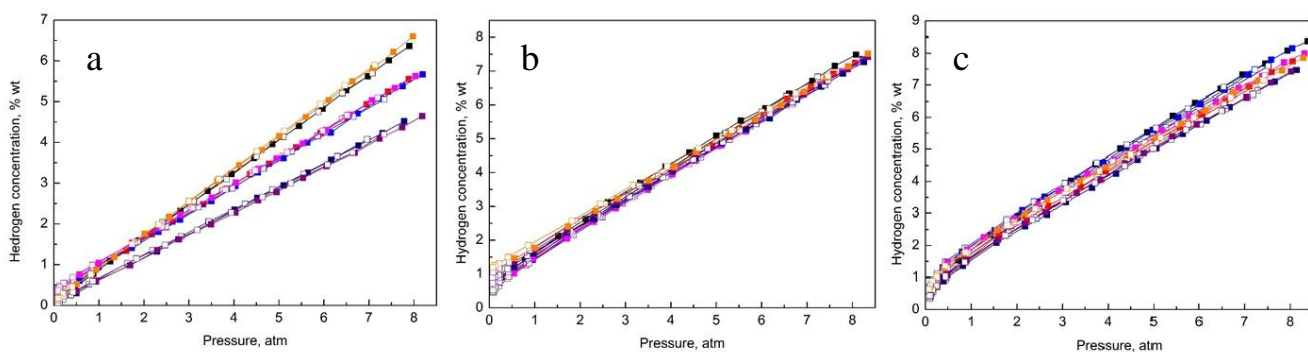


Figure 3.12 – Hydrogen isotherms of sorption (filled squares) and desorption (empty squares) of (a) UiO-66-NDC-0BA, (b) -30AA, and (c) -50:50. Cycles: 1 – black, 2 – red, 3 – blue, 4 – pink, 5 – dark blue, 6 – purple, 7 – orange.

Thus, the study of the uptake of hydrogen shows that the most stable towards the hydrogenation and dehydrogenation processes is the sample UiO-66-NDC-30AA. Its hydrogen capacity changes insignificant during 7 cycles in comparison with other samples.

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

С целью выявления потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором в будущем будет продаваться разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга).

Объектом исследования являются металлоорганические каркасные структуры (MOFs) UiO-66-NDC, которые представляют собой потенциальные материалы-накопители водорода.

Потенциальными потребителями являются коммерческие и государственные организации.

К коммерческим и государственным организациям можно отнести все предприятия, которые так или иначе связаны с водородной энергетикой, производством топливных элементов на основе водорода, а также лаборатории, разрабатывающие альтернативные источники энергии. Эти организации могут являться как прямыми потребителями, так и компаниями-перекупщиками.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,18	5	3	3	0,9	0,54	0,54
3. Энергоэкономичность	0,13	5	4	3	0,65	0,52	0,39
4. Безопасность	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3

5. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,09	5	3	3	0,45	0,27	0,27
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
3. Цена	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4
5. Финансирование научной разработки	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
6. Срок выхода на рынок	0,05	4	5	4	0,2	0,25	0,2
Итого	1	58	47	46	4,88	3,77	3,36

4.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Он проводится в несколько этапов.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Дадим трактовку каждому из этих понятий.

1. Сильные стороны. Сильные стороны – это факторы, характеризующие конкурентоспособную сторону научно-исследовательского проекта. Сильные стороны свидетельствуют о том, что у проекта есть отличительное преимущество или особые ресурсы, являющиеся особенными с точки зрения конкуренции. Другими словами, сильные стороны – это ресурсы или возможности, которыми располагает руководство проекта и которые могут быть эффективно использованы для достижения поставленных целей. При этом важно рассматривать сильные стороны и с точки зрения руководства проекта, и с точки зрения тех, кто в нем еще задействован.

2. Слабые стороны. Слабость – это недостаток, упущение или ограниченность научно-исследовательского проекта, которые препятствуют

достижению его целей. Это то, что плохо получается в рамках проекта или где он располагает недостаточными возможностями или ресурсами по сравнению с конкурентами.

3. Возможности. Возможности включают в себя любую предпочтительную ситуацию в настоящем или будущем, возникающую в условиях окружающей среды проекта, например, тенденцию, изменение или предполагаемую потребность, которая поддерживает спрос на результаты проекта и позволяет руководству проекта улучшить свою конкурентную позицию.

4. Угроза представляет собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта, которые имеют разрушительный или угрожающий характер для его конкурентоспособности в настоящем или будущем. В качестве угрозы может выступать барьер, ограничение или что-либо еще, что может повлечь за собой проблемы, разрушения, вред или ущерб, наносимый проекту.

Таблица 4.2 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Экологичность технологии.</p> <p>С3. Квалифицированный персонал.</p> <p>С4. Низкая стоимость производства по сравнению с аналоговыми технологиями.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Длительный период поставки реагентов.</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытаний.</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p> <p>Сл4. Отсутствие отечественных компаний производителей реагентов, необходимых для синтеза материалов.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Снижение себестоимости продукции</p> <p>В2. Повышение стоимости конкурентных разработок</p> <p>В3. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ</p> <p>В4. Способствование перехода государства к</p>		

экологически безопасным видам топлива		
Угрозы: У1. Отсутствие спроса на альтернативные источники энергии У2. Ограничения на экспорт технологии У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства		

После того как сформулированы четыре области SWOT следует реализация второго этапа.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	-	+
	B2	+	+	-	+
	B3	0	+	+	+
	B4	+	+	0	+

Анализ интерактивных таблиц представляется в форме записи сильно коррелирующих сильных сторон и возможностей, или слабых сторон и возможностей и т.д. следующего вида: В1С1С2С3; В2С1С2С3. Каждая из записей представляет собой направление реализации проекта.

