

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

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Тонкие слои UiO-66 на поверхности вторичного полиэтилентерефталата: синтез, свойства и применение

УДК 678.742.2.091

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Коголев Дмитрий Анатольевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	д.х.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Маланина В.А.	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Пестряков А.Н.	д.х.н.		

Томск – 2022 г.

**Планируемые результаты освоения ООП
«Перспективные химические и биомедицинские технологии»**

Код компетенции	Наименование компетенции
Общекультурные (универсальные) компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языках (-ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определить и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности;
ОПК(У)-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия;
ОПК(У)-3	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки
ОПК(У)-4	Готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез;
ОПК(У)-5	Готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
Профессиональные компетенции выпускников	
ПК(У)-1	Способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей
ПК(У)-2	Готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи
ПК(У)-3	Способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
ПК(У)-18	Способность и готовность к созданию новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов
ПК(У)-19	Готовность к разработке учебно-методической документации для реализации образовательных программ
ДПК(У)-1	Готовность к созданию химических соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и (или) их физико-химического анализа с учетом требований охраны здоровья и безопасности труда, защиты окружающей среды.

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

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
 Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 18.04.01 Химическая технология
 _____ А.Н. Пестряков
 14.03.2022 г.

**ЗАДАНИЕ
 на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ01	Коголеву Дмитрию Анатольевичу

Тема работы:

Тонкие слои UiO-66 на поверхности вторичного полиэтилентерефталата: синтез, свойства и применение

Утверждена приказом директора (дата, номер)	55-51/с, 24.02.2022
---------------------------------------------	---------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10.06.2022 г.
------------------------------------------	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объекты исследования – полимерные гибридные материалы на основе полиэтилентерефталата с покрытиями, полученными с использованием металл-органических каркасов. Исследование посвящено изучению поверхностных свойств полученных материалов и их использованию в качестве фотокатализатора и электродов</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной</i></p>	<p>Для выполнения поставленной задачи необходимо решить ряд вопросов:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) провести литературный обзор по тематике исследования; 2) разработать методы получения гибридных материалов;

<i>работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	3) исследовать физико-химические свойства полученных материалов с использованием современных физико-химических методов анализа; 4) провести анализ полученных результатов; 5) разработать мероприятия по социальной ответственности; 6) разработать подходы к финансовому менеджменту проекта, оценить мероприятия по достижению ресурсоэффективности и ресурсосбережения; 7) разработка раздела на иностранном языке
----------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
---------------------------------------------------------------------------------------------	--

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>

Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Федорчук Юрий Митрофанович, профессор
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Маланина Вероника Анатольевна, доцент
Раздел ВКР на иностранном языке	Зяблова Наталия Николаевна, доцент

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Литературный обзор

Объекты и методы исследования

--

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.03.2022 г.
-------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	д.х.н., доцент		14.03.2022 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Коголев Дмитрий Анатольевич		14.03.2022 г.

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

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Уровень образования магистратура
Период выполнения весенний семестр 2021/2022 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10.06.2022 г.
------------------------------------------	---------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
21.03.2022 г.	Разработка раздела «Введение»	10
04.04.2022 г.	Разработка раздела «Литературный обзор»	10
18.04.2022 г.	Разработка раздела «Объекты и методы исследования»	10
10.05.2022 г.	Разработка раздела «Тонкие слои UiO-66 на поверхности вторичного полиэтилентерефталата: синтез, свойства и применение»	10
24.05.2022 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
06.06.2022 г.	Оформление ВКР	10
14.06.2022 г.	Представление ВКР	40

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	д.х.н., доцент		14.03.2022

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
18.04.01 Химическая технология				
Профессор	Пестряков А.Н.	д.х.н.		14.03.2022

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ01	Коголеву Дмитрию Анатольевичу

Школа	ИШХБМТ	Отделение школы (НОЦ)	ИШХМБТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих.	Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов согласно применяемой технике и технологии в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников «НИ ТПУ»
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов.	- районный коэффициент – 1,3; - накладные расходы – 20 %; - норма амортизации – 11 %.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования.	- страховые взносы во внебюджетные фонды 30,2 %.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НИ.	Анализ потенциальных потребителей результатов исследования, конкурентных технических решений, оценка готовности проекта к коммерциализации, проведение SWOT-анализа
2. Разработка устава научно-технического проекта	Определение целей и результатов проекта, организационной структуры проекта
3. Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок.	Формирование плана и графика проекта: - определение структуры работ; - определение трудоёмкости работ. Формирование бюджета затрат проекта.
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности.	Расчёт показателей сравнительной эффективности проекта.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений;
2. Матрица SWOT;
3. Карта сегментирования рынка;
4. Диаграмма Ганта;
5. Бюджет НИ.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Маланина В.А.	к.э.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Коголев Дмитрий Анатольевич		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ01	Коголеву Дмитрию Анатольевичу

ШКОЛА	ИШХБМТ	Отделение школы (НОЦ)	ИШХБМТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема дипломной работы: «Тонкие слои UiO-66 на поверхности вторичного полиэтилентерефталата: синтез, свойства и применение»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объекты исследования – полимерные гибридные материалы на основе полиэтилентерефталата с покрытиями, полученными с использованием металл-органических каркасов. Исследование посвящено изучению поверхностных свойств полученных материалов и их использованию в качестве фотокатализатора и электродов. Работы проводились в 137 аудитории второго учебного корпуса ТПУ, а также в 302 аудитории научного парка ТПУ
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов <ul style="list-style-type: none"> • Природа воздействия; • Действие на организм человека; • Нормы воздействия и нормативные документы (для вредных факторов); • СИЗ коллективные и индивидуальные. 1.2. Анализ выявленных опасных факторов: <ul style="list-style-type: none"> • Термические источники опасности; • Электробезопасность; • Пожаробезопасности. 	1. Вредные факторы: 1.1 Недостаточная освещенность; 1.2 Нарушения микроклимата, оптимальные и допустимые параметры; 1.3 Шум, ПДУ, СКЗ, СИЗ; 1.4 Повышенный уровень электромагнитного излучения, ПДУ, СКЗ, СИЗ; 1.5 УФИ, СКЗ, СИЗ; 1.6. ИК излучение, СКЗ, СИЗ; 1.7. Наличие токсикантов, ПДК, класс опасности, СКЗ, СИЗ. 2. Опасные факторы: 2.1 Электроопасность, класс электроопасности помещения, безопасные номиналы I, U, R _{заземления} , СКЗ, СИЗ; Проведен расчёт освещения рабочего места; представлен рисунок размещения светильников на потолке с размерами в системе СИ; 2.2 Пожароопасность, категория пожароопасности помещения, марки

	огнетушителей, их назначение и ограничение применения; Приведена схема эвакуации; 2.3 Лазерное излучение, класс опасности, СКЗ, СИЗ.
2. Экологическая безопасность: <ul style="list-style-type: none"> Выбросы в окружающую среду; Решения по обеспечению экологической безопасности. 	Наличие промышленных отходов (бумага-черновики, вторцвет- и чермет, пластмасса, перегоревшие люминесцентные лампы, оргтехника) и способы их утилизации.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: <ul style="list-style-type: none"> перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	Рассмотрены 2 ситуации ЧС: 1) природная – сильные морозы зимой, (аварии на электро-, тепло-коммуникациях, водоканале, транспорте); 2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место (возможны проявления вандализма, диверсии, промышленного шпионажа), представлены мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства в том и другом случае.
4. Перечень нормативно-технической документации.	– ГОСТы, СанПиНы, СНиПы.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
-------------------------------------------------------------	--

Задание выдал консультант:

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

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Коголев Дмитрий Анатольевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 128 с., 26 рис., 23 табл., 68 источников, 1 прил.

Ключевые слова: металл-органические каркасы, карбонизация, фотокатализаторы, полиэтилентерефталат, графен, наночастицы серебра.

Объектом исследования являются полимерные гибридные материалы на основе вторичного полиэтилентерефталата и металл-органического каркаса UiO-66.

Цель работы – разработка новых методов трансформаций тонких плёнок металлоорганических каркасов на поверхности вторичного полиэтилентерефталата для получения функциональных материалов с высокой добавленной стоимостью для применения в области катализа.

В процессе исследования были получены гибридные фотокатализаторы на основе вторичного полиэтилентерефталата, UiO-66 и наночастиц серебра, а также продукты карбонизации композита ПЭТФ и UiO-66. Свойства полученных материалов были исследованы с использованием современных физико-химических методов анализа.

Область применения: полученные композиты были применены в качестве фотокатализаторов для очистки воды и электродов.

Экономическая значимость работы определяется вкладом в развитие науки о материалах в соответствии с требованиями «зелёной химии» и концепции устойчивого развития.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПЭТФ, PET – полиэтилентерефталат;
- MOF(s), МОК – металлоорганический(е) каркас(ы);
- UiO-66 – металлоорганический каркас, названный в честь University of Oslo. Состоит из оксокластеров циркония и терефталевой кислоты;
- H₂BDC, ТФК – терефталевая кислота;
- PNPs – плазмонные наночастицы;
- NPs – наночастицы;
- AgNPs – наночастицы серебра;
- ИК (FTIR) – инфракрасная спектроскопия;
- УФ-Вид (UV-Vis) – спектрофотометрия;
- ГХ-МС (GC-MS) – газовая хроматография с масс-спектрометрией;
- ТГА/ДСК (TG/DSC) – термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия;
- СЭМ-ЭДС (SEM-EDX) – сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией;
- ПЭМ (TEM) – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФЭС (XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- РФА (XRD) – рентгеновский фазовый анализ;
- ИСП-МС (ICP-MS) – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
- ВЭЖХ-УФ (HPLC-UV) – высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором;
- БЭТ-анализ – анализ удельной поверхности и пористости с использованием модели Брунауэра-Эммета-Теллера;
- ИСП-ОЭС (ICP-OES) – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой;
- СИД, LED – светоизлучающий диод.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	11
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА	14
1.1 Проблема переработки полиэтилентерефталата.....	14
1.2 Механическая переработка	15
1.3 Химическая переработка.....	15
1.4 Полиэтилентерефталат как источник для синтеза металлоорганических каркасов.....	17
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	19
2.1 Реагенты и используемые материалы	19
2.2 Физико-химические методы исследования материалов	21
3 ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ PЕТ@UiO-66: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	28
3.1 Синтез металлоорганических каркасов на основе терефталевой кислоты на поверхности плёнок ПЭТФ	28
3.2. Разработка метода синтеза гибридных фотоактивных катализаторов на основе PЕТ@UiO-66 и наночастиц серебра	29
3.2.1. Исследование фотокаталитической активности.....	33
3.2.2. Исследование структуры PЕТ@UiO-66-Ag25	38
3.2.3 Исследование кинетических закономерностей процессов разложения этил-параоксона	39
3.2.4 Механизмы синергетического разложения с использованием PЕТ@UiO-66-Ag25	42
3.3 Разработка метода карбонизации тонких плёнок металл-органических каркасов под действием лазерного излучения.....	48
3.3.1 Оптимизация получения материала PЕТ@UiO-66.....	48
3.3.2 Карбонизация PЕТ@UiO-66 и исследование структуры полученного материала	54
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	59

4.1	Предпроектный анализ	59
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	59
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	60
4.1.3	SWOT-анализ	63
4.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации	65
4.2	Планирование научно-исследовательских работ	67
4.2.1	Структура работ в рамках научного исследования	67
4.2.2	Определение трудоёмкости и выполнения работ	69
4.2.3	Разработка графика проведения научно-исследовательской работы	69
4.3	Бюджет научного исследования	74
4.3.1	Сырьё, материалы, покупные изделия (за вычетом отходов)	75
4.3.3	Основная заработная плата исполнителей научного исследования .	78
4.3.4	Дополнительная заработная плата исполнительской системы	80
4.3.5	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	80
4.3.6	Расчёт затрат на научные и производственные командировки	81
4.3.7	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями	81
4.3.8	Накладные расходы	82
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	83
5	СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	85
5.1	Производственная безопасность	85
5.1.1	Отклонение показателей микроклимата в помещении	85
5.1.2	Превышение уровней шума	87
5.1.3	Воздействие химических веществ	88
5.1.4	Повышенный уровень электромагнитных излучений	89
5.1.5	Поражение электрическим током	91
5.1.6	Освещённость рабочей зоны	93
5.1.7	Пожарная опасность	97
5.1.8	Работа с лазерами	99

5.2 Экологическая безопасность.....	101
5.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	102
5.4 Перечень НТД	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	107
ПРИЛОЖЕНИЕ А	114

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время материалы из полиэтилентерефталата (PET) остаются широко востребованными и используются во многих областях промышленности и сферы жизни человека. Главным образом, они служат сырьём для изготовления различного рода пластиковых ёмкостей. Производство PET-тары обладает рядом преимуществ с точки зрения потребления энергии и углеродного следа, но серьёзной глобальной проблемой остаётся загрязнение окружающей среды отходами полиэтилентерефталата, и, особенно, микропластика. Причиной данной проблемы является то, что существующие способы переработки отходов PET не являются экономически выгодными, а длительность его разложения составляет сотни лет.

Одним из способов утилизации отходов на основе полиэтилентерефталата может являться их функционализация за счёт введения наночастиц металлов, квантовых точек или углеродных нанотрубок и графена путём термической или химической обработки гранул полимера [1]. Однако применение данных методов не является ни экологически безопасным, ни рентабельным.

Другим крайне актуальным направлением является получение металлоорганических каркасов непосредственно на поверхности отходов полиэтилентерефталата [2]. Тем не менее, существующие методы позволяют получать лишь сорбенты для очистки природных и сточных вод.

Целью данного исследования является разработка новых методов трансформаций тонких плёнок металлоорганических каркасов (на примере UiO-66) на поверхности вторичного полиэтилентерефталата для получения полезных продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Научная новизна данного исследования:

1. Предложены концептуально новые подходы к дизайну фотокаталитических систем для разложения этил-параоксона,

представляющих собой гибридный материал на основе вторичного полиэтилентерефталата, UiO-66 и импрегнированных в структуру наночастиц серебра;

2. Обнаружен синергетический эффект усиления каталитической активности при сочетании плазмон-активных элементов и металл-органического каркаса на примере UiO-66 и наночастиц серебра;

3. Обнаружены новые процессы карбонизации тонких плёнок МОК (на примере UiO-66) действием лазерного излучения, приводящие к образованию тонких плёнок графеноподобной структуры с импрегнированным карбидом циркония.

Практическая значимость:

1. Предложен простой и удобный метод разложения этил-параоксона при использовании фотохимического катализатора PET@UiO-66-AgNPs;

2. Разработан эффективный метод получения электродов из вторичного сырья, отвечающий требованиям ресурсоэффективности и концепции устойчивого развития.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российско-Французского проекта № 075-15-2022-244.

Апробация работы: отдельные части работы докладывались и обсуждались на пяти специализированных конференциях всероссийского и международного уровня.

Публикации: по теме выпускной квалификационной работы опубликована одна статья в журнале Chem. Eng. J. (IF = 13,273, Q1) и четыре доклада на конференциях различного уровня.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Согласно исследованию 2015 года, объёмы производства первичных пластмасс достигли 8300 миллионов, что, в свою очередь, привело и к появлению более 6300 миллионов тонн отходов [3]. Из этого количества только 9 % использовалось повторно, а 12 % сожжено. Остальные 79 % аккумулировались на свалках, что приводило к загрязнению окружающей среды. При сохранении текущего темпа производства, к 2050 году суммарно в окружающей среде будет находиться 12000 миллионов тонн отходов полимеров, значительную часть которых составляет РЕТ [3].

Негативное воздействие отходов пластика на живые организмы и экосистему сделало их одним из наиболее опасных загрязнителей [4]. Именно поэтому проблема утилизации и переработки пластика привлекла огромное внимание со стороны научного сообщества [5,6].

