

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

Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки «Электроника и наноэлектроника»
Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Импульсный плазмохимический синтез углеродсодержащих композитов на основе TiO₂

УДК 544.556.1:661.8'02-022-532

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сазонов Роман Владимирович	Кандидат физико-математических наук		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Старикова Екатерина Васильевна	кандидат философских наук, доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ахмеджанов Рафик Равильевич	доктор биологических наук, профессор		

По разделу на английском языке

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ведущий тестолог	Парнюгин Александр Сергеевич	кандидат педагогических наук, доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Электроника и наноэлектроника	Яковлев Виктор Юрьевич	Доктор физико-математических наук		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
Универсальные компетенции	
P1	Способность <i>совершенствовать</i> и развивать свой <i>интеллектуальный и общекультурный уровень</i> , добиваться <i>нравственного и физического совершенствования</i> своей личности, обучению новым методам исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности.
P2	Способность <i>использовать иностранный язык в профессиональной сфере</i> .
P3	Способность применять на практике <i>навыки и умения в организации</i> научно-исследовательских и производственных работ, в <i>управлении</i> коллективом, использовать знания правовых и этических норм при оценке последствий своей профессиональной деятельности
P4	Способность использовать методологические основы <i>научного познания и творчества</i> , научную информацию в развитии отрасли, навыки проведения работ с использованием <i>современных информационных технологий</i> ; синтезировать и критически резюмировать информацию.
Профессиональные компетенции	
P5	Способность применять <i>углубленные естественнонаучные, математические, социально-экономические и профессиональные знания</i> в междисциплинарном контексте в инновационной инженерной деятельности в области электроэнергетики и электротехники.
P6	Способность <i>ставить и решать инновационные задачи</i> инженерного анализа в области электроэнергетики и электротехники с использованием глубоких фундаментальных и специальных знаний, аналитических методов и сложных моделей в условиях неопределенности
P7	Способность выполнять <i>инженерные проекты</i> с применением оригинальных методов проектирования для достижения новых результатов, обеспечивающих конкурентные преимущества электроэнергетического и электротехнического производства в условиях жестких экономических и экологических ограничений.
P8	Способность выполнять инновационные <i>инженерные исследования</i> в области электроэнергетики и электротехники, включая критический анализ данных из мировых информационных ресурсов.
P9	Способность проводить <i>технико-экономическое обоснование</i> проектных решений; выполнять организационно-плановые расчеты по созданию или реорганизации производственных участков, планировать работу персонала и фондов оплаты труда; определять и обеспечивать эффективные режимы технологического процесса.
P10	Способность проводить <i>монтажные, регулировочные, испытательные, наладочные работы</i> электроэнергетического и электротехнического оборудования.
P11	Способность осваивать <i>новое</i> электроэнергетическое и электротехническое <i>оборудование</i> ; проверять техническое состояние и остаточный ресурс оборудования и организовывать профилактический осмотр и текущий ремонт.
P12	Способность разрабатывать <i>рабочую проектную и научно-техническую документацию</i> в соответствии со стандартами, техническими условиями и другими нормативными документами; организовывать метрологическое обеспечение электроэнергетического и электротехнического оборудования; <i>составлять оперативную документацию</i> , предусмотренную правилами технической эксплуатации оборудования и организации работы

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

Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки (специальность) «электроника и наноэлектроника»
Кафедра высоковольтной электрофизики и силовой электроники

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович

Тема работы:

Импульсный плазмохимический синтез углеродсодержащих композитов на основе TiO_2

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	<i>Объект исследования – плазмохимический синтез наноразмерных композитов иницируемым импульсным электронным пучком</i>
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none"><i>1. Общий принцип работы импульсного ускорителя ТЭУ-500.</i><i>2. Конструктивные особенности экспериментального стенда на основе импульсного ускорителя электронов и плазмохимического реактора.</i><i>3. Изучение плазмохимических процессов, протекающих в газовой среде при инжекции импульсного электронного пучка.</i><i>4. Выбор оптимального режима синтеза наноразмерных композитов на основе оксида титана.</i><i>5. Изучение основных физико-химических методов анализа порошковых наноматериалов.</i><i>6. Анализ размера, морфологии, фазового и химического состава синтезированных нанокompозитов.</i><i>7. Исследование фотокаталитических свойств синтезированных наноматериалов.</i>

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Презентация, выполненная в MS PowerPoint
---	--

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

Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Ахмеджанов Рафик Равильевич
Финансовый менеджмент	Старикова Екатерина Васильевна
Раздел на английском языке	Парнюгин Александр Сергеевич

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

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

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сазонов Роман Владимирович	Кандидат физико-математических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович		

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки: «Электроника и наноэлектроника» 11.04.04
Уровень образования: магистр
Кафедра ВЭСЭ
Период выполнения: 2017/2018 учебный год

Форма представления работы:

магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01/05/2018	<i>Основная часть</i>	60
05/05/2018	<i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i>	15
15/05/2018	<i>Социальная ответственность</i>	10
30/05/2018	<i>Обязательное приложение на иностранном языке</i>	15
		<i>Сумма: 100 баллов</i>

Составил руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сазонов Роман Владимирович	Кандидат физико-математических наук		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ВЭСЭ	Ратахин Николай Александрович	доктор физико-математических наук, академик РАН		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 163 с., 89 рис., 36 табл., 58 источников.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, фотокатализ, углеродсодержащий диоксид титана, нанокompозит, импульсный электронный пучок.

Объектом исследования является плазмохимический синтез наноразмерных композитов иницируемый импульсным электронным пучком.

Цель работы – Получение углеродсодержащего нанокompозита на основе диоксида титана с улучшенными фотокаталитическими свойствами.

В процессе исследования проводились: обзор методов получения углеродсодержащего нанокompозита на основе диоксида титана, изучение основ импульсного плазмохимического синтеза, выбор оптимального режима синтеза наноразмерных композитов на основе оксида титана, анализ полученных порошков $Ti_x-C_y-O_z$ методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), инфракрасной спектроскопии (ИК), анализ фотокаталитических свойств синтезированных наноматериалов.

В результате исследования определены оптимальные режимы синтеза наноразмерных композитов на основе оксида титана, размер, морфология и фазовый состав синтезированных нанокompозитов, получены зависимости разложения метиленового синего под действием УФ и видимого света.

Степень внедрения: частичная.

Область применения: очистка воды и воздуха от органических загрязнителей.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

1. БЭТ – Метод Брунауэра, Эммета, Теллера
2. ИК – Инфракрасный
3. МС – Метиленовый синий
4. ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия
5. РФА – Рентгенофазовый анализ
6. СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
7. УФ – Ультрафиолетовый
8. ФПИК – инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием
9. ФКА – фотокаталитическая активность

Оглавление

Введение.....	10
Актуальность	13
1 Литературный обзор	16
1.1 Современные методы получения углеродсодержащего композита на основе диоксида титана	17
1.1.1 Метод термического окисления	17
1.1.2 Метод термического разложения	25
1.1.3 Гидротермальный метод.....	28
1.1.4 Метод термообработки TiO_2	39
1.1.5 Сольвотермический метод	42
1.1.6 Одношаговый метод с использованием специальной ячейки	45
1.1.7 Метод химического осаждения	48
1.1.8 Модификация TiO_2 в атмосфере спиртов	50
1.1.9 Золь-гель метод	53
1.2 Вывод из литературного обзора	67
2 Экспериментальная часть.....	71
2.1 Импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500.....	71
2.2 Плазмохимический реактор	76
2.3 Методы анализа нанопорошков.....	77
2.3.1 Инфракрасная спектроскопия.....	77
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	78
2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия	81
2.8.4 Фотокаталитическая активность	82
3 Результаты эксперимента	88
3.1 Импульсный плазмохимический синтез углеродсодержащего композита на основе диоксида титана	88
3.2 Фазовый состав синтезированного наноразмерного композита $Ti_x-C_y-O_z$	90

3.3 Химический состав наноразмерного композита $Ti_x-C_y-O_z$, полученного импульсным плазмохимическим методом.	91
3.4 Морфология и размер частиц углеродсодержащего композита на основе диоксида титана, полученного импульсным плазмохимическим методом	92
3.5 Исследование фотокаталитических свойств композита $Ti_x-C_y-O_z$	95
Заключение	99
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.	103
4.1 Предпроектный анализ	103
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	103
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	105
4.1.3 SWOT - анализ.....	107
4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	110
4.2 Инициализация проекта.....	112
4.3 Планирование управления научно-техническим проектом.....	114
4.3.1. Контрольные события проекта	114
4.3.2 План проекта.....	115
4.3.3 Бюджет научной разработки.....	117
4.4 Оценка ресурсной и организационной эффективности исследования	124
4.5 Выводы по разделу.....	126
5 Социальная ответственность	131
5.1 Производственная безопасность	131
5.1.1 Анализ выявленных вредных факторов.....	131
5.1.2 Анализ выявленных опасных факторов.....	135
5.2 Экологическая безопасность.....	137
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	138
5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности ...	140
Список использованной литературы.....	142
Приложение А	149

Введение

В настоящее время имеется устойчивый растущий в мире спрос на нанопорошки, производственное оборудование и на изделия (продукцию) из нанопорошков или с добавками нанопорошков. Это обусловлено практической необходимостью создания новых наноматериалов, которые благодаря своей уникальности находят широкое применение. Уникальность наночастиц заключается в том, что их физические и химические свойства зачастую существенно отличаются от свойств частиц того же самого вещества, что и открыло перед промышленностью совершенно новые перспективы. Разработка новых методов получения, усовершенствование существующих методов исследования характеристик наноразмерных объектов помогла ученым экспериментально подтвердить теоретические тезисы о наноматериалах.

Наноматериалы представляют собой материалы, которые характеризуются по меньшей мере одним размером в нанометровом диапазоне ($1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Материалы с такой шкалой длины, находящейся в пределах атомных и микромасштабных размерах, обладают новыми физическими и химическими свойствами. Следует отметить, что в зависимости от способа синтеза получают материалы разнообразных форм, которые могут обладать различными уникальными физико-химическими свойствами. Кроме того, комбинирование различными методами двух или более компонентов или фаз с различными физическими и химическими свойствами, при чем, по меньшей мере, один из этих компонентов находится в нанометровом масштабе, приводит к дифференцированным свойствам по сравнению с отдельными компонентами. Это вводит новый класс – нанокompозиты. Нанокompозиты, представляющие собой структуру с ядром из различных металлов, капсулированных углеродными структурами, вызывают в последние 5-6 лет повышенный интерес у исследователей в

химии, медицине, биологии и материаловедении. Эти материалы могут быть использованы как магнитная среда для хранения информации, в качестве фотокатализаторов для осуществления химических превращений (очистки жидких сред от неорганических, органических, биологических примесей, клеток, субклеточных культур, белков и ДНК). Для получения нанокомпозитов применяются жидкофазный метод, золь-гель метод, классический хлорный процесс, пламенный синтез и т.д. Преобладающими методами синтеза нанокомпозитов являются методы на основе золь-гель технологии. Недостатком технологии является использование дорогих катализаторов для запуска химической реакции, необходимость сушки и закалки конечного продукта.

Перспективным видится метод получения наноразмерных композитов, основанный на цепных плазмохимических процесса, инициируемых импульсным электронным пучком, благодаря следующему ряду конкурентных преимуществ:

- низкие удельные энергозатраты;
- возможность проведения реакций в одну стадию;
- универсальность технологии и оборудования для получения различных оксидов;
- потенциально высокая ожидаемая удельная производительность оборудования для опытно-промышленной установки (десятки кг/час готового продукта);
- возможность получения диоксида титана, диоксида кремния и сложных композиционных оксидов с заданными свойствами;
- широкая номенклатура получаемых наноразмерных материалов, достигаемая за счет применения нескольких (органических и/или неорганических) исходных веществ.

Разработка научных основ газофазного метода синтеза углеродсодержащего композита на основе диоксида титана на базе

неравновесных плазмохимических процессов, инициируемых импульсным электронным пучком, является актуальной задачей. Экспериментальным исследованиям в этом направлении и посвящена магистерская работа.

Актуальность

В современной физике твердого тела активно исследуются свойства нанокompозитных структур, которые находят применение при создании материалов с наперед заданными свойствами. Для конкурентной борьбы в производстве наноматериалов и достижения значительного социально-экономического эффекта, необходимо вытеснение существующих энерго- и материалоемких термохимических «неэкологичных» методов синтеза как простых оксидных наноматериалов, так и сложных композиционных материалов, необходимых в катализе, фотокатализе, энергетике, медицине, фармацевтике, охране окружающей среды и т.д. и заменой на новый более эффективный метод.

Перевод промышленных процессов на новый уровень энерго- и ресурсоэффективности – современный тренд, имеющий научную и экономическую обоснованность. Сокращение непроизводительных потерь энергии на нагрев узлов, агрегатов, связующих веществ приведёт к более высокой продуктивности и экономической эффективности производства. Использование неравновесных, быстропротекающих процессов в плазме позволит не только повысить скорости химических процессов, но и экономически эффективно синтезировать новые соединения, обладающие уникальными функциональными свойствами. Инициация плазмохимических процессов импульсным электронным пучком - один из активно развивающихся методов активации химических процессов [1].

В настоящее время диоксид титана является наиболее перспективным фотокатализатором благодаря его оптическим и полупроводниковым свойствам, химической и термической стабильности, нетоксичности, низкой стоимости [3-5]. Фотокаталитическая активность диоксида титана проявляется при облучении ультрафиолетовой (УФ) частью спектра 320-400 нм. Однако TiO_2 с шириной запрещенной зоны 3.2 эВ поглощает

сравнительно мало солнечного спектра (4-5%), а квантовый выход составляет менее 10% [2]. Поэтому значительные усилия исследований в настоящее время ведутся, чтобы продлить поглощение TiO_2 в видимый диапазон, используя процесс допирования углеродом, фтором, золотом, медью, серебром, платиной [6-17]. При допировании благородными металлами на границе между металлом и полупроводником возникает эффект Шоттки. Происходит эмиссия электронов из металла, в результате чего повышается фотокаталитическая активность.

Следует отметить, что при допировании углеродом TiO_2 в зависимости от способа синтеза получаются материалы разнообразных форм, которые могут обладать различными уникальными физико-химическими свойствами [10-11].

В магистерской работе представлены результаты исследования импульсного плазмохимического метода получения и основные физико-химические свойства углеродсодержащего композита на основе оксида титана.

1 Литературный обзор

В последние 30 лет ученых всё больше интересует вопрос, связанный с получением углеродсодержащего композита на основе диоксида титана. В настоящее время диоксид титана широко используется в области фотокатализа благодаря его оптическим и полупроводниковым свойствам, химической и термической стабильности, нетоксичности, низкой стоимости. Фотокаталитическая активность диоксида титана проявляется при облучении ультрафиолетовой частью спектра 320-400 нм. Однако, TiO_2 с шириной запрещенной зоны 3.2 эВ поглощает сравнительно мало солнечного спектра (4-5%), а квантовый выход составляет менее 10%.

Диоксид титана имеет три модификации кристаллической решетки. Это анатаз, рутил и брукит. Брукит используется очень редко. Ширина запрещенной зоны анатаза 3,2 эВ и рутила 3,0 эВ находится в ближней ультрафиолетовой области спектра $\lambda < 300 - 400$ нм, что подтверждает невозможность использования его при облучении солнечным светом. Еще одной проблемой низкой фотокаталитической активности TiO_2 является быстрое время рекомбинации фотогенерированных носителей заряда в течение 10^{-9} с, тогда как время химической реакции TiO_2 и загрязняющих веществ находится в диапазоне $10^{-8} - 10^{-3}$ с.

Основной принцип фотокатализа TiO_2 зависит от создания электронно-дырочной пары после поглощения света с энергией, равной или большей, чем энергия запрещенной зоны фотокатализатора TiO_2 .

В литературном обзоре представлены современные работы, посвященные различным методам получения углеродсодержащего композита на основе диоксида титана для фотокатализа.

1.1 Современные методы получения углеродсодержащего композита на основе диоксида титана

1.1.1 Метод термического окисления

В работе [18] порошки TiO_2 , легированные углеродом, были получены контролируемым окислением порошков TiC . В эксперименте, подготовленные порошки TiC окислялись в воздушной атмосфере при разных температурах в течение 8 часов. Образцы были названы как СТ-х-у. После окисления при соответствующей температуре в течение нескольких часов черные порошки TiC превратились в серые. Окисление TiC начиналось при температуре около $200\text{ }^\circ\text{C}$. Для получения TiO_2 , легированного углеродом, было необходимо большинство углерода заменить кислородом, избегая полной замены углерода. Поэтому окисление проводилось при температуре от $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Изменение структуры образца исследовали с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 1.1).

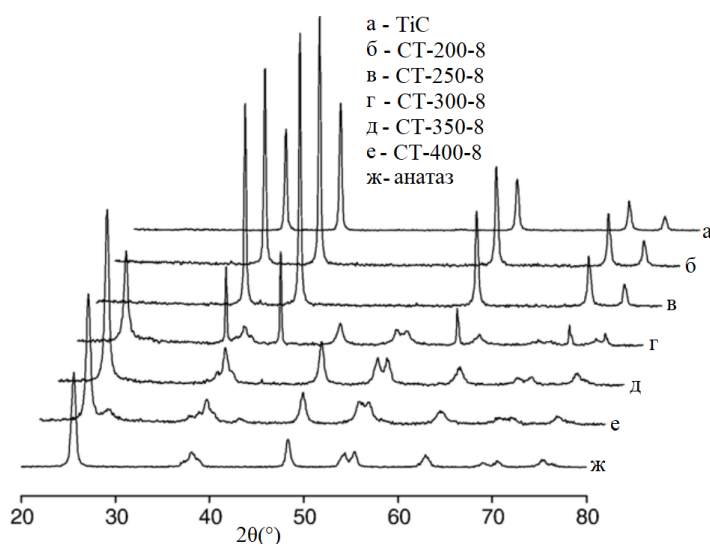


Рисунок 1.1 - РФА образцов при разных температурах прокаливания [18]

Трансформация TiC до анатаза TiO₂ была завершена, когда TiC прокаливали на воздухе при 350 °С в течение 8 часов. Пики, характерные для TiC, не были обнаружены по РФА.

Средний размер зерна, который был посчитан с помощью уравнения Шеррера, составлял около 50 нм.

По фотографиям сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.2) видно, что большие кристаллы TiC трансформировались в маленькие зерна анатаза после прокаливания TiC при 350 °С в течение 8 часов.

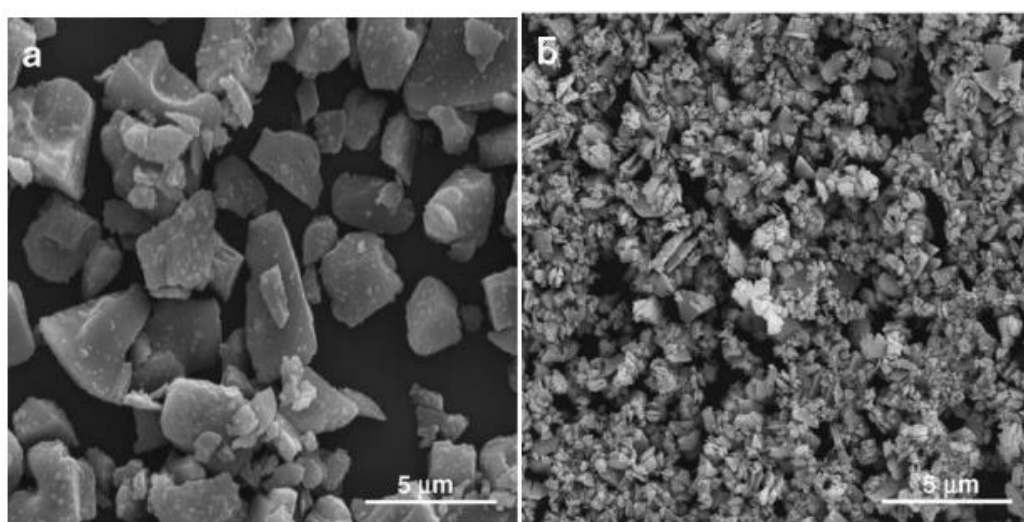


Рисунок 1.2 - СЭМ-фотографии образцов (а) TiC (б) СТ-350-8 [18]

В таблице 1 показаны расчеты площади поверхности образцов методом БЭТ.

Таблица 1 - Площадь поверхности образцов [18]

Образец	TiC	СТ-200-8	СТ-250-8	СТ-300-8	СТ-350-8	СТ-400-8
Площадь поверхности	44	43	46	58	81	82

Для оценки фотокаталитической активности легированного углеродом TiO₂ была выбрана реакция фотодеградации трихлоруксусной кислоты (CCl₃COOH)

Реакцию фотодегradации проводили в 100-мл стеклянной емкости, которую заполняли 25 мл раствора при постоянном магнитном перемешивании. УФ-лампа располагалась перпендикулярно поверхности раствора на расстоянии 10 см. Реакция проводилась при постоянной температуре 20 °С с концентрацией фотокатализатора = 0.25 г·дм⁻³ и исходной концентрацией [CCl₃COOH]₀ = 1 ммоль·дм⁻³. Для преобразования УФ-излучения в видимый свет был использован оптический фильтр с коэффициентом пропускания 90%.

Спектры поглощения УФ-излучения регистрировались на спектрофотометре. На рисунке 1.3 показаны спектры поглощения УФ-излучения анатаза и С-ТiO₂.

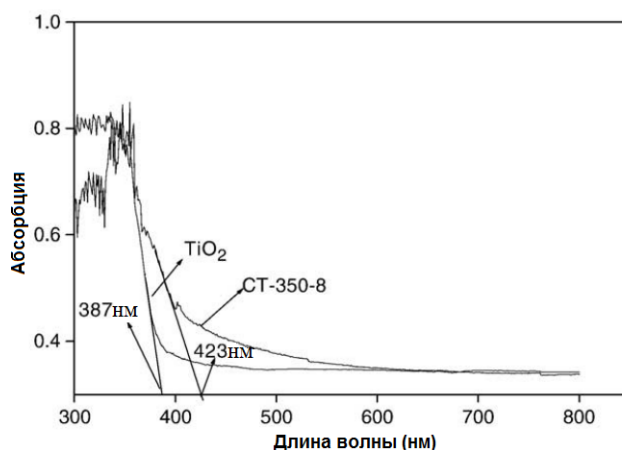


Рисунок 1.3 - Спектры поглощения УФ-излучения TiO₂ и С-ТiO₂ [18]

Спектр начала поглощения TiO₂ начинается примерно на 387 нм, что практически соответствует внутренней запрещенной зоне анатаза (3,2 эВ). Спектр поглощения С-ТiO₂ показал более сильное поглощение в ультрафиолетовом диапазоне, чем анатаз TiO₂. Ширина запрещенной зоны С-ТiO₂ составила около 2,9 эВ. Такая ширина запрещенной зоны необходима, чтобы образец С-ТiO₂ реагировал на видимый свет. [18]

В работе [19] наночастицы C-TiO₂ были синтезированы методом термического окисления карбида титана (TiC). Для начала были изучены тепловые свойства наноразмерного TiC с использованием термогравиметрического анализа и дифференциального термоанализа при сканировании образца от комнатной температуры до температуры 800 °С. Такие анализы дают информацию для определения условий окисления TiC.

Основываясь на термических анализах температура окисления TiC была выбрана от 350 °С – 600 °С. TiC был окислен при 350 °С в течение 2-50 часов. Окисление TiC изучалось и при более высоких температурах 400-600 °С, но с меньшим временем отжига в течение 2 часов, с целью разработать простой и экономический способ массового производства C-TiO₂.

Частицы TiC помещали на подложку и загружали в муфельную печь при комнатной температуре. Затем печь очень быстро нагревалась на воздухе до достижения температуры 350-600 °С в течение 2-50 часов для окисления TiC в C-TiO₂ с различными соотношениями углерода, кислорода и анатаза, рутила. Окраска порошков менялась после окисления. Порошки черного цвета стали беловато-серыми. Синтезированный C-TiO₂ был обозначен как СТ-А-В, где А и В относятся к температуре и времени окисления, соответственно.

На рисунке 1.4 представлен РФА образцов C-TiO₂. Из рисунка видно, что преобразование первичного TiC было завершено через 8 часов после окисления при температуре 350 °С и в течение 2 часов окисления при температуре 400 °С. Смешанная фаза анатаза и рутила TiO₂ наблюдалась во всех образцах. Появление фазы рутила при низких температурах объясняется процессом самовозгорания, сопровождаемым неконтролируемым ростом температуры печи.

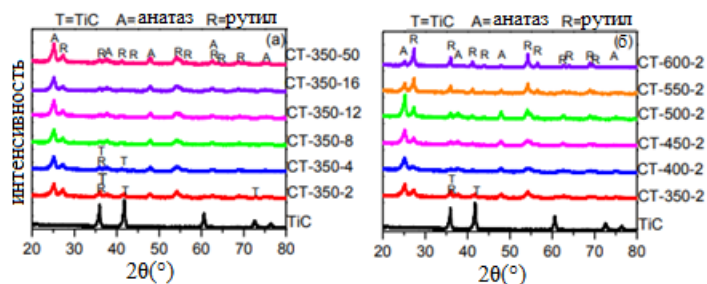


Рисунок 1.4 - РФА образцов С-ТiО₂, синтезированных при (а) 350 °С в течение 2-50 часов и (б) 350-600 °С в течение 2 часов. [19]

Морфологию С-ТiО₂ исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 1.5 приведены фотографии СЭМ образцов СТ-350-2 и СТ-500-2.

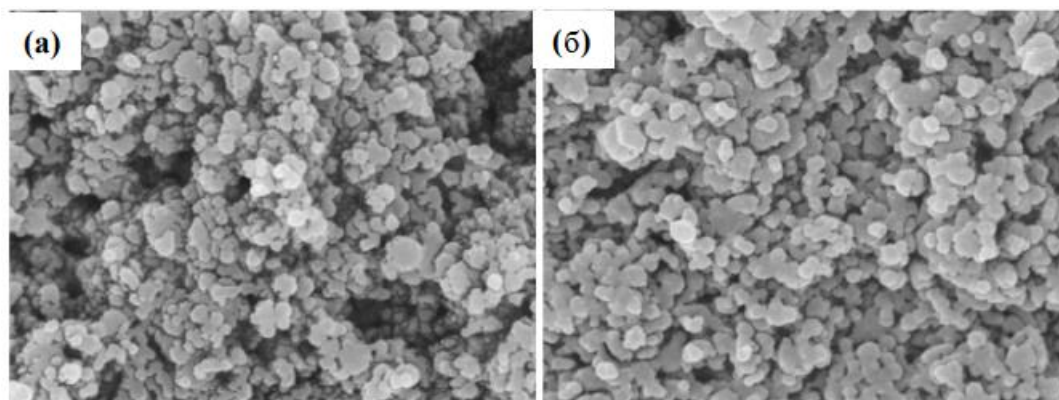


Рисунок 1.5 - СЭМ образцов (а) СТ-350-2 (б) СТ-500-2 [19]

Образец СТ-350-2 показал неравномерное распределение по размерам в диапазоне 20-100 нм, а образец СТ-500-2 продемонстрировал аналогичную морфологию с небольшим увеличением размеров частиц 40-100 нм.