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа дипломной работы, таблица 4.4. Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

Таблица 4.4 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Экологичность технологии.</p> <p>С3. Квалифицированный персонал.</p> <p>С4. Низкая стоимость производства по сравнению с аналоговыми технологиями.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Длительный период поставки реагентов.</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытаний.</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p> <p>Сл4. Отсутствие отечественных компаний производителей реагентов, необходимых для синтеза материалов.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Снижение себестоимости продукции</p> <p>В2. Повышение стоимости конкурентных разработок</p> <p>В3. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ</p> <p>В4. Способствование перехода государства к экологически безопасным видам топлива</p>	<p>При снижении себестоимости продукта и его высокой экологической безопасности можно заявить об экономичности, энергоэффективности и экологичности технологии, а также повышении квалификации персонала.</p>	<p>Научно-исследовательские достижения ТПУ могут быть использованы при отсутствии необходимого оборудования и недостатке финансирования.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Отсутствие спроса на альтернативные источники энергии</p> <p>У2. Ограничения на экспорт технологии</p> <p>У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p>	<p>Заявленная экономичность и энергоэффективность может быть не оправдана при отсутствии спроса на новые технологии, ограничении на экспорт и несвоевременном финансировании научного исследования.</p>	<p>Отсутствие необходимого оборудования и длительность периода поставки реагентов может привести к отсутствию спроса на новые технологии.</p>

4.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 4.5 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	5	5
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	2	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	46	50

Так как суммарное количество баллов находится в диапазоне от 45 до 59, то перспективность разработки считается выше среднего. В качестве метода коммерциализации результатов научно-технического исследования была

выбрана передача интеллектуальной собственности в уставной капитал предприятия, в данном случае – Томского политехнического университета.

4.4 Инициация проекта

Таблица 4.6 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Министерство природных ресурсов и экологии РФ	Повышение уровня экологической безопасности топлива
Общество	Снижение уровня загрязнения окружающей среды за счет экологически чистых источников энергии

Таблица 4.7 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследование структуры и свойств металлоорганических каркасных структур UiO-66-NDC, синтезированных тремя способами, для их использования в качестве материалов-накопителей водорода для их дальнейшего использования в топливных элементах
Ожидаемые результаты проекта:	Получение оценки возможности использования данных материалов в топливных элементах
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность результатов
Требования к результату проекта:	Требование:
	Соответствие результатов исследования требованиям, предъявляемым к материалам-накопителям водорода

Таблица 4.8 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Лаптев Роман Сергеевич, НИ ТПУ, кафедра ОФ, ассистент, к.т.н.	Руководитель	Координация деятельности проекта	80
2	Прямушко Татьяна Сергеевна, НИ ТПУ, кафедра ОФ, магистрант	Исполнитель	Выполнение НИР	485
ИТОГО:				565

Таблица 4.9 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	282840,9
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ, ЮФУ, Министерство образования, науки и культуры Австрии
3.2. Сроки проекта:	01.02.16-31.05.17
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.02.16

3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.17
--------------------------------	----------

4.5 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

Таблица 4.10 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Составление технического задания	5	01.02.16	06.03.16	Руководитель
Изучение литературы	69	06.02.16	16.02.16	Студент
Написание литературного обзора	76	22.02.16	07.04.16	Руководитель Студент
Синтез образцов	28	01.06.16	28.06.16	Инженер
Исследование образцов	100	01.09.16	07.12.16	Инженер Студент
Обработка результатов	25	01.12.16	25.12.16	Студент
Анализ полученных результатов	30	09.01.17	07.02.17	Студент Руководитель
Написание отчета о проделанной работе	50	23.01.17	13.03.17	Студент
Написание тезисов на конференции и статей в научные журналы	20	01.03.17	20.03.17	Студент Руководитель
Сравнение полученных результатов с литературным источником	30	09.01.17	07.02.17	Студент
Выполнение дипломной работы	120	01.02.17	31.05.17	Студент
Итого:	523	01.02.16	31.05.17	

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Для планирование НИОКР была выбрана диаграмма Ганта, которая представляет собой тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Диаграмма Ганта строится в виде таблицы 4.11 с разбивкой по месяцам за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

4.6 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Группировка затрат по статьям

Затраты по статьям				
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
2122	200737,6	21047,8	58933,5	282840,9

4.6.1 Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта. В эту статью входят затраты на сырье, материалы, используемые в процессе НТИ, комплектующие изделия и т.д. Рассчитанные материальные затраты указаны в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Материальные затраты

№	Материал	Единица материала	Цена, руб/ед.	Количество материала	Затраты, руб.
1	Эппендорф	шт	2,85	20	57
2	Жидкий азот	л	59	35	2065
ИТОГО					2122