1.1 Проблема переработки полиэтилентерефталата

Полиэтилентерефталат является термопластичным полиэфиром, который образуется при конденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля [7,8]. ПЭТФ обладает рядом важных эксплуатационных характеристик – водостойкость, безопасность, низкая стоимость – обуславливающих активное применение в производстве различных плёнок, пластиковых тар и текстильных волокон. По причине увеличения доли РЕТ в упаковочной промышленности производство данного небиodeградируемого полимера возросло, в результате чего возникла серьёзная глобальная экологическая проблема, связанная с его утилизацией и переработкой.

Существует несколько способ утилизации РЕТ-отходов, основанных на использовании механических или химических процессов [9]. Рассмотрим каждый из них.

1.2 Механическая переработка

Механическая, или вторичная, переработка полиэтилентерефталата проводится в несколько этапов, включающих сортировку, промывку и сушку (в случае загрязнённых материалов), плавление, фильтрацию расплава и формование пластмасс [10]. В результате того, что основная полимерная цепь практически не деградирует, данный вид переработки можно проводить многократно с учётом удешевления готового изделия и существенной потери свойств.

В настоящее время механическая переработка является достаточно дешёвым процессом, который отличается своей простотой, минимальным воздействием на окружающую среду и не требует больших инвестиций [11]. Однако несмотря на все преимущества, ухудшение свойств пластика существенно ограничивает применение рециклизованного полимера [12].

Таким образом, полиэтилентерефталат высокого качества может быть получен после рециклинга только с использованием химических методов переработки [13].

1.3 Химическая переработка

Химическая переработка реализуется преимущественно с использованием процессов деполимеризации, очистки мономеров и повторной полимеризации. Для проведения химической деполимеризации PET наиболее распространены методы сольволитического расщепления цепи с образованием соответствующих мономеров и олигомеров. Сольволиз ПЭТФ может протекать при использовании различных реагентов и растворителей. Среди многообразия процессов можно выделить алкоголиз, гликолиз, гидролиз, аминолиз, ацидолиз и алкалолиз. Подавляющее количество процессов требует использования повышенных температур и катализаторов

[14]. На Рисунке 1.1 представлена воспроизведённая из [15] схема сольволиза ПЭТФ под действием различных реагентов.

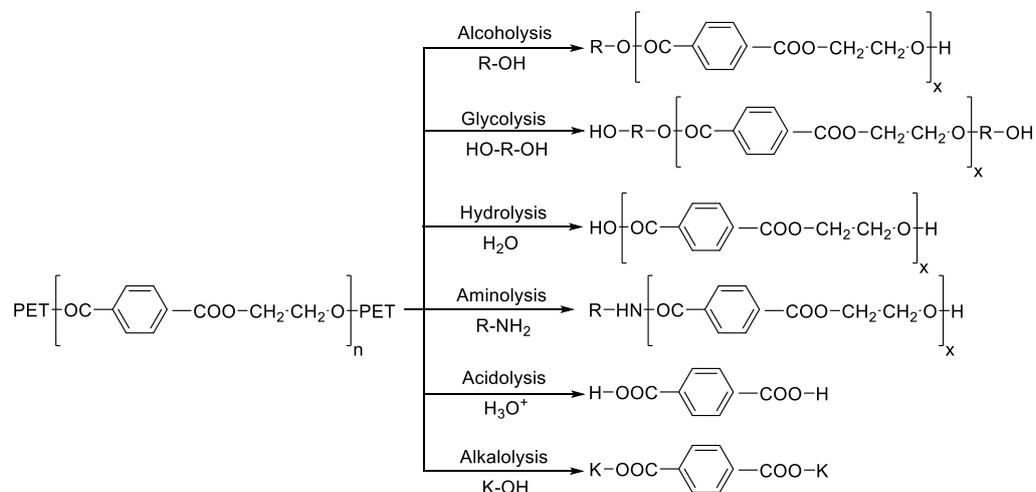


Рисунок 1.1 – Сольволиз ПЭТФ под действием различных реагентов

Вследствие простоты использования реакций аминализа, гидролиза и алкоголиза (метанолиза), данные методы являются наиболее изученными и наиболее распространёнными методами химической переработки полиэтилентерефталата [15].

Аминализ является наименее используемым методом сольволиза ПЭТФ из всех возможных. В литературе описано несколько работ, в которых для проведения процесса используются такие амины, как этаноламин, триэаноламин, аллиламин и полиамины [16,17], а также тетраметилендиамин и гексаметилендиамин [18]. Кроме того, было показано, что использование уксусной кислоты, ацетата цинка, ацетата свинца и других солей в присутствии аммиака или аминов приводит к аминализу РЕТ. При этом особенность данного процесса заключается в высокой чистоте и выходе продуктов [19].

Другим распространённым процессом химической переработки ПЭТФ является метанолиз, который обычно проводят под действием метанола при температуре около 180-280 °С, достаточно высоком давлении в 20-40 атм и в присутствии различных катализаторов (ацетат цинка, ацетат магния, ацетат

кобальта или диоксид свинца). Продукты реакции, образующиеся во время реакции метанолиза, включают обширную комбинацию спиртов, гликолей и производных фталатов [20,21].

Реакция гидролиза ПЭТФ в различных условиях приводит к разрыву полиэфирных цепей с образованием терефталевой кислоты и этиленгликоля. Данный процесс проводят в присутствии концентрированных кислот, таких как серная, фосфорная или азотная кислота. При этом наиболее часто используется концентрированная серная кислота [2,22]. Также возможно проводить и щелочной гидролиз с использованием растворов гидроксида натрия или гидроксида калия различных концентраций с образованием соответствующей терефталатной соли [14,16,19]. Гидролиз ПЭТФ в нейтральных условиях также может быть осуществлен с использованием воды или водяного пара в присутствии ацетатов щелочных металлов [17]. Существенным недостатком методам гидролиза является низкая чистота терефталевой кислоты, образующейся в результате процесса.

Тем не менее, процесс химической переработки ПЭТФ является дорогостоящим, так как требует использования повышенных температур в сочетании с катализаторами, что, в конечном итоге, приводит к удорожанию конечного продукта.

Таким образом, в настоящее время химическая деполимеризация является основным методом переработки отходов полиэтилентерефталата. Основным продуктом данного процесса является терефталевая кислота. Спектр применения данного соединения не ограничивается лишь использованием в повторной полимеризации.

1.4 Полиэтилентерефталат как источник для синтеза металлорганических каркасов

Металлорганические каркасы, вследствие своих уникальных свойств, являются привлекательными материалами для хранения газов [23,24],

доставки лекарств [25,26], каталитических применений [27], создания сенсоров [28–30] и обеззараживания сточных вод [31,32].

В современной химической технологии терефталевая кислота (H_2BDC) является необходимым компонентом для получения широкого ряда металлоорганических каркасов. В данном смысле, вторичный ПЭТФ является одним из самых дешёвых источников H_2BDC , что позволяет существенно удешевить производство МОК. Именно поэтому исследование процессов получения МОК напрямую из отходов ПЭТФ являются крайне актуальными в области наук о материалах. Более того, использование ПЭТФ в качестве матрицы для роста МОК позволяет решить ряд технологических проблем использования МОК в промышленности, связанных с их гранулометрическим составом и низкой проницаемостью [33].

Использование ПЭТФ в качестве сырья для производства МОК открывает новые перспективы в создании функциональных материалов. Лишь недавно были разработаны концептуально новые подходы к формированию МОК на поверхности отходов из полиэтилентерефталата, что открывает совершенно новые пути использования пластиковых отходов [2,34,35]. Получаемые композитные материалы обладают значительными преимуществами по сравнению с обычными МОК. К таковым можно отнести экологичность и дешевизну получения, стабильность и возможность повторного использования, а также низкое гидравлическое сопротивление при применении в реакторах идеального вытеснения.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Реагенты и используемые материалы

Прозрачная ПЭТФ-тара приобреталась в продуктовых магазинах город Томск (Россия) и использовалась в качестве сырьевого исходного материала (этикетки удалялись, бутылки последовательно промывались мыльной водой, изопропиловым спиртом и затем высушивались). Все используемые реагенты и растворители закупались у Sigma Aldrich и использовались без предварительной очистки.

Синтез PET@UiO-66 осуществляли по опубликованной литературной методике [2]. Согласно методу, бутылка из ПЭТФ измельчалась на пластинки размером 0,5 на 0,5 см. После этого 2 г пластинок погружались в 7 М раствор азотной кислоты и выдерживались в течение 6 часов при кипении и постоянном перемешивании. По завершении гидролиза пластинки извлекались, тщательно промывались дистиллированной водой до достижения нейтрального значения pH и высушивались. В дальнейшем 1 г пластинок помещались в тefлоновый автоклав, туда же добавлялось 5 мл ДМФА, и полученная смесь выдерживалась в течение 12 часов при 120 °С в печи. По истечении требуемого времени автоклав охлаждался до комнатной температуры, и к полученной суспензии добавлялся раствор прекурсора металла, состоящий из 125 мг $ZrCl_4$, 5 мл ДМФА и 1 мл концентрированной соляной кислоты. Автоклав дополнительно выдерживался 24 часа при 80 °С. В дальнейшем автоклав охлаждался, а полученный твёрдый продукт PET@UiO-66 отцентрифугировался, тщательно промывался ДМФА и этанолом. Активация полученного материала проводилась при выдерживании под вакуумом при 80 °С в течение ночи.

Получение фотокатализатора PET@UiO-66-Ag(5-100) проводилось по адаптированной опубликованной методике [36,37]. 0,1 г PET@UiO-66 и нитрат серебра $AgNO_3$ (от 5 масс. % до 100 масс. %) смешивались в 20 мл

CH₃CN и перемешивались при комнатной температуре в течение 14 часов. После распределения прекурсора Ag в порах полученная суспензия промывалась ацетонитрилом. В дальнейшем твёрдый осадок диспергировался в MeCN для дальнейшего восстановления серебра. Восстановление AgNO₃ до AgNPs проводилось путём добавления NaBH₄ (при мольном соотношении 1 к 1,7) при постоянном перемешивании. Полученный материал PET@UiO-66-Ag(5-100) после часа перемешивания декантировался, промывался ацетонитрилом и метанолом, и активировался в течение ночи в условиях, описанных выше.

Исходным материалом для получения гибридного материала с проводящими свойствами служили прозрачные листы полиэтилентерефталата, приобретённые в строительных магазинах города Томск.

Синтез материала PET@UiO-66 проводился аналогично вышеописанному. На первом этапе проводилась подготовка ПЭТФ-пластинок к гидролизу: ПЭТФ-лист нарезался на прямоугольники размером 2 × 2.5 см. После этого на каждом прямоугольнике отмечалась зона гидролиза. С данной зоны снималась защитная плёнка, и подготовленная пластинка помещалась в чашку Петри, заполненную соответствующим гидролизующим агентом (концентрированный или 80 % раствор серной кислоты, 9 М раствор азотной кислоты или 15 М раствор гидроксида натрия). После истечения требуемого времени пластинка извлекалась, промывалась дистиллированной водой и высушивалась на воздухе в течение ночи.

После гидролиза пластинки загружались в автоклав, куда также добавлялись прекурсоры металла: 62,5 мг ZrCl₄, 10 мл ДМФА и 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь выдерживалась в течение 10 минут, после чего добавлялось ещё 61,5 мг терефталевой кислоты, и автоклав выдерживался в течение 15 часов при 80 °С. В дальнейшем автоклав охлаждался, полученный материал PET@UiO-66 тщательно промывался

ДМФА и метанолом. PET@UiO-66 активировался под вакуумом при 50 °С в течение ночи.

Лазерная обработка материалов с получением PET@LB-UiO-66 проводилась с использованием непрерывного лазера NEJE DK-8-KZ на длине волны 405 нм. Для проведения процесса луч лазера фокусировался на материале, и проводилось облучение при движении лазера вдоль пластинки. Оптимизация процесса карбонизации проводилась с использованием метода Нелдера-Мида с варьированием параметров P (мощность) и D (глубина) в программном обеспечении лазерной установки. Для карбонизации UiO-66 на поверхности в дальнейшем использовались следующие оптимизированные параметры: 49 % мощность, скорость движения лазерного луча 9,0 мм/с (25 % глубины).

2.2 Физико-химические методы исследования материалов

ИК-Фурье спектроскопия

ИК-Фурье спектры регистрировались с использованием спектрометра Agilent Cary 630, снабжённого ATR приставкой. Все материалы помещались на кристалл алмаза для дальнейшей записи спектров (разрешение 2 см⁻¹, 300 сканов на спектр). Все спектры обрабатывались с использованием линеаризации базовой линии в области 4000-650 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ

Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции на приборе XRD-7000S (Shimadzu, Япония) в диапазоне сканирования 3-80 °. Запись дифрактограмм производилась с использованием CuK α трубки (30 мА, 40 кВ), 1 нм щели в конфигурации Брэгга-Брентано.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Изображения были получены на приборе Tescan MIRA 3 LMU в режиме дифракции отражённых электронов. Прибор был оснащён энергодисперсионным рентгеновским спектроскопом Oxford Instruments Ultim Max 40. Сканирование проводилось при использовании ускоряющего напряжения 10 кВ. Перед непосредственной съёмкой изображений образцы дополнительно покрывались углеродным слоем методом магнетронного напыления.

Просвечивающая электронная микроскопия

Изображения были получены на микроскопе Philips CM 12 microscope. Перед непосредственным снятием была приготовлена спиртовая суспензия образцов, которая наносилась на сетку для дальнейших измерений.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Спектры РФЭС регистрировались на спектрометре Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA, оснащённом Al K Alpha рентгеновским монохроматическим излучателем с энергией 1486,6 эВ. Обзорные спектры регистрировались при излучении с энергией 200 эВ и энергетическом разрешении 1 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировались при излучении с энергией 50 эВ и разрешении 0,1 эВ. Область анализа составляла 200 мкм². Для компенсации зарядов применялась ионная пушка.

Термогравиметрический анализа и дифференциальная сканирующая калориметрия

Термогравиметрические исследования проводились на синхронном термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter «NETZSCH» (Германия). Кривые ТГА/ДСК записывались в алюминиевом тигле в атмосфере аргона (20 мл/мин) и воздуха (80 мл/мин) в температурном интервале 25-800 °С и скорости нагрева 10 град/мин. Обработка данных проводилась в программном обеспечении NETZSCH Proteus.

Температурно-программируемая десорбция аммиака

Измерения проводились на приборе для химической адсорбции «Хемосорб» (НЕОСИБ, Новосибирск, Россия), оснащённом детектором по

теплопроводности с использованием аммиака. В кварцевый реактор загружали 0,1 г анализируемого материала, после чего реактор нагревался от комнатной температуры до 120 °С (скорость нагрева составляла 10 град/мин) в потоке гелия 60 мл/мин и выдерживался в данном режиме в течение одного часа для удаления примесей. После этого реактор охлаждался до 35 °С и насыщался аммиаком в течение одного часа при расходе 16 мл/мин. Далее материалы дополнительно продувались гелием в течение одного часа (со скоростью 60 мл/мин) с целью удаления аммиака, физически адсорбированного на материалах. Регистрация ТПД-профилей осуществлялась в температурном интервале 35-220 °С, скорость нагрева 5 град/мин.

Анализ методом БЭТ

Объём и распределение пор, а также общая площадь поверхности материалов определялась по изотермам адсорбции и десорбции (Quantachrome Instruments, NOVA3200, NovaWin Software). Предварительно перед анализом осуществлялась дегазация образцов в течение 15 часов при комнатной температуре, после чего проводились измерения изотермы адсорбции/десорбции азота (N₂, Linde, 99,999 %). Общая площадь поверхности образцов определялась с использованием пятибалльного анализа по Брунауэру-Эммету-Теллеру, объём пор при использовании сорокабалльной модели Барретта-Джойнера-Халенды. Каждое измерение повторялось четыре раза, экспериментальная погрешность составляла 5 %.