Удельная площадь поверхности частиц С-ТiО₂ измерялась с помощью метода БЭТ. Площадь поверхности по БЭТ синтезированного С-ТiО₂ при различной температуре прокаливания и времени прокаливания приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты анализа методом БЭТ [19]

Образец	СТ-350-2	СТ-350-8	СТ-350-16	СТ-350-50	СТ-400-2	СТ-450-2	СТ-500-2	СТ-550-2
Площадь поверхности м ² /г	23.0	31.9	32.6	30.5	44.1	30.8	26.6	15.6

С помощью ПЭМ анализа, определили, что углерод присутствует в матрице TiO₂ как междузельный углерод и как углерод-заместитель в кислородных вакансиях.

Анализ ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием проводили для исследования химических связей синтезированного C-TiO₂ (рисунок 1.6). Для сравнения был подготовлен коммерческий C-TiO₂ (Kronos vlp 7000).

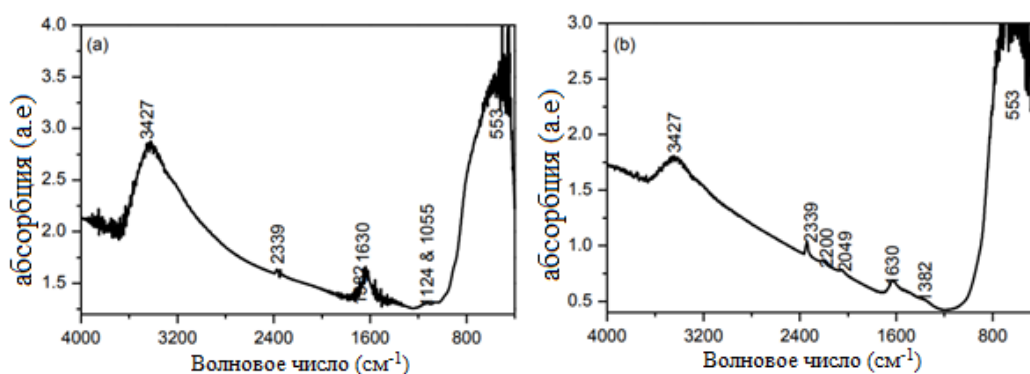


Рисунок 1.6 - ФПИК (а) Kronos (б) СТ-350-8 [19]

Рисунок 1.6 показывает, что широкая полоса поглощения при 553 см⁻¹ и небольшие пики при 1382 см⁻¹, появляющиеся во всех образцах, можно отнести к колебаниям связей Ti-O-Ti и карбоксилатным видам. Для синтезированного C-TiO₂ пики 2200 см⁻¹ и 2049 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным колебаниям графитоподобного углерода.

Оценку фотокаталитической активности проводили с использованием спектрометра. Спектры диффузного отражения регистрировались в

диапазоне 240-800 нм, далее, для получения спектров поглощения проводилось преобразование Кубелки-Мунка.

На рисунке 1.7 представлены спектры оптического поглощения коммерческих порошков TiO_2 и C-TiO_2 (Kronos vlp 7000). На рисунке 1.7б представлены спектры поглощения TiC и C-TiO_2 , синтезированного путём окисления при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2-50 часов. На рисунке 1.7в представлены спектры поглощения C-TiO_2 , синтезированных путем окисления при температурах от 350 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 часов.

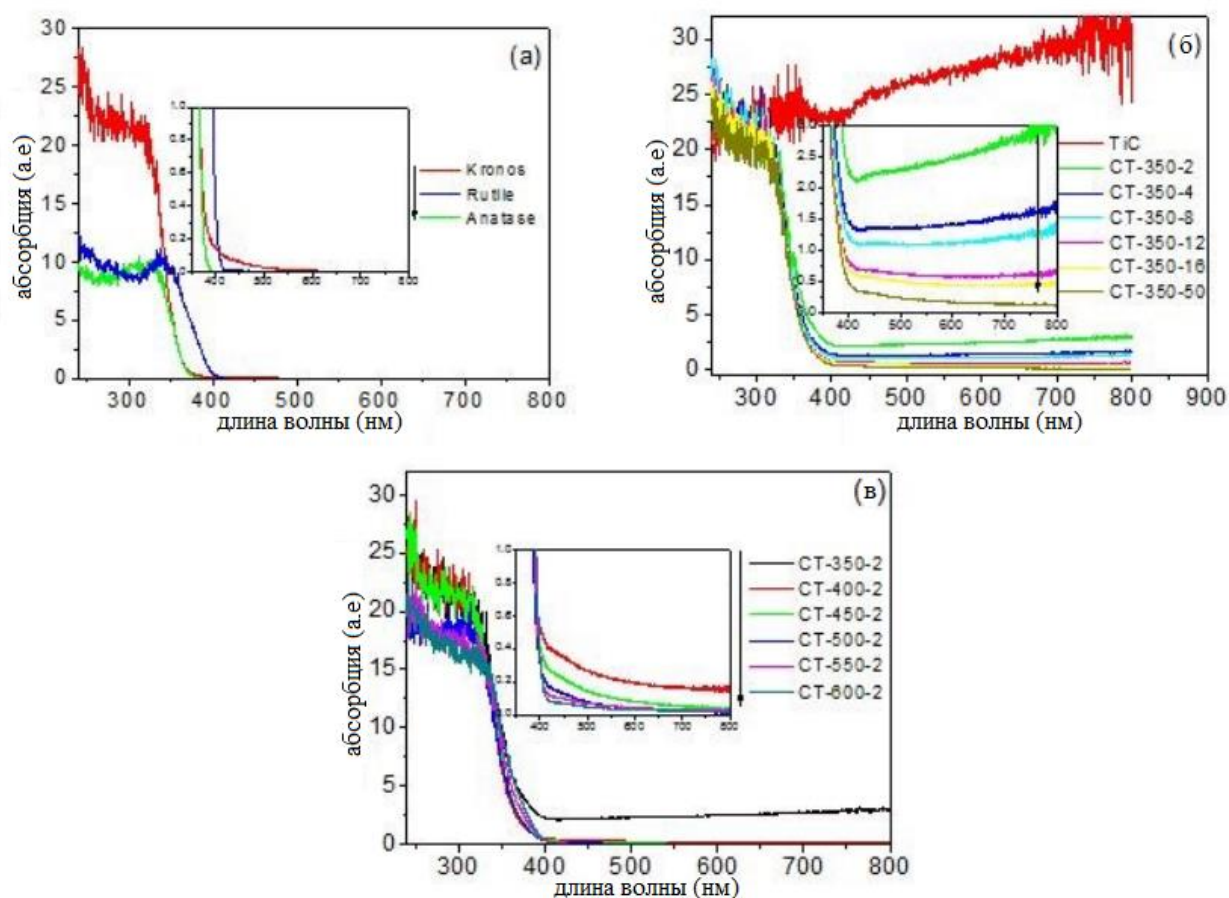


Рисунок 1.7 - Спектры поглощения (а) коммерческих порошков TiO_2 и Kronos, (б) TiC и C-TiO_2 – 2-50 ч., (в) C-TiO_2 – 350-600 – 2 ч [19]

Образцы, полученные при различных температурах и времени прокаливании, показали способность поглощать видимый свет, что связано с

присутствием углерода в образцах. Образцы СТ-350-2 и образец СТ-400-2 показали лучшую фотокаталитическую активность. Поглощение света уменьшалось с увеличением температуры или временем прокаливания. [19]

В работе [20] С-легированный диоксид титана синтезировали путём отжига карбида титана (IV). Порошки TiC помещали в тигель и окисляли при атмосфере воздуха в муфельной печи. Образцы обозначали как СТ###-h, где ### - температура прокаливания, h – количество часов.

Для оценки окисления TiC на воздухе был проведен термогравиметрический анализ. Окисление TiC началось при 350 °С, до 450 °С окисление проходит медленно, а затем происходит всё быстрее и быстрее до 458 °С, где достигается максимума. Поэтому температуры исследования были выбраны от 350 °С до 450 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов представлен на рисунке 1.8.

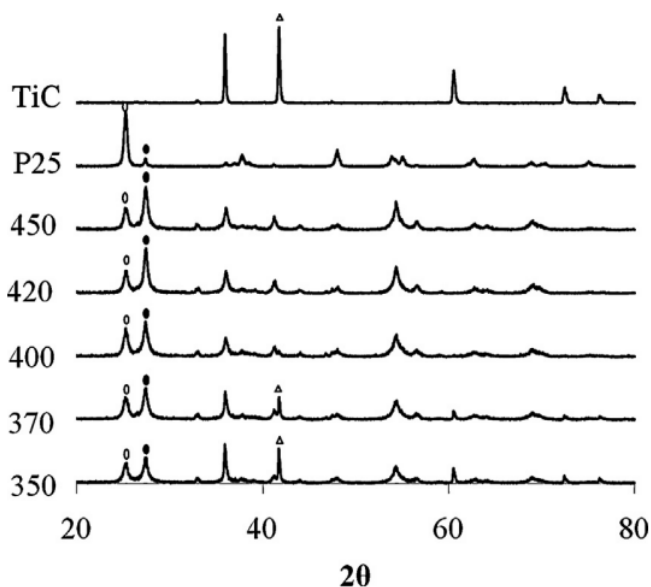


Рисунок 1.8 - РФА образцов, TiC, P25 (белые круги – анатаз, черные – рутил, белые треугольники - TiC [20])

Результаты РФА показывают, что при более низкой температуре обжига (ниже 400 °С) присутствует большая часть непрореагировавшего TiC. Так же можно отметить, что при температуре выше 400 °С содержание анатаза достигает максимума, и, затем, доминирует рутил.

Размер частиц составлял от 15 до 17 нм.

Фотокаталитическую активность образцов оценивали при деградации метиленового синего (МС) (рисунок 1.9).

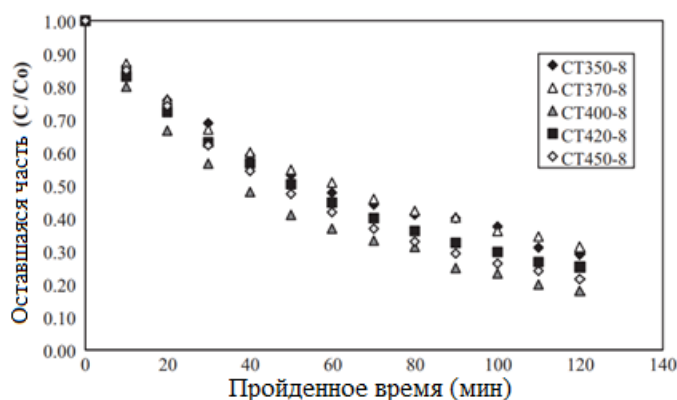


Рисунок 1.9. - Деградация МС с помощью C-TiO₂, полученных при различных температурах прокаливания [20]

Наблюдаемая максимальная фотокаталитическая активность у образца СТ400-8 составляла 82%, а минимальная 69% у образца СТ350-8. [20]

1.1.2 Метод термического разложения

В работе [21] синтез порошка TiO₂, легированного углеродом, проводили в горелке с плоским пламенем с использованием изопропоксида титана (C₁₂H₂₈O₄Ti) в качестве прекурсора. Метан был использован в качестве углеродсодержащего прекурсора.

Таким методом синтеза были получены различные полиморфы C-TiO₂, включая анатаз, брукит, рутил. Кроме того, так же образовалась фаза

высокого давления «шриланкит», которая вряд ли получается другими методами. На рисунке 1.10 показана фотография ПЭМ. Средний размер частиц составлял 8 нм. Спектроскопия потери энергии электронами (ЭПЭЭ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭРС) показали, что образец содержит 7-15 (% мас.) углерода.

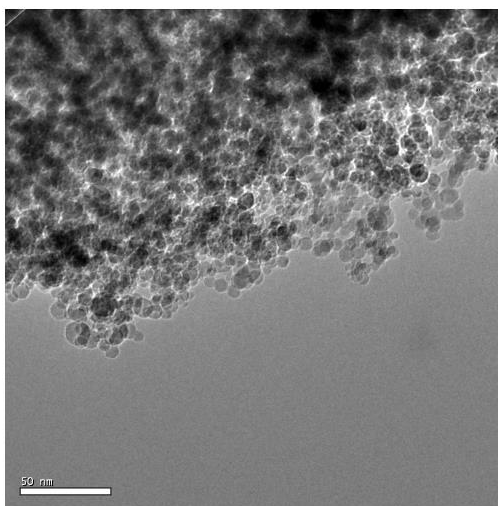


Рисунок 1.10 - ПЭМ образца C-TiO₂. [21]

Для анализа фотокаталитической активности, были изготовлены СКСЭ (сенсibilизированные красителем солнечные элементы) из порошка C-TiO₂. Стандартное тестирование показало поглощение видимого света, что привело к увеличению плотности фототока на 17% и суммарному увеличению эффективности на 23% по сравнению с коммерческим анатазом Degussa P-25 TiO₂. Улучшение фотокаталитической активности связано с увеличением числа участков поглощения и сдвигом в запрещенной зоне. [21]

В работе [22] синтез нанокompозита TiO₂/C со структурой ядро-оболочка осуществлялся с помощью реакции термического разложения. C₁₀H₁₄O₅Ti подвергали термообработке при 600 °C в атмосфере Ar, а затем охлаждали до комнатной температуры до получения композита. В

представленном опыте исследовали электропроводящую способность порошка TiO_2/C со структурой ядро-оболочка.

РФА (рисунок 1.11) показал, что все дифракционные пики указывают на присутствие фазы анатаза TiO_2 . При этом фаз углерода также не наблюдались в композите, это возможно потому, что содержание углерода очень мало.

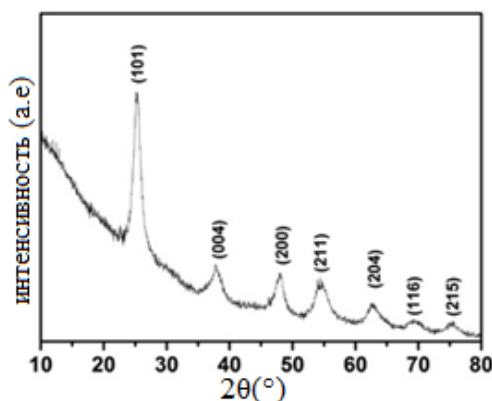


Рисунок 1.11 - Порошковые рентгенограммы готового материала [22]

Морфология композита TiO_2/C исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопией (рисунок 1.12а) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭРС) (рисунок 1.12б).

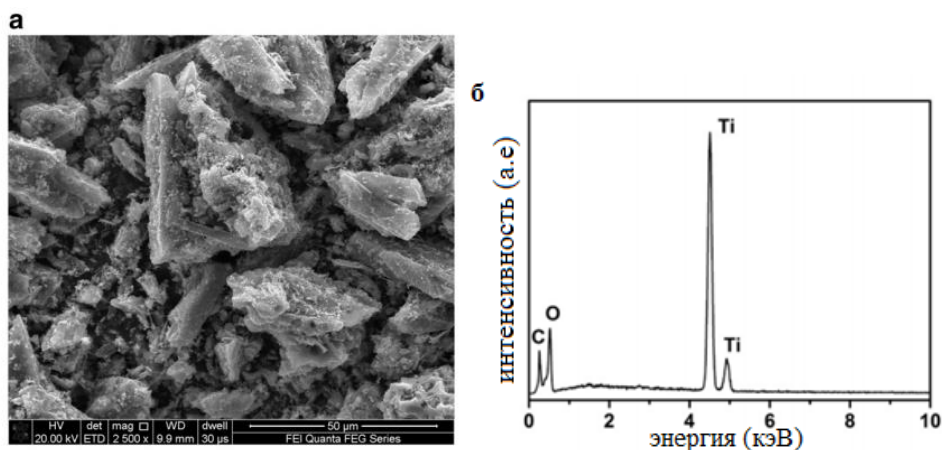


Рисунок 1.12 - Анализы СЭМ (а) и ЭРС (б) готового порошка [22]

Шероховатая поверхность частиц обусловлена главным образом углеродным покрытием на поверхности частиц. Согласно анализу ЭДС, кроме Ti и O, углерод можно четко наблюдать на поверхности частиц.

По изображениям ПЭМВР (рисунок 1.13), были посчитаны средние размеры частиц, размер которых составил около 5-8 нм.

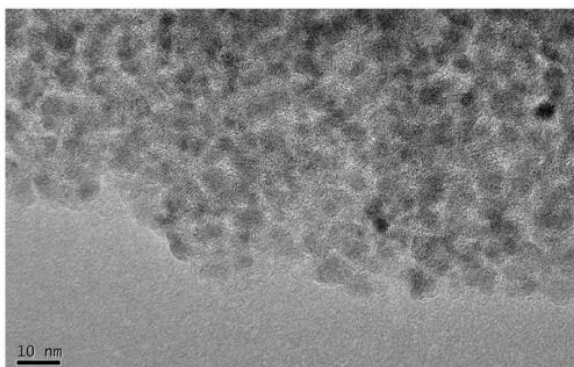


Рисунок 1.13 - ПЭМВР изображение нанокompозита TiO₂/C [22]

Электронная проводимость измерялась четырехзондовым методом. Анализ показал, что углерод, образовавшийся на композите, может значительно улучшить электронную проводимость. [22]

1.1.3 Гидротермальный метод

В работе [23] нанопорошки C-TiO₂ были получены методом гидротермального синтеза. Порошок TiC добавляли к раствору этилового спирта и деионизованной воды. К этому же раствору была добавлена азотная кислота. Затем раствор перемешивался в течение 20 мин. Смесь, затем, переносили в автоклав и нагревали до 160 °C в течение 6 часов в печи. Полученную смесь промывали в деионизованной воде и сушили при 80 °C, после чего получился серый порошок. Порошок делили на три образца. Один образец помещали в печь из кварцевой трубки и отжигали при 700 °C в атмосфере Ar в течение 2 часов. Второй образец отжигался в атмосфере

воздуха при тех же условиях. Третий образец оставался без обработки. Порошок получали для изучения его ферромагнитных свойств при комнатной температуре.

Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 1.14. Все образцы показали умеренное содержание фаз рутила и анатаза. Пики избыточного углерода не были обнаружены.

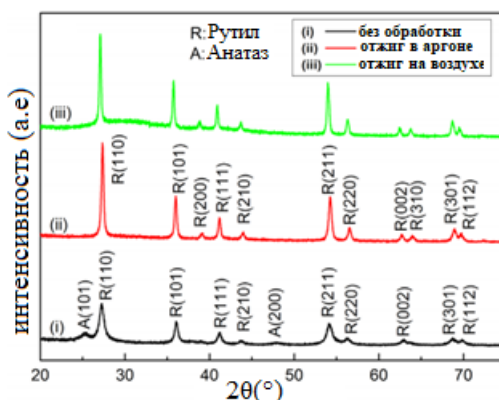


Рисунок 1.14 - Рентгенограммы образцов (I) – без обработки, (II) – отжиг в аргоне (III) – отжиг на воздухе [23]

Фотографии ПЭМ представлены на рисунке 1.15. Размер частиц образцов лежал в диапазоне от 40 до 80 нм.

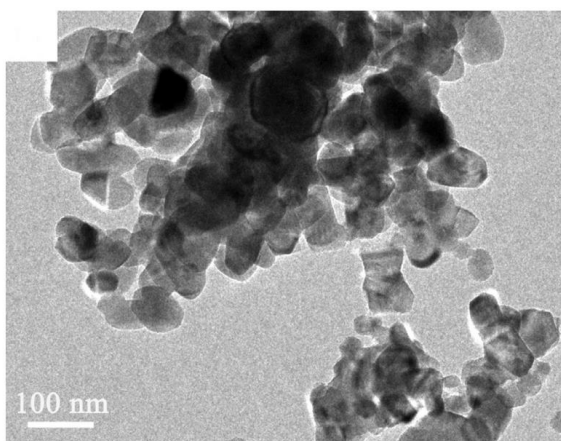


Рисунок 1.15 - (а) ПЭМ готовых образцов C-TiO₂ [23]

Образцы С-TiO₂ исследовали на предмет намагниченности при помощи магнитометра. Известно, что чистый TiO₂ является парамагнетиком. Было предложено, что легирование углеродом может сделать структуру С-TiO₂, которая будет являться ферромагнетиком. Частицы TiO₂ легированный углеродом проявили ферромагнитные свойства при комнатной температуре. [23]

В работе [24] порошки TiO₂@C были синтезированы бесконтактным гидротермальным методом. Ti(SO₄)₂ растворяли в смеси ферроцена, этанола и дистиллированной воды при магнитном перемешивании при комнатной температуре до получения оранжевого раствора. Затем раствор помещали в автоклав, который подогрели при температуре 170 °С в течение 12 часов. После охлаждения продукты собирали и несколько раз промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом. Затем синтезированный продукт сушили при 80 °С в течение 2 часов. В результате получился серый порошок. Для сравнения тем же способом был получен N-легированный TiO₂.

Рентгенограмма нанокompозита TiO₂@C представлена на рисунке 1.16.

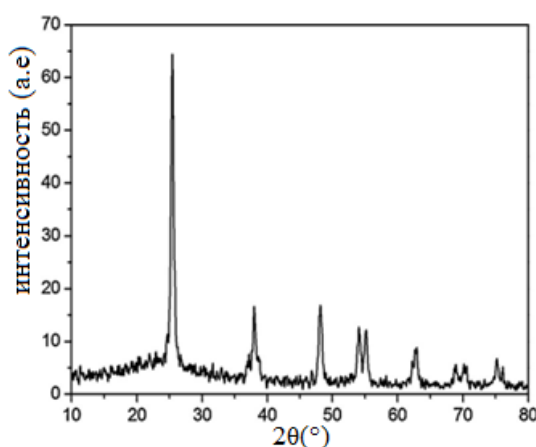


Рисунок 1.16 - Рентгенограмма нанокompозита TiO₂@C [24]

РФА показывает, что образец имеет анатазную фазу с характерными пиками 25.48, 38.08, 48.08, 54.78 и 63.18. Никаких других пиков указывающих на присутствие углерода не наблюдалось.

Морфология порошка характеризовалась СЭМ. Как показано на рисунке 1.17 частицы имеют форму микросфер.

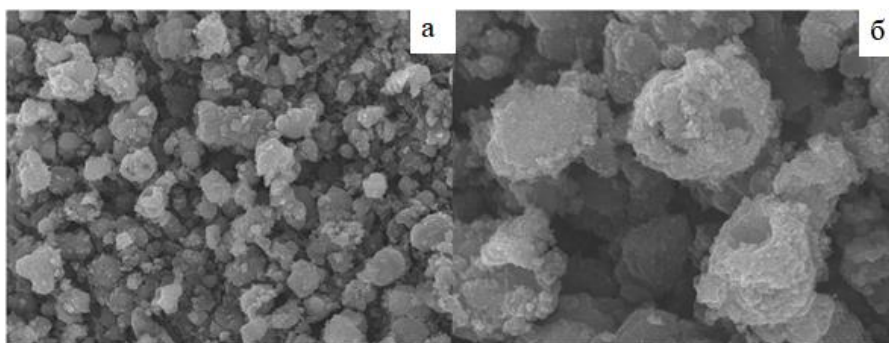


Рисунок 1.17 - СЭМ изображения (а) низкое разрешение (б) высокое разрешение [24]

Фотокаталитическую активность оценивали путем измерения разложения водного растворов конго-красного (КК) и 4-нитрофенола. С помощью динамической отражательной спектроскопии характеризовалась фотокаталитическая способность порошка (рисунок 1.18).

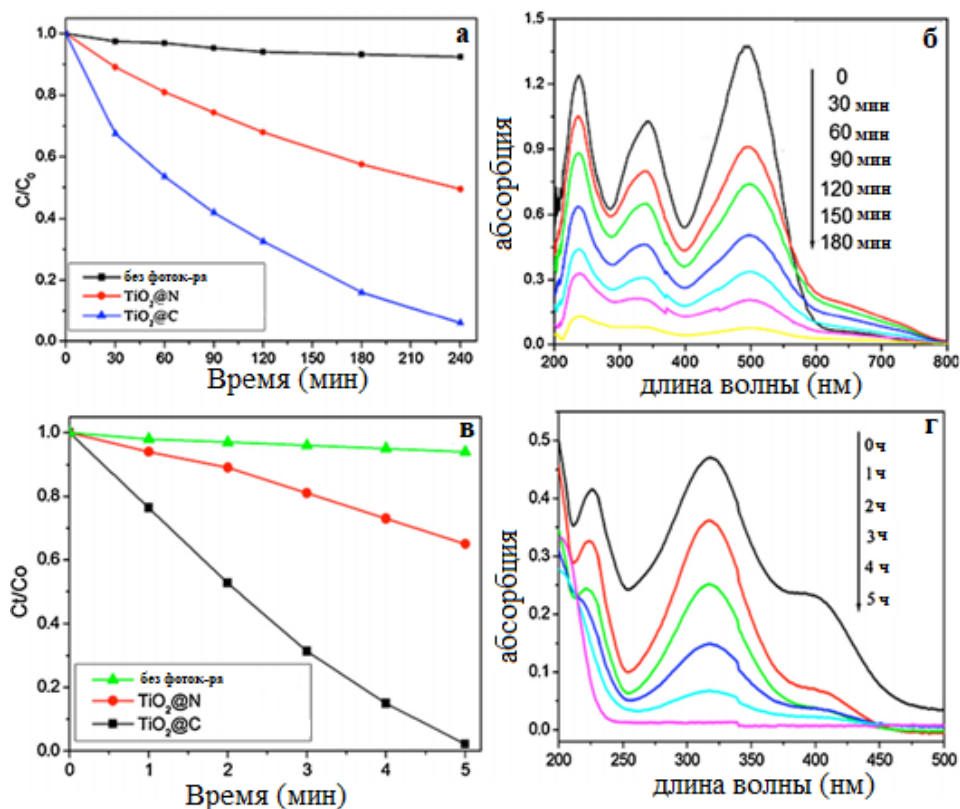


Рисунок 1.18 - (а,б) Фотокаталитическая деградация КК (в,г) фотокаталитическая деградация 4-нитрофенола [24]

Результат показал, что композит имеет способность поглощать как ультрафиолетовый, так и видимый спектр излучения. Это указывает на присутствие углерода в композите, который способствует сужению запрещенной зоны.

Площадь поверхности оценивалась методом БЭТ и составляла 30,1 m^2/g .

Размер частиц синтезированных образцов лежал в диапазоне от 25 до 70 нм. [24]

В работе [25] $C-TiO_2$ был синтезирован гидротермальным методом. В качестве прекурсоров были использованы тетрабутоксититан и глюкоза. Также были приготовлены уксусная кислота, тригидрат ацетана натрия и безводный этанол. Во время эксперимента использовалась деионизованная

вода. Все реагенты использовались без дополнительной очистки. Тригидрат ацетата натрия постепенно добавляли в раствор уксусной кислоты при постоянном магнитном перемешивании. Затем по каплям добавляли некоторое количество титана тетрабутила при энергичном перемешивании в течение 10 минут. Для получения разного содержания TiO_2 в композите C- TiO_2 в полученный раствор добавляли разное количество глюкозы: 2 мас.%, 4 мас.%, или 8 мас.%, перемешивая при комнатной температуре в течение 1 часа. Затем полученные образцы переносили в автоклав и нагревали до 180 °C в течение 12 часов. После охлаждения полученные образцы собирали центрифугированием и промывали деионизованной водой и безводным этанолом три раза. Образцы окончательно высушивались в вакуумной печи при 60 °C в течение 24 часов для получения порошкообразного продукта. Подготовленные продукты обозначали как X%С- TiO_2 (x=2, 4, 8). Для сравнения полученные образцы C- TiO_2 прокаливали при 500 °C в течение 3 часов в муфельной печи в атмосфере воздуха и обозначали X%С- TiO_2 (X = 2, 4, 8).