Таблица 4.11 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№	Вид работ	Исполнители	Т _{кл} кал.дн	Продолжительность выполнения работ																											
				фев.		мар.		апр.		май.		июн.		сен.		окт.		ноя.		дек.		янв.		фев.		мар.		апр.		май	
				1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	Составление технического задания	Р	5	▨																											
2	Изучение литературы	С	69	▨	▨	▨	▨	▨																							
3	Написание литературного обзора	С+Р	75		▨	▨	▨	▨	▨	▨																					
4	Синтез образцов	И	28							▨	▨																				
5	Исследование образцов	И+С	100								▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨													
6	Обработка результатов	С	25																▨	▨											
7	Анализ полученных результатов	Р+С	30																	▨	▨										
8	Написание отчета о проделанной работе	С	50																		▨	▨	▨								
9	Написание тезисов на конференции и статей в научные журналы	Р+С	20																				▨	▨							
10	Сравнение полученных результатов с литературным источником	Р+С	30																			▨	▨								
11	Выполнение дипломной работы	С	120																				▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨	▨

▨ - научный руководитель ▨ - инженер ▨ - студент

4.6.2 Основная заработная плата исполнителей темы

При расчете основной заработной платы, необходимо учесть научных и инженерно-технических работников, которые участвуют в данном научном исследовании.

Таблица 4.14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр	Инженер
Календарное число дней	131	430	108
Количество нерабочих дней			
- выходные дни	18	57	14
- праздничные дни	8	11	8
Потери рабочего времени			
- отпуск	24	-	-
- невыходы по болезни	12	-	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	69	362	76

Совокупность заработной работы: основная заработная плата работников, которые непосредственно заняты выполнением данной работы, премии, доплаты, и дополнительная заработная плата. Для определения основной заработной платы используется формулой:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.1)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата; $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Например:

$$Z_{зп} = 126408 + 15168,96 = 141576,96 \text{ руб.}$$

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по формуле 4.2:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (4.2)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника; T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.; $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Например:

$$Z_{осн} = 1832 \cdot 69 = 126408$$

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.3)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года, при шестидневной неделе $M = 10,4$; $F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. ($F_{\text{д}} = 261$ дней).

Например:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{45968 \cdot 10,4}{261} = 1832 \text{ руб.}$$

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.4)$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.; $k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3; $k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5; $k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Например:

$$Z_{\text{м}} = 20800 \cdot (1 + 0,3 + 0,4) \cdot 1,3 = 45968 \text{ руб.}$$

Таблица 4.15 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{тс}}$, руб	$Z_{\text{м}}$, руб.	$Z_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб.дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель	20800	45968	1832	69	126408
Инженер	7292	16115	644,6	76	48989,6
Студент	1750	-	70	362	25340
Итого					200737,6

4.6.3 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, включает оплату очередных и дополнительных отпусков, оплату времени, которое связано с выполнением государственных и общественных обязанностей, выплату вознаграждения за выслугу лет и др. (в среднем – 12 процентов от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15 процентов от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (4.5)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы.

Например:

$$Z_{\text{доп}} = 0,12 \cdot 48989,6 = 5878,8 \text{ руб.}$$

Таблица 4.16 – Расчет дополнительной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{осн}}$, руб.	$Z_{\text{доп}}$, руб.
Научный руководитель	126408	15168,96
Инженер	48989,6	5878,8

4.6.4 Отчисления на социальные нужды

Величина отчисленной во внебюджетные фонды определяется по формуле:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.6)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

Определение внебюджетного фонда для научного руководителя:

$$Z_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (126408 + 15168,96) = 42473 \text{ руб.}$$

Определение внебюджетного фонда для инженера:

$$Z_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (48989,6 + 5878,8) = 16460,5 \text{ руб.}$$

Таблица 4.17 – Отчисление во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Научный руководитель	126408	15168,96
Инженер	48989,6	5878,8
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271	
Итого		
Научный руководитель	38367	
Инженер	14869	

4.7 Организационная структура проекта

В практике используется несколько базовых вариантов организационных структур: функциональная, проектная, матричная. Для выбора наиболее подходящей организационной структуры можно использовать таблицу 4.18.

Таблица 4.18 – Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

На основе проведенного анализа выбора организационной структуры научного проекта, было выявлено, что наиболее выгодной является проектная структура.

4.8 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

4.8.1 Оценка абсолютной эффективности исследования

Расчет инвестиционных показателей

- 1) Чистая текущая стоимость (NPV);
- 2) Индекс доходности (PI);
- 3) Внутренняя ставка доходности (ВНД, IRR);

4) Срок окупаемости (Т окуп.,DPP).

Таблица 4.19 – Расчет чистого денежного потока (ЧДП)

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Выручка от реализации, тыс.руб	0	353,55	353,55	353,55	353,55
2.	Итого приток	0	353,55	353,55	353,55	353,55
3.	Инвестиционные издержки, тыс.руб.	-282,84	0	0	0	0
4.	Операционные затраты, тыс. руб С+Ам+ФОТ	0	72,83	72,83	72,83	72,83
4.1	Налогооб прибыль=1-4	0	280,72	280,72	280,72	280,72
5.	Налоги Выр-опер=донал.приб*20%	0	56,14	56,14	56,14	56,14
6.	Итого отток Опер.затр+налоги	-282,84	128,97	128,97	128,97	128,97
6.1	Чистая прибыль (4.1-5) Или (1-6)	0	224,58	224,58	224,58	224,58
7.	Чистый денежный поток ЧДП=Пчист+Ам Пчист=Пдонал.-налог	-282,84	224,58	224,58	224,58	224,58
8.	Коэффициент дисконтирования (приведения при $i=0,20$)	1,0	0,83	0,69	0,58	0,48
9.	Дисконтированный чистый денежный поток (с7*с8)	-282,84	186,40	154,96	130,26	107,79
10.	Чистая текущая стоимость NPV	-282,84	-96,44	58,52	188,78	297,01