УФ-Видимая спектроскопия

Спектры диффузного отражения регистрировались на чистых образцах материалов на спектрометре Analytik Jena SPECORD250+, оборудованном интегрирующей сферой. В качестве эталона использовался политетрафторэтилен.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Содержание циркония и серебра в материалах с фотокаталитическими свойствами измерялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с

индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, Agilent 7500cx, Agilent Technologies, США).

Рамановская спектроскопия

Спектры комбинационного рассеивания регистрировались на спектрометре Thermo Scientific iXR Raman с использованием 532 нм лазера (мощность 0,1 мВ, время накопления спектров 20 секунд для PET@UiO-66-Ag и 100 секунд для карбонизированных материалов).

Определение продуктов распада этил-параоксона методом ГХ-МС

Реакционная масса после разложения этил-параоксона анализировалась с использованием газового хроматографа Agilent 7890A, оснащённого масс-селективным детектором Agilent MSD 5975C в режиме электронного удара 70 эВ. Разделение осуществлялось на колонке DB-5MS GC (30 м × 0,25 мм ID, fused silica), газ-носитель гелий (с чистотой 99,999 %) при постоянном расходе 1 мл/мин, градиент температур от 50 °С до 250 °С, скорость нагрева 15 град/мин.

Эксперименты по разложению этил-параоксона

С целью количественного анализа этил-параоксона и п-нитрофенола использовалась система жидкостной хроматографии высокого давления Agilent серии 1200, оснащённая колонкой ACE C18 (10 × 250 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовалась система вода/ацетонитрил (40:60, об./об.), 1 мл/мин; температура термостата 25 °С. Детектирование проводилось с использованием диодно-матричного детектора при 273 нм (для этил-параоксона) и 317 нм (для п-нитрофенола).

Для экспериментов по разложению использовался 10 мг/л раствор этил-параоксона. При проведении плазмон-иницируемого разложения к 2 мл 10 мг/л водного раствора этил-параоксона добавлялось 20 мг материала PET@UiO-66-Ag(5, 10, 25, 50, 100), и система подвергалась облучению 455 нм светодиодом в течение одного часа.

Кинетика разложения этил-параоксона

Для изучения кинетики разложения использовался водный раствор этил-параоксона с концентрацией 10 мг/л в присутствии гидролизованных PET-пластинок, PET@UiO-66, PET@UiO-66-Ag25. В реакционный сосуд с 10 мл 10 мг/л водного раствора этил-параоксона добавлялось 100 мг соответствующего материала, и полученная смесь облучалась светодиодом 455 нм. В определённые моменты времени (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 и 180 минут) проводился отбор пробы, которая после фильтрации через фильтр с размером пор 0,22 мкм анализировалась методом ВЭЖХ-УФ.

Тест на повторное использование PET@UiO-66-Ag25

Разложение этил-параоксона в одинаковых условиях повторялось пять раз (использование 2 мл 10 мг/л водного раствора этил-параоксона, загрузка PET@UiO-66-Ag25 20 мг, постоянное перемешивание в течение одного часа). Материал после каждого использования промывался метанолом и высушивался на воздухе.

Расчёт ширины запрещённой зоны

Значения энергии запрещённой зоны (E_g) для материалов PET@UiO-66 и PET@UiO-66-Ag25 определялись с использованием уравнения Таука в точке пересечения аппроксимированной касательной к линейной части графиков Таука с осью абсцисс:

$$\alpha \times h \times \nu = A \times (h \times \nu - E_g)^{n/2}, \quad (1)$$

где α , h , ν , A , E_g – молярная поглощающая способность, постоянная Планка, частота света, поглощение и энергия запрещённой зоны соответственно. Значение n для полупроводника определяется типом перехода ($n = 1$ для прямого перехода и $n = 4$ для непрямого перехода).

Расчёт кажущегося квантового выхода

Кажущийся квантовый выход (AQY) рассчитывался с использованием следующего уравнения:

$$AQY = n_{\text{этил-параоксон при AgNPs}} / n_{\text{над. фотоны}} \times 100 \%, \quad (2)$$

Где $n_{\text{этил-параоксон при AgNPs}}$ – моль разложенного этил-параоксона в присутствии наночастиц серебра, $n_{\text{пад. фотоны}}$ – моль падающих фотонов.

Количество моль разложенного этил-параоксона в присутствии наночастиц серебра рассчитывалось, как:

$$n_{\text{этил-параоксон при AgNPs}} = n_{\text{этил-параоксон}} - n_{\text{этил-параоксон без СИД}}, \quad (3)$$

где $n_{\text{этил-параоксон}}$ – моль разложенного этил-параоксона в присутствии PET@UiO-66-Ag25 при использовании светодиода, $n_{\text{этил-параоксон без СИД}}$ – моль разложенного этил-параоксона в присутствии PET@UiO-66-Ag25 без использования светодиода.

Число моль падающих фотонов рассчитывалось по следующей формуле:

$$n_{\text{пад. фотоны}} = N_{\text{фотоны}}/N_A, \quad (4)$$

где $N_{\text{фотоны}}$ – число фотонов в миллисекунду, N_A – число Авогадро, равное $6.02214076 \times 10^{23}$ моль⁻¹.

Количество фотонов рассчитывалось по следующей формуле:

$$N_{\text{фотоны}} = P \times \lambda / (h \times c), \quad (5)$$

где λ – длина волны светодиода (нм), h – постоянная Планка, c – скорость света, м/с, P – измеренная мощность используемого светодиода (мВт).

Расчёт доступности пор

Доступность пор (%) определялась по формуле:

$$\text{Доступность пор (\%)} = D_{\text{PET@UiO-66}} / D_{\text{PET@UiO-66-AgNPs}} \times 100 \%, \quad (6)$$

где $D_{\text{PET@UiO-66}}$ – разложение этил-параоксона в присутствии PET@UiO-66 без использования светодиода (%), $D_{\text{PET@UiO-66-AgNPs}}$ – разложение этил-параоксона в присутствии PET@UiO-66-Ag(5-100) без использования светодиода (%).

Расчёт усиления электрического поля

При расчёте усиления наночастицы одного размера было использовано программное обеспечение MiePy с использованием многочастичной теории Ми. Оптические свойства серебра были взяты из [38]. Так как вблизи поверхности наночастиц входящее поле (предполагается, что при этом не

меняется амплитуда) намного меньше, чем рассеянное поле, то была проведена аппроксимация локального усиления поля квадратом нормы рассеянного поля. Распределение усиления поля было рассчитано путём случайной выборки размера наночастицы из распределения по размерам и вычисленного для него усиления поля. При этом Рамановский сигнал пропорционален четвёртой степени амплитуды поля [39], четвёртая степень результирующего распределения была нанесена на график.

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности научно-исследовательского проекта, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Анализ потенциальных потребителей результатов исследования даёт представление о существующих на рынке решениях и конкурентоспособности продукта исследования в предполагаемых сферах его применения. С данной целью производится обзор целевого рынка и его сегментирование.

Цель данной работы состоит в получении материалов, один из которых обладает фотокаталитическими свойствами, другой может использоваться в качестве электрода. Как таковая работа не направлена на получение готового продукта, а выполняется с целью изучения свойств новых материалов и определения сфер их перспективного применения. Полученные результаты исследования физико-химических свойств материала различными способами показывают, что в перспективе материал может занять свою нишу в области фотокатализаторов и электродов. Таким образом, можно сказать, что целевыми рынками для разработанных материалов являются производители фотокатализаторов и электродов, а также природоохранные учреждения, в которых используются упомянутые материалы.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Далее проведём анализ существующих конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Следует понимать, что исследования в области материаловедения почти всегда несут за собой прикладной характер. Так, создание нового материала или же улучшение тех или иных свойств существующего материала всегда будут интересны производителям и потребителям в определённых областях, и, исходя из этого, необходимо периодически производить детальный анализ существующих на рынке конкурирующих решений. Проведение такого анализа позволит не только определять тренды развития рынка и вносить коррективы на всех этапах исследований, но и максимизировать выгоду от результата исследований. С позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения данный анализ удобно проводить с помощью оценочной карты. Критерии оценки и сравнения подбираются с учётом выбранных объектов сравнения, особенностей их разработки и эксплуатации.

Конкурентоспособность разработки определяется, исходя из следующей формулы:

$$K = \sum V_i B_i,$$

где K – конкурентоспособность продукта исследования; V_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -ого показателя.

В качестве конкурирующих технических решений для фотокатализатора взяты:

- 1) наностержни оксида цинка ZnO, легированные лантаном La и содержащие нановолокна полиакрилонитрила [67];
- 2) наночастицы серебра, иммобилизованные на оксиде титана [68].

В качестве конкурирующих решения для электродов:

- 1) лазер-индуцированный графен;

2) наночастицы серебра, иммобилизованные на поверхности полиэтилентерефталата.

В Таблицах 4.1, 4.2 приведена оценочная карта сравнения конкурентных технических решений. В таблице B_{ϕ} – продукт проведённой исследовательской работы, B_{ki} – продукт конкурирующего решения.

Таблица 4.1 Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решения (разработок) для фотокатализатора

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{ϕ}	B_{k1}	B_{k2}	K_{ϕ}	K_{k1}	K_{k2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда	0,07	4	3	4	0,28	0,21	0,28
2. Предоставляемые возможности	0,10	5	4	4	0,50	0,40	0,40
3. Простота эксплуатации	0,18	5	5	5	0,90	0,90	0,90
4. Энергоэкономичность	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
5. Безопасность	0,15	3	4	4	0,45	0,60	0,60
6. Надёжность	0,05	4	4	4	0,20	0,20	0,20
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,15	5	4	5	0,75	0,60	0,75
2. Цена	0,15	5	4	4	0,75	0,60	0,60
3. Уровень проникновения на рынок	0,10	2	2	2	0,20	0,20	0,20
ИТОГО	1,00	-	-	-	4,23	3,91	4,13

Расчёт коэффициентов конкурентоспособности:

$$K_1 = \frac{K_{\phi}}{K_{k1}} = \frac{4,23}{3,91} = 1,08.$$

$$K_2 = \frac{K_{\phi}}{K_{k2}} = \frac{4,23}{4,13} = 1,02$$

Коэффициент конкурентоспособности больше 1, то есть проект является конкурентоспособным.

Таблица 4.2 Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решения (разработок) для электродов

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 ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда	0,04	5	4	4	0,20	0,16	0,16
2. Предоставляемые возможности	0,07	4	4	3	0,28	0,28	0,21
3. Простота эксплуатации	0,18	5	5	4	0,90	0,90	0,72
4. Энергоэкономичность	0,05	4	4	3	0,20	0,20	0,15
5. Безопасность	0,15	3	4	4	0,45	0,60	0,60
6. Надёжность	0,05	5	4	4	0,25	0,20	0,20
7. Массогабаритные параметры устройства	0,06	5	5	5	0,30	0,30	0,30
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,15	5	4	4	0,75	0,60	0,60
2. Цена	0,15	5	4	4	0,75	0,60	0,60
3. Уровень проникновения на рынок	0,10	2	2	2	0,20	0,20	0,20
ИТОГО	1,00	-	-	-	4,28	4,04	3,74

Расчёт коэффициентов конкурентоспособности:

$$K_1 = \frac{K_{\phi}}{K_{k1}} = \frac{4,28}{4,04} = 1,06.$$

$$K_2 = \frac{K_{\phi}}{K_{k2}} = \frac{4,28}{3,74} = 1,14.$$

Коэффициент конкурентоспособности больше 1, то есть проект является конкурентоспособным.

Проведя анализ, можно сделать заключение о конкурентоспособности обеих разработок, находящихся на этапе лабораторных исследований. Полученные показатели объясняются простотой и дешевизной изготовления материалов, а также их эффективностью.

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ позволяет производить комплексный анализ внутренней и внешней среды научно-исследовательского проекта. Данный анализ подразумевает под собой описание сильных и слабых сторон проекта, а также определение возможностей и угроз как уже возникших, так и тех, которые могут возникнуть (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 – SWOT-анализ

	Сильные стороны:	Слабые стороны:
-	<p>С1. Сравнительно низкая стоимость по сравнению с другими методами;</p> <p>С2. Простота эксплуатации;</p> <p>С3. Возможность варьирования используемых начальных компонентов, для оптимизации под каждую конкретную задачу;</p> <p>С4. Возможность использования в среде экологического контроля;</p>	<p>Сл1. Использование веществ, влияние которых на окружающую среду и человека на данный момент не до конца изучено;</p> <p>Сл2. Оборудование постоянно используется другими исследователями и инженерами;</p> <p>Сл3. Временная неисправность оборудования;</p>

Продолжение Таблицы 4.3

-	<p>С5. Наличие необходимого оборудования;</p> <p>6. Квалифицированный персонал.</p> <p>С7. Низкая стоимость используемого оборудования.</p>	<p>Сл4. Длительность проведения некоторых анализов;</p> <p>Сл5. Низкая воспроизводимость.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инфраструктуры Научного парка ТПУ, 137 аудитории 2 корпуса ТПУ, ЦКП ТПУ и ТГУ;</p> <p>В2. Большой потенциал применения материалов в России и других странах.</p>	<p>Простота получения материала, а также в большинстве случаев низкая стоимость, доступность исходных компонентов и относительная дешевизна необходимого оборудования открывают возможности для перехода из лаборатории в промышленное производство.</p>	<p>На начальном этапе разработки материала и исследования его поверхностных свойств требуется дорогостоящее оборудование, не всегда находящееся в быстром доступе, что приводит к необходимости отправки образцов на анализ или же командированию человека для его проведения, что замедляет развитие проекта.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Развитая конкуренция технологий;</p> <p>У2. Невозможность коммерциализации проекта из-за низкой воспроизводимости получаемых структур;</p> <p>У3. Потенциально возможные негативные последствия для окружающей среды</p>	<p>Получаемый материал, обладающий высокой пористостью поверхности и имеющий высокую каталитически активную площадь, может заинтересовать людей, использующих конкурирующие технологии, что, в свою очередь, приведёт к возникновению новых партнёрских отношений.</p>	<p>Неизученность последствий воздействия некоторых веществ на окружающую среду и человека, что может привести к возникновению проблем с утилизацией и хранением получаемых отходов. Потенциальная невозможность полной оптимизации изготовления материалов, что не позволит решить проблему с воспроизводимостью.</p>

Таким образом, SWOT-анализ показал, что сильными сторонами проекта являются низкая стоимость оборудования, необходимого для изготовления материала, а также низкие временные затраты. Кроме того, необходимость дорогостоящего оборудования на стадии исследования поверхностных свойств материала может привести к приобретению новых партнеров.

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

При разработке проекта на любой стадии жизненного цикла необходимо оценить степень готовности к коммерциализации, однако данная оценка затруднена в случае менее прикладных исследований. На данном этапе проводилась оценка степени готовности проекта к коммерциализации с помощью Таблицы 4.4.

Таблица 4.4 – Бланк оценки степени готовности проекта к коммерциализации

№, п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определён имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	2	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	3
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	1	2
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3

Продолжение Таблицы 4.4

№, п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	1	1
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	1
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	1
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	1	1
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	1
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ		30	32

Для характеристики готовности проекта к коммерциализации рассчитывается суммарное количество баллов по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i,$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению, B_i – балл по i -му показателю.