РФА всех образцов представлен на рисунке 1.19. Все пики образцов X%С- TiO_2 можно отнести к анатазной фазе. Широкий пик углерода наблюдался при $2\theta = 25^\circ$. Образцы X%С- TiO_2 после прокаливания демонстрируют более высокую интенсивность и более узкую ширину дифракционных пиков и высокую степень кристалличности, а образцы X%С- TiO_2 -500 демонстрируют рутильную фазу.

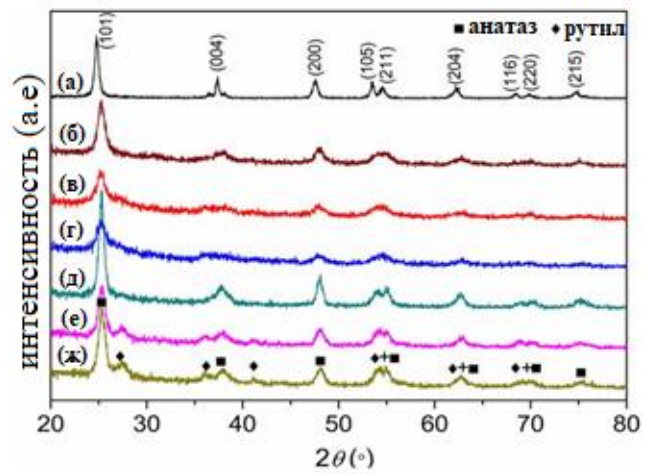


Рисунок 1.19 - РФА спектры (а) чистый TiO_2 , (б) 2%С- TiO_2 , (в) 4%С- TiO_2 , (г) 8%С- TiO_2 , (д) 2%С- TiO_2 -500, (е) 4%С- TiO_2 -500 и (ж) 8%С- TiO_2 -500 [25]

Изображения ПЭМ и ПЭМВР представлены на рисунке 1.20. Размер частиц оценивался примерно от 5 до 8 нм.

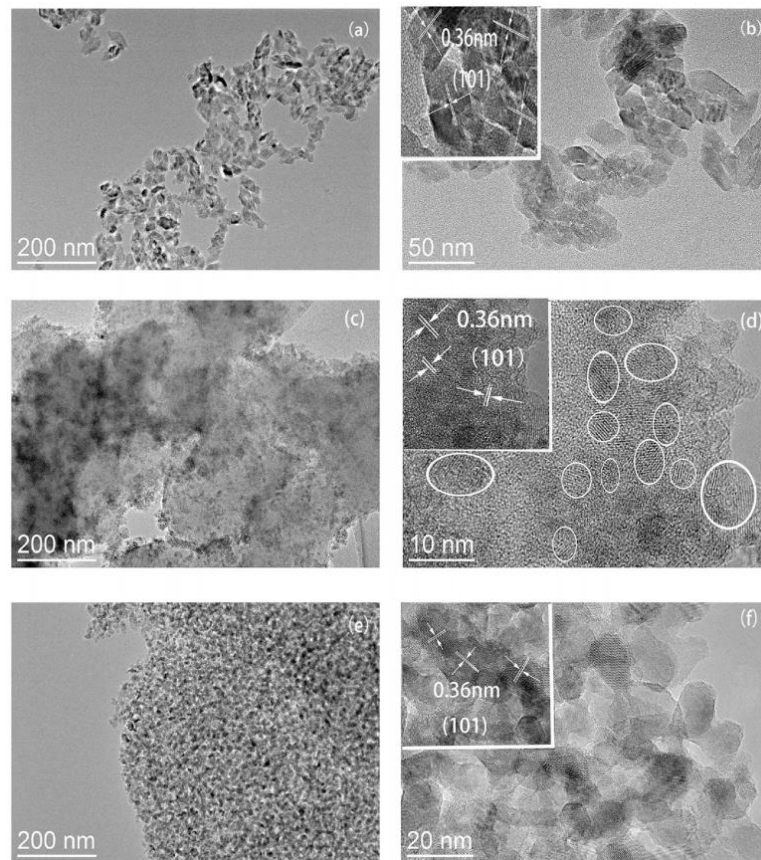


Рисунок 1.20 - ПЭМ-изображения (а) TiO_2 ; (б) увеличенное изображение, соответствующее (а): вставка показывает изображение с высоким разрешением TiO_2 ; (в) 8% C-TiO_2 ; (г) увеличенное изображение, соответствующее (в): вставка показывает изображение с высоким разрешением 8% C-TiO_2 ; (д) 8% C-TiO_2-500 ; и (е) увеличенное изображение, соответствующее (д): вставка показывает изображение с высоким разрешением 8% C-TiO_2-500 . [25]

Удельную площадь поверхности оценивали методом БЭТ. Для образцов 2% C-TiO_2 , 4% C-TiO_2 and 8% C-TiO_2 без прокаливания она составляла 223.27, 230.53 и 202.62 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно.

ФПИК спектры чистого композита TiO_2 и 8% C-TiO_2 до и после прокаливания представлены на рисунке 1.21. Для 8% композита C-TiO_2 пик при 1630 cm^{-1} и широкий пик при 3400 cm^{-1} связаны с О-Н валентными колебаниями адсорбированной воды. Полоса поглощения при 1431 cm^{-1} приписывается валентным колебаниям C=C , а пик при 1123 cm^{-1} объясняется валентными колебаниями C-O . Пик, соответствующий колебаниям связи Ti-O-Ti появляется примерно на 500 cm^{-1} .

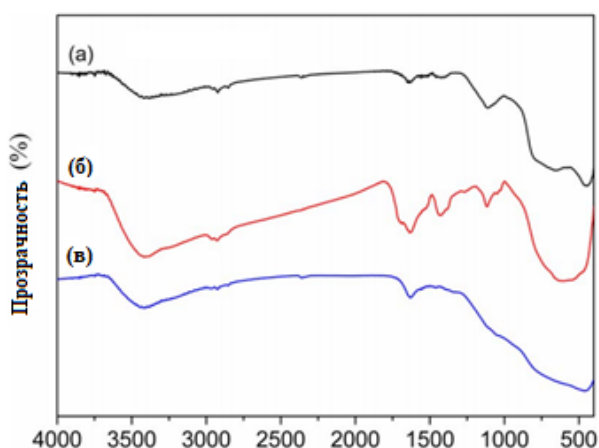


Рисунок 1.21 - ФПИК спектры (а) TiO_2 (б) 8% C-TiO_2 (в) 8% C-TiO_2-500 [25]

Фотокаталитическую активность чистого TiO_2 и композитов оценивали при деградации метиленового синего (МС) и родамина при облучении видимым светом (рисунок 1.22).

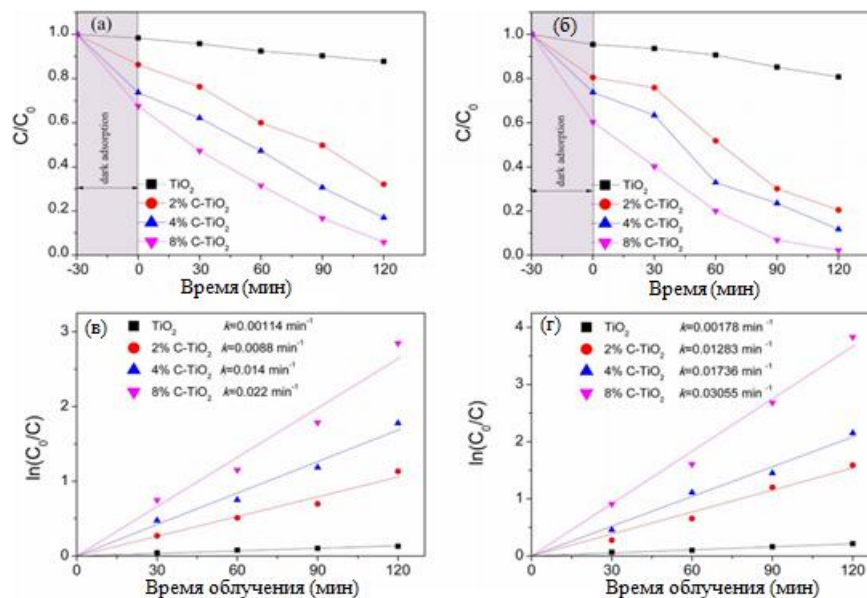


Рисунок 1.22 - Влияние времени облучения на эффективность фотодегradации родамина и МС [25]

Образец 8%С- TiO_2 показал лучшую фотодегradацию МС и родамина при облучении видимым светом, чем другие образцы.[25]

В работе [26] С- TiO_2 был получен гидротермальным методом. Для эксперимента были подготовлены следующие реагенты: графитовый порошок, изопророксид титана ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$), аскорбиновая кислота, мочева кислота и допамин гидрохлорид.

Вначале был получен оксид графена из графитового порошка методом Хаммера. Гидротермальным синтез нанокompозита С- TiO_2 проводили следующим образом. Изопророксид титана смешивали с графеном в автоклаве с тефлоновым покрытием и затем добавляли серную кислоту. Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 10

минут, а затем автоклав выдерживали в печи при температуре 170 °С в течение 24 часов. Конечный продукт отделяли фильтрованием, тщательно промывая дионизованной водой и метанолом, после чего сушили в вакууме. В результате был получен черный порошок C-TiO₂.

Кристаллическую фазу нанокompозита определяли с помощью РФА (рисунок 1.23). Из рисунка видно, что после гидротермального процесса полностью образовалась фаза анатаза.

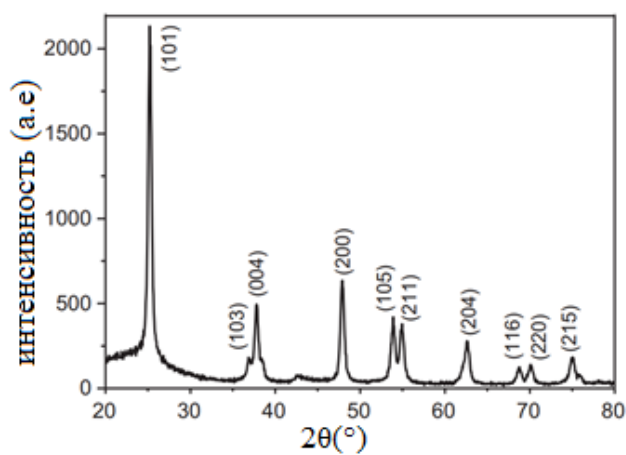


Рисунок 1.23 - РФА образца C-TiO₂ [26]

ПЭМ изображение C-TiO₂ представлены на рисунке 1.24. Из изображения видно, что TiO₂ образовалось на подложках графена. Диаметр кластеров составлял 50-100 нм.

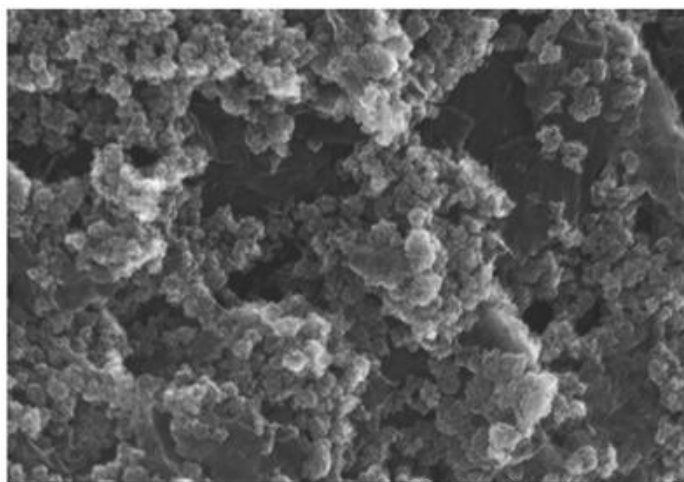


Рисунок 1.24 - ПЭМ изображение C-TiO₂ [26]

На рисунке 1.25 показаны ФПИК анализ графена и синтезированного нанокompозита.

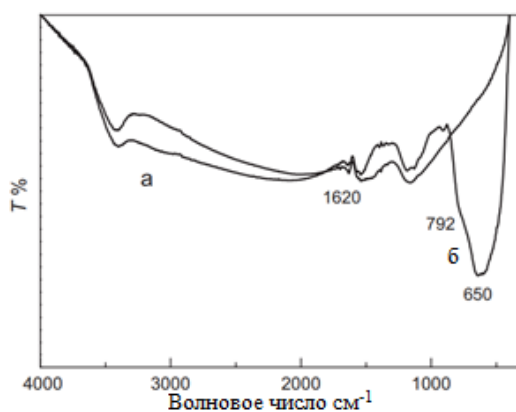


Рисунок 1.25 - ФПИК спектры (а) графена (б) C-TiO₂ [26]

Малая полоса поглощения, появляющаяся при 1620 см⁻¹ указывает на валентные колебания графена. Низкочастотная полоса около 650 см⁻¹ указывает на колебания связей Ti-O. Перепад на 792 см⁻¹ можно отнести к колебаниям Ti-O-C.

В данной работе модифицированный углеродом TiO₂ наносили на стеклянный углеродный электрод. Для сравнения, так же, сделали электрод покрытый графеном. Электроды исследовали на предмет окисления

допамина. Результаты показали, что электрод с покрытием C-TiO₂, обладает наилучшей электрокаталитической активностью в отношении окисления допамина. [26]

1.1.4 Метод термообработки TiO₂

В работе [27] нанопорошки TiO₂@C со структурой ядро-оболочка синтезировали путём термообработки TiO₂ (Degussa, P-25) в атмосфере газообразного метана. Порошки TiO₂ помещали в кварцевую емкость, которую помещали под поток метанового газа. Печь нагревали от комнатной температуры до 700 и 900 °С с выдержкой до 3 часов. После термообработки печь охлаждали до комнатной температуры в атмосфере метана в течение 3 часов.

На рисунке 1.26 представлены рентгенограммы образцов, полученных при разных температурах прокаливания. Для сравнения взят коммерческий порошок TiO₂ (Degussa, P25), состоящий, как известно, из доминирующей фазы анатаза и рутила. Наблюдение показало, что при обеих температурах нагрева фаза анатаза трансформировалась в рутильную фазу, но пик (при 2θ = 25,5) графитоподобного углерода (002) наблюдался только у образца, синтезированного при температуре 900 °С.

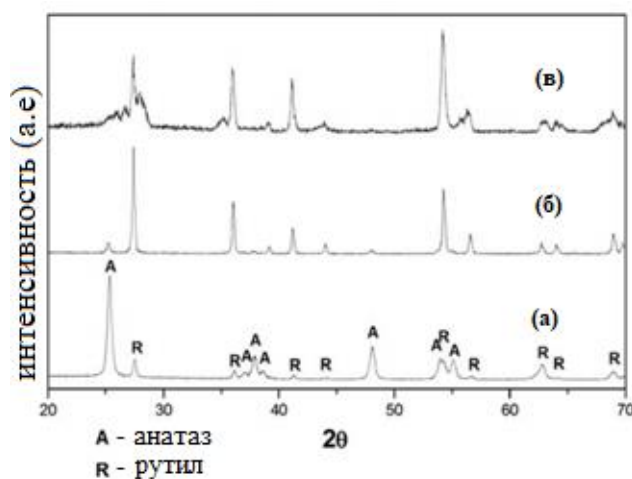


Рисунок 1.26 - РФА (а) коммерческий TiO_2 (б) образец при температуре 700 °С (в) образец при температуре 900 °С [27]

На рисунке 1.27 представлены изображения ПЭМ и СЭМ образцов. Средний размер частиц у образца полученного при температуре 700 °С был 20-30 нм, а у образца полученного при температуре 900 °С составил 50 нм.

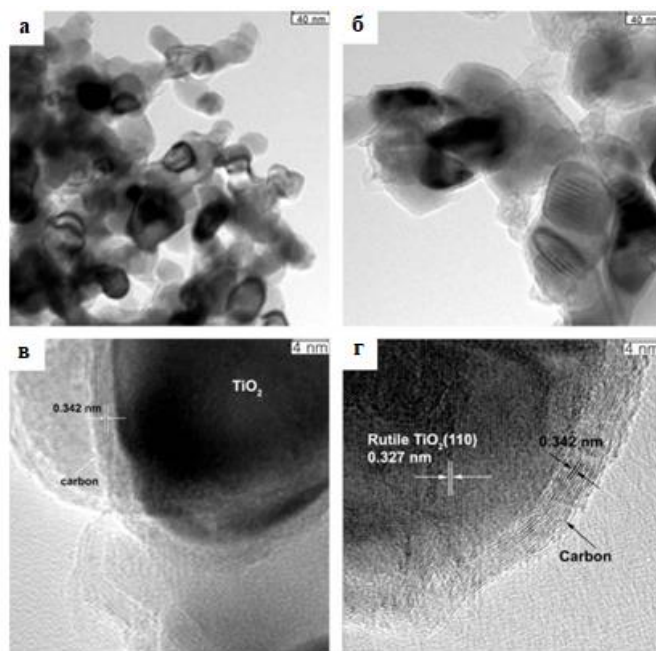


Рисунок 1.27 - ПЭМ и СЭМ образцов $\text{TiO}_2@\text{C}$ (а, б) при 700 °С (в, г) при 900 °С [27]

Также наблюдается, что образцы имеют структуру ядро-оболочка. В качестве ядра – TiO_2 , в качестве оболочки – углерод. Толщина оболочки у образца, нагретом при 700 °С, составляла 2 нм, а у образца, нагретом при температуре 900 °С – 4 нм. Авторы работы предполагают, что толщина оболочки увеличивается с ростом температуры, потому что при более высокой температуре CH_4 разлагается быстрее.

Порошки $\text{TiO}_2@\text{C}$ синтезировались для улучшения электрокаталитической активности и стабильности катализаторов Pt для

окисления метанола. Электрохимические измерения проводились с использованием трехэлектродной ячейки. Наноструктуры $\text{TiO}_2@\text{C}$ показали улучшенную каталитическую активность и коррозионную стойкость для электроокисления метанола.

[27]

В работе [28] были приготовлены диоксид титана (Titanol A11 и P25). Модифицированные углеродом TiO_2 порошки были получены путём воздействия TiO_2 на пары этанола в течение часа при температурах между 150 и 400 °С.

Были проведены анализы ФПИК/СДО (спектроскопия диффузных отражений) и фотокаталитических способностей двух образцов, полученных из A11 и P25.

ФПИК/СДО анализ приведен на рисунке 1.28. Интенсивность полос с увеличением температуры: пик на 3695 см^{-1} соответствует гидроксильным группам, пик на 3300 см^{-1} соответствует диссоциированной и молекулярно-адсорбированной воде и пик 1623 см^{-1} соответствует молекуле воды.

Все образцы исследовали на фотокаталитические свойства посредством разложения фенола. Раствор облучали смоделированным солнечным светом и УФ-излучением. На рисунке 1.29 представлена фотокаталитическая активность разложения фенола.

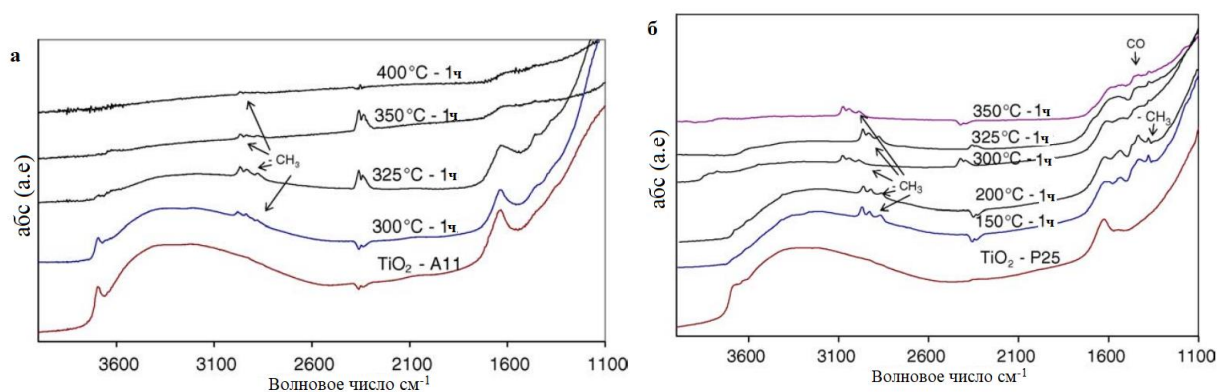


Рисунок 1.28 - ФПИК/СДО анализ (а) чистого P25 и модифицированного этанолом, (б) чистого A11 и модифицированного этанолом в течение 1 ч. [28]

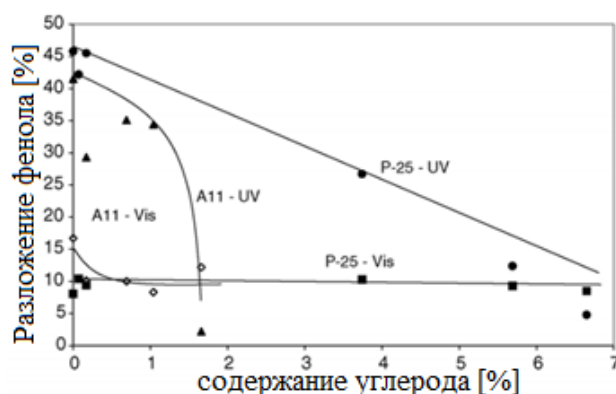


Рисунок 1.29 - Влияние содержания углерода в C-TiO₂ фотокатализаторах на фенол [28]

При увеличении количества углерода в модифицированных углеродом TiO₂ активность разложения фенола при УФ-облучении уменьшается. В случае использования искусственного солнечного облучения содержание углерода не оказало существенного влияния на степень разложения фенола. Это значит, что на фотокатализатор влияет не количество углерода, а способ его активации. [28]

1.1.5 Сольвотермический метод

В работе [29] легированные углеродом TiO₂ наночастицы были получены с помощью сольвотермического метода с кальцинированием. В одном объеме тетрабутоксид титана и смешанный раствор этанол/вода (30:5) непрерывно перемешивали в течение 30 минут. Затем полученный раствор помещали в автоклав и нагревали до 190 °С в течение 2 часов. После чего, продукты центрифугировали, промывали дистиллированной водой и этанолом четыре раза, а затем одну ночь сушили в вакууме при температуре

60 °С. Полученный образец имел структуру порошка белого цвета, и обозначался как СТ-ВЕ. Затем этот образец прокаливали при температурах 165, 265 и 400 °С в течение часа в муфельной печи, а продукты обозначали как СТ-ВЕ-165, СТ-ВЕ-265 и СТ-ВЕ-400, соответственно.

На рисунке 1.30 представлены рентгенограммы образцов при различных температурах прокаливания и ПЭМ изображение образца СТ-ВЕ-265. Из рисунка 1.30(а) видно, что присутствует только фаза анатаза. На рисунке 1.30(б) представлена та же картина, только увеличенная область между 24 и 27°, из которой видно присутствие углерода, так как пик (101) немного сдвинут.

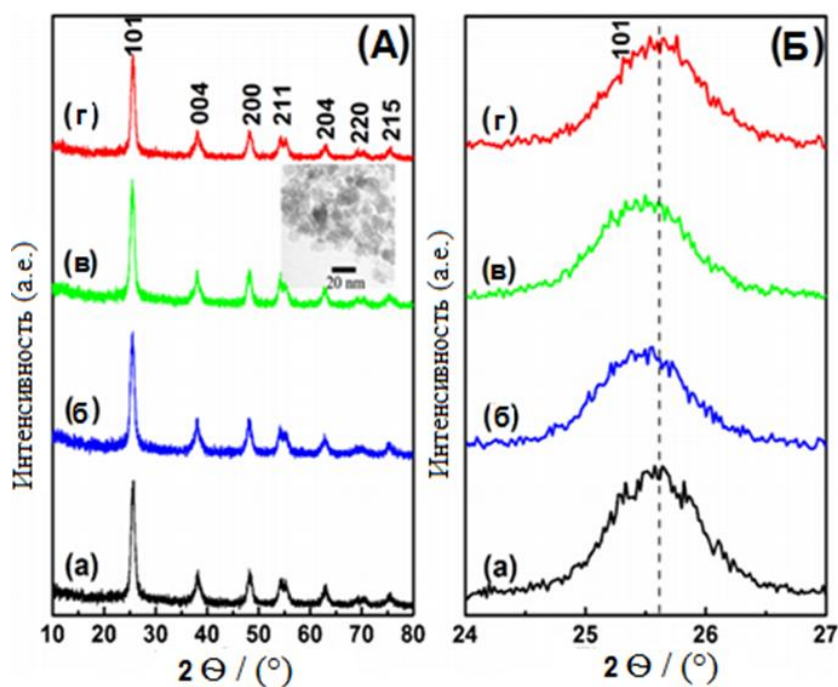


Рисунок 1.30 - (А) РФА образцов (вставка – изображение ПЭМ СТ-ВЕ-265)
 (Б) Увеличенное изображение в диапазоне 24-27° (а) СТ-ВЕ (б)СТ-ВЕ-165,
 (в) СТ-ВЕ-265 (г) СТ-ВЕ-400 [29]

Средний размер частиц при различных температурах прокаливания образцов были рассчитан с помощью уравнения Шеррера: СТ-ВЕ – 11,5 нм, СТ-ВЕ-165 – 11,6 нм, СТ-ВЕ-265 – 11,7 нм, СТ-ВЕ-400 – 12,2 нм.

Анализ ИК-спектроскопии с фурье преобразованием (ФПИК) проводили для исследования химических связей синтезированного С-TiO₂. На рисунке 1.31 представлены спектры ФПИК СТ-ВЕ, СТ-ВЕ-165, СТ-ВЕ-265 и СТ-ВЕ-400.

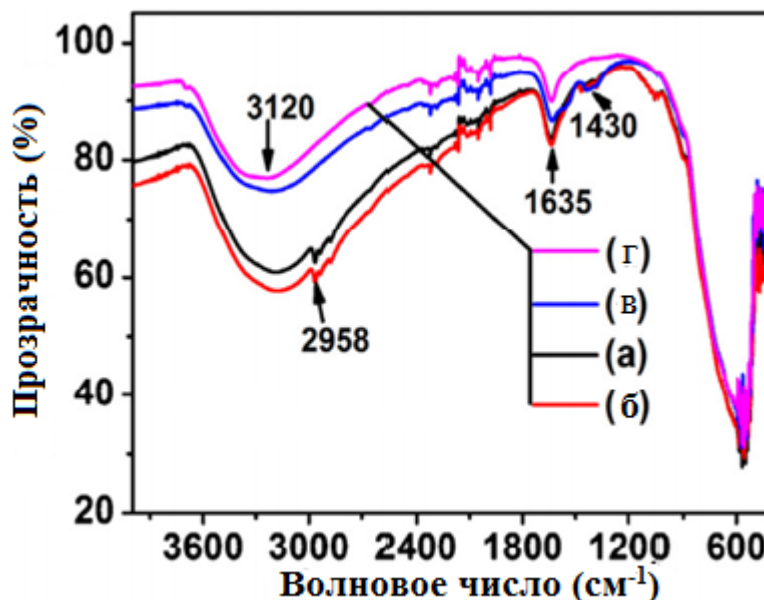


Рисунок 1.31 - Спектры ФПИК (а) СТ-ВЕ (без прокаливания), (б) СТ-ВЕ-165, (в) СТ-ВЕ-265 и (г) СТ-ВЕ-400 [29]

Пики, соответствующие 3120 см⁻¹ и 1635 см⁻¹ объясняются валентным колебанием гидроксидов и адсорбированной воды. При прокаливании образца при температуре выше 265 °С пик на уровне 2958 см⁻¹ принадлежал связи С-Н. Спектры ФПИК образцов СТ-ВЕ, СТ-ВЕ-165 и СТ-ВЕ-265 имели общий пик около 1430 см⁻¹, который может быть отнесен к углеродсодержащему субстрату. Однако этот пик не наблюдался у образца СТ-ВЕ-400, что свидетельствует о полном разложении углеродистых материалов при 400 °С.