4.8.1.1 Чистая текущая стоимость (NPV);

Данный метод основан на сопоставлении дисконтированных чистых денежных поступлений от операционной и инвестиционной деятельности. Если инвестиции носят разовый характер, то NPV определяется по формуле

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{оп,t}}{(1+i)^t} - I_0,$$

где $ЧДП_{оп,t}$ – чистые денежные поступления от операционной деятельности; I_0 – разовые инвестиции, осуществляемые в нулевом году; t – номер шага расчета ($t=1, 2, n$); n – горизонт расчета; i – ставка дисконтирования (желаемый уровень доходности инвестируемых средств).

Чистая текущая стоимость является абсолютным показателем. Условием эффективности инвестиционного проекта по данному показателю

является выполнение следующего неравенства: $NPV > 0$. Расчет показывает, что данное условие выполняется уже на третий год реализации проекта. К концу четвертого года реализации $NPV=297,01$ тыс. руб.

4.8.1.2 Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI)

Индекс доходности показывает, сколько приходится дисконтированных денежных поступлений на рубль инвестиций. Расчет этого показателя осуществляется по формуле:

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_t}{(1+i)^t} / I_0,$$

где I_0 – первоначальные инвестиции.

$$PI = \frac{579,41}{282,84} = 2,05$$

Условием эффективности инвестиционного проекта по данному показателю является выполнение $PI > 1$. По итогам расчета на четыре года данный показатель равен $PI=2,05$, следовательно, проект является эффективным.

4.8.1.3 Внутренняя ставка доходности (IRR)

$$\sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{ont}}{(1+IRR)^t} = \sum_{t=0}^n \frac{I_t}{(1+IRR)^t}$$

Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности». Формальное определение «внутренней ставки доходности» заключается в том, что это та ставка дисконтирования, при которой суммы дисконтированных притоков денежных средств равны сумме дисконтированных оттоков или $NPV=0$. По разности между IRR и ставкой дисконтирования i можно судить о запасе экономической прочности инвестиционного проекта. Чем ближе IRR к ставке дисконтирования i , тем больше риск от инвестирования в данный проект. По рисунку 5.1 видно, что

NPV становится равным нулю при ставке дисконтирования приблизительно 33%, следовательно, $IRR=0,330$.

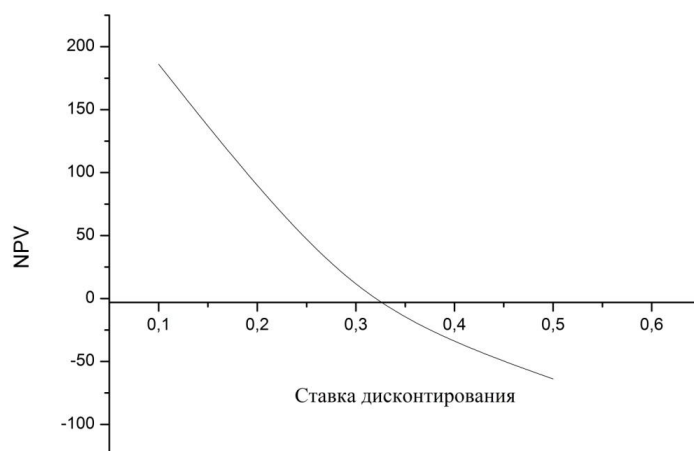


Рисунок 4.1 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

4.8.1.4 Срок окупаемости инвестиций

Метод расчета срока окупаемости инвестиций PP (Токуп.) состоит в определении того периода, через который первоначальные инвестиции будут возвращены прибылью или чистыми денежными поступлениями. Этот метод ориентирован на краткосрочную оценку, рассматривает, как скоро инвестиционный проект окупит себя. Чем быстрее проект окупит первоначальные затраты, тем эффективнее проект. Использование данного показателя предполагает установление приемлемого значения срока окупаемости как меры оценки эффективности инвестиций.

Чем больше нужна ликвидность инвестору, тем короче должен быть срок окупаемости. Когда чистые денежные поступления (прибыль) по годам неравномерны, срок окупаемости устанавливается путем определения кумулятивного (накопленного) денежного потока. Срок окупаемости определяется по следующей формуле:

$$T_{ок} = \text{число лет предшествующих сроку окупаемости} + \frac{\text{невозмещенная сумма на начало года окупаемости}}{\text{приток наличности в течение года окупаемости}};$$

$$T_{ок} = 1 + \frac{96,44}{154,96} = 1,62 \text{ года.}$$

Таблица 4.20 – Срок окупаемости инвестиционного проекта

Периоды	0	1	2	3
Денежный поток	-282,84	224,58	224,58	224,58
Ставка дисконтирования, i, %	20			
Дисконтированный денежный поток	-282,84	186,40	154,96	130,26
Накопленный дисконтированный денежный поток	-282,84	-96,44	58,52	188,78

4.8.1.5 Социальная эффективность

Социальная эффективность научного проекта учитывает социально-экономические последствия осуществления научного проекта для общества в целом или отдельных категорий населения или групп лиц, в том числе как непосредственные результаты проекта, так и «внешние» результаты в смежных секторах экономики: социальные, экологические и иные внеэкономические эффекты.