Оценка готовности научной разработки к коммерциализации показала, что перспективность проекта ниже среднего, то есть проект не готов к коммерциализации. Основной причиной является то, что проект находится на стадии реализации и на начальном этапе определения его перспективных областей применения.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей. Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведён в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителя
Проведение НИ			
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, консультанты ЭЧ, СО, ИЯ
Выбор направления исследования	2	Выбор направления	Руководитель, магистрант
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Руководитель, магистрант
	4	Разработка календарного плана	Магистрант
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Магистрант
	6	Проведение экспериментов	
	7	Анализ физико-химических свойств веществ	
Обобщение и оценка результатов	8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, магистрант
Проведение ВКР			
Разработка технической документации и проектирование	9	Сбор данных для раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Консультант ЭЧ, магистрант
	10	Оформление экономической части ВКР	Магистрант
	11	Сбор данных для выполнения раздела «Социальная ответственность»	Консультант СО, магистрант
	12	Оформление раздела по социальной ответственности	Магистрант
	13	Оформление раздела на иностранном языке	
14	Составление ВКР		
Оформление отчёта (комплектация документов по ВКР)	15	Предзащита ВКР	
	16	Защита ВКР	

4.2.2 Определение трудоёмкости и выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоёмкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоёмкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путём в человеко-днях и носит вероятностный характер, так как зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения, ожидаемого (среднего) значения трудоёмкости используется следующая формула:

$$t_{ож,i} = \frac{3t_{min,i} + 2t_{max,i}}{5},$$

где $t_{ож,i}$ – ожидаемая трудоёмкость выполнения i -ой работы чел.-дн.; $t_{min,i}$ – минимально возможная трудоёмкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.; $t_{max,i}$ – максимально возможная трудоёмкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоёмкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{p,i} = \frac{t_{ож,i}}{Ч_i},$$

где $T_{p,i}$ – продолжительность одной работы, раб. дн.; $t_{ож,i}$ – ожидаемая трудоёмкость выполнения одной работы, чел.-дн.; $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, человек.

4.2.3 Разработка графика проведения научно-исследовательской работы

Для удобства построения графика длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{k,i} = T_{p,i} \cdot k_{\text{кал}}$$

где $T_{k,i}$ – продолжительность выполнения i -ой работы в календарных днях; $T_{p,i}$ – продолжительность выполнения i -ой работы в рабочих днях; $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}},$$

где $T_{\text{кал}}$ – календарные дни ($T_{\text{кал}} = 365$); $T_{\text{вых}}$ – выходные дни ($T_{\text{вых}} = 52$); $T_{\text{пр}}$ – праздничные дни ($T_{\text{пр}} = 14$).

Коэффициент календарности для магистранта и руководителей (включая консультантов) будет равен:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22.$$

Временные показатели проведения исследования представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Временные показатели проведения научного исследования

№ работ	Название работ	Трудоёмкость работ			Исполнитель	Длительность работ	
		$t_{\text{min},i}$ чел.-дн.	$t_{\text{max},i}$ чел.-дн.	$t_{\text{ож},i}$ чел.-дн.		$T_{p,i}$ раб. дн.	$T_{k,i}$ раб. дн.
1	Составление и утверждение технического задания	0,20	1,00	0,52	Руководитель	0,11	0,13
		0,20	1,00	0,52	Консультант ЭЧ	0,11	0,13
		0,20	1,00	0,52	Консультант СО	0,11	0,13
		0,20	1,00	0,52	Консультант ИЯ	0,11	0,13
		0,20	1,00	0,52	Магистрант	0,11	0,13
2	Выбор направления	0,50	1,00	0,70	Руководитель	0,35	0,43
		0,50	1,00	0,70	Магистрант	0,35	0,43

Продолжение Таблицы 4.6

№ работ	Название работ	Трудоёмкость работ				Исполнитель	Длительность работ	
		$t_{min,i}$, чел.- дн.	$t_{max,i}$, чел.- дн.	$t_{ож,i}$, чел.- дн.			$T_{p,i}$, раб. дн.	$T_{k,i}$, раб. дн.
3	Подбор и изучение материалов по теме	5,00	10,00	7,00	Руководитель	3,50	4,27	
		5,00	10,00	7,00	Магистрант	3,50	4,27	
4	Разработка календарного плана	2,00	4,00	2,80	Магистрант	2,80	3,42	
5	Проведение теоретических расчётов и обоснований	2,00	4,00	2,80	Магистрант	2,80	3,42	
6	Проведение экспериментов	15,00	20,00	17,00	Магистрант	17,00	20,74	
7	Анализ физико-химических свойств материалов	10,00	15,00	12,00	Магистрант	12,00	14,64	
8	Оценка эффективности полученных результатов	7,00	10,00	8,20	Руководитель	4,10	5,00	
		7,00	10,00	8,20	Магистрант	4,10	5,00	
9	Сбор данных для раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	7,00	10,00	8,20	Консультант ЭЧ	4,10	5,00	
		7,00	10,00	8,20	Магистрант	4,10	5,00	
10	Оформление экономической части ВКР	7,00	10,00	8,20	Магистрант	8,20	10,00	
11	Сбор данных для выполнения раздела «Социальная ответственность»	7,00	10,00	8,20	Консультант СО	4,10	5,00	
		7,00	10,00	8,20	Магистрант	4,10	5,00	
12	Оформление раздела по социальной ответственности	7,00	10,00	8,20	Магистрант	8,20	10,00	
13	Оформление раздела на иностранном языке	7,00	10,00	8,20	Консультант ИЯ	4,10	5,00	
		7,00	10,00	8,20	Магистрант	4,10	5,00	

Продолжение Таблицы 4.6

№ работ	Название работ	Трудоёмкость работ				Исполнитель	Длительность работ	
		$t_{\min,i}$, чел.-дн.	$t_{\max,i}$, чел.-дн.	$t_{\text{ож},i}$, чел.-дн.			$T_{p,i}$, раб.дн.	$T_{k,i}$, раб.дн.
14	Составление ВКР	13,00	16,00	14,20	Магистрант	14,20	17,32	
15	Предзащита ВКР	1,00	1,00	1,00	Магистрант	1,00	1,22	
16	Защита ВКР	1,00	1,00	1,00	Магистрант	1,00	1,22	
ИТОГО		Руководитель				8,06	9,83	
		Консультант ЭЧ				4,21	5,13	
		Консультант ОС				4,21	5,13	
		Консультант ИЯ				4,21	5,13	
		Магистрант				83,46	106,81	

В Таблице 4.7 приведён календарный план-график (диаграмма Ганта) научного исследования.

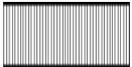
Таблица 4.7 – Календарный план-график научно-исследовательской работы

№	Название работ	Исполнитель	Т _{к,і} , кал. дн.	Продолжительность работ														
				Февраль			Март			Апрель			Май			Июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составление технического задания	Р, М, К1, К2, К3		■														
2	Выбор направления исследований	Р, М		■														
3	Подбор и изучение материалов	Р, М		■														
4	Разработка календарного плана	М		■														
5	Проведение теоретических расчётов и обоснований	М		■														
6	Проведение экспериментов	М			■													
7	Анализ физико-химических свойств материалов	М				■												
8	Оценка эффективности полученных результатов	Р, М						■										
9	Сбор данных для раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	К1, М								■								

Продолжение Таблицы 4.7

№	Название работ	Исполнитель	Т _{к,і} , кал. дн.	Продолжительность работ														
				Февраль			Март			Апрель			Май			Июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
10	Оформление экономической части	М																
11	Сбор данных для выполнения раздела «Социальная ответственность»	К2, М																
12	Оформление раздела по социальной ответственности	М																
13	Оформление раздела на иностранном языке	К3, М																
14	Составление ВКР	М																
15	Предзащита ВКР	М																
16	Защита ВКР	М																

Примечания:

 - Р
  - М
  - К1
  - К2
  - К3

Р – руководитель;
 М – магистрант;
 К1 – консультант ЭЧ;
 К2 – консультант СО;
 К3 – консультант ИЯ.

4.3 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

4.3.1 Сырьё, материалы, покупные изделия (за вычетом отходов)

В этом разделе включаются затраты на сырьевые материалы, комплектующие полуфабрикатов и изделий, необходимых для выполнения работы. Потребность сырьевых материалов определяется по количеству их расхода. В таблице 4.8 указаны цены и стоимости использованных материалов.

Таблица 4.8 – Сырьё, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Размер	Количество	Цена за ед., руб.	Стоимость, руб.
Питьевая вода «Для своих»	1,5 л	1,5 л	30,00	30,00
ПЭТФ строительный	1,25x2,05 м	1,25x2,05 м	2506,00	2506,00
Хлорид циркония (IV)	150 г	5 г	1800,00	60,00
Соляная кислота	1 л	10 мл	84,96	0,85
Серная кислота	1 л	1 л	193,32	193,32
Гидроксид натрия	1 кг	200 г	287,00	57,40
Азотная кислота	1 л	100 мл	220,92	22,09
Терефталевая кислота	500 г	5,5 г	4179,00	45,97
N,N-Диметилформамид	1 л	200 мл	1033,00	206,60
Метанол	1 л	200 мл	645,00	129,00
Этанол	1 л	1 л	240,00	240,00
Ацетонитрил	1 л	1 л	3016,80	3016,80

Продолжение Таблицы 4.8

Наименование	Размер	Количество	Цена за ед., руб.	Стоимость, руб.
Нитрат серебра (I)	10 г	5 г	1700,00	850,00
Борогидрид натрия	100 г	5 г	1300,00	65,00
Этил-параоксон	1 г	100 мг	32248,21	3224,82
4-Нитрофенол	100 г	5 г	244,00	12,20
Фенилуксусная кислота	1 кг	5 г	1500	7,50
Всего за материалы				10666,95
Транспортно-заготовительные расходы (5 %)				533,35
Итого по статье C_m				11200,30

4.3.2 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включаются все затраты, связанные с приобретением специального оборудования. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам. Стоимость оборудования, имеющегося в научно-технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений. Все расчёты по стоимости оборудования, имеющегося в организации, представлены в Таблице 4.9. Сумма амортизационных отчислений ($E_{ам}$) определяется по формуле:

$$E_{ам} = (\sum K_{об} \cdot N_{ам} \cdot T_{об}) / (365 \cdot 100),$$

где $K_{об}$ – стоимость единицы прибора или оборудования, руб.; $N_{ам}$ – норма амортизации прибора или оборудования, %; $T_{об}$ – время использования оборудования, дни.

Расчёт суммы затрат на электроэнергию ($E_э$) определяется по формуле:

$$E_э = \sum N_i \cdot T_э \cdot Ц_э,$$

где N_i – мощность электроприборов по паспорту, кВт; T_o – время использования электрооборудования, час; C_o – цена одного кВт·ч, руб. (5,8 руб/(кВт·ч)).

Таблица 4.9 – Расчёт затрат на спецоборудование

Наименование оборудования	$K_{об,i}$, руб.	$T_{об,i}$, дни	$N_{ам,i}$, %	N_i, кВт	$E_{ам}$, руб.	E_o, руб.
Хромато-масс спектрометр Agilent 5975C	4700000	1	11	2,45	1416,44	341,04
Agilent Cary 630 FT-IR	47000	20	11	0,01	283,29	27,84
Весы аналитические HTR-120CEShinko	113400,00	5	11	0,03	170,88	20,88
Магнитное перемешивающее устройство Heidolph MR Hei-ТесPackage	62007,00	3	11	0,6	56,06	250,56
Шкаф сушильный вакуумный Binder VD 23	580246,80	20	11	0,9	3497,38	2505,60
Лазерный гравировальный станок NEJE DK-8-KZ	5250,35	5	11	0,0015	7,91	1,04
Дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Япония)	10000000,00	2	11	3,0	6027,40	835,20
Спектрометр Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA	15000000,00	3	11	5,0	13561,64	2088,00
Синхронный термоанализатор STA 449 F1 Jupiter «NETZSCH» (Германия)	2000000,00	1	11	2,0	602,74	278,40
Приборе для химической адсорбции «Хемосорб» (НЕОСИБ, Новосибирск, Россия)	3000000,00	1	11	2,5	904,11	348,00
Спектрофотометр Analytik Jena SPECORD250+	2000000,00	1	11	2,0	602,74	278,40

Продолжение Таблицы 4.9

Наименование оборудования	К _{об,и} , руб.	Т _{об,и} , дни	Н _{ам,и} , %	Н _и , кВт	Е _{ам} , руб.	Е _э , руб.
Thermo Scientific iXR Raman спектрометр	7000000,00	2	11	3,0	4219,18	835,20
Жидкостный хроматограф высокого давления Agilent серии 1200	4000000,00	10	11	2,5	12054,79	3480,00
Установка четырёхзондового измерения сопротивления	1500000	2	11	2,0	904,11	556,80
ИТОГО					44308,67	11846,96

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей научного исследования

Рассчитаем основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИ, включая премии, доплаты и дополнительную заработную плату по формуле:

$$Z_{зн} = Z_{осн} + Z_{доп},$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата; $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{осн}$).

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p,$$

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается следующим образом:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d},$$

где Z_d – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 48 раб. дня $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	365	
Количество нерабочих дней	67	
Потери рабочего времени:		
- отпуск;	48	-
- невыходы по болезни	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	250	298

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{mc} \cdot (1 + k_{np} + k_d) \cdot k_p,$$

где Z_{mc} – заработная плата по тарифной ставке, руб.; k_{np} – премиальный коэффициент, равный 0,3; k_d – коэффициент доплат и надбавок (0,2-0,5); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

В Таблице 4.11 представлен расчёт основной заработной платы.

Таблица 4.11 – Расчёт основной заработной платы

Исполнитель	$Z_{тс}$, руб.	k_{np}	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	35120	0,3	0,4	1,3	77615,2	3228,8	8,06	26024,1
Магистрант	16140	0	0	1,3	20982,0	844,9	83,46	70515,4
ИТОГО								96539,5

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнительской системы

Дополнительную заработную плату $Z_{доп}$ примем равной 13 % от основной заработной платы $Z_{осн}$.

Дополнительная заработная плата исполнителей приведена в Таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Расчёт дополнительной заработной платы исполнителей

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Полная заработная плата, руб.
Руководитель	26024,1	3383,1	29407,2
Магистрант	70515,4	9167,0	79682,4
ИТОГО		12550,1	109089,6

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионному фонду (ПФ) и медицинскому страхованию (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется, исходя из следующей формулы:

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

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и прочие).
Размер страховых взносов равен 30,2 %.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в Таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Полная заработная плата, руб.
Руководитель	26024,1	29407,2
Магистрант	70515,4	79682,4
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,302	
ИТОГО	32945,1	

4.3.6 Расчёт затрат на научные и производственные командировки

На данном этапе в научных и производственных командировках нет необходимости.

4.3.7 Оплата работ, выполняемых сторонними организациями

Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями. На эту статью относится стоимость контрагентных работ, то есть работ, выполненных сторонними организациями и предприятиями по заказу данной научно-технической организации, результаты которых используются в конкретном НИ. Величина этих расходов определяется по договорным условиям. Проведение анализов с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Tescan MIRA 3 LMU) при использовании энергодисперсионного рентгеновского спектрографа (ЭДС, Oxford Instruments Ultim Max 40), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Philips CM 12 microscope), метода БЭТ (Quantachrome Instruments, NOVA3200), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, Agilent 7500cx, Agilent Technologies) на базе НИ ТГУ предполагает расходы, приведенные в Таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Расходы на проведение анализов на базе НИ ТГУ

Анализ	Цена за единицу, руб.	Количество	Общая стоимость, руб.
СЭМ-ЭДС	5000	5	25000
ПЭМ	4000	3	12000
БЭТ	2500	2	5000
ИСП-МС	1500	2	3000
ИТОГО			45000

4.3.8 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание: содержание, эксплуатация и ремонт оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий и так далее.