Исследования фотокаталитической активности образцов проводили путём разложения NO_x и деградации метилового оранжевого под

воздействием видимого света (рисунок 1.32). Для сравнения брали образцы P25 и N-TiO₂.

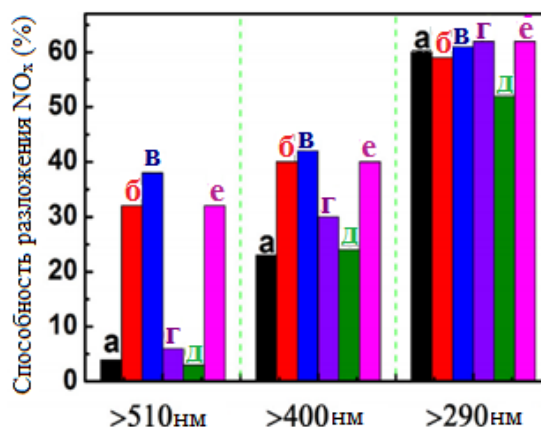


Рисунок 1.32 - Способность разложения NO_x (а) СТ-ВЕ (без кальцинирования), (б) СТ-ВЕ-165, (в) СТ-ВЕ-265, (г) СТ-ВЕ-400, (д) P25 и (е) N-TiO₂ [29]

Анализ показал, что способность разложения NO_x образца СТ-ВЕ составила 28%, образца СТ-ВЕ-165 32%, образца СТ-ВЕ-265 38%. Следовательно образец СТ-ВЕ-265 проявил лучшие фотокаталитические свойства. [29]

1.1.6 Одношаговый метод с использованием специальной ячейки

В работе [30] авторы получили TiO₂@C со структурой оболочка-ядро в специально изготовленной ячейке объемом 2 мл из нержавеющей стали. Синтез проводили путём введения C₁₀H₁₄O₅Ti, в ячейку. Затем ячейку плотно закрывали и помещали в печь. Температуру печи повышали со скоростью 20 °C / мин. Ячейку нагревали при различных температурах 700 °C, 800 °C, 900 °C в течение 3 часов. При достижении температуры 700 °C ячейку постепенно охлаждали до комнатной температуры и доставали содержимое.

Выход полученного материала составлял 62% от исходного. Аналогичные исследования проведены при температурах 800 °С и 900 °С. Полученные продукты обозначены как ТС-700, ТС-800, ТС-900.

Содержание углерода в образцах наблюдали с помощью РФА. На рисунке 1.33 показана рентгеновская картина продуктов, полученных при разных температурах.

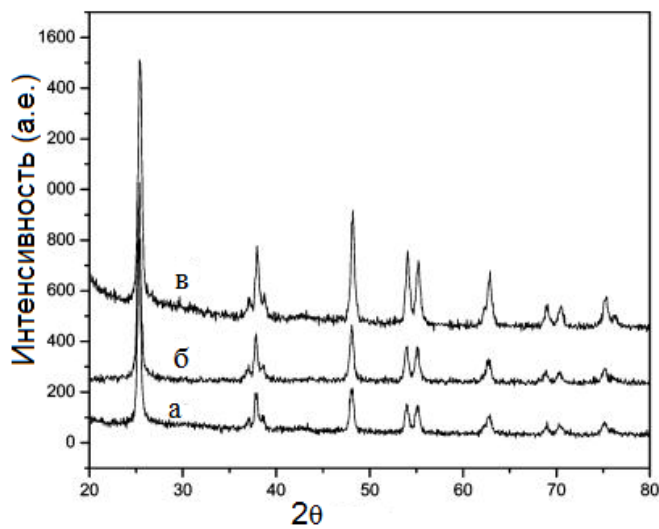


Рисунок 1.33 - РФА образцов $\text{TiO}_2@\text{C}$ (а) 700 °С, (б) 800 °С (в) 900 °С [30]

Известно, что превращение анатаза в рутил происходит при температуре 600 °С, однако в этом исследовании фаза анатаза сохраняется даже при высоких температурах. Авторы работы объясняют тем, что это происходит из-за углерода, присутствующего в форме оболочки вокруг TiO_2 и подавляющего фазовое превращение. Также с помощью РФА и уравнения Шеррера был рассчитан размер частиц для всех образцов: ТС-700 = 19.8 нм, ТС-800 = 19.5 нм, ТС-900 = 17.6 нм.

Морфологию частиц определяли с помощью ПЭМ (рисунок 1.34)

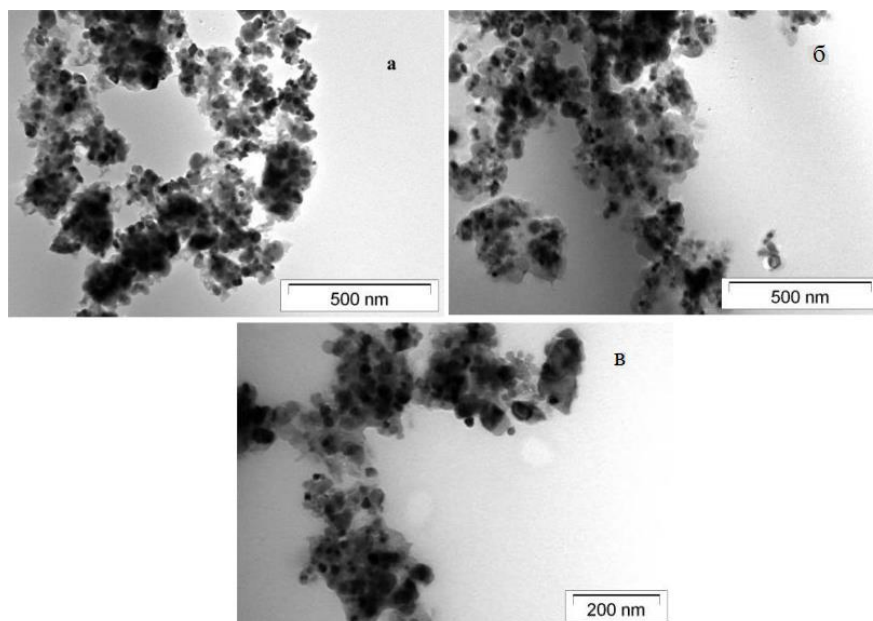


Рисунок 1.34. ПЭМ анализ образцов (а) 700 °С, (б) 800 °С, (в) 900 °С [30]

Из фотографий видно, что TiO_2 окружен углеродным слоем. Диаметр частиц находится в диапазоне 15-35 нм, а толщина углеродного слоя ~ 2 нм. Как правило, размер частиц с ростом температуры увеличивается, однако в данном исследовании всё наоборот.

Оценку фотокаталитической активности проводили несколькими методами. В первом случае фотокаталитическую активность образцов ТС испытывали на деградацию 4-хлорфенола в водном растворе. В качестве источника света использовалась вольфрамовая галогенная лампа. Концентрации 4-хлорфенола исследовали с помощью жидкостной хроматографии высокого разрешения (рисунок 1.35а). Во втором случае фотокаталитическую активность образцов оценивали путем деградации метиленового синего в водном растворе под солнечным светом. Образцы ТС диспергировали в растворе метиленового синего при перемешивании в темноте. Далее смесь перемешивали при видимом свете в течение некоторого времени. Деградацию МС контролировали с помощью спектрофотометра (рисунок 1.35б). Обе реакции также проводили на Degussa P25.

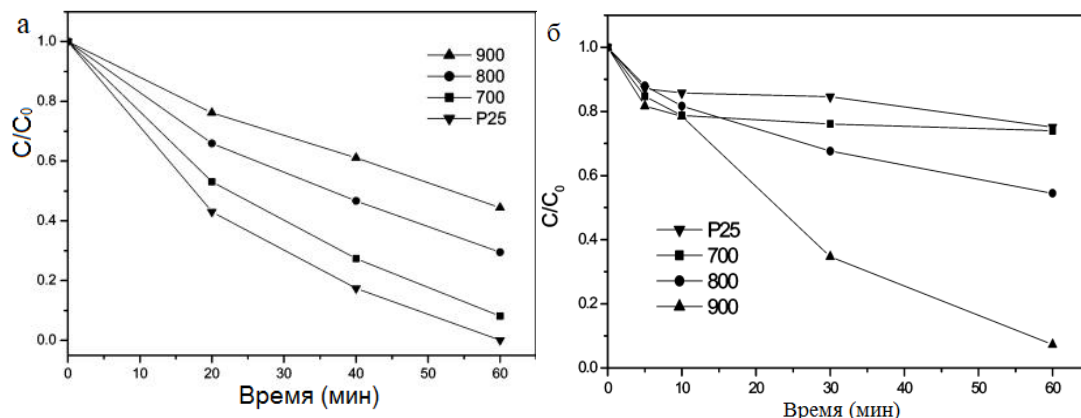


Рисунок 1.35 - Фотокаталитическая деградация (а) 4-хлорфенола и (б) МС при взаимодействии с образцами $TiO_2@C$, приготовленных при различных температурах, а также P25 TiO_2 для сравнения.[30]

При деградации 4-хлорфенола композит $TiO_2@C$, полученный при температуре 700 °С проявил лучшие фотокаталитические свойства, чем образцы, полученные при других температурах, так как высокое содержание углерода на поверхности ТС-700 может вместить большее количество 4-хлорфенола.

При деградации МС композит $TiO_2@C$, полученный при температуре 900 °С, проявил лучшие фотокаталитические свойства, чем образцы, полученные при других температурах, так как уменьшение концентрации метиленового синего произошло в течение часа именно у образца ТС-900. [30]

1.1.7 Метод химического осаждения

В работе [31] модифицированный углеродом TiO_2 получали методом химического осаждения из газовой фазы. Прекурсор TiO_2 кальцинировали при температуре при температуре 900 °С в течение 5 часов в атмосфере воздуха, а затем порошок TiO_2 переносили в реакционную трубку через

которую пропускали пар толуола, процесс при этом проходил при температуре 800 °С в течение 30 мин.

Цель работы: повышение электропроводимости рутила TiO_2 .

Ниже представлен РФА прекурсора TiO_2 , рутила, полученного после кальцинирования и порошка С- TiO_2 . Из рисунка 1.36 видно, что после кальцинирования анатаз превратился в рутил и в образце С- TiO_2 соответственно преобладает рутильная фаза.

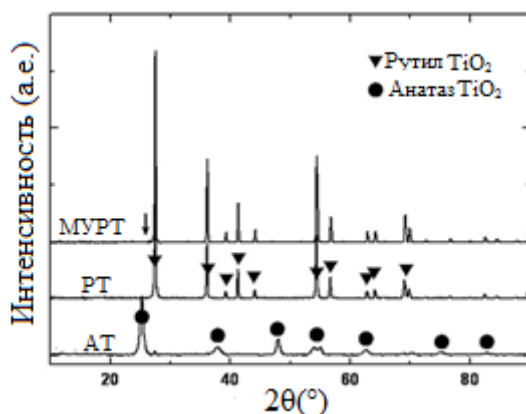


Рисунок 1.36 - РФА (АТ) Прекурсор (РТ) после кальцинирования (СМРТ) после модификации углеродом [31]

Размер частиц порошка оценивали методом ПЭМ (рисунок 1.37). Размер частиц рутила составил 200 нм, а толщина слоя углерода около 3 нм.

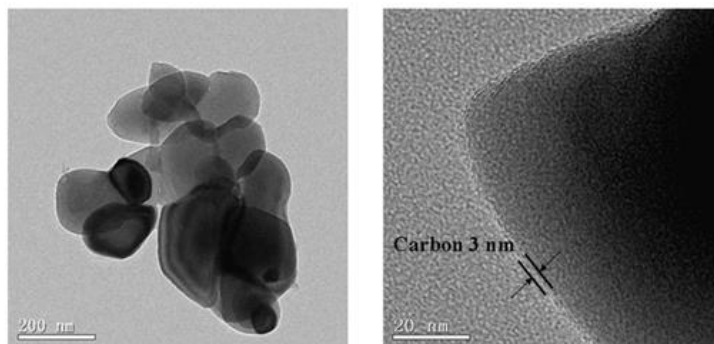


Рисунок 1.37 - ПЭМ фотографии образцов [31]

Площадь поверхности образцов лежала в диапазоне от 200 до 220 м²/г.

Исследования показали, что углеродная модификация значительно улучшает электропроводимость рутила. [31]

1.1.8 Модификация TiO₂ в атмосфере спиртов

В работе [32] нанокompозит TiO₂/C получали путём модификации коммерческого анатаза TiO₂ в атмосфере различных спиртов при 120 °C в течение 4 часов при повышенном давлении. Перед модификацией чистый TiO₂ промывали до получения pH 7 в фильтрате и затем нагревали в течение 24 часов при 105 °C. В качестве источника углерода использовались различные типы спиртов (метил, этил, изопропил, n-бутил 2-бутил и трет-бутиловый спирты) с высокой степенью чистоты. TiO₂ и соответствующий спирт (массовым соотношением 1:1) помещались в реактор, охлаждались до комнатной температуры и полученные материалы сушили при 105 °C в течение 24 ч.

На рисунке 40 представлены рентгенограммы TiO₂ и модифицированных углеродом нанокompозитов TiO₂. За счет того, что температура была относительно небольшая, но было высокое давление, этого условия было достаточно для трансформации аморфной фазы в структуру анатаза, что трудно наблюдать на РФА из-за высокого содержания фазы анатаза.

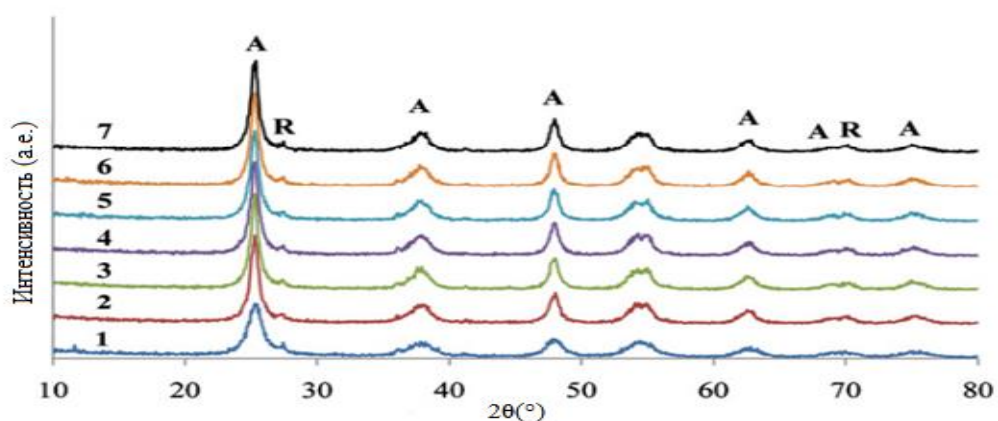


Рисунок 1.38 - РФА-образцы: (1) TiO₂; (2) TiO₂ + метанол; (3) TiO₂ + этанол; (4) TiO₂ + изопропанол; (5) TiO₂ + н-бутанол; (6) TiO₂ + 2-бутанол; (7) TiO₂ + трет-бутанол. А, анатаз; R, рутил [32]

С помощью уравнения Шеррера были посчитаны средние размеры частиц образцов. С помощью метода БЭТ определили площадь поверхности частиц образцов. Физико-химические свойства исходного и модифицированного углеродом TiO₂ представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Физико-химические свойства исходного и модифицированного углеродом TiO₂ [32]

Образец	Площадь поверхности, S _{бэт} [м ² /г]	Размер частиц, нм
Коммерческий TiO ₂	222	248
TiO ₂ /C (метанол)	213	230
TiO ₂ /C (этанол)	247	213
TiO ₂ /C (изопропанол)	227	198
TiO ₂ /C (н-бутанол)	200	223
TiO ₂ /C (2-бутанол)	210	220
TiO ₂ /C (терт-бутанол)	238	214

Для исследования химических связей полученных порошков выполнялись измерения ФПИК. На рисунке 1.39 в качестве примера

представлены спектры ФПИК образцов модифицированного изопропанолом и н-бутанолом.

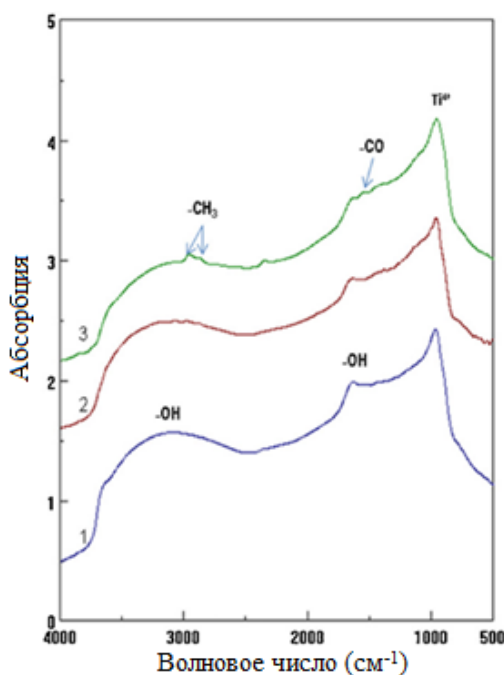


Рисунок 1.39 - ФПИК спектры наночастиц (1) чистый TiO₂ (2) TiO₂/C(изопропанол); (3) TiO₂/C (н-бутанол) [32]

Уменьшение интенсивности полос на 3300-3500 см⁻¹ связано с ОН-колебаниями соответствующих диссоциированной и молекулярно-адсорбированной воде и ОН-группы на 1630-1640 см⁻¹ соответствующие молекулярной воде. Пики 3100-2800 см⁻¹ соответствуют колебаниям групп СН₃.

Все образцы исследовали на фотокаталитические свойства посредством окисления метиленового синего. На рисунке 1.40 показаны адсорбционные свойства полученных порошков.

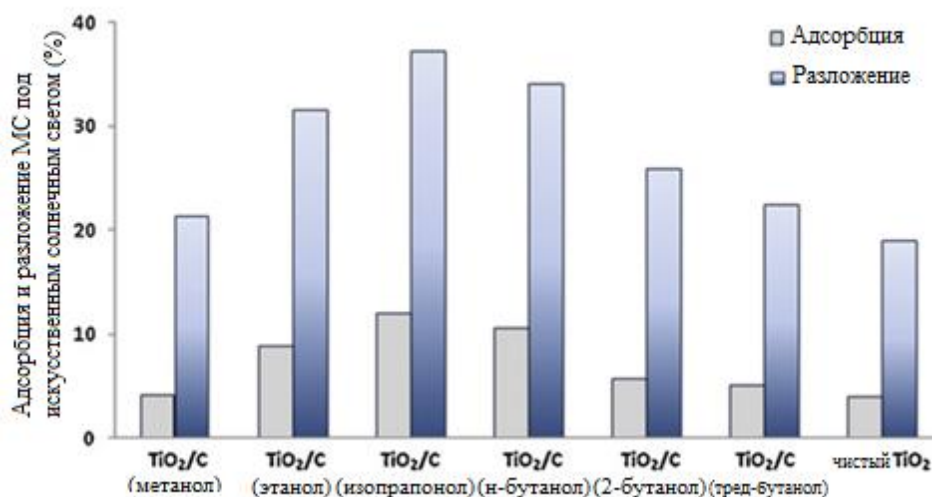


Рисунок 1.40 - Сравнение скорости адсорбции и разложения метиленового синего в присутствии порошков TiO₂ и TiO₂ модифицированных углеродом [32]

Было обнаружено, что наиболее активный фотокатализатор к деградации МС является TiO₂/C модифицированный изопропанолом из-за содержания углерода и способности адсорбции. [32]

1.1.9 Золь-гель метод

В работе [33] золь-гель методом получили С – легированный анатаз TiO₂ со структурой ядро-оболочка. Была подготовлена регенерированная целлюлозная мембрана (РЦМ), азотная кислота, изопропанол, титан-п-бутоксин. (Ti(OBu)₄)

Синтез С-легированного TiO₂ (СМТ) проводился следующим образом. Дистиллированную воду использовали для суспендирования сухого РЦМ и, при активном перемешивании в течение 30 мин изопропанола, для суспендирования Ti(OBu)₄. Полученную однородную смесь медленно добавляли в дистиллированную воду, содержащую РЦМ при постоянном

перемешивании в течение 30 мин. Затем азотную кислоту медленно вводили в смесь при интенсивном перемешивании в течение, приблизительно, 60 мин. После этого гель держали, сохраняя полученный золь, на воздухе в течение 3-х дней при комнатной температуре. Далее, воду в полученном геле полностью выпаривали при 75°C в сушильной печи и было получено желтоватое твердое вещество, затем обозначается как СМТ75. После этого образцы подвергали обжигу при 300, 400 и 500°C при скорости нагрева 5°C в мин в течение 2 ч, и обозначили как СМТ300, СМТ400 и СМТ500, соответственно.

Все образцы СМТ обладали высокой степенью кристалличности. Кроме того, полученные СМТ обладали высокой фазой рутила при более высокой температуре, за исключением СМТ75. Площадь поверхности по БЭТ, фазовый состав, общий объем пор и средний диаметр пор показаны в таблице 4.

Таблица 4. Площадь поверхности по БЭТ, общий объем пор и средний диаметр пор С-легированный мезопористого TiO₂, прокаливаемого при различных температурах [33]

Катализатор	БЭТ площадь поверхности (м ² / г)	Суммарный объем пор (см ³ / г)	Средний диаметр пор (нм)	Фазовый состав (%)	Рентгеновский дифракционный размер кристаллитов (нм)
СМТ75	55.73	0.276	26.61	(A) 8, (R) 92	32.3
СМТ300	78.72	0.363	20.96	(A) 3, (R) 97	34.4
СМТ400	37.45	0.334	48.67	(A) 0, (R) 100	64.6
СМТ500	27.81	0.319	61.89	(A) 0, (R) 100	79.2

Чтобы разглядеть углеродную оболочку и рассчитать размер частиц и толщину оболочки, был проведен анализ СМТ с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 1.41а-з).

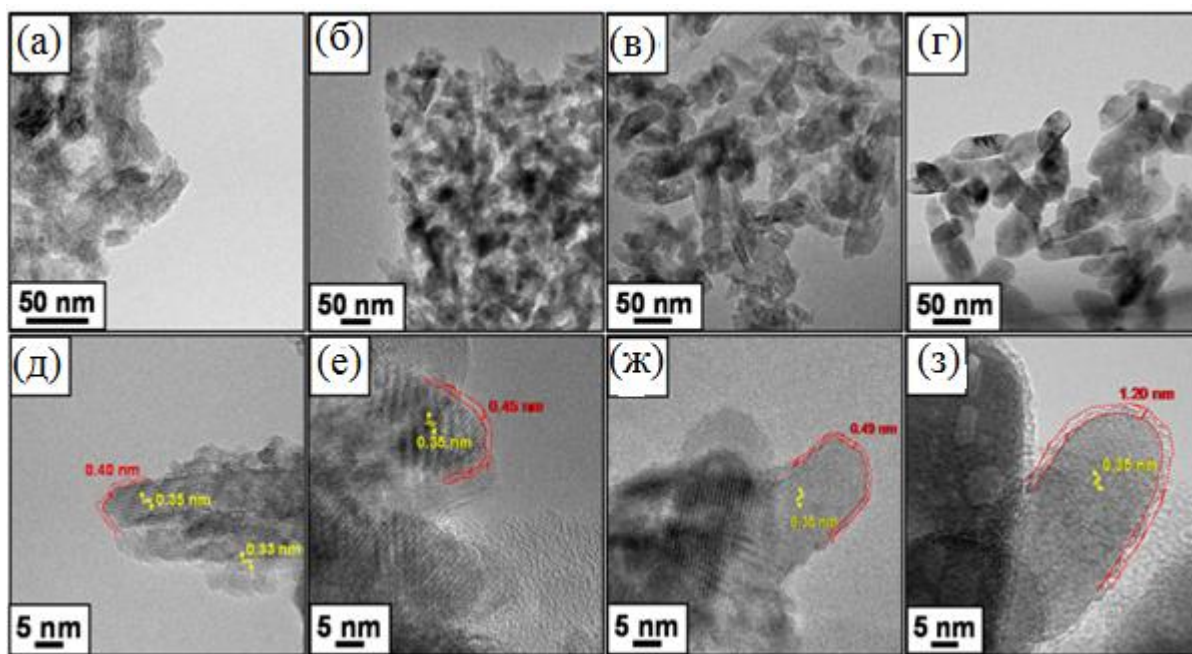


Рисунок 1.41 - ПЭМ-изображения (а) (д) является СМТ-75, (б) (е) является СМТ-300, (в) (ж) представляет собой СМТ 400 и (г) (з) СМТ-500 соответственно.[33]

Изображения ПЭМ подтверждают, что СМТ имеет нанометровую структуру при всех температурах прокаливания. Расчеты показали, что средний размер частиц ~ 30 и 10 нм, ~ 45 и 15 нм, ~ 63 и 19 нм, ~ 75 и 25 нм - длина и диаметр, соответственно. Кроме того, на изображениях видно, что при повышении температуры прокаливания углеродная оболочка увеличилась с 0.40 нм до 1.20 нм. Разница в содержании углерода сопровождалась изменением цвета образцов: желтого, коричневого, серого и светло-серого.

Исследование фотокаталитической активности образцов СМТ проводили с помощью спектроскопа. Поведение поглощения излучения и ширина запрещенной зоны готового фотокатализатора СМТ при различной температуре прокаливания и контрольном образце (TiO_2 – P25) показаны на рисунке 1.42.

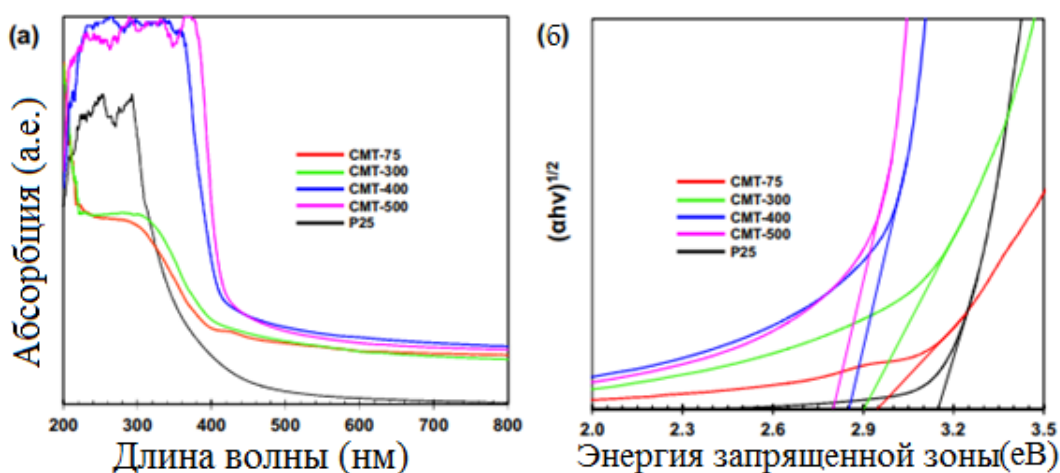


Рисунок 1.42 - Оптические свойства СМТ-75, СМТ-300, СМТ-400, СМТ-500 и P25 [33]

Из рисунка 1.42(a) видно что, по сравнению с контрольным образцом, все подготовленные образцы СМТ обладали заметной способностью поглощать видимый свет. Из рисунка 1.42(б) видно, что ширина запрещенной зоны уменьшается с повышением температуры, что подходит для фотодegradации органических загрязнений видимым светом. [33]

В работе [34] синтез наноразмерного TiO_2/C проводился золь-гель методом путём отложения TiO_2 на подложку и изменением молярного отношения титан / углерод (Ti / C). В качестве прекурсора использовался TiCl_4 . В качестве аналитических реагентов использовались порошок P25 и диурон. В качестве углеродсодержащих реагентов были выбраны графит (GR), активированный уголь (AC) и углеродный аэрогель (CA).