Для оценки социальной эффективности научного проекта необходимо выявить критерии социальной эффективности, на которые влияет реализация научного проекта, и оценить степень их влияния.

Таблица 4.21 – Критерии социальной эффективности

ДО	ПОСЛЕ
Выброс парниковых газов, в результате эксплуатации тепловых электростанций	Использование MOFs в качестве материалов накопителей водорода поможет накапливать большие запасы энергии от альтернативных источников
Выброс парниковых газов, в результате эксплуатации двигателей внутреннего сгорания	Использование ТЭ на водороде предотвращает выделение углекислого газа
Большая площадь под ТЭЦ, ГРЭС и т.д.	Экономия земельных участков. Использование альтернативных источников энергии требует меньшие площади
Затрудненность доставки ЭЭ в удаленные места привычными способами.	Водород – самый эффективный переносчик энергии. Запасая водород в твердых телах, его перевозка становится безопасной и

	мобильной
Зависимость компаний и частных лиц от монополии нефтегазовых компаний.	Использование альтернативных источников энергии, снижает зависимость компаний и частных лиц от монополии нефтегазовых компаний, т.е. создают конкуренцию

4.8.2 Оценка сравнительной эффективности исследования

Интегральный показатель ресурсной эффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (4.7)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки; b_i – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

В качестве возможных вариантов исполнения выберем реализованный способ, а также два альтернативных варианта: вариант заказом на выполнение исследовательских работ у сторонней организации на оборудовании данной организации, а также вариант заказом на выполнение работ специалистами из сторонней организации, но на оборудовании, принадлежащем организации. Где выполняется исследование. Основным лимитирующим фактором в представленном НТИ являлась его стоимость. Заказ на выполнение работ у сторонней организации сократил бы рабочее время исполнителей темы, однако, привнес бы дополнительную статью расхода в размере 150000 руб. Третий представленный вариант является также невыгодным в отношении стоимости проекта. В затраты в этом случае войдут основная и дополнительная заработные платы для высококвалифицированных инженеров, соответствующие отчисления во внебюджетные фонды, а также затраты на оформление для них производственных командировок. Согласно грубой оценке стоимость вышеуказанных затрат могла бы составлять порядка 300000 руб.

Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта представлена в таблице 4.22.

Проведем расчет интегрального показателя ресурсоэффективности для каждого варианта исполнения:

$$I_{p-исн1} = 4 \cdot 0,4 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 = 4,1; \quad (4.8)$$

$$I_{p-исн2} = 1 \cdot 0,4 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 = 2,75; \quad (4.9)$$

$$I_{p-исн3} = 2 \cdot 0,4 + 5 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 = 3,15; \quad (4.10)$$

Как видно из рассчитанных значений, вариант исполнения, который был реализован в данной работе, является наиболее ресурсоэффективным.

Таблица 4.22 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	(Исп. 1) Выполнение работы в рамках НТИ с соответствующими затратами (реализованное исполнение)	(Исп. 2) Заказ на выполнение исследования в сторонней организации ее сотрудниками	(Исп. 3) Заказ на выполнение исследования в настоящей организации сотрудниками сторонней организации
1. Цена	0,4	4	1	2
2. Удобство эксплуатации	0,1	5	5	5
4. Точность	0,2	4	4	4
5. Помехоустойчивость	0,15	4	4	4
6. Надежность	0,15	4	3	3
Итого	1	21	17	18

4.9 Выводы

Из проделанных расчетов следует, что основные затраты на научно-техническое исследование приходятся на оплату труда исполнителей темы (221785,4 рублей). Это связано с тем, что при выполнении данной работы ввиду ее особенностей отсутствовали, либо были минимизированы прочие

затраты. В сумме же весь бюджет научно-технического исследования составляет 282840,9 рубля.

Из расчета ресурсоэффективности также следует, что реализованный вариант исследования является наименее затратным. Данная оценка коммерческой ценности необходима, для представления состояния и перспективы проводимого научного исследования.

Outputs

1. Three types of UiO-66-NDC MOFs were studied in this work: UiO-66-NDC-0BA – conventional solvothermal method was used, NDC acid was used for linkers formation; UiO-66-NDC-30AA – solvothermal method was used with the addition of acetic acid as the modulator, NDC acid was used for linkers formation; UiO-66-NDC-50:50 – solvothermal method was used, mixture of NDC and BDC acids was used for the linkers formation.
2. The usage of NDC acid to form linkers leads to the formation of the intergrown aggregates which are impenetrable to the electron beam. These aggregates have no distinguishable shape, their size is $\approx 1-2 \mu\text{m}$. Separated crystals are translucent to the electron beam and have octahedral shape. Their size is approximately 100-200 nm. Specific surface area is $528 \text{ m}^2/\text{g}$, pore size and volume are 2.23 and $0.27 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectively.
3. The addition of acetic acid as the modulator leads to the formation of smaller intergrown aggregates with size of $\approx 300-700 \text{ nm}$; amount of the separated crystals is higher in comparison with UiO-66-NDC-0BA. The size of the separated crystals is approximately 50-100 nm. Specific surface area increases up to $734 \text{ m}^2/\text{g}$, the pore size is similar 2.23 nm, and however the pore volume increases up to $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$.
4. The usage of a mixture of acids NDC and BDC in the ratio of 50:50 for the formation of the linker leads to the formation mainly of crystalline aggregates, no separate crystals. The specific surface area increases to a value of $834 \text{ m}^2/\text{g}$, pore size does not change and is equal to 2.23 nm, the pore volume increases to $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$.
5. The study the textural properties after the activation at 200°C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation shows that sample UiO-66-NDC-30AA is the most stable towards the treatment. Its specific surface area and the pore volume change slightly while the specific surface area of the sample UiO-66-NDC-0BA decreases from 528 to $419 \text{ m}^2/\text{g}$ as well as the pore volume decreases from 0.27 to