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы (20 %).

$$C_{\text{накл}} = 0,2 \cdot (96539,5 + 12550,1) = 21817,9$$

Итоговые затраты на научно-исследовательский проект представлены в Таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Итоговые затраты на НИ

Статьи	Сумма, руб.
Сырьё и материалы	11200,3
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	11847,0
Основная заработная плата	96539,5
Дополнительная заработная плата НПП	12550,1
Отчисления во внебюджетные фонды	32945,1
Оплата работ, выполняемых сторонними организациями	45000,0
Накладные расходы	21817,9
ИТОГО плановая себестоимость, руб.	231899,9

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

Определение эффективности происходит на основе расчёта интегрального показателя эффективности научного исследования. Расчёт интегрального показателя ресурсоэффективности проводился в форме таблицы. Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.,}i} = \frac{\Phi_{p,i}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.,}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки; $\Phi_{p,i}$ – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в том числе аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля). Расчёт данного показателя не проводится, так как сложно оценить стоимость работы при использовании иных метода получения фотокатализаторов/ электродов (Аналог 1-2, Таблица 4.16, 4.17).

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта (фотокатализатор)

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Наностержни оксида цинка (Аналог 1)	Наночастицы серебра (Аналог 2)	Данная работа
1. Повышение экологичности	0,35	4	4	5
2. Ресурсосбережение	0,30	4	3	4
3. Энергосбережение	0,35	3	4	5
ИТОГО $I_{p,i}$	1,00	3,65	3,70	4,70

Расчёт интегрального показателя ресурсоэффективности:

$$I_m^{a1} \text{аналог 1} = 4 \cdot 0,35 + 4 \cdot 0,30 + 3 \cdot 0,35 = 3,65;$$

$$I_m^{a2} \text{аналог 2} = 4 \cdot 0,35 + 3 \cdot 0,30 + 4 \cdot 0,35 = 3,70;$$

$$I_m^p \text{разработка} = 5 \cdot 0,35 + 4 \cdot 0,30 + 5 \cdot 0,35 = 4,70.$$

Анализ показывает, что разработанный нами метод получения фотокатализатора является более предпочтительной с точки зрения ресурсной эффективности.

Таблица 4.17 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта (электроды)

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Лазер-индуцируемый графен (Аналог 1)	Наночастицы серебра (Аналог 2)	Данная работа
1. Повышение экологичности	0,35	4	4	5
2. Ресурсосбережение	0,30	5	4	5
3. Энергосбережение	0,35	4	4	5
ИТОГО $I_{p,i}$	1,00	4,30	4,00	5,00

Расчёт интегрального показателя ресурсоэффективности:

$$I_m^{a1} \text{аналог 1} = 4 \cdot 0,35 + 5 \cdot 0,30 + 4 \cdot 0,35 = 4,30;$$

$$I_m^{a2} \text{аналог 2} = 4 \cdot 0,35 + 4 \cdot 0,30 + 4 \cdot 0,35 = 4,00;$$

$$I_m^p \text{разработка} = 5 \cdot 0,35 + 5 \cdot 0,30 + 5 \cdot 0,35 = 5,00.$$

Анализ показывает, что разработанный нами метод получения электродов является более предпочтительной с точки зрения ресурсной эффективности.

В результате работы над разделом “Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение” были определены перспективы для НИП, существующие для него угрозы и возможности, а также рассчитана себестоимость исполнения работы.

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Социальная ответственность – это ответственность отдельного учёного и научного сообщества перед обществом. Первостепенное значение при этом имеет безопасность применения технологий, которые создаются на основе достижений науки, предотвращения или минимизация возможных негативных последствий их применения, обеспечения безопасного как для испытуемых, так и для окружающей среды проведения исследований.

В ходе данной работы проводилось получение и исследование полимерных гибридных материалов на основе полиэтилентерефталата с покрытиями, полученными с использованием металл-органических каркасов.

Работы проводились в 137 аудитории второго учебного корпуса ТПУ, а также в 302 аудитории научного парка ТПУ. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, порядок и правила техники безопасности во избежание тяжёлых последствий (порчи оборудования и иного имущества, травм и увечий).

Раздел также включает в себя оценку условий труда на рабочем месте, анализ вредных и опасных факторов труда, разработку мер защиты от них.

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 Отклонение показателей микроклимата в помещении

Проанализируем микроклимат в помещении, где находится рабочее место. Микроклимат производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Эти факторы влияют на организм человека, определяя его самочувствие.

Оптимальные и допустимые значения параметров микроклимата приведены в Таблице 5.1 и Таблице 5.2 соответственно.

Таблица 5.1 – Оптимальные нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	19-23	40-60	0,1
Тёплый	23-25		0,2

Таблица 5.2 – Допустимые нормы микроклимата

Период года	Температура воздуха, °С		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
	Нижняя допустимая граница	Верхняя допустимая граница		
Холодный	15	24	20-80	< 0,5
Тёплый	22	28	20-80	< 0,5

Температура в тёплый период года (23-25) °С, в холодный период года (19-23) °С, относительная влажность воздуха (40-60) %, скорость движения воздуха 0,1 м/с.

Общая площадь 137 аудитории (2 корпус, ТПУ) составляет 72,1 м², объём составляет 252,2 м³. По СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 санитарные нормы составляют 4,5 м² и 20 м³ объёма на одного человека. В помещении работают 12 человек, соответственно, на одного человека приходится 6,0 м² и 21,0 м³. Исходя из приведенных выше данных, можно сказать, что количество рабочих мест соответствует размерам помещения по санитарным нормам.

После анализа габаритных размеров рассмотрим микроклимат в данном помещении. В качестве параметров микроклимата рассмотрим температуру, влажность воздуха, скорость ветра.

В помещении осуществляется естественная приточная вентиляция посредством наличия легко открываемого оконного проёма (форточки) и дверного проёма. По зоне действия такая вентиляция является общеобменной. Также установлена приточно-вытяжная вентиляция. Основным недостатком естественной – приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания. Для обеспечения нормальных условий труда санитарные нормы СанПиН 1.2.3685-21 устанавливают, что на одного рабочего должно приходиться 4,5 м² площади помещения и 20 м³ объёма воздуха [1]. В нашем случае объём воздуха на одного человека составляет 72,1 м³, из этого следует, что дополнительная вентиляция не требуется. Параметры микроклимата поддерживаются в холодное время года за счёт систем водяного отопления с нагревом воды до 100 °С, а в тёплое время года – за счёт кондиционирования, с параметрами согласно [2]. Нормируемые параметры микроклимата, ионного состава воздуха, содержания вредных веществ должны соответствовать требованиям [3].

5.1.2 Превышение уровней шума

Одним из наиболее распространённых в производстве вредных факторов является шум. Он создается рабочим оборудованием, преобразователями напряжения, рабочими лампами дневного света, а также проникает снаружи. Шум вызывает головную боль, усталость, бессонницу или сонливость, ослабляет внимание, память ухудшается, реакция уменьшается.

Основным источником шума в помещении являются компьютерные охлаждающие вентиляторы, приточно-вытяжная вентиляция, работа приборов, при этом уровень шума варьируется от 35 до 50 дБА. Согласно СанПиН 2.2.4.3359-16, при выполнении основных работ в научно-исследовательской лаборатории уровень шума на рабочем месте не должен превышать 82 дБА [4].

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть средства индивидуальной защиты (СИЗ) и средства коллективной защиты (СКЗ) от шума.

Средства коллективной защиты:

1. Устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;
2. Изоляция источников шума от окружающей среды (применение глушителей, экранов, звукопоглощающих строительных материалов);
3. Применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения.

Средства индивидуальной защиты:

Применение спецодежды и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

5.1.3 Воздействие химических веществ

В экспериментальной части выполнения ВКР используются следующие химические вещества, представленные в таблице 5.3, для которых известны ПДК в воздухе рабочей зоны из СанПиН 1.2.3685-21, а также класс опасности, однако, в государственные стандарты не могут вноситься все новые химические соединения, так как это невозможно в силу слишком быстрого развития химической [1]. В связи с этим, для веществ, класс опасности для которых неизвестен, необходимо с особой осторожностью соблюдать технику безопасности, а именно:

- применение средств защиты: халата (кислото- и щёлочестойкого (КЩС)), защитных перчаток и очков, а также средств защиты дыхательных путей: респираторов, в некоторых случаях противогазов;
- взвешивание соединений осуществляется только в вытяжном шкафу, при этом скорость потока воздуха должна составлять не менее 0,5 м/с;

- разлитые и (или) рассыпанные вещества должны быть своевременно убраны и нейтрализованы. Это необходимо для минимизации взаимодействия с веществами, для которых неизвестны безопасные концентрации.

Таблица 5.3 – Характеристика опасных веществ

Наименование вещества	Формула	Величина ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Класс опасности
Соляная кислота	HCl	5	3
Серная кислота	H ₂ SO ₄	1	2
Азотная кислота	HNO ₃	2	3
Терефталевая кислота	C ₈ H ₆ O ₄	5	3
N,N-Диметилформамид	C ₃ H ₇ NO	10	3
Метанол	CH ₄ O	5	3
Этанол	C ₂ H ₆ O	1000	4
Ацетонитрил	C ₂ H ₃ N	10	3
4-Нитрофенол	C ₆ H ₅ NO ₃	1	2

5.1.4 Повышенный уровень электромагнитных излучений

Источником электромагнитных излучений в нашем случае являются дисплеи персональной электронно-вычислительной машины (ПЭВМ). Монитор компьютера включает в себя излучения рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также широкий диапазон электромагнитных волн других частот. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, напряжённость электромагнитного поля по электрической составляющей на расстоянии 50 см вокруг выключателя дифференциального тока (ВДТ) не должна превышать 25 В/м в диапазоне от 5 Гц до 2 кГц, 2,5 В/м в диапазоне от 2 кГц до 400 кГц [4]. Плотность магнитного потока не должна превышать в

диапазоне от 5 Гц до 2 кГц 250 нТл, и 25 нТл в диапазоне от 2 кГц до 400 кГц. Поверхностный электростатический потенциал не должен превышать 500 В [4]. В ходе работы использовалась ПЭВМ типа HP Pavilion Gaming 17-cd2062ur со следующими характеристиками: напряженность электромагнитного поля 2,5 В/м; поверхностный потенциал составляет 450 В (основы противопожарной защиты предприятий ГОСТ 12.1.004-91 [5] и ГОСТ 12.1.010-76 [6]).

При длительном постоянном воздействии электромагнитного поля (ЭМП) радиочастотного диапазона при работе на ПЭВМ у человеческого организма могут возникнуть сердечно-сосудистые, респираторные и нервные расстройства, головные боли, усталость, ухудшение состояния здоровья, гипотония, изменения сердечной мышцы проводимости. Тепловой эффект ЭМП характеризуется увеличением температуры тела, локальным селективным нагревом тканей, органов, клеток за счёт перехода ЭМП на теплую энергию.

Предельно допустимые уровни облучения (по ОСТ 54 30013-83 [7]):

- а) до 10 мкВт/см², время работы (8 часов);
- б) от 10 мкВт/см² до 100 мкВт/см², время работы не более 2 часов;
- в) от 100 мкВт/см² до 1000 мкВт/см², время работы не более 20 мин. при условии пользования защитными очками;
- г) для населения в целом ППМ не должен превышать 1 мкВт/см².

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения осуществляется следующими способами:

СКЗ:

1. Защита временем;
2. Защита расстоянием;
3. Снижение интенсивности излучения непосредственно в самом источнике излучения;
4. Экранирование источника;

5. Защита рабочего места от излучения.

СИЗ

1. Очки и специальная одежда, выполненная из металлизированной ткани (кольчуга). При этом следует отметить, что использование СИЗ возможно при кратковременных работах и является мерой аварийного характера. Ежедневная защита обслуживающего персонала должна обеспечиваться другими средствами;

2. Вместо обычных стекол используют стекла, покрытые тонким слоем золота или диоксида олова (SnO_2).

5.1.5 Поражение электрическим током

К опасным факторам можно отнести наличие в помещении большого количества аппаратуры, использующей однофазный электрический ток напряжением 220 В и частотой 50 Гц. По опасности электропоражения помещение относится к помещениям без повышенной опасности, так как отсутствует повышенная влажность, высокая температура, токопроводящая пыль и возможность одновременного соприкосновения токоведущих элементов с заземленными металлическими корпусами оборудования [8].

Лаборатория относится к помещению без повышенной опасности поражения электрическим током. Безопасными номиналами являются: $I < 0,1$ А; $U < (2-36)$ В; $R_{\text{зазем}} < 4$ Ом. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путём их надёжной изоляции, применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Каждому необходимо знать меры медицинской помощи при поражении электрическим током. В любом рабочем помещении необходимо иметь медицинскую аптечку для оказания первой медицинской помощи.

Поражение электрическим током чаще всего наступает при небрежном обращении с приборами, при неисправности электроустановок или при их повреждении.

Для освобождения пострадавшего от токоведущих частей необходимо использовать непроводящие материалы. Если после освобождения пострадавшего из-под напряжения он не дышит, или дыхание слабое, необходимо вызвать бригаду скорой медицинской помощи и оказать пострадавшему доврачебную медицинскую помощь:

- обеспечить доступ свежего воздуха (снять с пострадавшего стесняющую одежду, расстегнуть ворот);
- очистить дыхательные пути;
- приступить к искусственной вентиляции легких (искусственное дыхание);
- в случае необходимости приступить к непрямому массажу сердца.

Любой электроприбор должен быть немедленно обесточен в случае:

- возникновения угрозы жизни или здоровью человека;
- появления запаха, характерного для горячей изоляции или пластмассы;
- появления дыма или огня;
- появления искрения;
- обнаружения видимого повреждения силовых кабелей или коммутационных устройств.

Для защиты от поражения электрическим током используют СИЗ и СКЗ.

Средства коллективной защиты:

1. Заземление и зануление источников электрического тока;

2. Использование щитов, барьеров, клеток, ширм, а также заземляющих и шунтирующих штанг, специальных знаков и плакатов;

3. Устройства выравнивания потенциалов и понижения напряжения

Средства индивидуальной защиты:

Использование диэлектрических перчаток, изолирующих клещей и штанг, слесарных инструментов с изолированными рукоятками, указатели величины напряжения, калоши, боты, подставки и коврики.

5.1.6 Освещённость рабочей зоны

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажают размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Для защиты от слепящей яркости видимого излучения применяют защитные очки, щитки, шлемы. Очки на должны ограничивать поле зрения, должны быть лёгкими, не раздражать кожу, хорошо прилегать к лицу и не покрываться влагой.

Согласно СНиП 23-05-95, в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении, освещённость при системе общего освещения не должна быть ниже 300 лк [9].

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающего световой поток, отражённый от потолка и

стен. Длина помещения $A = 12,05$ м, ширина $B = 5,98$ м, высота = 3,5 м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м. Согласно СНиП 23-05-95, необходимо создать освещенность не ниже 150 лк в соответствии с разрядом зрительной работы [9].

Площадь помещения рассчитывается следующим образом:

$$S = A \times B,$$

где A – длина, м; B – ширина, м.

$$S = 12,05 \times 5,98 = 72,06 \text{ м}^2.$$

Коэффициент отражения стен $\rho_c = 30$ %, потолка $\rho_{\Pi} = 50$ %. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_3 = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем лампу белой цветности ЛБ с мощностью 40 Вт, световой поток которой равен $\Phi_{\text{лд}} = 2800$ Лм.

Выбираем светильники типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1230 мм, ширина – 266 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda = 1,3$; расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,3$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_p,$$

где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса, h_p – высота рабочей поверхности над полом.