TiO₂/C нанокompозиты были синтезированы контролируемым гидролизом TiCl₄. К некоторому количеству углерода, предварительно промытого деионизованной водой, добавляли 17,5 мл концентрированной соляной кислоты. Затем добавляли 3,5 мл уксусной кислоты. Наконец, при энергичном перемешивании по каплям добавляли 5 мл TiCl₄. Чтобы избежать перегрева реакционного сосуда, его охлаждали на ледяной бане, поддерживая температуру между 0-58 °С. Затем, эту смесь добавляли по каплям при интенсивном перемешивании в 500 мл деионизованной воды. Смесь оставляли на 2 дня при комнатной температуре для завершения гидролиза. Осадок сушили при 80 °С в течение 24 часов и прокаливали в печи без газа при 400 °С в течение 2 часов. Безуглеродный диоксид титана получали таким же методом. Анализ диффузной отражательной спектроскопии поглощения ультрафиолетового излучения показал, что материалы содержащие углерод поглощают свет в УФ-области и могут возбуждаться в видимой области, за исключением образца, содержащего только TiO₂.

Определение удельной площади поверхности проводился классическим методом БЭТ. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Результаты анализов метода БЭТ исследуемых композитов [34]

Название образца	TiO ₂ /GR	TiO ₂ /GR	TiO ₂ /GR	TiO ₂ /AC	TiO ₂ /AC	TiO ₂ /AC	TiO ₂ /CA	TiO ₂ /CA	TiO ₂ /CA	TiO ₂ /Ti
Соотношение Ti/C	(1/1)	(1/2)	(2/1)	(1/1)	(1/2)	(2/1)	(1/1)	(1/2)	(2/1)	(1/0)
S _{БЭТ} (м ² /г)	113	143	52	338	300	214	143	154	206	95

По результатам, приведенными в таблице выше, можно сказать, что композиты, содержащие активированный уголь, имели большую площадь поверхности, чем остальные образцы.

Для проведения рентгенофазового анализа был подготовлен порошок P25, для сравнения свойств синтезированных порошков. Результаты кристаллических размеров и массовый процент кристаллических фаз образцов приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Оценка результатов РФА [34]

Название образца	Соотношение Ti/C	Анализ (wt%)	Брукит (wt%)	Графит (wt%)
TiO ₂ /GR	(1/1)	91.3	0.2	8.5
TiO ₂ /GR	(1/2)	82.3	1.6	16.1
TiO ₂ /GR	(2/1)	94.7	1.2	4.1
TiO ₂ /AC	(1/1)	99.6	0.4	0
TiO ₂ /AC	(1/2)	99.8	0.2	0
TiO ₂ /AC	(2/1)	99.2	0.8	0
TiO ₂ /CA	(1/1)	99.4	0.6	0
TiO ₂ /CA	(1/2)	99.1	0.9	0
TiO ₂ /CA	(2/1)	99.2	0.8	0
TiO ₂	(1/0)	99.4	0.6	0

На фотографиях ПЭМ (рисунок 1.43) можно увидеть, что углерод присутствует в композите в виде аморфной оболочки – углеродного аэрогеля, в который встроены наночастицы TiO₂.

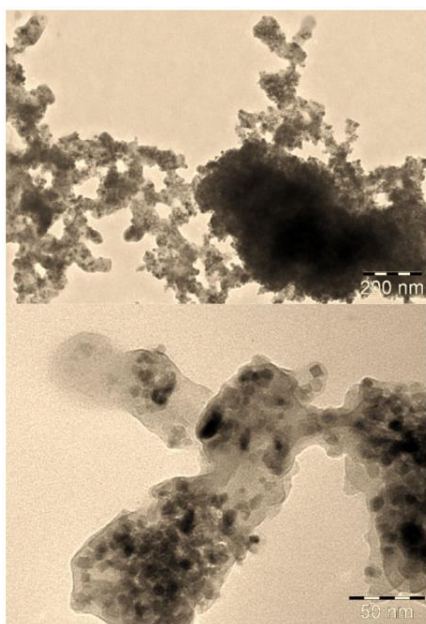


Рисунок 1.43 - Микрофотографии ПЭМ образца TiO_2/CA (1:1) [34]

Исследование фотокаталитической активности на основе разложения диурона (рисунок 1.44) показали, что присутствие углерода повышает фотокаталитические свойства композита.

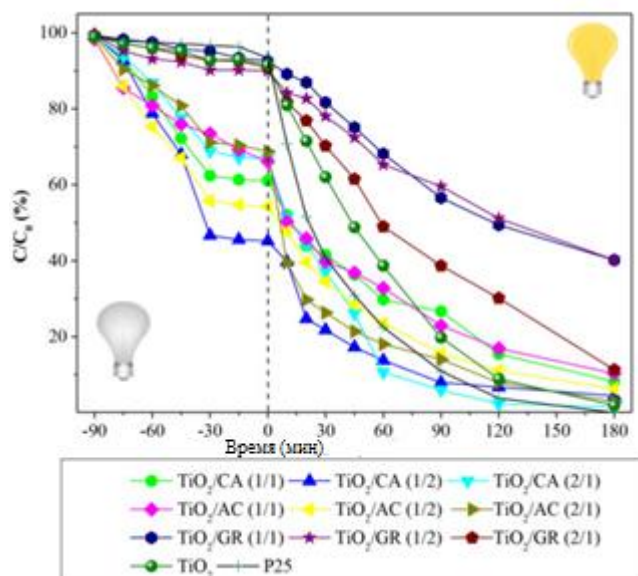


Рисунок 1.44 - Фотокаталитическая деградация диурона при искусственном освещении [34]

Из видно, что $\text{TiO}_2/\text{CA}(2/1)$ проявляют высокую фотокаталитическую активность, это объясняется его высокой кристалличностью. Однако он не превышает активность коммерческого порошка P25. [34]

В работе [35] для синтеза нанокompозита $\text{TiO}_2@\text{C}$ были использованы три различных типа TiO_2 : рутиловые наночастицы со средним 20 нм, наночастицы анатаза со средним размером 20 нм и наночастицы P25 среднего размера 25 нм. Порошок получали посредством золь-гель метода. В начале были получены наночастицы с оболочкой из полиакрилонитрила (ПАН) вокруг каждой наночастицы TiO_2 . Далее, в чашке Петри $\text{TiO}_2@\text{ПАН}$ высушивали на воздухе до получения белого порошка и переносили на керамический тигель. В печи порошок нагревали под потоком воздуха при температуре до 240 °C. При достижении температуры 240 °C в печь, вместо воздуха подавали азот и нагревали до различных температур: 650, 775 и 900 °C (рисунок 1.45).

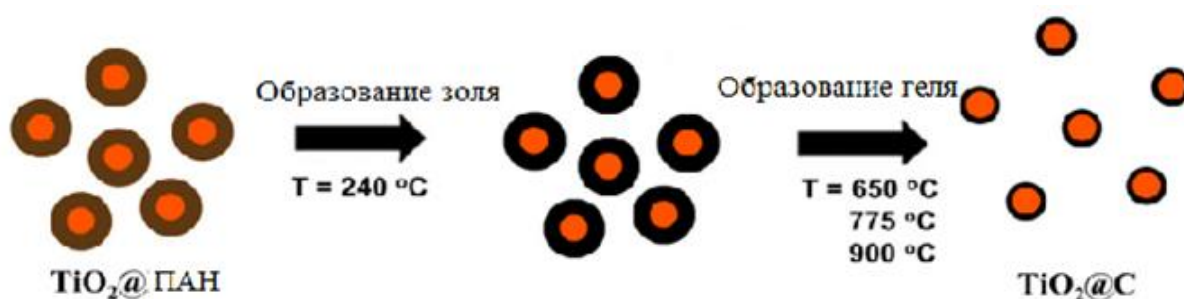


Рисунок 1.45 - Формирование частиц $\text{TiO}_2@\text{C}$ золь-гель методом [35]

На рисунке 1.46 представлены ПЭМ-изображения всех образцов $\text{TiO}_2@\text{ПАН}$ и $\text{TiO}_2@\text{C}$ с разными прекурсорами для синтеза.

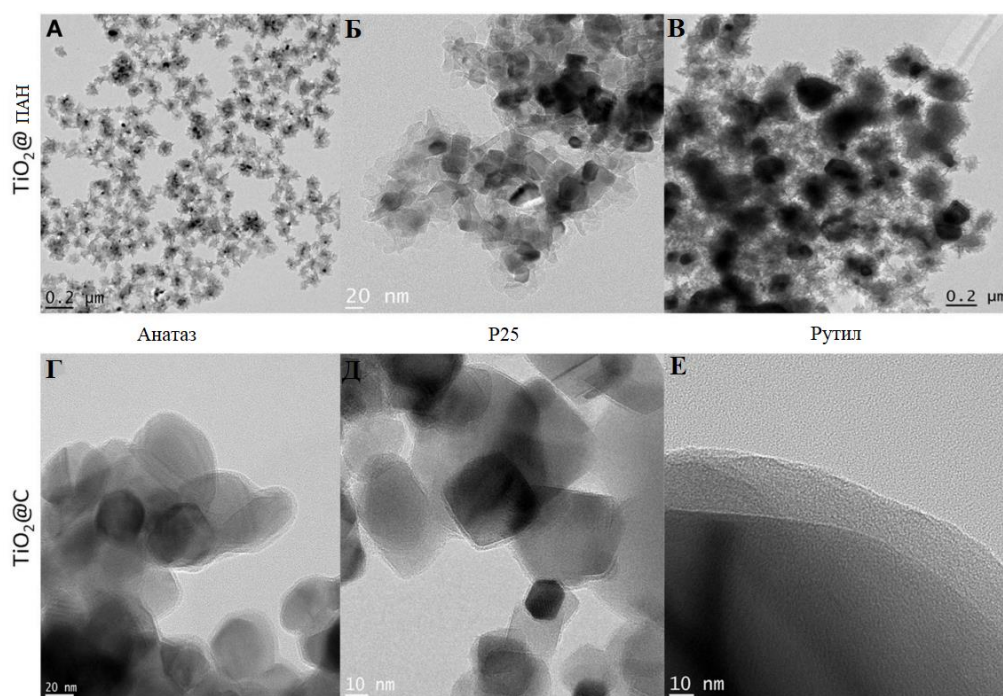


Рисунок 1.46 - ПЭМ-изображения образцов $\text{TiO}_2@$ ПАН и $\text{TiO}_2@$ С [35]

Из фотографий ПЭМ видно, что все частицы TiO_2 на изображениях Г-Е покрыты углеродными оболочками. Средний размер оболочки $\text{TiO}_2@$ С, полученного из анатаза лежал в диапазоне от 5.1 до 12.5 нм, из P25 от 1.4 до 12.4 нм, из рутила от 3.2 до 15.8 нм.

С помощью рентгенофазового анализа (рисунок 1.47) и уравнения Шеррера были высчитаны размеры частиц при различных температурах прокаливания: 14.7, 16.0 и 17.0 нм при температурах 650, 775 и 900 °С, соответственно.

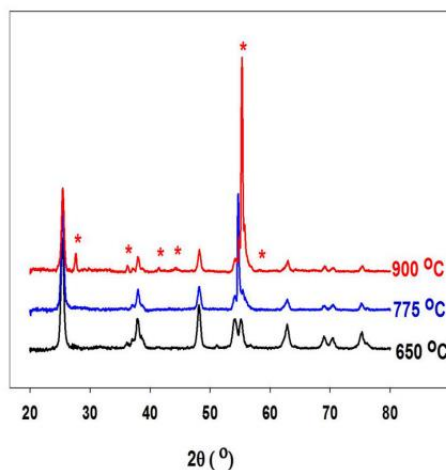


Рисунок 1.47 - РФА образцов. Пики, обозначенные звездой, соответствуют рутилу [35]

Из анализа РФА видно, что при повышении температуры прокаливания анатаз постепенно превращался в рутил.

Для доказательства конверсии ПАН в углерод был проведен ФПИК анализ (рисунок 1.48).

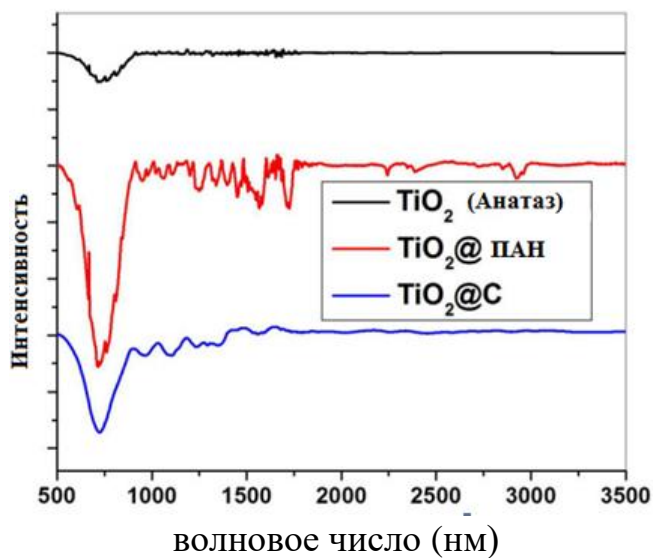


Рисунок 1.48 - ФПИК образцов [35]

Пик около 700 см^{-1} соответствует валентному колебанию Ti-O и присутствует в образцах TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{PAN}$ и $\text{TiO}_2@\text{C}$. Пик 2243 см^{-1} , характерный для CN-растяжения, присутствует только в $\text{TiO}_2@\text{PAN}$, что указывает на исчезновение функциональной способности нитрила после пиролиза.

Для исследования фотокаталитической активности был выбран образец, полученный при $T=650\text{ }^\circ\text{C}$. Ширину запрещенной зоны определяли с помощью уравнения и графика Тауца. Ширина запрещенной зоны $\text{TiO}_2@\text{C}$ была меньше чем у обычного анатаза, из чего следует, что $\text{TiO}_2@\text{C}$ является лучшим фотокатализатором. [35]

В работе [36] наночастицы C- TiO_2 были получены золь-гель методом с последующей сольвотермической обработкой. Было приготовлено два раствора. Первый раствор получали путём растворения тетрабутилтитаната в безводном этаноле. Второй раствор состоял из безводного этанола, концентрированной азотной кислоты, дистиллированной воды. Затем первый раствор по каплям добавляли во второй при постоянном магнитном перемешивании в течение 2 часов до получения золя. Затем золь переносили в автоклав и выдерживали при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. После этого, полученный осадок промывали дистиллированной водой и сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов, после чего измельчали до получения наночастиц.

Рентгенофазовый анализ показал, что в образце C- TiO_2 содержалась только фаза анатаза и других фаз не наблюдалось. С помощью рентгенограммы и уравнения Шеррера был рассчитан средний размер частиц, который составлял 11.1 нм. Площадь удельной поверхности составляла $153\text{ м}^2/\text{г}$ (определена с помощью метода БЭТ).

Фотокаталитическая активность оценивалась путём окисления азокрасителя кислого оранжевого (AO7)(рисунок 1.49).

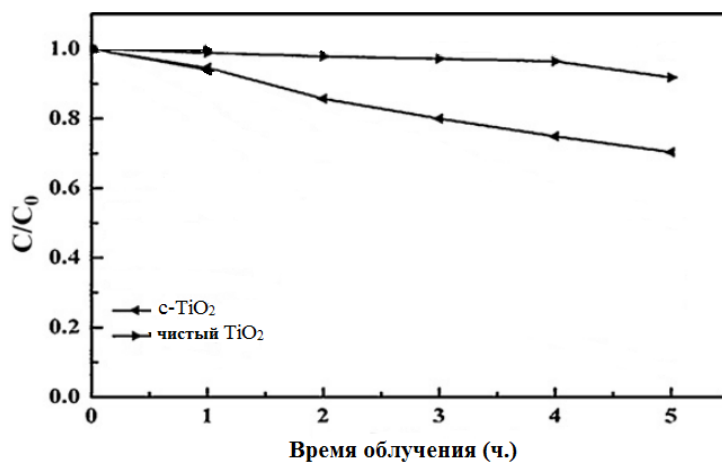


Рисунок 1.49 - Окисление АО7 под действием видимого света в течение 5 часов [36]

Композит показал лучшую фотокаталитическую активность, чем чистый TiO₂ при облучении видимым светом. [36]

В работе [37] порошок C-TiO₂ был получен золь-гель методом. Исходные реагенты синтеза: изопропоксид титана, Ti(OPrⁱ)₄, этанол, HNO₃, метанол и сахароза, деионизированная вода.

Вначале получали порошок структурой TiO₂-сахароза. Ti(OPrⁱ)₄ добавляли по каплям к раствору содержащему C₂H₅OH при интенсивном перемешивании в тефлоновой подкладке. Процесс гидролиза осуществляли введением H₂O и катализировали добавлением 100 мл концентрированной HNO₃ при постоянном перемешивании, затем добавляли сахарозу и перемешивали смесь до образования геля в течение 3 часов. Полученные гели подвергали гидротермальной обработке в печи и нагревали до температуры 120 °C в течение 14 часов, фильтровали и сушили в течение ночи при температуре 75 °C. Полученные порошки, затем, переносили на керамическую подложку, помещали в трубчатую печь и продували газообразным азотом и нагревали при температуре 800 °C. Полученные образцы помечали как TiO₂-C-79, TiO₂-C-120, TiO₂-C-362 и TiO₂-C-402, где

крайние значения указывают на процентное содержание углерода, присутствующего в каждом образце.

Для сравнения были синтезированы тем же методом, без добавления сахарозы, порошки $\text{TiO}_2\text{-0}$ и $\text{TiO}_2\text{-0-N}$.

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков представлен на рисунке 1.50. Как видно, образцы показали высокое содержание рутильной фазы с небольшим содержанием фазы анатаза.

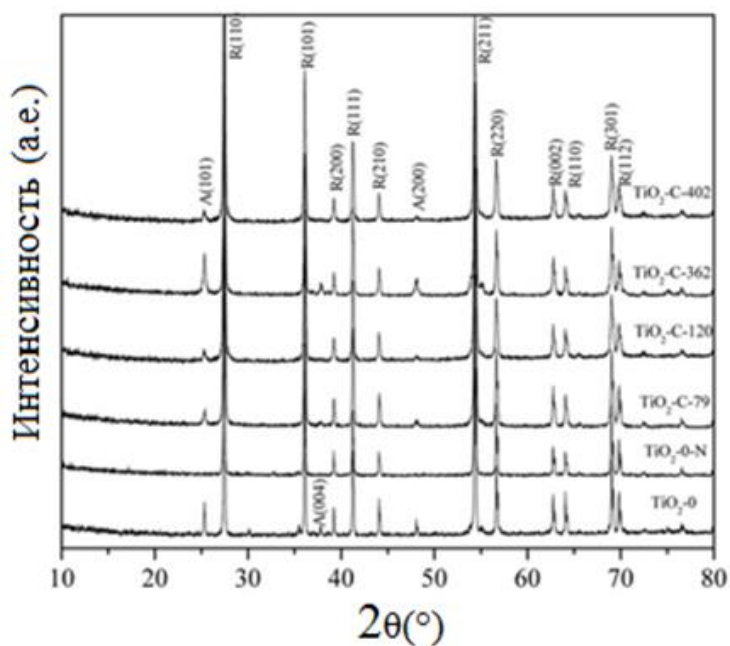


Рисунок 1.50 - РФА образцов. R – рутил, A - Анатаз [37]

ПЭМ изображение образца $\text{TiO}_2\text{-C-79}$ представлено на рисунке 1.51. На изображении ПЭМ наблюдаются решетчатые полосы рутиловой фазы с интервалом в 3,25 ангстрем. Так же наблюдаются слои углерода.

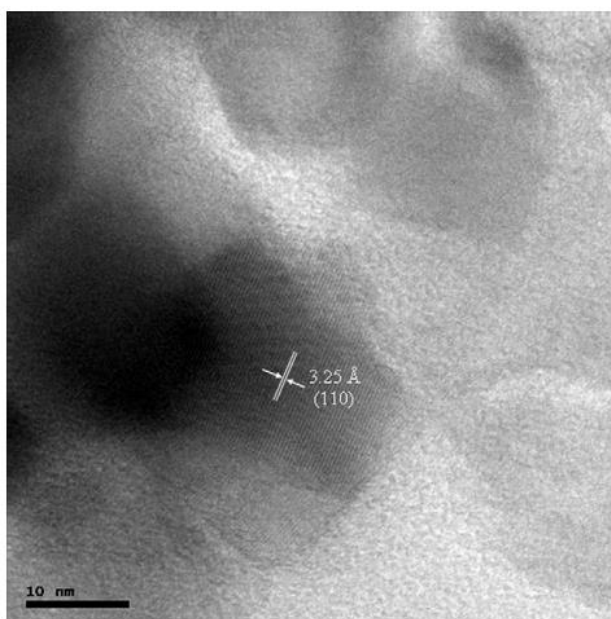


Рисунок 1.51 - ПЭМ фотография образца $\text{TiO}_2\text{-C-79}$ [37]

Площадь поверхности образцов исследовали методом БЭТ, результаты исследования приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Площадь поверхности образцов по БЭТ [37]

Образец	$\text{TiO}_2\text{-C-79}$	$\text{TiO}_2\text{-C-120}$	$\text{TiO}_2\text{-C-362}$	$\text{TiO}_2\text{-402}$
Площадь поверхности ($\text{m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	47	48	72	65

Полученные порошки исследовали на предмет фотокаталитических свойств (рисунок 1.52), путём оценки выделяющегося водорода из воды под действием ксеноновой лампы с оптическим фильтром, для моделирования солнечного излучения. Количество выделяющегося водорода измеряли с помощью газовой хроматографии.

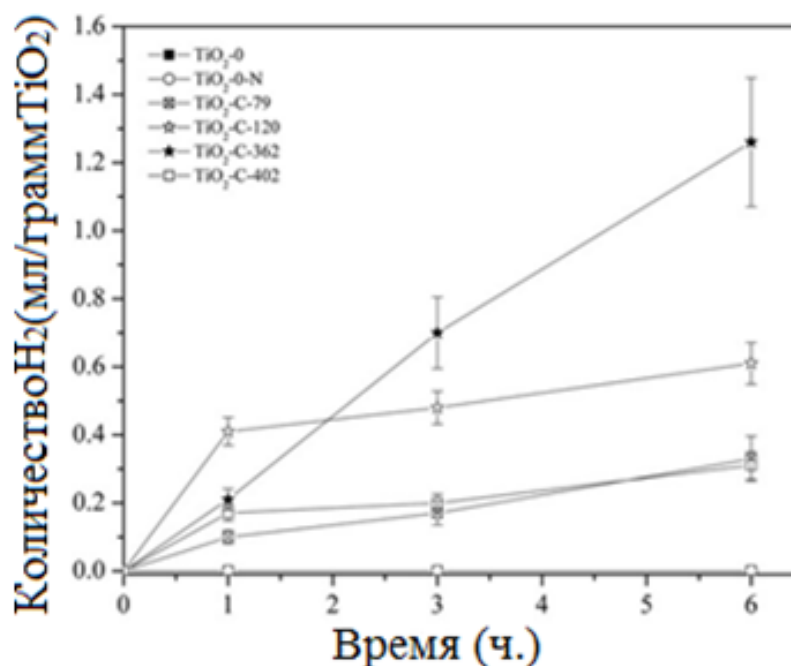


Рисунок 1.52 - Фотокаталитическая активность при выделении водорода. [37]

Все образцы $\text{TiO}_2\text{-C-}\#$ проявили хорошую фотокаталитическую активность для выделения водорода при облучении искусственным светом. Среди них выделился образец $\text{TiO}_2\text{-C-362}$, который обладал наилучшими фотокаталитическими свойствами. Это может быть связано с оптимальным количеством углерода в образце и большой площадью удельной поверхности. [37]

1.2 Вывод из литературного обзора

В литературном обзоре были представлены работы по методам получения углеродсодержащего композита на основе диоксида титана, а также результаты исследования основных физико-химических и фотокаталитических свойств.

Для обобщения результатов анализа методов синтеза $Ti_x-C_y-O_z$ была составлена таблица (таблица 8) сравнения характеристик нанокompозита, полученных в каждой описанной выше работе.

Таблица 8. Сравнение методов получения углеродсодержащего диоксида титана

Источник	Метод получения	Реагенты	Размер, (нм)	Толщина оболочки	Преобладающая кристаллическая структура (А-Анагаз, Р-рутил)	Время, затраченное на синтез
[18]	Термическое окисление TiC	TiC, кислород	50	-	Р	8 часов
[19]	Термическое окисление	TiC, кислород	20 – 100	-	А, Р	2 дня
[20]	Термическое окисление TiC	TiC, O ₂	15-17	-	А, Р	8 часов
[21]	Термическое разложение	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti, CH ₄	8	-	А, Р	-
[22]	Термическое разложение	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ Ti,	5-8	-	А	-
[23]	Гидротермальный	TiC, C ₂ H ₅ OH, N ₂	40-80	-	Р, А	8,5 часов
[24]	Гидротермальный	Ti(SO ₄) ₂ , (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Fe, C ₂ H ₅ OH	25-70	-	А	1 день
[25]	Гидротермальный	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti, C ₆ H ₁₂ O ₆	5-8	-	Р	2 дня
[26]	Гидротермальный	Графитовый порошок, Ti(OPr ⁱ) ₄ , C ₆ H ₈ O ₆ , C ₅ H ₄ N ₄ O ₃ , C ₈ H ₁₁ NO ₂	50-100	-	А	24 часа

Источник	Метод получения	Реагенты	Размер, (нм)	Толщина оболочки	Преобладающая кристаллическая структура (А-Анализ, Р-рутил)	Время, затраченное на синтез
[27]	Термообработка TiO ₂	CH ₄ , P-25	20-50	2	Р	6 часов
[28]	Термообработка TiO ₂	A11, P25, C ₂ H ₅ OH	-	-	-	1 час
[29]	Сольвотермический	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ , C ₂ H ₅ OH, N ₂	11,5 нм	-	А	24 часа
[30]	Одношаговый метод с использованием специальной ячейки	Ячейка от компании Swagelok, C ₁₀ H ₁₄ O ₅ Ti,	15-35	2	Р	3 часа
[31]	Химическое осаждение	TiO ₂ , O ₂ , C ₇ H ₈ ,	200	3	Р	5,5 часов
[32]	Модификация TiO ₂ в атмосфере спиртов	TiO ₂ , метил, этил, изопропил, n-бутил 2-бутил и трет-бутиловый спирты	200-250	-	А	28 часов
[33]	Золь-гель	РЦМ, HNO ₃ , C ₃ H ₈ O, C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti, (Ti(OBu) ₄)	10 – 75	1.2 нм	Р	3 дня
[34]	Золь-гель	TiCl ₄ , графит, активированный уголь, углеродный аэрогель	-	-	А	24 часа
[35]	Золь-гель	-CH ₂ -CH(CN)-, P25, TiO ₂ ,	14-17	5-15	Р	-

Источник	Метод получения	Реагенты	Размер, (нм)	Толщина оболочки	Преобладающая кристаллическая структура (А-Анализ, Р-рутил)	Время, затраченное на синтез
[36]	Золь-гель	$C_16H_36O_4$ Ti, C_2H_5OH , N_2	11.1	-	А	36 часов
[37]	Золь-гель	$Ti(OPr^i)_4$, C_2H_5OH , HNO_3 , CH_3OH , $C_{12}H_{22}O_{11}$,	-	-	Р	24 часа

Из сравнения всех представленных методов можно сделать вывод, что они:

1. Имеют слишком трудоемкий процесс, занимающий много времени.
2. Имеют много стадий синтеза.
3. Процесс синтеза проходит при больших температурах, следовательно, влечет за собой большие затраты энергии.
4. Дорогостоящие реагенты. Наиболее дорогостоящие:
 - Изопропоксид титана (IV)/ $C_{12}H_{28}O_4Ti$ – 4164,00 руб/250мл; [21]
 - Титан(IV) оксид, Аероксид® P25 – 8287 руб/250г[28]
 - Ферроцен, 98%, Acros Organics, 100г/ $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$ – 6127 руб/100г. [24-38]

2 Экспериментальная часть

2.1 Импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500

Плазмохимический синтез наноразмерного порошка $Ti_x-C_y-O_z$ производится на сильноточном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Внешний вид импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500

Технические параметры ускорителя:

1. Длительность импульса – 60 нс;
2. Импульсное напряжение – 350-500 кВ;
3. Ток пучка электронов в импульсе – 10 кА;
4. Энергия в импульсе – 200 Дж.