0.23 cm³/g, and for sample UiO-66-NDC-50:50 these parameters decrease from 834 to 779 m²/g and from 0.39 to 0.36 cm³/g respectively.

6. The study of the structure of the samples after the activation at 200°C and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and IR spectroscopy have shown that these processes lead to slight changes of the structure of all samples. The most stable sample is UiO-66-NDC-30AA which has the highest crystallinity.

7. The activation at the temperature of 200 °C in vacuum and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation influence slightly on the samples morphology. Big amount of intergrown aggregates occurs, amount of the separated crystals decreases for the sample UiO-66-NDC-0BA. The morphology of UiO-66-NDC-30AA doesn't change that is related to the high stability of the sample. UiO-66-NDC-50:50 has the smooth surface of some aggregates instead of the crystals.

8. Study of hydrogen sorption showed that the addition of the modulator (sample UiO-66-NDC-30AA) and the use of a mixture of linkers (sample UiO-66-NDC-50:50) lead to an increase of hydrogen sorption relative to the material UiO-66-NDC-0BA. The amount of absorbed hydrogen for sample -0BA is ≈6.5 wt. % - 30AA ≈7.5 mass. %, , -50:50 ≈8.5 wt. %. However, the capacity of the samples UiO-66-NDC-0BA and -50:50 decreases from cycle to cycle.

Conclusion

The literature analysis about the materials for hydrogen storage and MOFs UiO-66, and the study of the textural properties by physisorption of nitrogen, morphology by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, structure by X-ray diffraction analysis, FT-IR spectroscopy and Raman spectroscopy, and uptake of hydrogen of three types of UiO-66-NDC samples were performed in this work. Here, the first sample UiO-66-NDC-0BA was synthesized via the conventional solvothermal method with the use of 1,4-naphthalenedicarboxylic acid for the formation of the linkers; the second sample UiO-66-NDC-30AA was synthesized via the same procedure and with the addition of acetic acid as the modulator; the last sample UiO-66-NDC-50:50 was synthesized via the conventional solvothermal method with the use of a mixture of organic acids 1,4-naphthalenedicarboxylic and benzene-1,4-dicarboxylic acid in the ratio 50:50. All samples were synthesized in Federal University, Rostov-on-Don, Russia.

As a result, it was shown that the most stable towards the activation and 7 cycles of hydrogenation/ dehydrogenation and the most suitable as a material for hydrogen storage sample is UiO-66-NDC-30AA synthesized with the addition of acetic acid as the modulator. Its specific surface area, the pore size and volume, the shape and the size of the crystals and intergrown aggregates, and the structure don't change after the procedures. Moreover, during all 7 cycles the sample has the highest value of hydrogen uptake – 7.5 wt.%, and change of the capacity is insignificant.

This sample is the most interesting for the further study of its properties. Moreover, it is planned to perform additional studies of hydrogen uptake by this sample at various parameters.

Acknowledgments

I would like to thank Vera Butova from Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia for the samples; Professor Dr. Freddy Kleitz and Dr. Rémy Guillet-Nicolas for the help in the carrying out the measurements and the interpretation of the results; OeAD for the scholarship for the research stay in Austria, University of Vienna that made it possible to perform this work.

Список публикаций

1. Grubova I.Yu., Priamushko T.S., Chudinova E.A., Surmeneva M.A., Korneva O.S., Epple M., Prymak O., Shulepov I.A., Surmenev R.A. Formation and Characterization of Crystalline Hydroxyapatite Coating with the (002) Texture //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 116. – №. 1. – С. 012016.
2. Kashkarov E.B., Nikitenkov, N.N., Sutygina, A.N., Syrtanov, M.S., Vilkhivskaya, O.V., Pryamushko, T.S., Kudiiarov V.N., Volesky, L. Effect of titanium ion implantation and deposition on hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy //Surface and Coatings Technology. – 2016. – Т. 308. – С. 2-9.
3. Sutygina A.N., Nikitenkov N.N., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Volesky L., Louda P., Priamushko T.S., Sypchenko V.S., Hashhash A. Influence of the plasma-immersion ion implantation of titanium on the structure, morphology, and composition of the surface layer of Zr-1Nb alloy //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2017. – Т. 11. – №. 2. – С. 452-457.
4. Grubova I.Yu., Priamushko T.S., Surmeneva M.A., Korneva O.S., Epple M., Prymak O., Surmenev R.A. Sand-blasting treatment as a way to improve the adhesion strength of hydroxyapatite coating on titanium implant //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2017. – Т. 830. – №. 1. – С. 012109.
5. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Bezmaternykh A.O., Kudiiarov V.N., Syrtanov M.S., Priamushko T.S. Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with tin films deposited using filtered vacuum arc and magnetron sputtering //Applied Surface Science. – 2017.
6. Priamushko T.S., Mikhaylov A.A., Kudiiarov V.N., Laptev R.S., Lider A.M. Hydrogen calibration of GD-spectrometer using Zr-1Nb alloy - submitted