Наименьшая допустимая высота подвеса над полом для двухламповых светильников ОД: $h_n = 3,5$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = H - h_p - h_c = 3,5 - 1 - 0,3 = 2,2 \text{ м.}$$

Из формулы $\Phi_{\text{ЛД}} = (E \times S \times K_3 \times Z) / (N \times \eta)$ находим число ламп N :

$$N = (E \times S \times K_3 \times Z) / (\Phi_{\text{ЛД}} \times \eta),$$

где η определяется через индекс помещения по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} = \frac{12,05 \cdot 5,98}{2,2 \cdot (12,05 + 5,98)} = 1,8.$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОД с люминесцентными лампами при $\rho_{\text{П}} = 50 \%$, $\rho_{\text{С}} = 30 \%$ и индексе помещения $i = 1,8$ равен $\eta = 0,55$.

Тогда:

$$N = (E \times S \times K_3 \times Z) / (\Phi_{\text{ЛД}} \times \eta) = (300 \times 72,06 \times 1,5 \times 1,1) / (2800 \times 0,55) = 23.$$

Принимаем $N = 24$ лампы, при этом получается 12 светильников, т.е. 3 ряда по 4 светильника;

Из условий равномерности освещения определяем расстояния L_1 , $L_1/3$, L_2 и $L_2/3$ по следующим уравнениям:

$$12050 = 3 \times L_1 + 2/3 \times L_1 + 4 \times 1230;$$

$$L_1 = 1945 \text{ мм};$$

$$L_1/3 = 648 \text{ мм};$$

$$5980 = 2 \times L_2 + 2/3 \times L_2 + 3 \times 266;$$

$$L_2 = 1945 \text{ мм};$$

$$L_2/3 = 648 \text{ мм}.$$

На Рисунке 5.1 изображён план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

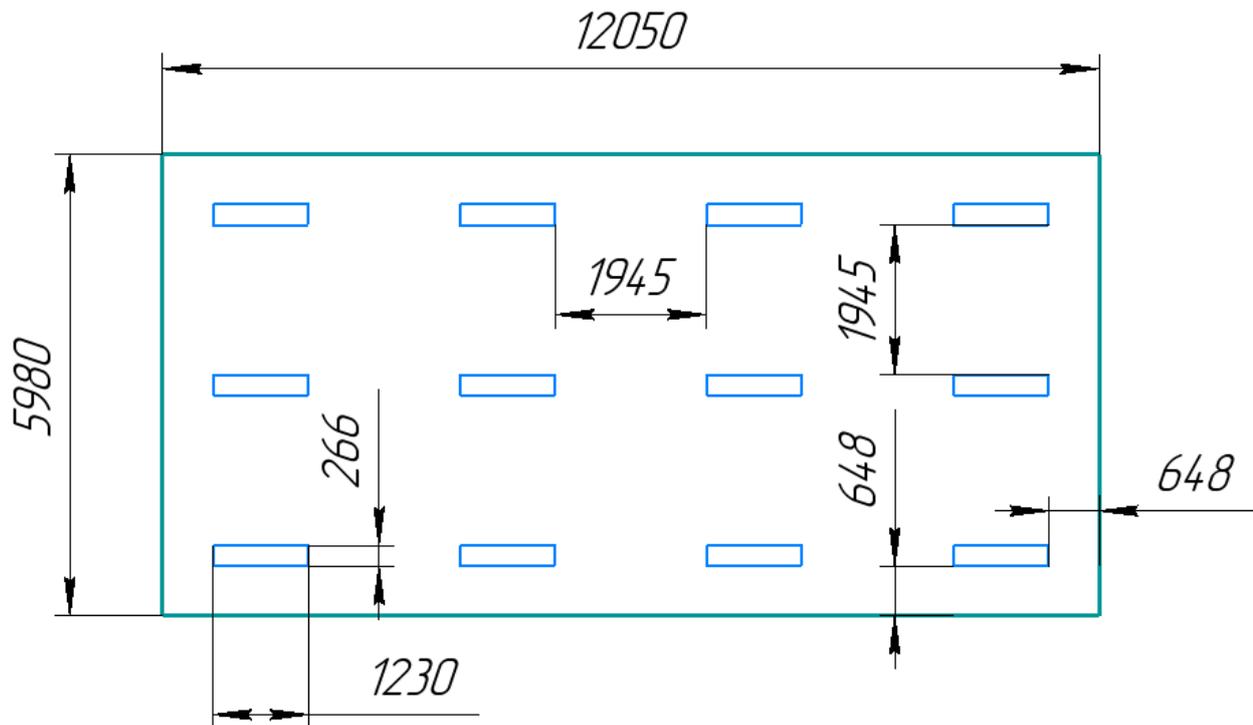


Рисунок 5.1 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Потребный световой поток люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{Л}} = (E \times S \times K_3 \times Z) / (N \times \eta) = (300 \times 72,06 \times 1,5 \times 1,1) / (24 \times 0,55) = 5404 \text{ лм.}$$

Делаем проверку выполнения условия [7]:

$$-10 \% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100 \% \leq 20 \%;$$

$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100 \% = \frac{5800 - 5404}{5800} \cdot 100 \% = 7 \%.$$

Таким образом, мы получили, что необходимый световой поток не выходит за пределы требуемого диапазона. Теперь рассчитаем мощность осветительной установки:

$$P = 24 \times 40 = 960 \text{ Вт.}$$

5.1.7 Пожарная опасность

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г и Д.

Согласно НПБ 105-03, 137 аудитория (2 корпус, ТПУ) относится к категории В – горючие и трудно горючие жидкости, твёрдые горючие и трудно горючие вещества и материалы, вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых находится, не относятся к категории наиболее опасных А или Б [10].

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 21-01-97 (выполнено из кирпича, которое относится к трудностгораемым материалам) [11].

Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Причины возникновения пожара неэлектрического характера: халатное неосторожное обращение с огнём (курение, оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня).

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Для тушения токоведущих частей и

электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например, ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

Для предупреждения пожара и взрыва необходимо предусмотреть:

1. Специальные изолированные помещения для хранения и разлива легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), оборудованные приточно-вытяжной вентиляцией во взрывобезопасном исполнении – в соответствии с ГОСТ 12.4.021-75 [12] и СНиП 41-01-2003 [13];

2. Специальные помещения (для хранения в таре пылеобразной канифоли), изолированные от нагревательных приборов и нагретых частей оборудования;

3. Первичные средства пожаротушения на производственных участках (передвижные углекислые огнетушители ГОСТ 9230-77 [14], пенные огнетушители ТУ 22-4720-80, ящики с песком, войлок, кошма или асбестовое полотно);

4. Автоматические сигнализаторы (типа СВК-3 М 1) для сигнализации о присутствии в воздухе помещений предвзрывных концентраций горючих паров растворителей и их смесей.

Лаборатория полностью соответствует требованиям пожарной безопасности, а именно: наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, изображённого на рисунке 5.2, порошковых огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу.



Рисунок 5.2 – План эвакуации

5.1.8 Работа с лазерами

Лазеры – особый вид источников электромагнитного излучения, отличительными особенностями которых являются когерентность, монохроматичность, острая фокусировка пучка. С последним связана возможность достижения высоких плотностей энергий. К опасным и вредным факторам, связанным с работой на лазерных установках, относят: прямое,

отражённое и рассеянное лазерное излучение; шумы, возникающие при работе механических частей лазера и системы охлаждения; вредные вещества, выделяемые в результате взаимодействия лазерного излучения с материалами и веществами.

Все лазеры делят на четыре класса опасности в зависимости от степени опасности для органов зрения и других систем прямого, отражённого и рассеянного излучения [15]:

- класс I (безопасные) – выходное излучение не опасно для глаз и кожи;
- класс II (малоопасные) – для глаз опасно прямое или зеркально отражённое излучение;
- класс III (среднеопасные) – для глаз опасно прямое, зеркально отражённое, а также диффузно отражённое излучение на расстоянии 10 см от отражающей поверхности, для кожи – прямое и зеркально отражённое излучение;
- класс IV (высокоопасные) – для кожи опасно диффузно отражённое излучение на расстоянии 10 см от отражающей поверхности.

Используемые в работе лазеры относятся к классу среднеопасных (класс 3), так как являются маломощными лазерными источниками. Соблюдение мер по обеспечению безопасности при работе с лазерами является необходимым и обязательным. Ниже приведены меры коллективной и индивидуальной защиты, при этом рассмотрена необходимость использования СИЗ.

СКЗ:

Размещение лазеров разрешается только в специально оборудованных помещениях. Стены, потолок должны иметь матовую поверхность, все предметы, за исключением специальной аппаратуры, не должны иметь зеркальных поверхностей. Экраны и ограждения должны изготавливаться из материалов с наименьшим коэффициентом отражения, быть огнестойкими и не выделять токсических веществ при воздействии на них лазерного излучения.

СИЗ:

К средствам индивидуальной защиты, обеспечивающим безопасные условия труда при работе с лазерами, относятся специальные очки, щитки, маски, обеспечивающие снижение облучения глаз до предельно допустимых уровней. В зависимости от длины волны лазерного излучения в противолазерных очках используются оранжевые, сине-зеленые или бесцветные стекла.

5.2 Экологическая безопасность

В компьютерах присутствует огромное количество компонентов, которые содержат токсичные вещества и представляют угрозу как для человека, так и для окружающей среды.

Утилизируя технику, мы заботимся об экологии: количество не перерабатываемых отходов минимизируется, а такие отходы, как пластик, пластмассы, лом чёрных и цветных металлов, используются во вторичном производстве. Электронные платы, в которых содержатся драгметаллы, после переработки отправляются на аффинажный завод, после чего чистые металлы сдаются в Госфонд, а не оседают на свалках.

Таким образом, утилизацию компьютера можно провести следующим способом:

- отделить металлические детали от неметаллов;
- разделить углеродистые металлы от цветмета;
- пластмассовые изделия (крупногабаритные) измельчить для уменьшения объема;
- копир-порошок упаковать в отдельную упаковку точно так же, как и все проклассифицированные и измельченные компоненты оргтехники, и, после накопления на складе транспортных количеств, отправить

предприятиям и фирмам, специализирующимся по переработке отдельных видов материалов.

Люминесцентные лампы утилизируют следующим образом. Не работающие лампы немедленно после удаления из светильника должны быть упакованы в картонную коробку, бумагу или тонкий мягкий картон, предохраняющий лампы от взаимного соприкосновения и случайного механического повреждения. После накопления ламп объёмом в одну транспортную единицу их сдают на переработку на соответствующее предприятие. Недопустимо выбрасывать отработанные энергосберегающие лампы вместе с обычным мусором, превращая его в ртутьсодержащие отходы, которые загрязняют ртутными парами.

5.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Природная чрезвычайная ситуация – обстановка на определённой территории или акватории, сложившаяся в результате возникновения источника природной чрезвычайной ситуации, которая может повлечь или повлекла за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей и (или) окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Производство находится в городе Томске с континентально-циклоническим климатом. Природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют.

Возможными ЧС на объекте в данном случае могут быть сильные морозы и диверсия.

Для Сибири в зимнее время года характерны морозы. Достижение критически низких температур приводит к авариям систем тепло- и водоснабжения, сантехнических коммуникаций и электроснабжения,

приостановке работы. В этом случае при подготовке к зиме следует предусмотреть:

- а) газобаллонные калориферы (запасные обогреватели);
- б) дизель или бензоэлектрогенераторы;
- в) запасы питьевой и технической воды на складе (не менее 30 л на 1 человека);
- г) тёплый транспорт для доставки работников на работу и с работы домой в случае отказа муниципального транспорта. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

В лаборатории ТПУ наиболее вероятно возникновение чрезвычайных ситуаций (ЧС) техногенного характера.

Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие необходимо оборудовать системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надёжной системой связи, а также исключить распространение информации о системе охраны объекта, расположения помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве. Должностные лица раз в полгода проводят тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

5.4 Перечень НТД

1. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания";

2. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений;

3. СанПиН 2.1.6.1032-01. Гигиенические требования к качеству атмосферного воздуха;
4. СанПиН 2.2.4.3359-16 «Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах»;
5. ГОСТ 12.1.004-91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования;
6. ГОСТ 12.1.010-76. Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования;
7. ОСТ 54 30013-83. Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности;
8. ГОСТ 12.1.038-82. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов;
9. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение;
10. НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности;
11. СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений;
12. ГОСТ 12.4.021-75. Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования;
13. СНиП 41-01-2003. Отопление, вентиляция и кондиционирование;
14. ГОСТ 9230-77. Огнетушители СО(2) (углекислотные) передвижные;
15. СанПиН 5804-91. Санитарные нормы и правила устройства и эксплуатации лазеров;
16. ГОСТ 30775-2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения магистерской диссертации были разработаны технологические основы создания нового поколения фотокатализаторов на основе гибридных функциональных материалов, полученных методами функциональной переработки вторичного ПЭТФ. Также были найдены фундаментальные закономерности изменений фотокаталитических свойств материала от размеров плазмон-активных элементов (наночастиц серебра) в матрице U_iO_{-66} , и показано, что оптимальный эффект наблюдается в случае в случае наночастиц размером около 19 нм (загрузка нитрата серебра 25 масс. %);

Кроме того, были разработаны методы карбонизации поверхностных тонких плёнок U_iO_{-66} под действием лазерного излучения, приводящие к формированию графеноподобных наноструктур с высокой проводимостью. А также были найдены фундаментальные закономерности изменения сплошности полученных нанослоёв графена в зависимости от режимов лазерного излучения.

Помимо этого, были разработаны подходы к финансовому менеджменту проекта, оценены мероприятия по достижению ресурсоэффективности и ресурсосбережения, а также мероприятия по социальной ответственности.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Synergetic effect of UiO-66 and plasmonic AgNPs on PET waste support towards degradation of nerve agent simulant / O. V. Semyonov, **D. A. Kogolev**, G. V. Mamontov [et al.] // Chemical Engineering Journal. — 2022. — Vol. 431. — [133450, 11 p.] (*IF* = 13.273);

2. **Коголев Д. А.**, Семёнов О. В. Металлорганические каркасы на РЕТ в качестве катализатора в реакции Кнёвенагеля // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020. - Томск: ТПУ, 2020 - С. 194-195;

3. **Коголев Д. А.**, Семёнов О. В. Исследование каталитической активности материала MOF-5 на РЕТ в непрерывном процессе // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 17-20 Мая 2021. - Томск: ТПУ, 2021 - С. 196-197;

4. Плазмонная активация в деградации пестицидов: новые композитные катализаторы на основе отходов ПЭТ / **Д. А. Коголев**, О. В. Семёнов, П. С. Постников, О. А. Гусельникова // Органические и гибридные наноматериалы VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых, Иваново, 01-04 июля 2021 г.: — Иваново: Ивановский государственный университет, 2021. — [С. 137-140];

5. **Коголев Д. А.**, Семёнов О. В., Свиридова Е. В., Гусельникова О. А., Фаткуллин М. И. Превращение металлорганического каркаса UiO-66 на поверхности РЕТ под действием лазерного излучения // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 16-19 Мая 2022. - Томск: ТПУ, 2022 - С. 408-409

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ahmadijokani F. и др. Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption // Chem. Eng. J. 2020. Т. 399. С. 125346;
2. Awaja F., Pavel D. Recycling of PET // Eur. Polym. J. 2005. Т. 41. № 7. С. 1453–1477;
3. Bagheri A. R., Aramesh N., Bilal M. New frontiers and prospects of metal-organic frameworks for removal, determination, and sensing of pesticides // Environ. Res. 2021. Т. 194. С. 110654;
4. Bartolome L. и др. Recent Developments in the Chemical Recycling of PET // Material Recycling - Trends and Perspectives. : InTech, 2012;
5. Betancourt A. P. и др. Scalable and stable silica-coated silver nanoparticles, produced by electron beam evaporation and rapid thermal annealing, for plasmon-enhanced photocatalysis // Catal. Commun. 2021. Т. 149. С. 106213;
6. Caratelli C. и др. Nature of active sites on UiO-66 and beneficial influence of water in the catalysis of Fischer esterification // J. Catal. 2017. Т. 352. С. 401–414;
7. Chamas A. и др. Degradation Rates of Plastics in the Environment // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. Т. 8. № 9. С. 3494–3511;
8. Ciesielski A. и др. Evidence of germanium segregation in gold thin films // Surf. Sci. 2018. Т. 674. С. 73–78;
9. Cirujano F. G., Corma A., Llabrés i Xamena F. X. Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs // Chem. Eng. Sci. 2015. Т. 124. С. 52–60;
10. Dantas de Oliveira A., Augusto Gonçalves Beatrice C. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller // Nanocomposites - Recent Evolutions. : IntechOpen, 2019;
11. Deleu W. P. R. и др. Waste PET (bottles) as a resource or substrate for