На рисунке 2.2 изображена принципиальная схема ускорителя.

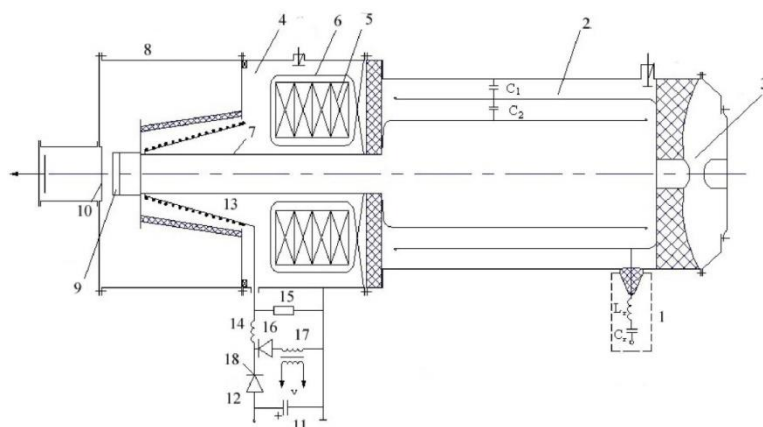


Рисунок 2.2 - Принципиальная схема высокопоточного импульсного ускорителя ТЭУ – 500 [39]

В состав ускорителя входят:

1. Генератор импульсных напряжений, собранный по схеме Аркадьева – Маркса. ГИН содержит 7 ступеней конденсаторов К75-74 (40 кВ, 47 нФ) по два на каждой ступени;
2. Двойная формирующая линия (ДФЛ) (с деионизированной водой в качестве диэлектрика). Емкость плеч $C_1=C_2=6,5$ нФ.;
3. Газовый разрядник (зазор 11 мм, давление до 8 атм. Технического азота). Напряжение пробоя 280 кВ.;
4. Масляный объем;
5. Четыре сердечника;
6. Автотрансформатор из 12 одиночных витков, которые равномерно распаяны к электроду ДФЛ;
7. Катододержатель;
8. Корпус ускорителя;
9. Катод;
10. Анодная фольга;
11. Конденсатор;
12. Тиристор;
13. Индуктивность размагничивания;

14. Развязывающая индуктивность;
15. Шунтирующее сопротивление;
16. Защитный диод;
17. Дроссель насыщения;
18. Диод.

Ускоритель работает следующим образом: начальное магнитное состояние сердечника согласующего трансформатора задается током, протекающим по цепи индуктивностей 13 и 14, катододержателя 7 и витков 6 при разряде конденсатора 11. Конденсатор 11 предварительно заряжается от внешнего источника до напряжения, обеспечивающего протекание тока размагничивания величиной 150 – 200 А. После зарядки конденсатора на управляющий вывод 18 тиристора 12 узла размагничивания подается импульс запуска с блока управления ускорителем. Тиристор открывается и начинается процесс разрядки конденсатора. В момент перехода тока из цепи тиристора 12 в цепь диода 16 (рисунок 2.2), дроссель насыщения 17 формирует импульс на запуск генератора импульсного напряжения.

Генератор импульсного напряжения ГИН имеет 7 ступеней конденсаторов по два на каждой ступени, которые параллельно заряжаются до 40 кВ каждый от высоковольтного источника напряжения. Разрядка конденсаторов осуществляется принудительно, с помощью тригatrona. Конденсаторы разряжаются последовательно. Выходное напряжение ГИН заряжает ДФЛ, которая коммутируется газовым разрядником. При достижении напряжения пробоя газового разрядника происходит формирование основного импульса напряжения. Отличительной особенностью конструкции разработанного импульсного электронного ускорителя является согласующий автотрансформатор. Он обеспечивает согласование низкоомной водяной двойной формирующей линии с высокоомным импедансом планарного диода. Автотрансформатор имеет коэффициент трансформации 2, следовательно увеличивает импульс,

сформированный ДФЛ в два раза. Напряжение, формируемое автотрансформатором, прикладывается к планарному диоду. [39]

Для корректной работы любой схемы или устройства, в нашем случае ускорителя, необходимо знать два параметра это протекающий по составным электропроводящим частям ускорителя ток и напряжение.

Для измерения ток, подводимого к диодному узлу, был использован пояс Роговского (ПР) с обратным витком (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Фотография пояса Роговского [40]

Параметры пояса Роговского в ускорителе ТЭУ-500:

1. Величина постоянной времени 11 мкс, что значительно больше длительности регистрируемого импульса тока, что обеспечивает его работу в режиме трансформатора тока без искажения формы импульса;
2. Индуктивность 165 мкГн;
3. Сопротивление нагрузки $R_H = 10$ Ом;
4. Собственное сопротивление провода $r = 4,5$ Ом;
5. Число витков 1600 при диаметре намотки 9 мм и длине намотки 1650 мм. [40]

Для измерения ускоряющего напряжения в ускорителе ТЭУ-500 используется емкостной датчик деления напряжения, который схематически и конструктивно представлен на рисунке 2.4.

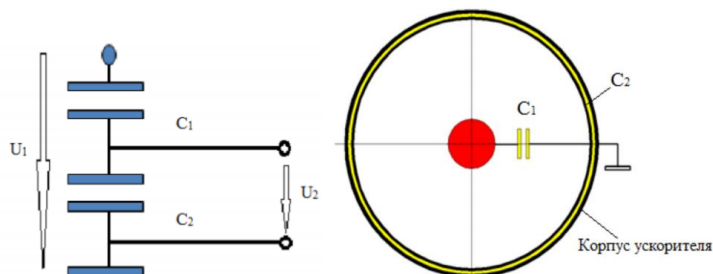


Рисунок 2.4 - Схематическое и конструктивное изображение емкостного делителя напряжений с сосредоточенной емкостью плеча высокого напряжения [40]

Плюсы емкостного делителя в отличие от резистивного в том, что напряжение на конденсаторе не меняется скачком и, емкостной делитель имеет более широкую полосу пропускания. [40]

Напряжение и ток, фиксировались с помощью осциллографа Tektronix tds 2024 (рисунок 2.5), характеристики которого представлены в таблице 9.



Рисунок 2.5 – Tektronix tds 2024

Таблица 9 - Технические характеристики осциллографа Tektronix 3052B

Полоса пропускания	500 МГц
Макс. частота дискретизации в реальном	2 ГГц

времени:	
Количество каналов: 2	4
Вертикальное разрешение	8 бит
Пиковый детектор	>12 нс
Коэф. отклонения ($K_{откл.}$)	2 мВ/дел...5 В/дел (шаг 1-2-5), плавная регулировка

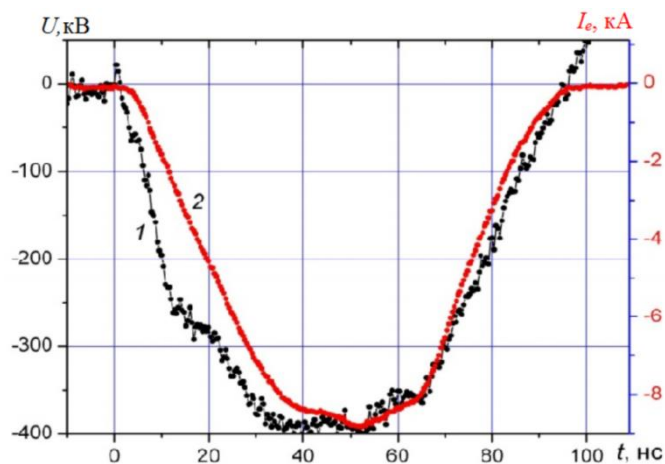


Рисунок 2.6 – Характерная осциллограмма напряжения (1), приложенного к диоду и полного тока пучка [40]

На рисунке 2.6 изображены стандартные осциллограммы тока и напряжения для ускорителя ТЭУ-500.

2.2 Плазмохимический реактор

Синтез $Ti_x-C_y-O_z$ под действием импульсного электронного пучка выполняется в реакторе, представляющем собой цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 140 мм и объемом 6 литров. Реактор присоединяется к торцевому фланцу импульсного электронного ускорителя. На выходном фланце реактора имеется ряд патрубков, используемых для подключения манометра, напуска исходных реагентных смесей и

форвакуумного насоса для откачки реактора перед напуском газа. На рисунке 2.7 показана фотография плазмохимического реактора. [39]



Рисунок 2.7 – Внешний вид плазмохимического реактора

Электронный пучок в ускорителе ТЭУ-500 формируется за счет взрывной электронной эмиссии с поверхности графитового катода диаметром 45 мм. Вывод электронного пучка в реактор осуществляется через анодное окно, представляющее собой поддерживающую решетку (с оптической прозрачностью 95%) и алюминиевую фольгу толщиной 140 мкм). Анод-катодный зазор для всех экспериментов составлял 13 мм [43].

2.3 Методы анализа нанопорошков

2.3.1 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопия – раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК-области, т.е. в диапазоне длин волн $10^{-6} - 10^{-3}$ м. С помощью ИК-спектроскопии проводили идентификацию веществ, входящих в состав композиционного наноразмерного порошка $Ti_x-C_y-O_z$. [41]

Для проведения этого анализа использовали ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 (рисунок 2.8), технические характеристики которого представлены в таблице 10.



Рисунок 2.8 - Внешний вид ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700

Таблица 10 - Технические характеристики ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700

Спектральный диапазон	Не менее 4000-400 см ⁻¹
Разрешение	0,09 см ⁻¹
Соотношение сигнал-шум	Не хуже 40000:1 (пик к пику при 1 минуте сканирования)
Точность по волновому числу	0.01см ⁻¹
Скорость сканирования	50 скан/сек

Анализ ИК-спектоскопии проводился методом сравнения полученного спектра со спектрами, опубликованными в работах современных исследователей, посвященных синтезу углеродсодержащих композитов.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава порошка $Ti_x-C_y-O_z$ был проведен рентгенофазовый анализ.

Физической основой РФА является дифракция рентгеновских лучей при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества. В результате интерференции из отраженных разными кристаллами лучей образуется конусы, которые дают на фотопленке систему дифракционных максимумов различной интенсивности. Рентгенограмма показывает сведения о межплоскостных расстояниях в кристалле.[41]

В данной работе был использован дифрактометр «Shimadzu XRD – 6000/7000» с (рисунок 2.9), технические характеристики которого представлены в таблице 11.



Рисунок 2.9 - Внешний вид дифрактометра «Shimadzu XRD – 6000/7000»

Таблица 11 - Технические данные дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu)

Рентгеновская трубка	
Материал и тип анода	Cu, Co, Fe, Cr

Рентгеновская трубка	
Размер фокуса и максимальная мощность	1,0 x 10,0 мм; максимальная мощность 2,0 кВт
	0,4 x 12,0 мм; максимальная мощность 2,2 кВт
	2,0 x 12,0 мм; максимальная мощность 2,7 кВт
Рентгеновский генератор	
Максимальная мощность	3 кВт
Максимальное напряжение	60 кВ
Максимальный ток	80 мА
Гониометр	
Тип	Вертикальный (θ - θ)
Радиус гониометра	275 мм стандартный (может меняться от 200 до 275 мм)
Максимальный размер образца (Ш*Д*В)	400 x 550 x 400 мм
Скорость сканирования	0,1~50 градусов/мин (θ_s , θ_d), 0,1~100 градусов/мин (2θ)

С помощью дифрактометра были получены рентгенограммы синтезированного порошка $Ti_x-C_y-O_z$.

Анализ фазового состава проводился методом сравнения полученной рентгенограммы с рентгенограммами, опубликованными в работах современных исследователей, посвященных синтезу углеродсодержащих композитов. Далее, с помощью программы Origin 8.1 были посчитаны площади дифракционных пиков, которые определяют количество кристаллической фазы одной из модификаций TiO_2 анатаза или рутила. После чего, полученные результаты суммируются и высчитывается процентное содержание каждой фазы вещества.

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определяется средний геометрический размер частиц.

Принцип исследования заключается в следующем. Объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50-200 кэВ в вакууме порядка 1 Па. Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь объект, попадают в систему магнитных линз, которые на экране и на фотопленке формируют светопольное изображение внутренней структуры. Полученные с помощью ПЭМ слайды сканировались с высоким разрешением на сканере «HP Scanjet 3970TM». С помощью программы Photoshop вручную измеряется геометрический размер частиц с выборкой более 200 частиц, и результаты измерений вносятся в программу Origin, с помощью которой строились гистограммы. По полученным гистограммам определяется средний размер частиц. [41]

В данной работе использовался просвечивающий электронный микроскоп “Hitachi H-7650 TEM” (рисунок 2.10), технические характеристики которого представлены в таблице 12.



Рисунок 2.10 - Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа

Hitachi H-7650 TEM

Таблица 12 - Технические характеристики Hitachi H-7650 TEM

Разрешение	0.204 нм
Увеличение	x50 – x600.000
Ускоряющее напряжение	40 кВ – 120 кВ
Камера	АМТ XR-41 (4 мегапикселя)

Подготовка к измерениям

Перед началом измерений порошок предварительно наносится на сетку с углеродной пленкой в сухом виде.

2.8.4 Фотокаталитическая активность

Анализ фотокаталитической активности (ФКА) – показывает способность нанокompозита разлагать (катализировать) органические соединения под действием видимого и ультрафиолетового излучения.

Для исследования фотокаталитической активности полученного углеродсодержащего композита на основе диоксида титана был разработан стенд (рисунок 2.11).

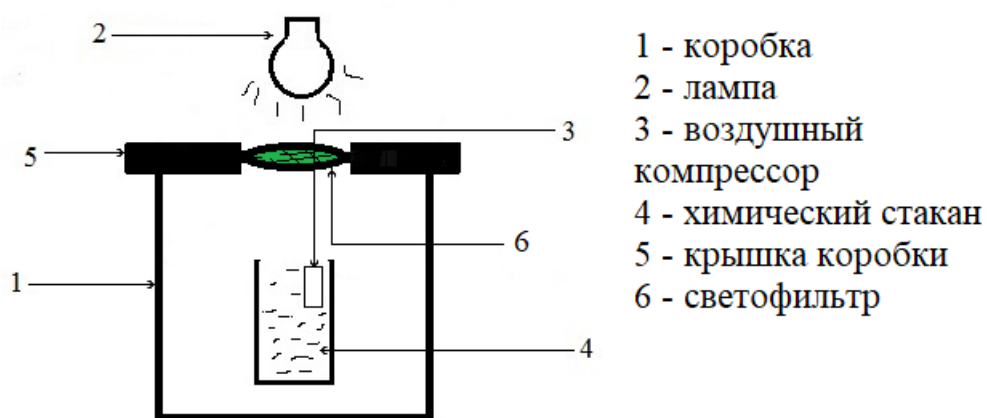


Рисунок 2.11 - Стенд для проведения эксперимента ФКА

Стенд состоит из коробки (1), в которую помещался химический стакан(4), в который далее наливается раствор. Чтобы порошок не выпадал в осадок, мы поместили в него воздушный компрессор(3). Лампа(2) (Для опыта использовались две лампы: ультрафиолетовая лампа фирмы Comrast Electronic мощностью 26Вт и лампа “ТЕК ЛПО 2004 В (8)”, 16 Вт). Крышка коробки (5) предназначалась для изоляции раствора от внешних источников излучения. Световой фильтр ЗС10(зеленое стекло)(6).

В данной работе для оценки убыли МС использовался спектрофотометр модели ПЭ-6100УФ (рисунок 2.11), оснащенный матричным жидкокристаллическим дисплеем с разрешением 320x240 точек для отображения результатов фотометрического анализа. Удобен в работе, и функционирует в диапазоне от 190нм до 1100нм. Данный прибор – идеальное средство для выполнения измерений в видимой и ультрафиолетовой области длин волн электромагнитного спектра. Он позволит по изменению оптической плотности, оценить окисление МС.

Устройство и принцип работы спектрофотометра ПЭ-6100 представлены на рисунке 2.12.



Рисунок 2.12 - Устройство спектрофотометра ПЭ-6100УФ

Спектрофотометр состоит из пяти частей:

- 1) Галогенная или дейтериевая лампа для обеспечения излучения;
- 2) Монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн и устранения нежелательного излучения второго порядка;
- 3) Кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
- 4) Детектор для регистрации пропускаемого света и преобразования его в электрический сигнал;
- 5) Цифровой дисплей для индикации показаний оптической плотности и пропускания. На рисунке 2.13 продемонстрированы взаимосвязи между этими частями прибора.

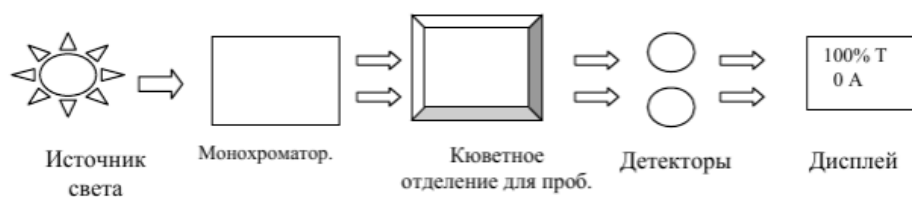


Рисунок 2.13 - Блок – схема двухлучевого спектрофотометра

В спектрофотометре луч света от лампы фокусируется на входной щели монохроматора, где коллимирующее зеркало направляет пучок света на решетку. Решетка рассеивает пучок света для образования спектра, часть которого фокусируется при помощи коллимирующего зеркала на выходной щели монохроматора. Отсюда пучок света направляется в кюветное отделение для проб через один из фильтров, предназначенных для устранения нежелательного излучения второго порядка из дифракционной решетки. На выходе из кюветного отделения пучок попадает на кремниевый

фотодиод детектора и преобразуется в электрический сигнал, который отображается на цифровом дисплее. [42]

Подготовка к измерениям

Вначале эксперимента необходимо откалибровать спектрофотометр. Для этого мы разводим в химическом стакане раствор МС с водой для получения матричного раствора с концентрацией 0.167 г/л. Далее мы готовим пять проб, в которых маточный раствор будет разбавлен разным количеством воды.

Концентрация проб:

1. 4.1675 мг/л
2. 2,7783 мг/л
3. 2,0837 мг/л
4. 1,3892 мг/л
5. 1,042 мг/л

Из каждой пробы пять раз раствор отливался в кювету, кювета помещалась в спектрофотометр. При помощи спектрофотометра оценивалась оптическая плотность раствора и строился калибровочный график.

На рисунке 2.14 изображен калибровочный график.

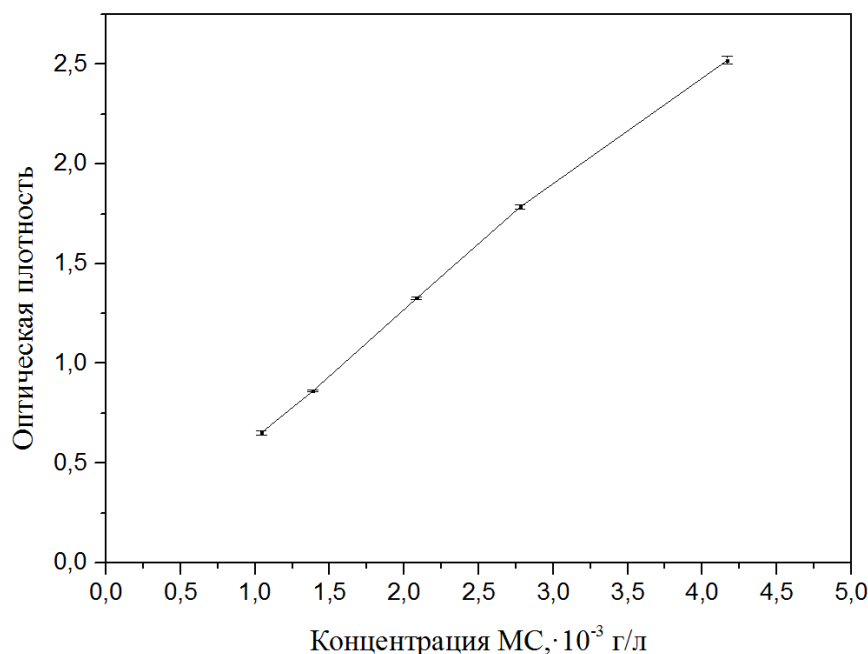


Рисунок 2.14 – График зависимости оптической плотности маточного раствора от концентрации МС

Исследование фотокаталитической активности проводится следующим образом. Маточный раствор в отдельном стакане разбавляется водой. Далее, в этот стакан добавляется навеска образца порошка. Чтобы порошок не выпадал в осадок в стакан помещается воздушный компрессор. Эксперимент проводится в два этапа:

1. На первом этапе стакан изолирован от внешних источников излучения. Через равные промежутки времени из стакана берется несколько проб и с помощью спектрофотометра измеряется оптическая плотность.
2. На втором этапе стакан подвергается облучению УФ или видимого света. Через равные промежутки времени из стакана берется несколько проб и с помощью спектрофотометра измеряется оптическая плотность.

После проведенных измерений, по калибровочному графику (рисунок 2.14) строится график зависимости концентрации измеренных проб, за время,

которое раствор находился без облучения и под облучением УФ или видимого света.

3 Результаты эксперимента

3.1 Импульсный плазмохимический синтез углеродсодержащего композита на основе диоксида титана

Импульсный плазмохимический синтез композита $Ti_xC_yO_z$ проводился на лабораторном стенде, состоящем из электронного ускорителя ТЭУ-500 и плазмохимического реактора (рисунок 3.1).

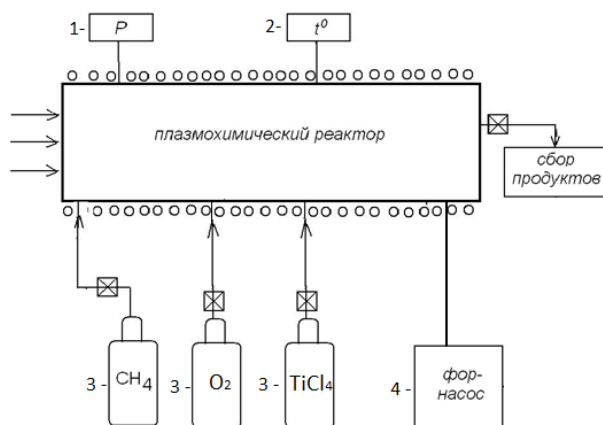
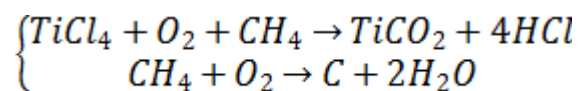


Рисунок 3.1 - Схема плазмохимического реактора. 1 – Манометр, 2 – Датчик температуры, 3 – Исходные газы, 4 –Форвакуумный насос. [39]

Реактор предварительно откачивается форвакуумным насосом до давления 7 Торр и прогревается до температуры 64 °С. Для синтеза наноразмерного порошка $Ti_x-C_y-O_z$ в реактор вводятся следующие газы: метан (CH_4), хлорид титана ($TiCl_4$) и кислород (O_2).

При инъекции электронного пучка в реактор, происходят плазмохимические процессы, в результате которых протекают следующие брутто-реакции:



Сбор продукта осуществляется вручную.

Для анализа углеродсодержащего композита на основе диоксида титана было приготовлено два образца с разными концентрациями TiCl_4 .

Концентрация исходных веществ:

Образец 1:

TiCl_4 – 0,036 Моль – 4 мл

O_2 – 0,032 Моль – 90 Торр

CH_4 – 0,032 Моль – 90 Торр

Образец 2:

TiCl_4 – 0,027 Моль – 3 мл

O_2 – 0,032 Моль – 90 Торр

CH_4 – 0,032 Моль – 90 Торр

Стабильность работы ускорителя контролируется постоянно с помощью осциллографа (рисунок 3.2)

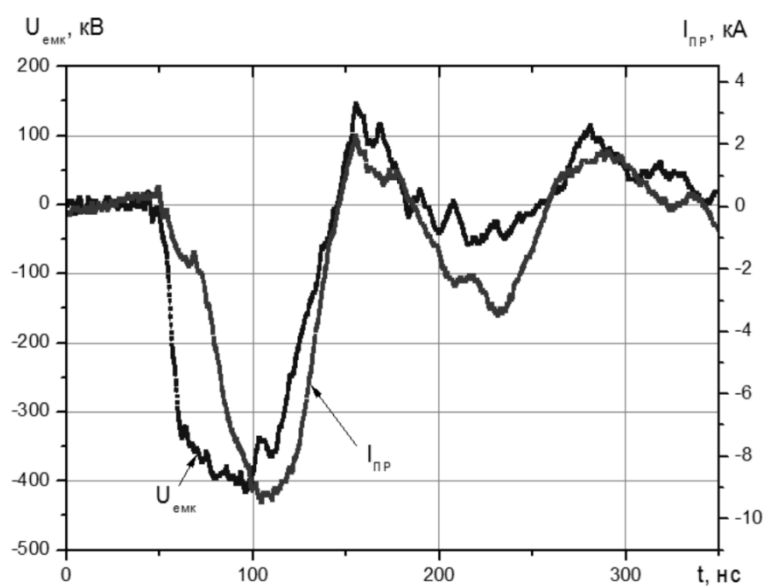


Рисунок 3.2 – Значения напряжения ($U_{смк}$) и подводимого тока пучка ($I_{пр}$) к диодному узлу

Для смеси исходных реагентов, используемых при получении образцов, рассматриваемых в рамках данной работы, полное разложение галогенида достигалось за 1 импульс.

3.2 Фазовый состав синтезированного наноразмерного композита $Ti_x-C_y-O_z$

На рисунке 3.3 представлена рентгенограмма, полученного образца $Ti_x-C_y-O_z$.