Список литературы

1. Кулик О. П., Чернышев Л. И. Водородная энергетика: хранение и транспортировка водорода (обзор) //Препринт НАН Украины, Ин-т проблем материаловедения им. ИИ Францевича;
2. Jena P. Materials for hydrogen storage: past, present, and future //J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – Т. 2. – №. 3. – С. 206-211;
3. Тарасов Б. П., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода //Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 6. – С. 34-48;
4. Ажажа В. М. и др. Материалы для хранения водорода: анализ тенденции развития на основе данных об информационных потоках //Вопросы атомной науки и техники. – 2006;
5. Xiao B., Yuan Q. Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage //Particuology. – 2009. – Т. 7. – №. 2. – С. 129-140;
6. Pan L. et al. Microporous metal organic materials: promising candidates as sorbents for hydrogen storage //Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Т. 126. – №. 5. – С. 1308-1309;
7. Ren J. et al. Fabrication of core-shell MIL-101(Cr)@UiO-66(Zr) nanocrystals for hydrogen storage //International journal of hydrogen energy. – 2014. – Т. 39. – №. 27. – С. 14912-14917;
8. Liu J., Zou R., Zhao Y. Recent developments in porous materials for H₂ and CH₄ storage //Tetrahedron Letters. – 2016. – Т. 57. – №. 44. – С. 4873-4881;
9. Andersson S., Larsson P. E. Atomic-scale modeling of hydrogen storage in the UiO-66 and UiO-67 metal-organic frameworks //Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Т. 224. – С. 349-359;
10. Zhou C., Szpunar J. A. Hydrogen Storage Performance in Pd/Graphene Nanocomposites //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Т. 8. – №. 39. – С. 25933-25940;

11. Cavka J. H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability //Journal of the American Chemical Society. – 2008. – T. 130. – №. 42. – C. 13850-13851;
12. Wu H. et al. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal–organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135. – №. 28. – C. 10525-10532;
13. Morris R. E., Wheatley P. S. Gas storage in nanoporous materials //Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47. – №. 27. – C. 4966-4981;
14. Valenzano L. et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory //Chemistry of Materials. – 2011. – T. 23. – №. 7. – C. 1700-1718;
15. Gutowska A. et al. Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44. – №. 23. – C. 3578-3582;
16. Mao W. L., Koh C. A., Sloan E. D. Clathrate hydrates under pressure //Physics Today. – 2007. – T. 60. – №. 10. – C. 42-47;
17. Graetz J. et al. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: past, present and future //Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – T. 509. – C. S517-S528;
18. Wang L., Yang R. T. New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover—a review //Energy & Environmental Science. – 2008. – T. 1. – №. 2. – C. 268-279;
19. Rosi N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks //Science. – 2003. – T. 300. – №. 5622. – C. 1127-1129;
20. Cote A. P. et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks //science. – 2005. – T. 310. – №. 5751. – C. 1166-1170;

21. Lee Y. R., Kim J., Ahn W. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review //Korean Journal of Chemical Engineering. – 2013. – Т. 30. – №. 9. – С. 1667-1680;
22. Wong-Foy A. G., Matzger A. J., Yaghi O. M. Exceptional H₂ saturation uptake in microporous metal-organic frameworks //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Т. 128. – №. 11. – С. 3494-3495;
23. Chui S. S. Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n //Science. – 1999. – Т. 283. – №. 5405. – С. 1148-1150;
24. Vishnyakov A. et al. Nanopore structure and sorption properties of Cu-BTC metal-organic framework //Nano Letters. – 2003. – Т. 3. – №. 6. – С. 713-718;
25. Park K. S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2006. – Т. 103. – №. 27. – С. 10186-10191;
26. Ren Y., Chia G. H., Gao Z. Metal-organic frameworks in fuel cell technologies //Nano Today. – 2013. – Т. 8. – №. 6. – С. 577-597;
27. Баркова М. И. Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров. – 2014;
28. Yaghi O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials //Nature. – 2003. – Т. 423. – №. 6941. – С. 705-714;
29. Wells B. A., Liang Z., Marshall M., Chaffee A. L. Modeling gas adsorption in metal organic frameworks // Energy Procedia.— 2009.— Vol. 1, № 1.—P. 1273 – 1280;
30. Rowsell J. L. C. et al. Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework //Science. – 2005. – Т. 309. – №. 5739. – С. 1350-1354;
31. Yang Q. et al. A water stable metal-organic framework with optimal features for CO₂ capture //Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Т. 52. – №. 39. – С. 10316-10320;