MOF synthesis // *J. Mater. Chem. A*. 2016. T. 4. № 24. С. 9519–9525;

12. Dutta G. и др. Encapsulation of Silver Nanoparticles in an Amine-Functionalized Porphyrin Metal-Organic Framework and Its Use as a Heterogeneous Catalyst for CO₂ Fixation under Atmospheric Pressure // *Chem. - An Asian J*. 2018. T. 13. № 18. С. 2677–2684;

13. Filho J. B. G. и др. Selective visible-light-driven toxicity breakdown of nerve agent simulant methyl paraoxon over a photoactive nanofabric // *Appl. Catal. B Environ*. 2021. T. 285. С. 119774;

14. Gao W. и др. In Operando Analysis of Diffusion in Porous Metal-Organic Framework Catalysts // *Chem. – A Eur. J*. 2019. T. 25. № 14. С. 3465–3476;

15. Genta M. и др. Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2005. T. 44. № 11. С. 3894–3900;

16. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Sci. Adv*. 2017. T. 3. № 7;

17. Guselnikova O. и др. Metal-organic framework (MOF-5) coated SERS active gold gratings: A platform for the selective detection of organic contaminants in soil // *Anal. Chim. Acta*. 2019. T. 1068. С. 70–79;

18. Han M. Depolymerization of PET Bottle via Methanolysis and Hydrolysis // *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. : Elsevier*, 2019. С. 85–108;

19. Han P. и др. Plasmonic silver nanoparticles promoted sugar conversion to 5-hydroxymethylfurfural over catalysts of immobilised metal ions // *Appl. Catal. B Environ*. 2021. T. 296. С. 120340;

20. Hendon C. H. и др. Grand Challenges and Future Opportunities for Metal–Organic Frameworks // *ACS Cent. Sci*. 2017. T. 3. № 6. С. 554–563;

21. Hoang C. N., Dang Y. H. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste bottle with tetra/hexamethylene diamine and characterization of alpha, omega-diamine products // *Sci. Technol. Dev. J. - Nat. Sci*. 2017. T. 1. № T2. С. 101–113;

22. Jiao L., Jiang H.-L. Metal-Organic-Framework-Based Single-Atom Catalysts for Energy Applications // *Chem.* 2019. T. 5. № 4. С. 786–804;
23. Karayannidis G. P., Chatziavgoustis A. P., Achilias D. S. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis // *Adv. Polym. Technol.* 2002. T. 21. № 4. С. 250–259;
24. Kobielska P. A. и др. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water // *Coord. Chem. Rev.* 2018. T. 358. С. 92–107;
25. Kumar P. и др. Metal-organic frameworks (MOFs) as futuristic options for wastewater treatment // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. T. 62. С. 130–145;
26. Lakshmi K., Kadirvelu K., Mohan P. S. Reclaimable La: ZnO/PAN nanofiber catalyst for photodegradation of methyl paraoxon and its toxicological evaluation utilizing early life stages of zebra fish (*Danio rerio*) // *Chem. Eng. J.* 2019. T. 357. С. 724–736;
27. Langer E. и др. *Methods of PET Recycling // Plasticizers Derived from Post-Consumer PET.* : Elsevier, 2020. С. 127–171;
28. Lee J. H. и др. Properties of recycled and virgin poly(ethylene terephthalate) blend fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. T. 128. № 2. С. 1250–1256;
29. Li H. и др. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks // *Mater. Today.* 2018. T. 21. № 2. С. 108–121;
30. Lin Y. и др. Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Methane Storage // *Adv. Energy Mater.* 2017. T. 7. № 4. С. 1601296;
31. Lustig W. P. и др. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications // *Chem. Soc. Rev.* 2017. T. 46. № 11. С. 3242–3285;
32. Ma K. и др. Near-instantaneous catalytic hydrolysis of organophosphorus nerve agents with zirconium-based MOF/hydrogel composites // *Chem Catal.* 2021. T. 1. № 3. С. 721–733;
33. MacLeod M. и др. The global threat from plastic pollution // *Science* (80-). 2021. T. 373. № 6550. С. 61–65;

34. Malard L. M. и др. Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.* 2009. Т. 473. № 5–6. С. 51–87;
35. Mao J. и др. Sodium borohydride hydrazinates: synthesis, crystal structures, and thermal decomposition behavior // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Т. 3. № 21. С. 11269–11276;
36. Nikles D. E., Farahat M. S. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review // *Macromol. Mater. Eng.* 2005. Т. 290. № 1. С. 13–30;
37. Padhan R. K., Sreeram A. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods // *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles.* : Elsevier, 2019. С. 135–147;
38. Pan Y. и др. Core–Shell ZIF-8@ZIF-67-Derived CoP Nanoparticle-Embedded N-Doped Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient Overall Water Splitting // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Т. 140. № 7. С. 2610–2618;
39. Paszun D., Spychaj T. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Т. 36. № 4. С. 1373–1383;
40. Pawlak A. и др. Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate) // *Eur. Polym. J.* 2000. Т. 36. № 9. С. 1875–1884;
41. Peterson G. W. и др. Tailoring the Pore Size and Functionality of UiO-Type Metal–Organic Frameworks for Optimal Nerve Agent Destruction // *Inorg. Chem.* 2015. Т. 54. № 20. С. 9684–9686;
42. Prieto P. и др. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Т. 258. № 22. С. 8807–8813;
43. Qian K. и др. Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Т. 136. № 28. С. 9842–9845;
44. Rajkumar R., Ezhumalai G., Gnanadesigan M. A green approach for the synthesis of silver nanoparticles by *Chlorella vulgaris* and its application in photocatalytic dye degradation activity // *Environ. Technol. Innov.* 2021. Т. 21. С.

101282;

45. Rieckmann T., Völker S. Poly(Ethylene Terephthalate) Polymerization–Mechanism, Catalysis, Kinetics, Mass Transfer and Reactor Design // *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. C. 29–115;

46. Ru E. C. Le, Etchegoin P. G. Rigorous justification of the $|E|_4$ enhancement factor in Surface Enhanced Raman Spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 2006. T. 423. № 1–3. C. 63–66;

47. Schu F. Polymer recycling John Scheirs John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK 1998 pp 591, Price 140.00 ISBN 0-471-970549 // *Polym. Int.* 2000. T. 49. № 2. C. 235–236;

48. Semyonov O. и др. Smart recycling of PET to sorbents for insecticides through in situ MOF growth // *Appl. Mater. Today*. 2021. T. 22. C. 100910;

49. Seo J. Y. и др. Continuous Flow Composite Membrane Catalysts for Efficient Decomposition of Chemical Warfare Agent Simulants // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. T. 12. № 29. C. 32778–32787;

50. Shakya S. и др. Ultrafine Silver Nanoparticles Embedded in Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks with GRGDS Functionalization to Promote Antibacterial and Wound Healing Application // *Small*. 2019. T. 15. № 27. C. 1901065;

51. Sinha V., Patel M. R., Patel J. V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review // *J. Polym. Environ.* 2010. T. 18. № 1. C. 8–25;

52. Srithep Y. и др. Processing and characterization of recycled poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, thermoplastic elastomer, and/or poly(butylene adipate- co -terephthalate) // *Polym. Eng. Sci.* 2011. T. 51. № 6. C. 1023–1032;

53. Stanford M. G. и др. Laser-Induced Graphene Triboelectric Nanogenerators // *ACS Nano*. 2019. T. 13. № 6. C. 7166–7174;

54. Talebzadeh S. и др. Non-photochemical catalytic hydrolysis of methyl

parathion using core–shell Ag@TiO₂ nanoparticles // RSC Adv. 2018. T. 8. № 74. C. 42346–42352;

55. Ubaidullah M. и др. Fabrication of highly porous N-doped mesoporous carbon using waste polyethylene terephthalate bottle-based MOF-5 for high performance supercapacitor // J. Energy Storage. 2021. T. 33. C. 102125;

56. Wang C. и др. New Strategies for Novel MOF-Derived Carbon Materials Based on Nanoarchitectures // Chem. 2020. T. 6. № 1. C. 19–40;

57. Wang J.-X. и др. Synthesis of nanocrystallized zirconium carbide based on an aqueous solution-derived precursor // RSC Adv. 2017. T. 7. № 37. C. 22722–22727;

58. Wang L., Zheng M., Xie Z. Nanoscale metal–organic frameworks for drug delivery: a conventional platform with new promise // J. Mater. Chem. B. 2018. T. 6. № 5. C. 707–717;

59. Wang M., Tang Y., Jin Y. Modulating Catalytic Performance of Metal–Organic Framework Composites by Localized Surface Plasmon Resonance // ACS Catal. 2019. T. 9. № 12. C. 11502–11514;

60. Webb H. и др. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate) // Polymers (Basel). 2012. T. 5. № 1. C. 1–18;

61. Worrall S. D. и др. Electrochemical deposition of zeolitic imidazolate framework electrode coatings for supercapacitor electrodes // Electrochim. Acta. 2016. T. 197. C. 228–240;

62. Wu M.-X., Yang Y.-W. Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // Adv. Mater. 2017. T. 29. № 23. C. 1606134;

63. You R. и др. Laser Fabrication of Graphene-Based Flexible Electronics // Adv. Mater. 2020. T. 32. № 15. C. 1901981;

64. Zhang W. и др. Uniform Bi–Sb Alloy Nanoparticles Synthesized from MOFs by Laser Metallurgy for Sodium-Ion Batteries // ACS Sustain. Chem. Eng.

2020. Т. 8. № 1. С. 335–342;

65. Zhang W. и др. Laser-Assisted Printing of Electrodes Using Metal–Organic Frameworks for Micro-Supercapacitors // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Т. 31. № 14. С. 2009057;

66. Zhang Y. и др. Recent progresses in the size and structure control of MOF supported noble metal catalysts // *Catal. Today.* 2016. Т. 263. С. 61–68;

67. Zhang Y. и др. Luminescent sensors based on metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Т. 354. С. 28–45;

68. Zhu L. и др. Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis // *Chem. Rev.* 2017. Т. 117. № 12. С. 8129–8176.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Раздел (1, 2)

(1. Литературный обзор. Методы переработки полиэтилентерефталата;
2. Объекты и методы исследования)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ01	Коголев Дмитрий Анатольевич		

Консультант ИШХБМТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	д.х.н., доцент		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы _____:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Зяблова Н.Н.	к.фил.н.		

1 LITERATURE REVIEW. POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RECYCLING METHODS

According to a 2015 study, the production of primary plastics reached 8300 million, which led to the appearance of more than 6300 million tons of waste [3]. Of this amount, only 9% was reused, and 12% was burned. The remaining 79% accumulated in landfills, which led to environmental pollution. If the current rate of production is maintained, by 2050 a total of 12,000 million tons of polymer waste will be in the environment, a significant part of which is PET [3].

The negative impact of plastic waste on living organisms and the ecosystem has made them one of the most dangerous pollutants [4]. That is why the problem of recycling and processing plastic has attracted great attention from the scientific community [5,6].

1.1 The problem of polyethylene terephthalate recycling

Polyethylene terephthalate is a thermoplastic polyester formed by the condensation of terephthalic acid and ethylene glycol [7,8]. PET has a number of important performance characteristics - water resistance, safety, low cost - which determine its active use in the production of various films, plastic containers and textile fibers. Due to the increasing share of PET in the packaging industry, the production of this non-biodegradable polymer has increased, resulting in a serious global environmental problem associated with its disposal and recycling.

There are several ways to dispose of PET waste based on the use of mechanical or chemical processes [9]. Let's consider each of them.

1.2 Mechanical recycling

Mechanical, or secondary, recycling of polyethylene terephthalate is carried out in several stages, including sorting, washing and drying (in the case of

contaminated materials), melting, melt filtration, and plastic molding [10]. As a result of the fact that the main polymer chain practically does not degrade, this type of processing can be carried out repeatedly, taking into account the reduction in the cost of the finished product and a significant loss of properties.

Currently, mechanical recycling is a fairly cheap process, which is distinguished by its simplicity, minimal environmental impact and does not require large investments [11]. However, despite all the advantages, the deterioration of plastic properties significantly limits the use of recycled polymer [12].

Thus, high quality polyethylene terephthalate can be obtained after recycling only using chemical processing methods [13].

1.3 Chemical recycling

Chemical recycling is carried out predominantly using depolymerization, monomer purification and repolymerization processes. To carry out the chemical depolymerization of PET, the most common methods are solvolytic chain cleavage with the formation of the corresponding monomers and oligomers. PET solvolysis can proceed with the use of various reagents and solvents. Among the variety of processes, alcoholysis, glycolysis, hydrolysis, aminolysis, acidolysis and alkalolysis can be distinguished. The vast majority of processes require the use of elevated temperatures and catalysts [14]. Figure 1.1 shows the scheme of PET solvolysis reproduced from [15] under the action of various reagents.

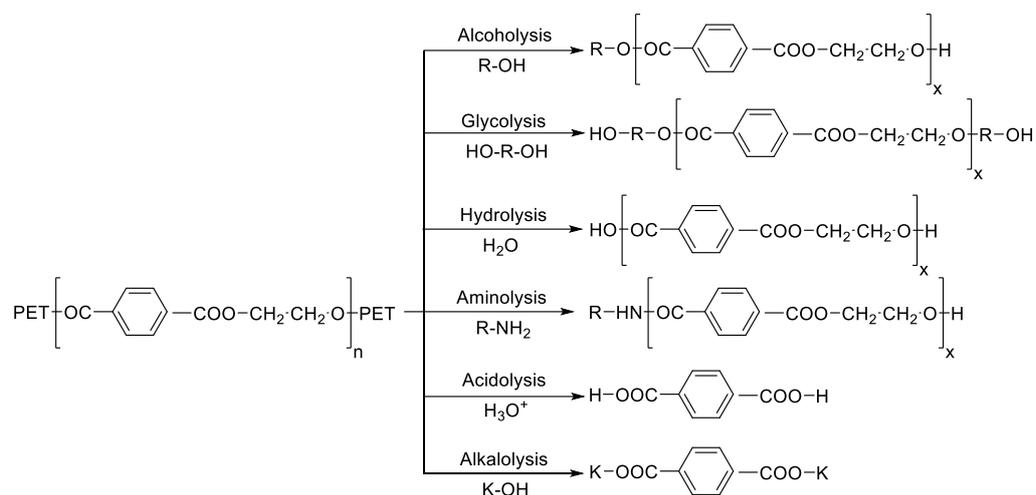


Figure 1.1 – Solvolysis of PET under the action of various reagents

Due to the ease of use of the reactions of aminolysis, hydrolysis and alcoholysis (methanolysis), these methods are the most studied and most common methods of chemical recycling of polyethylene terephthalate [15].

Aminolysis is the least used PET solvolysis method of all. Several works are described in the literature, in which amines such as ethanolamine, triethanolamine, allylamine, and polyamines [16,17], as well as tetramethylenediamine and hexamethylenediamine [18], are used for the process. In addition, the use of acetic acid, zinc acetate, lead acetate and other salts in the presence of ammonia or amines has been shown to result in aminolysis of PET. At the same time, the peculiarity of this process is the high purity and yield of products [19].