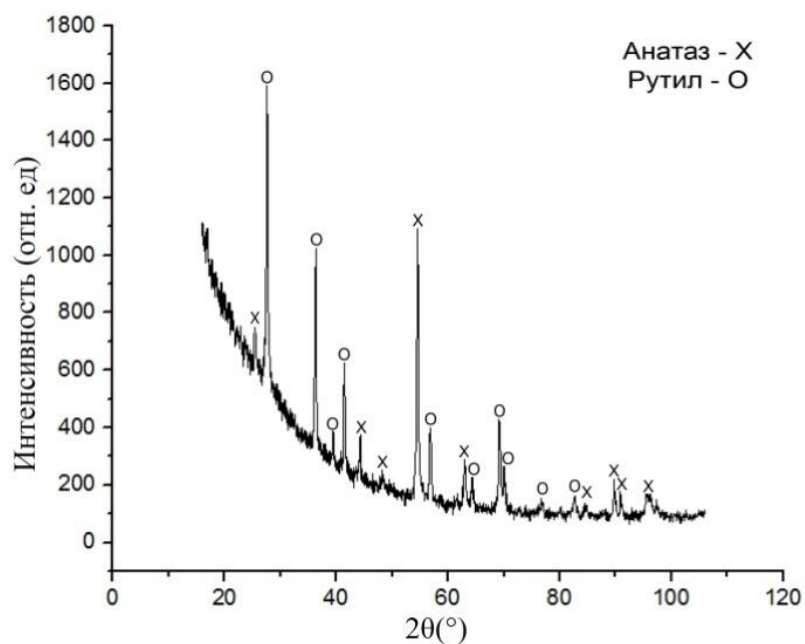


Рисунок 3.3 - РФА $Ti_x-C_y-O_z$

Из рентгенограммы видно, что в образце присутствует две фазы, соответствующие TiO_2 , анатаз и рутил. Увеличение интенсивности общей кривой при уменьшении угла говорит о наличии аморфной фазы.

Количественная оценка кристаллических фаз, соответствующих анатазу и рутилу, была проведена путём интегрирования площади каждого идентифицированного пика. В таблице 3.1 показаны углы 2θ , которым соответствуют пики кристаллических модификаций анатаз и рутил, а также, рассчитанные площади этих пиков.

Таблица 13 - Количественная оценка кристаллических фаз анатаз и рутил

Анатаз	2 θ	25,48	43,21	48,08	56,47	63,54	83,98	90,1	91,37	97,67	-
	N	480,35	201,84	175,43	627,63	173,9	104,9	136,03	79,74	252,44	-
Рутил	2 θ	27,5	36,25	39,02	41,7	57,3	64,09	69,8	70,08	77,89	83,37
	N	1047,11	621,72	256,56	303,06	259,6	143,3	222,84	120,94	72,34	97,64

Процентное содержание фаз составляет: анатаз – 41,5% , рутил – 58,5%.

3.3 Химический состав наноразмерного композита $Ti_x-C_y-O_z$, полученного импульсным плазмохимическим методом.

На рисунке 3.4 приведены характерные спектры поглощения инфракрасного излучения исследуемого композиционного порошка $Ti_x-C_y-O_z$ и наноразмерного порошка TiO_2 , полученного также импульсным плазмохимическим методом.

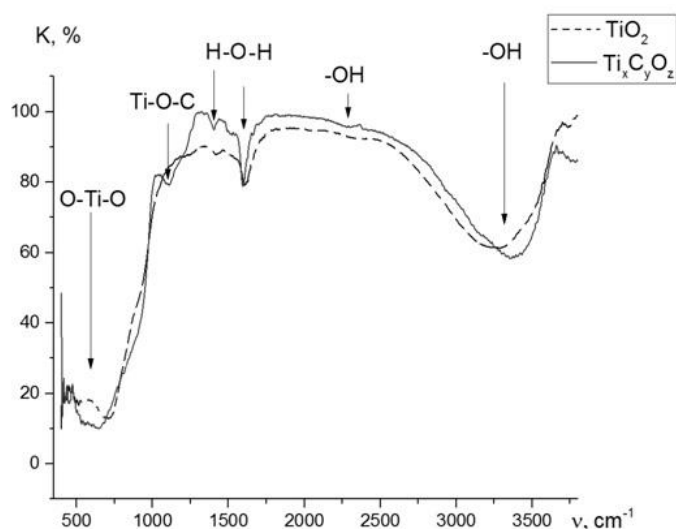


Рисунок 3.4 - ИК-спектры поглощения синтезированных образцов

Для исследуемых образцов характерен пик 650 см^{-1} , отвечающий за колебания связей O-Ti-O. Особенностью синтезированных композитов является наличие полосы поглощения с максимумом 1080 см^{-1} . Наличие поглощения ИК излучения в этой области спектра характерно для деформационных колебаний атомов в связи Ti-O-C.

3.4 Морфология и размер частиц углеродсодержащего композита на основе диоксида титана, полученного импульсным плазмохимическим методом

Для анализа морфологии частиц было приготовлено два образца. По каждому образцу было сделано несколько фотографий с разными увеличениями (рисунок 3.5).

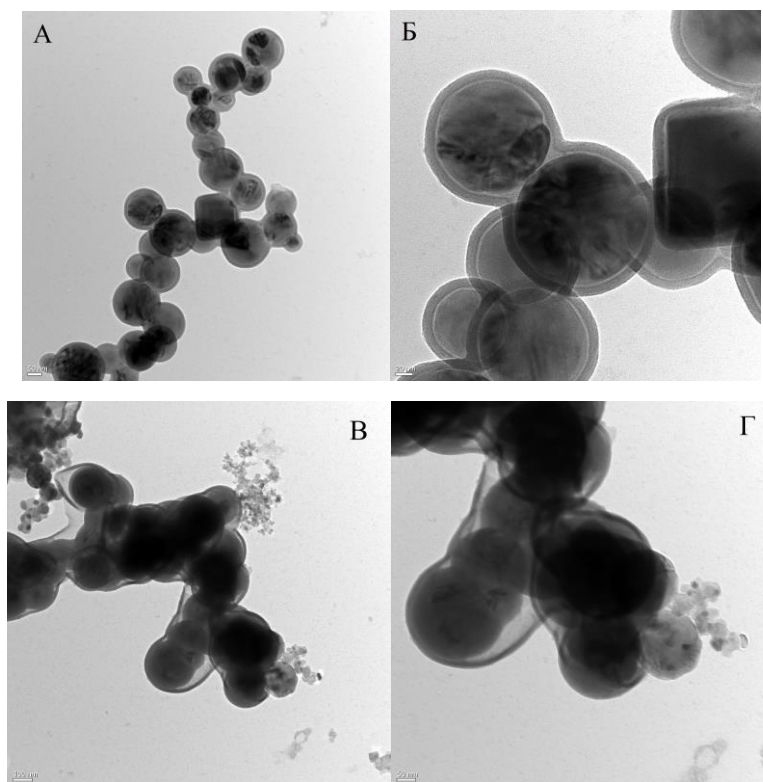


Рисунок 3.5 Фотографии ПЭМ (А,Б) первого и (В,Г) второго образца

Встречаются как отдельные капсулированные частицы, у которых ядром служит Ti_xO_y , а углерод выступает в роли аморфной оболочки, так и скопления слипшихся частиц капсулированные в единую структуру. На снимках заметны две области: темные и светлые, что свидетельствует о том, что частицы композита состоят из двух компонент.

По фотографиям были сделаны расчёты геометрического размера общего диаметра частиц, диаметр ядра частиц и толщины оболочки. Результаты расчётов представлены в виде гистограмм (рисунок 3.6).

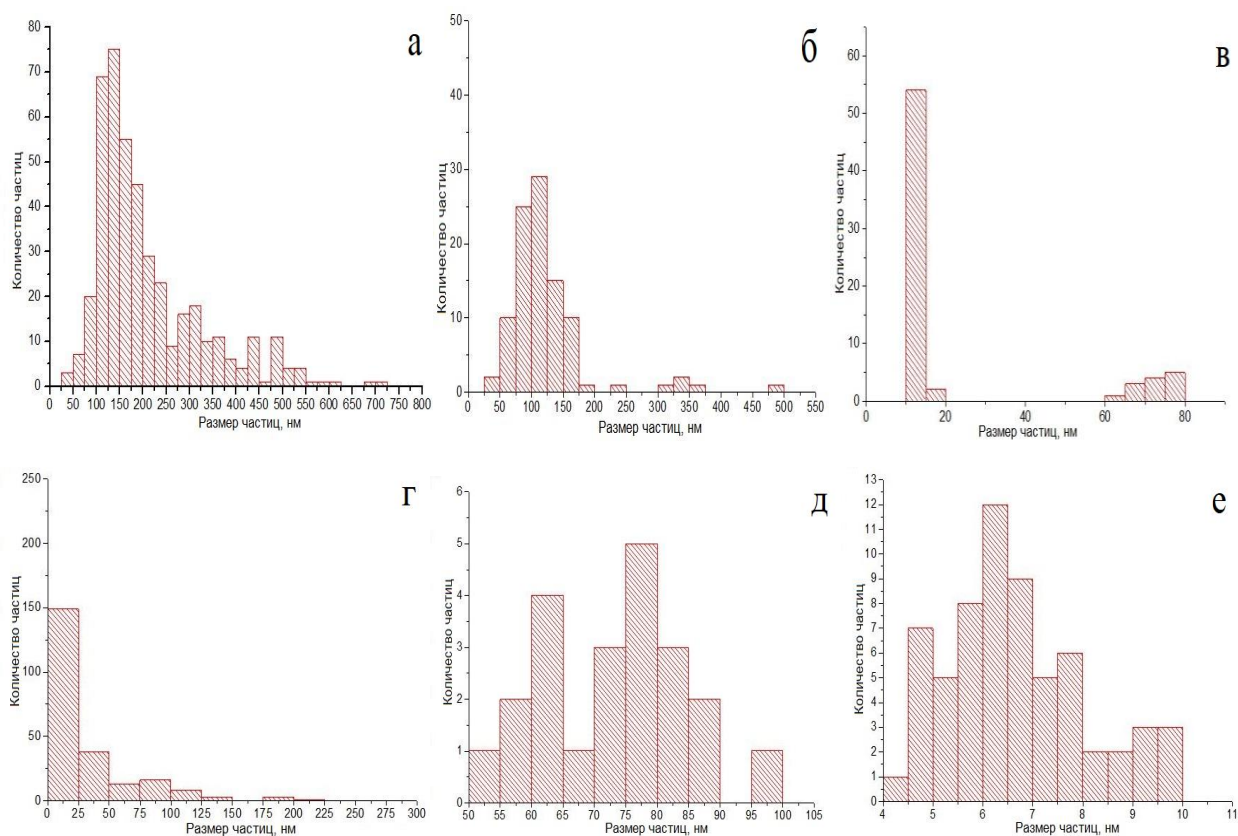


Рисунок 3.6 – Геометрические размеры (а,б,в) первого образца (г,д,е) второго образца; (а,г) общий диаметр (б,д) ядра (в,е) толщины оболочки

В первом образце в основном встречаются крупные частицы, с просматриваемой структурой ядро-оболочка. Средний размер диаметра частиц в первом образце находится в диапазоне от 100 до 200 нм. Во втором образце чаще встречаются скопления слипшихся частиц диаметром 25 нм. Около 30 из рассчитанных частиц с просматриваемой структурой ядро-оболочка имеют диаметр от 100 до 125 нм. Можно наблюдать, что при уменьшении концентрации $TiCl_4$ во втором образце диаметр ядра значительно уменьшился. В первом образце диаметр ядра лежал в диапазоне от 75 до 150 нм, во втором образце от 75 до 85 нм. Наблюдается также незначительное уменьшение углеродного слоя во втором образце. Большинство частиц первого образца имели толщину углеродного слоя 10 нм, а во втором от 6 до 8 нм.

3.5 Исследование фотокаталитических свойств композита $Ti_x-C_y-O_z$

Для определения фотокаталитической активности нанокпозиционных порошков, полученных импульсным плазмохимическим методом, использовалась методика оценки фотокаталитической активности по реакции окисления метиленового синего. На рисунке 2.11 представлена схема экспериментальной установки.

Для оценки фотокаталитической способности было выбрано два образца $Ti_x-C_y-O_z$ (обозначим 1- $Ti_x-C_y-O_z$, 2- $Ti_x-C_y-O_z$), для сравнения был приобретен коммерческий порошок TiO_2 фирмы «Плазматерм», размером 50 нм.

В отдельные химические стаканы с раствором МС концентрацией 4.175 мг/л добавляли 0.02 г коммерческого TiO_2 , 1- $Ti_x-C_y-O_z$ и 2- $Ti_x-C_y-O_z$ соответственно.

Опыт проводился тремя методами:

1) Эксперимент без воздействия излучения

Из стакана с образцом TiO_2 пробы отбирались в течение 1 часа через каждые 10 минут.

Из стаканов с образцами 1- $Ti_x-C_y-O_z$ и 2- $Ti_x-C_y-O_z$ пробы отбирались в течение часа через каждые 30 минут.

2) Эксперимент под воздействием УФ-излучения

В этом эксперименте химический стакан с раствором МС+ TiO_2 находился под воздействием ультрафиолетовой лампы. Пробы отбирались в течение 1 часа через каждые 10 минут.

3) Эксперимент под воздействием видимого света

В этом эксперименте использовалась обычная лампа, а в крышку коробки встроили светофильтр ЗС-10(зеленое стекло). Химические стаканы с растворами 1- $Ti_x-C_y-O_z$, 2- $Ti_x-C_y-O_z$ находились под воздействием зеленого света. Пробы отбирались в течение 4 часов через каждые 60 минут.

По результатам исследований были построены графики (рисунок 3.7, 3.9) по которым мы можем оценить убыль МС в растворе.

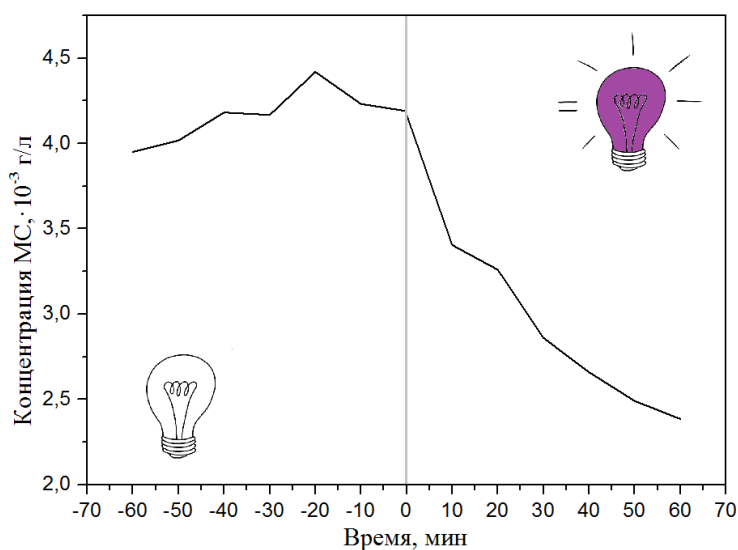


Рисунок 3.7 Фотокаталитическая активность коммерческого TiO_2

Из рисунка 3.7 видно, что концентрация раствора без воздействия облучения растет, это может быть связано с тем, что при перемешивании раствор мутнеет и оптическая плотность раствора повышается. При воздействии УФ-излучения на раствор, концентрация раствора уменьшается интенсивно, что свидетельствует о фотокаталитической активности коммерческого TiO_2 .

Проявление фотокаталитической активности полученного композита можно наглядно наблюдать на рисунке 3.8, раствор МС имел более темный оттенок до фотокаталитического окисления в области видимого света.

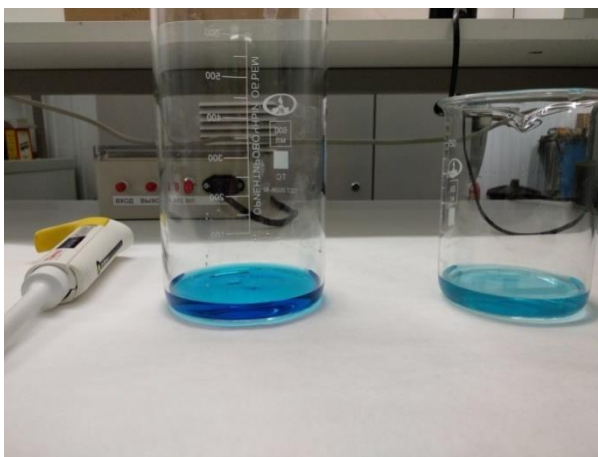


Рисунок 3.8 Фотография раствора $MC+Ti_x-C_y-O_z$ до и после фотокаталитического окисления в области видимого света

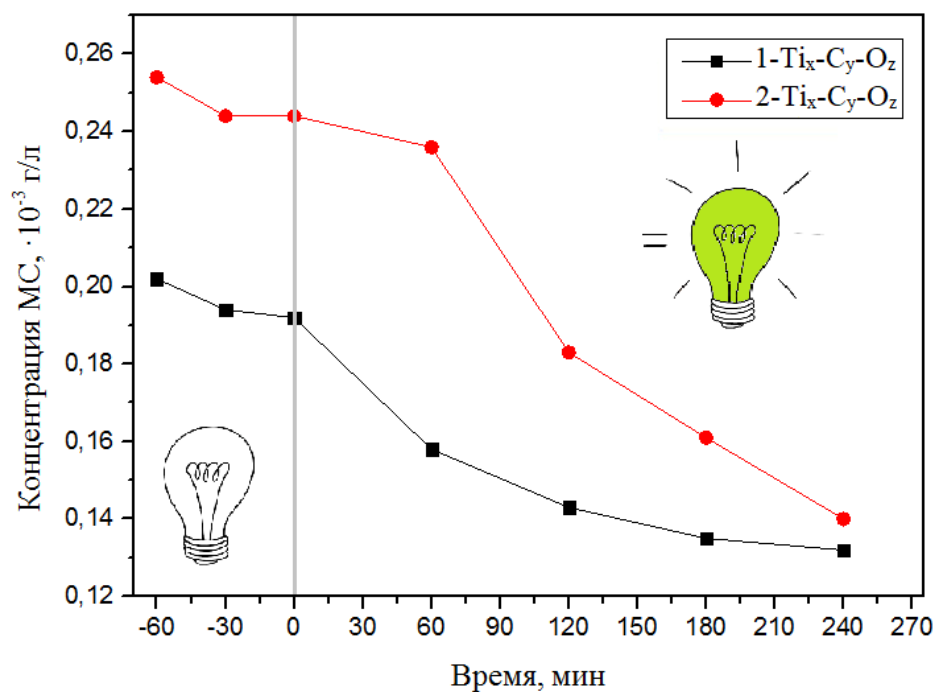


Рисунок 3.9 Фотокаталитическая активность полученных образцов

Из рисунка 3.9 видно, что образцы проявляют фотокаталитические свойства с течением времени. Однако образец 1 показывает лучшую фотокаталитическую активность, так как концентрация MC падает сразу. Это может быть связано с тем, что удельная площадь поверхности образца 1 больше чем образца 2.

Из фотографии (рисунок 3.8) и зависимости деградации МС от времени (рисунок 3.9) можно сделать вывод, что синтезируемый углеродсодержащий композит на основе диоксида титана проявил заметные фотокаталитические свойства, работающий в естественных условиях.

Заключение

Целью данной ВКР являлось получение углеродсодержащего композита на основе диоксида титана с улучшенными фотокаталитическими свойствами.

В рамках литературного обзора был проведен анализ методов получения углеродсодержащего нанокompозита на основе диоксида титана, который свидетельствует о высокой конкурентоспособности плазмохимического метода, представленного в магистерской работе, благодаря тому, что данный метод не использует большие температуры, дорогостоящие реагенты и процесс синтеза занимает меньше времени.

Во второй главе настоящей работы было рассмотрено оборудование, которое использовалось в процессе исследования, описаны современные методы анализа нанокompозитов, которые применялись в ходе работы.

В третьей главе исследования были выбраны оптимальные режимы синтеза наноразмерных композитов на основе диоксида титана. Представлены результаты анализов полученных продуктов:

1. Получены рентгенограммы композиционного углеродсодержащего композита, в которых демонстрируется наличие двух кристаллических фаз диоксида титана рутила и анатаза, а также присутствует и аморфная фаза.
2. Получены ИК-Фурье спектры. Для всех композиционных порошков, полученных с помощью импульсного плазмохимического синтеза, характерно наличие связи Ti-O-C, что говорит об образовании твердого раствора.
3. С помощью просвечивающего электронного микроскопа получены микрофотографии, на которых видно, что частицы композита имеют структуру ядро-оболочка, в которой ядром является полупроводник

Ti_xO_y , а углерод – тонкой оболочкой вокруг ядра. Рассчитанные размеры ядра находятся в диапазоне от 80 до 100 нм, оболочки – от 6 до 15 нм.

4. Получены зависимости деградации метиленового синего от времени в присутствии композиционного материала $Ti_x-C_y-O_z$ под действием видимого света в зеленой области спектра.

В разделе «финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» была проведена оценка экономической эффективности исследования, показывающая высокую значимость исследования для научно-исследовательских областей.

В разделе «социальная ответственность» определены опасные и вредные факторы, имеющие место в работе с установкой ТЭУ-500. Разработаны профилактические меры по предотвращению чрезвычайных ситуаций при работе с установкой, а также необходимые меры безопасности.

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

Студенту:

Группа	ФИО
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович

Инженерной школы новых производственных технологий		Отделение материаловедения	
Уровень образования	магистратура	Направление/ специальность	11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
<i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>При проведении научно-исследовательского проекта используется лаборатория №1 ТПУ; в исследовании задействованы два человека: научный руководитель и студент;</i>
<i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	
<i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	<i>Определение концепции проекта, факторов микро- и макросреды, анализ рынка продукта, экспертная оценка эффективности, SWOT-анализ</i>
<i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	<i>Проект выполняется в рамках магистерской диссертации, устав не требуется.</i>
<i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	<i>Распланировано управление научно-техническим проектом; отмечены контрольные события проекта; рассчитан бюджет научного исследования;</i>
<i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>Анализ финансовой эффективности, ресурсоэффективности и сравнения эффективностей</i>
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
<i>Матрица SWOT</i>	
<i>Диаграмма Гантта</i>	
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Старикова Екатерина Васильевна	Кандидат философских наук, доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович		

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В текущем разделе рассматривается перспективность научно-технического проекта, которая определяется высокотехнологичностью, ресурсоэффективностью, ресурсосбережением и коммерческой ценностью.

Научно-исследовательская работа заключается в исследовании плазмохимического метода получения углеродсодержащих нанопорошков на основе диоксида титана.

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

Задачи раздела:

- Произвести оценку потенциальных потребителей результатов исследования;
- Произвести SWOT-анализ;
- Произвести технико-экономическое обоснование НТИ;
- Осуществить оценку научно-технического уровня исследования;
- Составить план реализации НТИ;
- Сформировать бюджет исследования;
- Произвести оценку эффективности НТИ.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Потенциальных потребителей данного научно технического исследования не много, ими являются научные сотрудники, студенты, специалисты в области порошковой промышленности.

Таблица 14 – Карта сегментирования рынка

		Отрасли, занимающиеся получением нанопорошков		
		Научные институты	Научно-исследовательские лаборатории	Заводы по производству нанопорошков
Сферы деятельности по получению нанопорошков	Изучение материалов оборудования	х	х	х
	Изучение свойств нанопорошков	х	х	
	Исследование различных методов получения нанопорошков	х	х	
	Использование нанопорошков в промышленных целях			х

Как видно из карты сегментирования, основным сегментом данного рынка являются научные институты, научно-исследовательские лаборатории, которые занимаются изучением свойств нанопорошков углеродсодержащего диоксида титана. Заводы-изготовители занимаются больше коммерческой

деятельностью, обеспечивая использование данных нанопорошков в промышленности.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

С этой целью может быть использована вся имеющаяся информация о конкурентных разработках: технические характеристики разработки; конкурентоспособность разработки; уровень завершенности научного исследования (наличие макета, прототипа и т.п.); бюджет разработки; уровень проникновения на рынок; финансовое положение конкурентов, тенденции его изменения и т.д.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты, пример которой приведен в таблице 4.1. Для этого необходимо отобрать не менее трех-четырех конкурентных товаров и разработок.

Таблица 15 – Оценочная карта

Критерии оценки	Вес	Баллы	Конкурентоспособность
-----------------	-----	-------	-----------------------

	критери я						
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Длительность процессов вакуумирования	0,2	5	2	4	1	0,4	0,8
2. Автоматизация установки	0,05	5	3	4	0,2	0,15	0,2
3. Энергоэкономичность	0,05	4	2	3	0,2	0,1	0,1 5
4. Надежность	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
5. Безопасность	0,05	5	1	1	0,25	0,05	0,0 5
6. Потребность в расходных материалах	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,2 5
7. Простота эксплуатации	0,05	4	3	3	0,2	0,15	0,1 5
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	2	2	0,5	0,2	0,2
2. Уровень проникновения на рынок	0,05	4	3	3	0,2	0,15	0,1 5
3. Цена	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,1 5
5. Послепродажное обслуживание	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,2 5
6. Финансирование научной разработки	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3

7. Срок выхода на рынок	0,05	5	3	2	0,25	0,15	0,1
Итого	1	66	43	45	4,7	2,85	3,2 5

К1 – первый конкурент, это организации, занимающиеся золь-гель методом синтеза нанопорошков

К2 – второй конкурент, это это организации, занимающиеся сольвотермическим методом синтеза нанопорошков.

Анализ показал, что как технические, так и экономические критерии данного проекта на нынешний момент развития могут заинтересовать потенциальных покупателей, среди которых научные исследовательские институты, технические ВУЗы и узконаправленные компании. Так же получилось определить критерии, которые нуждаются в дальнейшей проработке для наилучшего внедрения на рынок.

4.1.3 SWOT - анализ

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

Матрица SWOT-анализа представлена в таблице 4.2.

Таблица 16 – Матрица SWOT – анализа.

	Сильные стороны научно- исследовательского проекта:	Слабые стороны научно- исследовательского проекта:
--	--	---

	<p>С1. Маленький срок получения продукта</p> <p>С2. Сравнительно не высокая стоимость оборудования</p> <p>С3. Наличие бюджетного финансирования</p> <p>С3. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии</p> <p>С4. Проведение экспериментов на готовом рабочем стенде</p> <p>С5. Успешная конкуренция и высокий спрос продукта на международном уровне</p>	<p>Сл1. Не очень экологически чистый процесс</p> <p>Сл2. Относительно низкая технологичность установки</p> <p>Сл3. Для проведения исследований и экспериментов необходим персонал с определенным уровнем подготовки, знаний и квалификации.</p> <p>Сл4. Не разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки.</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1. Востребованность во многих сферах производства</p> <p>В2. Увеличивающийся интерес к плазмохимическим технологиям</p> <p>В3. Появление</p>	<p>Высокая конкурентоспособность проекта на рынке в связи с господдержкой по импортозамещению и модернизации производства</p>	<p>Нехватка квалификационного персонала из-за высокой востребованности плазмохимических технологий</p>

<p>государственных программ по импортозамещению</p> <p>В4. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>		
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Изменение курса иностранной валюты</p> <p>У2. Развитие отечественного сегмента рынка высоких технологий и повышение конкуренции</p> <p>У3. Внешнеполитические факторы влияющие на экономику</p> <p>У4. Недостаточная осведомленность о высоких технологиях</p> <p>У5. Большой срок поставок и материалов, используемых при проведении научного исследования</p>	<p>Повышение себестоимости научного проекта в связи с нестабильностью ситуации на рынке</p>	<p>Происходит сдача своих позиций конкурентам в связи с низкой технологичностью установки</p>

Исходя из результатов анализа, можно сделать вывод о том, что плазмохимический синтез углеродсодержащих нанопорошков на основе диоксида титана является и, вероятнее всего, будет оставаться вполне конкурентоспособным методом в импульсной электротехнике. Таким образом, проведение исследований в данной области также является перспективным, поскольку благодаря именно таким исследованиям удастся улучшать характеристики рассматриваемых материалов, благодаря чему сохраняется возможность конкурировать на международном уровне.