32. Wiersum A. D. et al. An Evaluation of UiO-66 for Gas-Based Applications //Chemistry–An Asian Journal. – 2011. – T. 6. – №. 12. – C. 3270-3280;
33. Gomez D. A., Sastre G. From microscopic insights of H₂ adsorption to uptake estimations in MOFs //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – T. 13. – №. 37. – C. 16558-16568;
34. Zhou W. et al. Hydrogen and methane adsorption in metal–organic frameworks: a high-pressure volumetric study //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 44. – C. 16131-16137;
35. Borfecchia E. et al. A XAFS study of the local environment and reactivity of Pt-sites in functionalized UiO-67 MOFs //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – T. 712. – №. 1. – C. 012125;
36. Braglia L. et al. XAS on Rh and Ir metal sites in post synthetically functionalized UiO-67 Zirconium MOFs //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – T. 712. – №. 1. – C. 012053;
37. Horcajada P. et al. Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery //Angewandte chemie. – 2006. – T. 118. – №. 36. – C. 6120-6124;
38. Bai Y. et al. Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications //Chemical Society Reviews. – 2016. – T. 45. – №. 8. – C. 2327-2367;
39. Wang Q., Johnson J. K. Optimization of carbon nanotube arrays for hydrogen adsorption //The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – T. 103. – №. 23. – C. 4809-4813;
40. Biswas S. et al. Enhanced selectivity of CO₂ over CH₄ in sulphonate-, carboxylate-and iodo-functionalized UiO-66 frameworks //Dalton Transactions. – 2013. – T. 42. – №. 13. – C. 4730-4737;
41. Abid H. R. et al. Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage //Chemical Engineering Journal. – 2012. – T. 187. – C. 415-420;

42. Cmarik G. E. et al. Tuning the adsorption properties of UiO-66 via ligand functionalization //Langmuir. – 2012. – T. 28. – №. 44. – С. 15606-15613;
43. Tranchemontagne D. J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks //Chemical Society Reviews. – 2009. – T. 38. – №. 5. – С. 1257-1283;
44. Wu L. Synthesis and characterization of UiO-67-BNDC MOF: дис. – 2015;
45. Butova V. V. et al. New microwave-assisted synthesis of ZIF-8 //Mendeleev Communications. – 2016. – T. 26. – №. 1. – С. 43-44;
46. Son W. J. et al. Sonochemical synthesis of MOF-5 //Chemical Communications. – 2008. – №. 47. – С. 6336-6338;
47. Martinez Joaristi A. et al. Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks //Crystal Growth & Design. – 2012. – T. 12. – №. 7. – С. 3489-3498;
48. Klimakow M. et al. Mechanochemical synthesis of metal– organic frameworks: a fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas //Chemistry of Materials. – 2010. – T. 22. – №. 18. – С. 5216-5221;
49. Huang L., Wang H., Chen J., Wang Z., Sun J., Zhao D., Yan Y. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers // Microporous and Mesoporous Materials.— 2003.— Vol. 58, № 2.— P. 105 – 114;
50. Stock N., Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites //Chemical reviews. – 2011. – T. 112. – №. 2. – С. 933-969;
51. Azhar M. R. et al. One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants //Journal of Colloid and Interface Science. – 2017. – T. 490. – С. 685-694;
52. Schaate A. et al. Modulated synthesis of Zr-based metal–organic frameworks: from nano to single crystals //Chemistry-A European Journal. – 2011. – T. 17. – №. 24. – С. 6643-6651;

53. Vermoortele F. et al. Synthesis modulation as a tool to increase the catalytic activity of metal–organic frameworks: the unique case of UiO-66 (Zr) //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Т. 135. – №. 31. – С. 11465-11468;
54. Garibay S. J., Cohen S. M. Isorecticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology //Chemical Communications. – 2010. – Т. 46. – №. 41. – С. 7700-7702;
55. Putkham A. Synthesis, characterisation and gas absorption studies for metal organic framework materials. – 2010;
56. Rouquerol J. et al. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. – Academic press, 2013;
57. Chavan S. et al. H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Т. 14. – №. 5. – С. 1614-1626;
58. Zlotea C. et al. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs //Dalton Transactions. – 2011. – Т. 40. – №. 18. – С. 4879-4881;
59. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) //Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Т. 87. – №. 9-10. – С. 1051-1069;
60. Видяев И. Г., Серикова Г. Н., Гаврикова Н. А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие //ИГ Видяев, ГН Серикова, НА Гаврикова, НВ Шаповалова, ЛР Тухватулина ЗВ Криницына. – 2014.
61. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы.
62. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 28.12.2013).
63. Кодекс об административных нарушениях [Электронный ресурс]. - Режим доступа www. URL: <http://www.consultant.ru/popular/koap>.

64. Уголовный кодекс РФ [Глава 19, статья 143] [Электронный ресурс]. - Режим доступа www. URL: <http://www.zakonrf.info/uk/143>.
65. Конституция Российской Федерации [Электронный ресурс]. - Режим доступа www. URL: <http://www.consultant.ru/popular/cons>.
66. СНиП 23-05-95 "Естественное и искусственное освещение". Утв. постановлением Минстроя РФ от 2 августа 1995 г. N 18-78.
67. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы». Минздрав России, Москва. – 2003.
68. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. Минздрав России, Москва. – 1996.
69. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Минздрав России, Москва. – 1997.
70. ГОСТ12.1.002-84. Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах. Издательство стандартов, Москва. – 1984.
71. ГОСТ 12.1.006-84. Система стандартов безопасности труда. Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов, Москва. – 1984.
72. ГОСТ 12.1.045-84. Система стандартов безопасности труда. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. Издательство стандартов, Москва. -1984.
73. Федеральный закон Российской Федерации от 21.12.1994 N 69-ФЗ (ред. от 12.03.2014) "О пожарной безопасности".
74. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».