Another common process for the chemical recycling of PET is methanolysis, which is usually carried out under the action of methanol at a temperature of about 180-280 ° C, a fairly high pressure of 20-40 atm, and in the presence of various catalysts (zinc acetate, magnesium acetate, cobalt acetate or lead dioxide). The reaction products formed during the methanolysis reaction include an extensive combination of alcohols, glycols, and phthalates [20,21].

The hydrolysis reaction of PET under various conditions leads to the breaking of polyester chains with the formation of terephthalic acid and ethylene glycol. This process is carried out in the presence of concentrated acids such as sulfuric, phosphoric or nitric acid. In this case, concentrated sulfuric acid is most often used

[2, 22]. It is also possible to carry out alkaline hydrolysis using solutions of sodium hydroxide or potassium hydroxide of various concentrations with the formation of the corresponding terephthalate salt [14,16,19]. Hydrolysis of PET under neutral conditions can also be carried out using water or steam in the presence of alkali metal acetates [17]. A significant disadvantage of hydrolysis methods is the low purity of terephthalic acid formed as a result of the process.

However, the process of chemical recycling of PET is expensive, as it requires the use of elevated temperatures in combination with catalysts, which ultimately leads to an increase in the cost of the final product.

Thus, at present, chemical depolymerization is the main method for processing polyethylene terephthalate waste. The main product of this process is terephthalic acid. The range of applications of this compound is not limited to use in repolymerization.

1.4 Polyethylene terephthalate as a source for the synthesis of metal-organic frameworks

Metal-organic frameworks, due to their unique properties, are attractive materials for gas storage [23,24], drug delivery [25,26] catalytic applications [27], sensor development [28-30], and wastewater disinfection [31,32].

In modern chemical technology, terephthalic acid (H_2BDC) is a necessary component for obtaining a wide range of Metal-organic frameworks. In this sense, recycled PET is one of the cheapest sources of H_2BDC , which makes it possible to significantly reduce the cost of MOFs production. That is why research on the processes of obtaining MOFs directly from PET wastes is extremely relevant in the field of materials sciences. Moreover, the use of PET as a matrix for the growth of MOFs makes it possible to solve a number of technological problems associated with the use of MOFs in industry, associated with their particle size distribution and low permeability [33].

The use of PET as a raw material for the production of MOFs opens up new perspectives in the creation of functional materials. Only recently, conceptually new approaches to the formation of MOFs on the surface of polyethylene terephthalate waste have been developed, which opens up completely new ways of using plastic waste [2,34,35]. The resulting composite materials have significant advantages over conventional MOFs. These include environmental friendliness and low cost of production, stability and reusability, as well as low hydraulic resistance when used in plug flow reactors.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Reagents and materials

Transparent PET containers were purchased in grocery stores in the city of Tomsk (Russia) and used as a raw material (labels were removed, the bottles were successively washed with soapy water, isopropyl alcohol and then dried). All reagents and solvents used were purchased from Sigma Aldrich and used without prior purification.

Synthesis of PET@UiO-66 was carried out according to the published literature method [2]. According to the method, the PET bottle was crushed into 0.5 by 0.5 chips. After that, 2 g of the chips were immersed in a 7 M nitric acid solution and kept for 6 hours at boiling and constant stirring. Upon completion of hydrolysis, the chips were removed, thoroughly washed with distilled water until a neutral pH was reached, and dried. Subsequently, 1 g of the chips were placed in a Teflon autoclave, 5 ml of DMF was added there, and the resulting mixture was kept for 12 hours at 120 °C in an oven. After the required time elapsed, the autoclave was cooled to room temperature, and the metal precursor solution consisting of 125 mg of ZrCl₄, 5 ml of DMF, and 1 ml of concentrated hydrochloric acid was added to the resulting suspension. The autoclave was additionally kept for 24 hours at 80 °C. Subsequently, the autoclave was cooled, and the resulting solid product PET@UiO-66 was centrifuged, thoroughly washed with DMF and ethanol. The activation of the resulting material was carried out by keeping under vacuum at 80°C overnight.

The preparation of the PET@UiO-66-Ag(5-100) photocatalyst was carried out according to an adapted published procedure [36,37]. 0.1 g of PET@UiO-66 and silver nitrate AgNO₃ (from 5 wt. % to 100 wt. %) were mixed in 20 ml of CH₃CN and stirred at room temperature for 14 hours. After the distribution of the Ag precursor in the pores, the resulting suspension was washed with acetonitrile. Subsequently, the solid precipitate was dispersed in MeCN for further reduction of

silver. The reduction of AgNO_3 to AgNPs was carried out by adding NaBH_4 (at a molar ratio of 1 to 1.7) with constant stirring. The resulting material PET@UiO-66-Ag(5-100) after an hour of stirring was decanted, washed with acetonitrile and methanol, and activated overnight under the conditions described above.

The starting material for obtaining a hybrid material with conductive properties were transparent sheets of polyethylene terephthalate purchased in hardware stores in the city of Tomsk.

The synthesis of the PET@UiO-66 material was carried out similarly to that described above. At the first stage, PET plates were prepared for hydrolysis: the PET sheet was cut into rectangles 2×2.5 cm in size. After that, the hydrolysis zone was marked on each rectangle. A protective film was removed from this zone, and the prepared plate was placed in a Petri dish filled with an appropriate hydrolyzing agent (concentrated or 80% sulfuric acid solution, 9 M nitric acid solution, or 15 M sodium hydroxide solution). After the required time had elapsed, the plate was removed, washed with distilled water, and dried in air overnight.

After hydrolysis, the plates were loaded into an autoclave, where metal precursors were also added: 62.5 mg ZrCl_4 , 10 ml DMF, and 0.5 ml concentrated hydrochloric acid. The mixture was kept for 10 minutes, after which another 61.5 mg of terephthalic acid was added, and the autoclave was kept for 15 hours at 80 °C. Subsequently, the autoclave was cooled, and the resulting PET@UiO-66 material was thoroughly washed with DMF and methanol. PET@UiO-66 was activated under vacuum at 50 °C overnight.

Laser processing of materials to obtain PET@LB-UiO-66 was carried out using a continuous laser NEJE DK-8-KZ at a wavelength of 405 nm. To carry out the process, the laser beam was focused on the material, and irradiation was carried out when the laser moved along the plate. Optimization of the carbonization process was carried out using the Nelder-Mead method with varying parameters P (power) and D (depth) in the software of the laser system. For carbonization of UiO-66 on

the surface, the following optimized parameters were subsequently used: 49% power, laser beam velocity 9.0 mm/s (25% depth).

2.2 Methods

FT-IR spectroscopy

IR-Fourier spectra were recorded using an Agilent Cary 630 spectrometer equipped with an ATR attachment. All materials were placed on a diamond crystal for further recording of spectra (resolution 2 cm⁻¹, 300 scans per spectrum). All spectra were processed using baseline linearization in the 4000-650 cm⁻¹ region.

X-ray phase analysis

The crystal structure of the samples was studied by X-ray diffraction using an XRD-7000S instrument (Shimadzu, Japan) in the scanning range of 3-80 °. X-ray diffraction patterns were recorded using a CuK α tube (30 mA, 40 kV), 1 nm slit in the Bragg-Brentano configuration.

Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy

The images were taken on a Tescan MIRA 3 LMU instrument in reflected electron diffraction mode. The instrument was equipped with an Oxford Instruments Ultim Max 40 energy-dispersive X-ray spectroscope. Scanning was performed using an accelerating voltage of 10 kV. Before direct imaging, the samples were additionally coated with a carbon layer by magnetron sputtering.

Transmission electron microscopy

The images were taken with a Philips CM 12 microscope. Before direct removal, an alcohol suspension of the samples was prepared, which was applied to the grid for further measurements.

X-ray photoelectron spectroscopy

The XPS spectra were recorded on a Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA spectrometer equipped with an Al K Alpha X-ray monochromatic emitter with an energy of 1486.6 eV. Survey spectra were recorded using radiation with an energy

of 200 eV and an energy resolution of 1 eV. High-resolution spectra were recorded using radiation with an energy of 50 eV and a resolution of 0.1 eV. The analysis area was 200 μm^2 . An ion gun was used to compensate for the charges.

Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry

Thermogravimetric studies were carried out on a STA 449 F1 Jupiter NETZSCH synchronous thermal analyzer (Germany). The TGA/DSC curves were recorded in an aluminum crucible in an atmosphere of argon (20 ml/min) and air (80 ml/min) in a temperature range of 25–800°C and a heating rate of 10 deg/min. Data processing was carried out in the NETZSCH Proteus software.

Temperature-programmed ammonia desorption

The measurements were carried out on a Chemosorb chemical adsorption device (NEOSIB, Novosibirsk, Russia) equipped with a thermal conductivity detector using ammonia. 0.1 g of the analyzed material was loaded into a quartz reactor, after which the reactor was heated from room temperature to 120°C (heating rate was 10 deg/min) in a helium flow of 60 ml/min and kept in this mode for one hour to remove impurities. After that, the reactor was cooled to 35°C and saturated with ammonia for one hour at a flow rate of 16 ml/min. Further, the materials were additionally purged with helium for one hour (at a rate of 60 ml/min) in order to remove ammonia physically adsorbed on the materials. Registration of TPD profiles was carried out in the temperature range of 35–220 °C, the heating rate was 5 deg/min.

BET analysis

The volume and distribution of pores, as well as the total surface area of the materials, were determined from adsorption and desorption isotherms (Quantachrome Instruments, NOVA3200, NovaWin Software). Prior to analysis, samples were degassed for 15 hours at room temperature, after which nitrogen adsorption/desorption isotherms (N₂, Linde, 99.999%) were measured. The total surface area of the samples was determined using a five-point Brunauer-Emmett-

Teller analysis, the pore volume using a forty-point Barrett-Joyner-Halenda model. Each measurement was repeated four times, the experimental error was 5%.

UV Visible Spectroscopy

Diffuse reflectance spectra were recorded on pure material samples on an Analytik Jena SPECORD250+ spectrometer equipped with an integrating sphere. Polytetrafluoroethylene was used as a reference.

Inductively coupled plasma mass spectrometry

The content of zirconium and silver in materials with photocatalytic properties was measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-MS, Agilent 7500cx, Agilent Technologies, USA).

Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded on a Thermo Scientific iXR Raman spectrometer using a 532 nm laser (power 0.1 mV, spectrum accumulation time 20 seconds for PET@UiO-66-Ag and 100 seconds for carbonized materials).

Determination of decomposition products of ethyl paraoxon by GC-MS

The reaction mass after the decomposition of ethyl paraoxon was analyzed using an Agilent 7890A gas chromatograph equipped with an Agilent MSD 5975C mass selective detector in the electron impact mode of 70 eV. Separation was carried out on a DB-5MS GC column (30 m × 0.25 mm ID, fused silica), helium carrier gas (99.999% purity) at a constant flow rate of 1 ml/min, temperature gradient from 50 °C to 250 °C, heating rate 15 deg/min.

Experiments on the decomposition of ethyl paraoxon

For the quantitative analysis of ethyl paraoxon and p-nitrophenol, an Agilent 1200 series HPLC system equipped with an ACE C18 column (10 × 250 mm, 5 μm) was used. The mobile phase was water/acetonitrile (40:60, v/v), 1 ml/min; thermostat temperature 25 °C. Detection was carried out using a diode array detector at 273 nm (for ethyl paraoxon) and 317 nm (for p-nitrophenol).

For decomposition experiments, a 10 mg/l solution of ethyl paraoxon was used. During plasmon-induced decomposition, 20 mg of PET@UiO-66-Ag(5, 10,

25, 50, 100) material was added to 2 ml of 10 mg/l aqueous solution of ethyl paraoxon, and the system was irradiated with a 455 nm LED for one hour.

Decomposition kinetics of ethyl paraoxon

To study the decomposition kinetics, we used an aqueous solution of ethyl paraoxon at a concentration of 10 mg/L in the presence of hydrolyzed PET plates, PET@UiO-66, PET@UiO-66-Ag25. To a reaction vessel with 10 ml of a 10 mg/l aqueous solution of ethyl paraoxon, 100 mg of the corresponding material was added, and the resulting mixture was irradiated with a 455 nm LED. At certain time points (1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 and 180 minutes), a sample was taken, which, after filtering through a filter with a pore size of 0.22 μm , was analyzed by HPLC-UV.

PET@UiO-66-Ag25 reuse test

The decomposition of ethyl paraoxone under the same conditions was repeated five times (using 2 ml of 10 mg/l aqueous solution of ethyl paraoxone, loading PET@UiO-66-Ag25 20 mg, constant stirring for one hour). The material was washed with methanol after each use and air dried.

Band gap calculation

The band gap energies (E_g) for the PET@UiO-66 and PET@UiO-66-Ag25 materials were determined using the Tauk equation at the point of intersection of the approximate tangent to the linear part of the Tauk plots with the x-axis:

$$\alpha \times h \times \nu = A \times (h \times \nu - E_g)^{n/2}, \quad (1)$$

where α , h , ν , A , E_g – molar absorptivity, Planck's constant, light frequency, absorption and band gap energy, respectively. The value of n for a semiconductor is determined by the type of junction ($n = 1$ for a direct junction and $n = 4$ for an indirect junction).

Apparent quantum yield calculation

The apparent quantum yield (AQY) was calculated using the following equation:

$$AQY = n_{par.-eth.,AgNPs}/n_{ind.ph.} \times 100 \%, \quad (2)$$

where $n_{par.-eth.,AgNPs}$ – is the mole of decomposed paraoxon-ethyl in the presence of silver nanoparticles, $n_{ind.ph.}$ – is the mole of incident photons.

The number of moles of paraoxon-ethyl decomposed in the presence of silver nanoparticles was calculated as:

$$n_{par.-eth.,AgNPs} = n_{par.-eth.} - n_{par.-eth.,dark}, \quad (3)$$

where $n_{par.-eth.}$ – mole of decomposed paraoxon-ethyl in the presence of PET@UiO-66-Ag25 using LED, $n_{par.-eth.,dark}$ – mole of decomposed paraoxon-ethyl in the presence of PET@UiO-66-Ag25 without LED.

The number of moles of incident photons was calculated as:

$$n_{ind.ph} = N_{ph.}/N_A, \quad (4)$$

where $N_{ph.}$ – number of photons per millisecond, N_A – Avogadro's number, $6.02214076 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$.

The number of photons was calculated as:

$$N_{ph.} = P \times \lambda / (h \times c), \quad (5)$$

where λ – LED wavelength (nm), h – Planck's constant, c – speed of light, m/s, P – measured power of the LED used (mW).

Pore accessibility calculation

Pore accessibility (%) was determined as:

$$\text{Pore accessibility (\%)} = D_{PET@UiO-66} / D_{PET@UiO-66-AgNPs} \times 100 \%, \quad (6)$$

where $D_{PET@UiO-66}$ – decomposition of paraoxon-ethyl in the presence of PET@UiO-66 without LED (%), $D_{PET@UiO-66-AgNPs}$ – decomposition of paraoxon-ethyl in the presence of PET@UiO-66-Ag(5-100) without the use of an LED (%).

Calculation of electric field amplification

When calculating the gain of a nanoparticle of the same size, the MiePy software was used using the many-particle Mie theory. The optical properties of silver were taken from [38]. Since the input field near the surface of the nanoparticles

(assuming that the amplitude does not change) is much smaller than the scattered field, the local enhancement of the field was approximated by the square of the scattered field norm. The field enhancement distribution was calculated by random sampling of the nanoparticle size from the size distribution and the field enhancement calculated for it. In this case, the Raman signal is proportional to the fourth power of the field amplitude [39], the fourth power of the resulting distribution was plotted on the graph.