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 17 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

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

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

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
	разработки.		
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	60	59

Суммарная оценка степени проработанного научного проекта составляет 60 баллов, а уровня имеющихся знаний у разработчика 59 баллов. Данные оценки являются показателем того, что такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной коммерциализации научного проекта.

4.2 Инициализация проекта

Устав проекта:

- 1) Цели и результаты проекта.

Таблица 18 – Заинтересованность стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
1. Опытное производство лаборатории №1 ТПУ.	Новые заказы на изготовление порошков.
2. Молодые сотрудники и студенты.	Получение квалификационного опыта.
3. Поставщики комплектующих.	Новые заказы на материалы и оборудование.
4. Сотрудники организации.	Привлечение новых средств, развитие организации путем нестандартных задач.
5. Потребители.	Улучшение характеристик и увеличения

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
	срока службы изделий

Таблица 19 – Цели и результаты проекта.

Цели проекта:	Ожидания заинтересованных сторон
Ожидаемые результаты проекта:	Повышение срока эксплуатации деталей установки, экономия ресурсов, сокращения ремонтных мероприятий в связи с выходом из строя деталей.
Критерии приемки результата проекта:	Уменьшение себестоимости продукции.
Требование к результату проекта:	Требование:
	Высокая скорость обработки изделий.
	Востребованность на рынке.
	Длительный срок эксплуатации.

2) Организационная структура проекта.

Таблица 20 – Организационная структура проекта.

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Сазонов Р.В.	Руководитель проекта	Отвечает за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирует деятельность участников проекта	2000
2	Мироненко В.В.	Магистрант	Исполнитель проекта.	1500
ИТОГО:				3500

3) Ограничения и допущения проекта

Таблица 21 – Ограничения проекта.

Фактор	Ограничения допущения
3.1. Бюджет проекта	9 300 000 руб
3.1.1. Источник финансирования	Предоплата заказчика
3.2. Сроки проекта:	
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	2 февраля 2018 г.
3.2.2. Дата завершения проекта	6 мая 2018 г.

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1. Контрольные события проекта

В рамках данного проекта определяются ключевые события проекта, определяются их даты и результаты, которые должны быть получены по состоянию на эти даты.

Таблица 22 – Контрольные события проекта.

№ п/п	Контрольное событие	Результат (подтверждающий документ)
1	Составление технического задания	Техническое задание
2	Изучение научной и технической литературы	Отчеты НИР, патентный поиск
3	Теоритические и экспериментальные исследования	Проведены теоретические расчёты, которые были подтверждены

		экспериментальным путём
4	Заключительный этап	Пояснительная записка

4.3.2 План проекта

В рамках планирования научного проекта построен календарный и сетевой график проекта. Линейный график представлен в таблице 4.9

Таблица 23 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания	Состав участников
Постановка целей и задач, получение исходных данных	2	02.02.2018	03.02.2018	С, НР
Составление и утверждение ТЗ	3	03.02.2018	06.02.2018	С, НР
Подбор и изучение материалов	20	06.02.2018	26.02.2018	С
Анализ технических возможностей	2	26.02.2018	28.02.2018	НР
Выбор материалов для синтеза порошка	9	28.02.2018	9.03.2018	С
Выбор способов анализов порошка	14	9.03.2018	23.03.2018	С
Проведение экспериментальных исследований	15	23.03.2018	07.04.2018	С, НР
Анализ полученных результатов	8	07.04.2018	15.04.2018	С, НР

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания	Состав участников
Оформление материала	16	15.04.2018	01.05.2018	С
Подведение итогов	5	01.05.2018	06.05.2018	НР, С

Диаграмма Ганта - это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График построен и представлен в виде таблицы 4.10, с разбивкой по месяцам и декадам (15 дней) за период времени выполнения научного проекта.

Таблица 24 – Календарный план – график проведения НИОКР по теме.

Вид работ	Исполнители	Т _к , кал., дн.	Продолжительность выполнения работ														
			Февраль			Март			Апрель			Май					
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
Постановка целей и задач,	С, НР	2															
Составление и утверждение ТЗ	С, НР	3															
Подбор и изучение материалов	С	20															
Анализ технических возможностей	НР	2															
Выбор структурной	С	9															
Выбор принципиальной	С	14															
Проведение экспериментальных	С, НР	15															

Анализ полученных результатов	С, НР	8																
Оформление материала	С	16																
Подведение итогов	С, НР	5																


 - студент -руководитель

4.3.3 Бюджет научной разработки

В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям: 1) Материалы и оборудования. В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблице 4.11.

Таблица 25 – Расчет затрат по статье «Материалы и оборудование»

Наименования	Марка, размер	Кол-во	Цена	Сумма, руб.
Насос ФОР	FF160	1 шт	750000	750000
Блок питания установки	40 кВт	1 шт	800000	800000
Насос парадиффузионный	-	1 шт	250000	250000
Термопарная лампа	-	1 шт	3000	3000

Наименования	Марка, размер	Кол-во	Цена	Сумма, руб.
Персональный компьютер с монитором	-	1 шт	60000	60000
Реактор	-	1 шт	100000	100000
Стойка с комплектом крепежа	-	1 шт	30000	300000
TiCl ₄	-	100 мл	5000	5000
Перчатки	-	1 уп	200	200
Шприцы	-	1 уп	150	150
Респираторы	-	2 шт	750	1500
Всего за материалы				2269850
Транспортно-заготовительные расходы(3-5%)				113492,5
Итого по статье С _м				2383342,5

2) Специальное оборудование для научных (экспериментальных работ).

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме.

При применении нелинейного метода норма амортизации осциллограф TDS 2014C определяется по формуле (4.2) и представлена в таблице 4.12.

$$K = \left(\frac{2}{n}\right) \cdot 100\% = \left(\frac{2}{120}\right) \cdot 100\% = 1,66\% \quad (4.2)$$

где K – норма амортизации в процентах к остаточной стоимости, применяемая к данному объекту амортизируемого имущества;

n – срок полезного использования данного объекта амортизируемого имущества, выраженный в месяцах.

Таблица 26 – Расчет нелинейной амортизации осциллографа TDS 2014C.

Остаточная стоимость, нелинейный метод	Норма амортизации, нелинейный метод
147000	2452
144550	2409
142140	2369
138771	2329
137442	2290
135151	2252
Остаточная стоимость: 132889	

Таблица 27 - Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ».

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб	Норма амортизации в процентах, нелинейный метод	Амортизация за 7 месяцев	Итого
1	Осциллограф TDS 2014C	1 шт	147000	1,66%	14101	21101
2	Мультиметр FLUKE 107	1 шт	7000	-	-	

3) Основная заработная плата.

В настоящую статью включается основная заработная плата магистранта и руководителя проекта.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату и рассчитывается по формуле (4.3)

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} , \quad (4.3)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя, консультанта и магистранта рассчитывается по следующей формуле (4.4).

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} , \quad (4.4)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле (4.5).

$$Z_{дн} = \frac{Z_{д} \cdot M}{F_{д}} \quad (4.5)$$

где $Z_{д}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M=10,5$ месяца, 5-дневная неделя;

Гд – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (табл. 4.14)

Таблица 28 – Баланс рабочего времени.

Показатели	Руководитель	Магистрант
Календарное число дней	366	366
Количество нерабочих дней		105
- выходные дни	105	
- праздничные дни	14	
Потери рабочего времени		
- отпуск	50	60
- невыходы по болезни	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	197	187

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле (4.6)

$$Z_p = Z_6 \cdot k_p, \quad (4.6)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 4.15.

Таблица 29 - Расчёт основной заработной платы.

Исполнители	Z_6 , руб.	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб	T_p , раб, дн.	$Z_{осн}$, руб
Руководитель	35400	1,3	46020	1867	30	56010

Магистр	2500	1,3	3250	109	229	20383
---------	------	-----	------	-----	-----	-------

4) Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы и рассчитывается по формуле (4.7)

$$Z_{\text{доп}} = Z_{\text{осн}} \cdot k_{\text{доп}}, \quad (4.7)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 4.16 приведена форма расчета основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 30 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата	56010	20383
Дополнительная зарплата	7001	5100
Итого по статье	88494	

5) Отчисления на социальные нужды.

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды и рассчитывается по формуле (4.8)

$$C_{\text{внебзп}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,3 \cdot 88494 = 26548 \quad (4.8)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды 27,1% (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и фонд социального страхования).

6) Накладные расходы.

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкурентную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по формуле (4.9).

$$\begin{aligned} C_{\text{наклруководитель}} &= k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,9 \cdot 63011 = 56710, \\ C_{\text{наклмагистрант}} &= k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,9 \cdot 25483 = 22934, \\ C_{\text{наклобщ}} &= C_{\text{наклруководитель}} + C_{\text{наклмагистрант}} = 79644 \end{aligned} \quad (4.9)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НТИ по форме, приведенной в табл. 4.17

Таблица 31 – Группировка затрат по статьям, руб.

Статьи	
Материалы и оборудование	2269850
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	21101
Основная заработная плата	56010
Дополнительная заработная плата	7001
Отчисления на социальные нужды	26548
Прочие накладные расходы	79644
	ИТОГО: 4414635

4.4 Оценка ресурсной и организационной эффективности исследования

Из всех методов получения нанопорошка C-TiO₂, плазмохимический метод на сегодняшний день является менее энергозатратным и время затратным.

Имеющиеся аналоги: золь-гель метод и сольвотермический метод. Этими методами можно получить практически идентичный нанопорошок C-TiO₂. Однако существенным недостатком данных аналогов является их высокая энергозатратность и большая длительность процесса синтеза.

Таблица 32 – Оценка организационной эффективности внедрения результатов разработки

Показатели организационной эффективности	Вес показателя K_i	Значение показателя до внедрения результатов разработки, балл a_i	Значение показателя до внедрения результатов разработки с учетом веса, $K_i \times a_i$	Значение показателя после внедрения результатов разработки, балл b_i	Значение показателя после внедрения результатов разработки с учетом веса, $K_i \times b_i$
Надежность	0,3	3	0,9	4	1,2
Наглядность	0,1	3	0,3	5	0,5
Быстродействие	0,2	3	0,6	5	1
Энергосбережение	0,2	4	0,8	4	1
Удобство экспл-ции	0,2	3	0,6	3	0,8
ИТОГО	1,00		3,2		4,5

Результаты анализа показали, что внедрение плазмохимического метода синтеза нанопорошков обеспечит меньшую энергозатратность и быстродействие. Эффективность производственного цикла будет увеличена от 3,2 до 4,5 баллов, хотя некоторые показатели эффективности останутся без изменений.

4.5 Выводы по разделу

В текущем разделе был выполнен следующий алгоритм:

- анализ и оценка научно-технического уровня проекта, который показал, что данный проект имеет среднюю значимость теоретического и практического уровня.

- SWOT-анализ выявил наиболее важные проблемы, которые необходимо разрешить в процессе выполнения проекта.

- разработан календарный план проекта и построен календарный план-график. В проектной деятельности участвуют двое сотрудников: научный руководитель и студент.

- рассчитана смета затрат на научное исследование, таким образом, расходы на научно-технический проект составили 4414635.

Следует отметить важность для проекта в целом проведенных в данной главе исследований, которые позволили объективно оценить эффективность проводимых научно-технических исследований. К внутренним и внешним заинтересованным сторонам проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта относятся научные сотрудники, студенты лаборатории, которым предстоит работать с усовершенствованной разработкой.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович

Школа	ИШНПТ	Отделение	Отделение материаловедения
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	Электроника и нанoeлектроника

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) и объекта исследования.</p>	<p>Объектом исследования является импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500. Исследования проводились в лаборатории №1 ТПУ.</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем индивидуальные защитные средства). <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты). 	<p>Условия труда работающих характеризуются возможностью воздействия на них следующих вредных производственных факторов в соответствии с ГОСТ 12.0.003-2015. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - повышенный уровень шума Уровень шума на рабочем месте составляет 70 дБ. В соответствии с ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности, уровень шума и звукового давления не должен превышать не более 50 дБ. В лаборатории ПЭЭ для снижения воздействия шума используют коллективные средства защиты, удаленные отдельные звукоизолирующие комнаты с компрессором и индивидуальные – наушники. Также во время эксперимента персонал находится в пультовой комнате, огражденная металлической дверью, которая отделяет пультовую и помещение с установкой. - неблагоприятные условия микроклимата
---	---

	<p>Согласно СанПиНу 2.2.4.548-96 исследовательская работа относится к работе легкой физической нагрузки (категория Ib), микроклиматические условия на рабочих местах должны соответствовать следующим требованиям: в теплый сезон года температура воздуха в помещении – 20–21,9°C, относительная влажность воздуха – 15–75 %, скорость движения воздуха не превышает 0,3 м/сек; в холодный сезон года температура воздуха в помещении – 19–20,9°C, относительная влажность воздуха – 15–75 %, скорость движения воздуха не превышает 0,2 м/сек.</p> <p>- электромагнитное поле Энергетическая экспозиция излучения в диапазоне частот 30–300 МГц составляет 3 В/м согласно СанПиНу 2.2.4.1191-03. В соответствии с ГОСТ 12.4.120-83 Средства коллективной защиты от ионизирующих излучений для коллективной защиты установка находится в металлическом кожухе и персонал во время работы находится в пультовой за закрытой металлической дверью. Средствами защиты является экранирование, то есть во время работы установки персонал находится в пультовой.</p> <p>- недостаточная освещенность рабочего места Согласно СНиП 23-05-95 работа в лаборатории имеет разряд зрительной работы VIII а. Освещенность в лаборатории согласно нормам, СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03 составляет 400 лк, достигается с помощью искусственного освещения, так как помещение находится на первом этаже и естественного освещения недостаточно. Анализ опасных факторов производственной среды: * повышенное значение напряжения до 400 кВ, электрический ток до 45 кА. Согласно ГОСТу 12.1.030–81 ССБТ. Защитное заземление, зануление. используют меры и средства защиты: выравнивание потенциалов,</p>
--	---

	<p>электрическое разделение сети, зануление, система защитных проводов, защитное заземление, защитное отключение и средства индивидуальной защиты;</p> <p>- статическое электричество</p> <p>Основной опасностью при электризации различных материалов является возможность возникновения искрового разряда, как с диэлектрической наэлектризованной поверхности, так и с изолированного проводящего объекта. По ГОСТу 12.1.045–84 ССБТ. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля предупреждают созданием замкнутых контуров или перемычек для предотвращения образования статического электричества на элементах металлических конструкций, трубопроводах разного назначения. В качестве коллективной защиты используются электропроводящие полы, заземленные зоны или рабочие площадки, оборудование, трапы, а также средства индивидуальной защиты в виде антиэлектростатических халатов и обуви, с кожаной подошвой или подошвой из электропроводной резины для непрерывного снятия электростатических зарядов с человека.</p> <p>- повышенный уровень ионизирующих излучений</p> <p>При проведении экспериментов в помещении, где располагается установка, доза радиации не превышает 1 мкЗв в час (12 мЗв в год при 1200 рабочих часах). Во избежание облучения рентгеновским излучением при работе используется средство коллективной защиты: защищенное место от воздействий находится в пультовой, отделенной от установки металлической дверью, не пропускающих рентгеновское тормозное излучение в соответствии с документом СП 2.6.1.2612-10 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности.</p>
--	--

<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Негативного влияния на селитебную зону не оказывается. Выбросы в атмосферу происходят только при наличии фильтров вытяжной системы в лаборатории. Материалы, используемые при исследованиях, являются экологически безопасными. В качестве источника влияния на окружающую среду рассмотрена 73 утилизация отходов. (жидкие отходы-сливы, твердые отходы)</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>Возможными чрезвычайными ситуациями при выполнении проекта являются: замыкание электрической цепи, и как следствие, пожар и взрыв. Превентивные меры по предупреждению ЧС: применение изоляции, недоступность токоведущих частей, изоляция электрических частей от земли, указатели и таблички.</p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>Социальные гарантии, режим работы. Эффективный и безопасный труд возможен только в том случае, если производственные условия на рабочем месте отвечают всем требованиям стандартов в области охраны труда.</p>

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ахмеджанов Рафик Равильевич	доктор биологических наук, профессор		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович		

5 Социальная ответственность

В данном разделе рассмотрены безопасность и экологичность процесса синтеза нанокompозита углеродсодержащего диоксида титана плазмохимическим методом. Рассмотрению подлежат возможные опасные, вредные факторы при работе с импульсным электронным ускорителем ТЭУ-500, который в данном случае предназначен для плазмохимического синтеза Ti-C-O. Получение Ti-C-O представляет собой протекание реакции соединения метана, водорода, кислорода и хлорида титана. Объектом исследования является нанопорошок Ti-C-O.

5.1 Производственная безопасность

В данном пункте рассматриваются вредные и опасные факторы при проведении работ на импульсном ускорителе ТЭУ-500.

5.1.1 Анализ выявленных вредных факторов

В таблице 33 отображены источники опасных и вредных факторов в лаборатории при проведении исследования.

Таблица 33 – Источники опасных и вредных факторов в лаборатории

	Источник опасных и вредных факторов	Вредный фактор	Опасный фактор
1.	Ускоритель ТЭУ-500	Повышенный уровень шума, повышенный уровень рентгеновского излучения, повышенный уровень электромагнитного излучения	Источник термической опасности, электрический ток.
2.	Персональный компьютер	Недостаточная освещенность рабочей зоны, повышенный уровень электромагнитных излучений, нервно-психические нагрузки, монотонность процесса	Статическое электричество, электрический ток

	Источник опасных и вредных факторов	Вредный фактор	Опасный фактор
3.	Хлорид титана	Токсичный	-
4.	Метан	-	Взрывоопасный
5.	Водород	-	Взрывоопасный
6.	Форвакуумный насос	Выхлоп, повышенный уровень шума, вибрации	Статическое электричество, электрический ток

Электромагнитное излучение

Как и любая электроустановка, электронный ускоритель ТЭУ-500 способен создавать электромагнитные поля. Следствием воздействия электромагнитного излучения на организм является функциональное нарушение со стороны нервной системы, которое проявляется в виде вегетативных дисфункций неврастенического и астенического синдрома. Лица подверженные электромагнитному излучению, жалуются на слабость, раздражительность, утомляемость, ослабление памяти и расстройство сна. Зачастую этим симптомам сопутствуют расстройства вегетативных функций. Нарушения со стороны сердечно - сосудистой системы проявляются, в большинстве случаев, нейроциркуляторной дистонией, гипотонией, болью в области сердца [44].

Предельно допустимый уровень электромагнитного поля: $E = 500 \text{ В/м}$. Ускоритель находится в металлическом корпусе, являющимся защитным экраном от электромагнитного излучения. Так как величина электромагнитного излучения незначительна, нет необходимости в использовании дополнительных средств коллективной и индивидуальной защиты [45].

Шум

Основными источниками шума при выполнении исследовательской работы в помещении являются ускоритель, вытяжка, форвакуумные насосы. Ускоритель работает в импульсном режиме, и влияние шума от него можно

рассматривать из пультовой, т.е. слабое воздействие. Вытяжка работает постоянно. Форвакуумные насосы работают только во время создания вакуума в реакторе и диодной камере, шум от которых не более 50 дБ [46].

Шум оказывает на организм человека неблагоприятное воздействие и может вызвать различного рода болезненные состояния, в том числе тугоухость и глухоту. Длительное воздействие шума оказывает вредное влияние на ЦНС и психику человека. В результате воздействия шума у человека появляются симптомы переутомления и истощения нервной системы. Со стороны психики наблюдается подавленное настроение, понижение внимания, задерживаются интеллектуальные процессы, повышается нервная возбудимость. Шум снижает работоспособность и производительность труда. Уровень шума в лабораториях для проведения научных экспериментов, не должен превышать 60 дБА [46].

Нормируемые уровни шума обеспечиваются за счет применения малозумного оборудования, применением звук поглотительных материалов (специальные перфорированные плиты, панели, минерал ватные плиты). Кроме того, необходимо использовать подвесные акустические потолки.

Рентгеновское излучение

При выполнении работы выделяется небольшая доля рентгеновского излучения, вследствие взрывной эмиссии электронов с катода ускорителя.

Рентгеновское излучение может вызвать изменение в кожном покрове, напоминающее солнечный ожог, но с более глубоким повреждением кожи, временные или постоянные изменения в составе крови, подверженность лейкемии, раннее старение. Облучение кроветворных органов вызывает заболевания крови, половых органов - бесплодие. Систематическое облучение может привести к генетическим изменениям в организме.

Во избежание облучения, должны использоваться средства коллективной защиты. На момент экспериментов рабочий персонал

находится в пультовой комнате, отделенной от установки бетонной стеной и достаточно толстой металлической дверью, которая не пропускает рентгеновское излучение. Также входная металлическая дверь защищает коридорное пространство лаборатории от облучения. Входная дверь в высоковольтный зал, где находится ускоритель, блокируется с включением высокого (ускоряющего) напряжения так, чтобы исключить возможность случайного облучения персонала. При работе в лаборатории применяется персональный дозиметр, который далее сдается на анализ, подтверждающий не облученность персонала при работе с ускорителем.

Лаборатория была подвергнута определению радиационной обстановки и соответствует основным санитарным правилам обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99), и нормам радиационной безопасности (НРБ-99/2009). В условиях нормальной эксплуатации источников ионизирующего излучения пределы доз облучения для персонала равны 10^{-3} Зв-1 [47]

Недостаточное освещение

Согласно СНиП 23-05-95 работа в лаборатории имеет разряд зрительной работы VIII а. Освещение должно быть таким, чтобы не давать глазам ощущения напряжения. При плохом освещении оператор быстро устает, работает медленнее, возникает опасность ошибочных действий. Кроме того, плохое освещение может привести к некоторым профессиональным заболеваниям. Требуется обеспечить нижеприведенные условия:

- устойчивая и равномерная освещенность;
- тени должны быть мягкими;
- глаза должны быть защищены от попаданий прямых солнечных лучей.

В лаборатории отсутствует естественное освещение, так как помещение находится в подвале. В периоде любого промежутка времени,

применяется искусственное освещение (люминесцентные лампы), так как свечение от них приближено к естественному. Для достижения требуемого качества освещения установлены люминесцентные лампы на потолке и на верхней части стен. Норма освещения должна составлять 400 люкс [48].

5.1.2 Анализ выявленных опасных факторов

- источник термической опасности;
- электрический ток;
- напряжение в силовых цепях вакуумных насосов (380 В, 50 Гц);
- высокое напряжение (ГИН до 300 кВ, вв. трансформатор до 35-40 кВ);
- статическое электричество;
- давление газа в корпусе ГИН (до 3 атм);

Источник термической опасности

Термическую опасность представляет нагревательный элемент глубоковакуумного насоса. Нагревательная плитка может стать причиной пожара, ожога тела рабочего персонала. Во избежание термической опасности нагревательный элемент помещен в металлический корпус и закреплен над глубоковакуумным насосом. Доступ к нагревательному элементу преграждает также корпус ускорителя, во избежание случайного прикосновения [49].

Электрический ток

При прикосновении к незащищенным частям электрооборудования, которое находится под напряжением или протекает ток, человек может подвергать себя и/или часть своего тела опасности. Чувствительным значением для организма является пропускание тока номиналом более 1 мА.

Самым неприятным является то, что человек не может органами чувств заблаговременно предчувствовать там или в ином месте наличие напряжения

и тока. Поражение электрическим током приводит к повреждению наиболее важных органов: сердце и легкие, которые играют наиболее важные роли в жизнеобеспечении организма. Это является второй особенностью воздействия тока на организм человека. Токи промышленной частоты силой в 10-15 мА могут вызывать интенсивные и резкие мышечные судороги. Напряжение в силовых цепях вакуумных насосов (380 В, 50 Гц), прикосновение к ним влечет за собой 81 летальный исход. Высокое напряжение достигает в генераторе импульсных напряжений до 300 кВ, а в высоковольтном трансформаторе до 35-40 кВ, что в свою очередь является очень опасным параметром.

Важным параметром при поражении электрическим током является среда окружения (влажность, температура и т.д.). Также нужно отметить площадь соприкосновения с поражающим элементом тела человека.

Обеспечение безопасности установок при их нормальном режиме работы производится за счет применения следующих защитных мер:

- применением изоляции;
- недоступностью токоведущих элементов;
- применением низких напряжений;
- изоляцией элементов, в которых есть ток от земли [50].

Действие напряжения на организм человека несет за собой массу влияний. Электротравму человек может получить как при непосредственном контакте с токоведущими частями, так и при поражении напряжением прикосновения или шага, через электрическую дугу. При поражении человека электрическим током, могут быть отдельно или в совокупности: электрический шок, электрические знаки, электрические ожоги, электрометаллизация кожи (в т.ч. и электроофтальмия), клиническая смерть и летальный исход. Для защиты от высокого напряжения предусмотрены блокировки включения высоковольтного трансформатора при открытой входной двери. Предлагаемыми средствами коллективной защиты от данного

опасного фактора являются: информационные таблички, размыкатели и встроенная в генераторе система отключения при коротком замыкании, защитное заземление. В качестве средства индивидуальной защиты должны использоваться диэлектрические перчатки, штанги для снятия остаточного напряжения, и диэлектрические коврики [50].

Статическое электричество

Заряды статического электричества могут накапливаться на теле человека (при работе или контакте с наэлектризованными материалами и изделиями). Высокое поверхностное сопротивление тканей человека затрудняет стекание зарядов, и человек может длительное время находиться под высоким потенциалом. Основной опасностью при электризации различных материалов является возможность возникновения искрового разряда, как с диэлектрической наэлектризованной поверхности, так и с изолированного объекта [51].

Для предупреждения образования статического электричества на элементах металлических конструкций, применяются замкнутые контуры, создаваемые с помощью устанавливаемых между ними металлических заземленных перемычек. Для непрерывного снятия электростатических зарядов с человека используются электропроводящие полы, заземленные зоны, а также средства индивидуальной защиты в виде антистатических браслетов, перчаток, халатов, обуви с кожаной подошвой или подошвой из электропроводной резины.

5.2 Экологическая безопасность

Негативного влияния на селитебную зону не оказывается. Выбросы в атмосферу происходят только при наличии фильтров вытяжной системы в лаборатории. На гидросферу не оказывается никакого влияния, так как сброс

в сток идет с допустимыми концентрациями аммиака. Влияния на литосферу не происходит, если не брать в учет облучения земли, на которой на расстоянии порядка 3 метров от ускорителя происходит облучение рентгеновскими лучами.

Для данной работы требуется искусственное освещение. Для искусственного освещения применяются люминесцентные лампы. Но существует угроза для охраны окружающей среды – утилизация ламп после истечения срока службы. Применяя люминесцентные лампы нужно верно смотреть на экологическую обстановку, связано это с утилизацией ламп. Так как в них содержится достаточное количество паров ртути (70 мг – ядовитая доза для живого организма). В соответствии с этим отработанные лампы организованно сдаются, для дальнейшей утилизации, что обеспечивает экологическую безопасность.

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Среди возможных ЧС наиболее вероятным является возникновение пожара. Пожар может произойти вследствие перегрева электродов или проблем с изоляцией.

Для предотвращения возникновения пожара применяются следующие шаги: проверка персонала на предмет знаний пожарной безопасности, выполнение работ в соответствии с правилами, плановый осмотр установок.

Инструкция по пожарной безопасности на производственных участках лаборатории № 1 ИФВТ предусматривает основные противопожарные требования обязательные при проведении пожароопасных работ (окрасочные работы, сварка, резка болгаркой сверление отверстий, при наличии ГСМ или других легко воспламеняющихся веществ). Ответственность за обеспечение мер пожарной безопасности при проведении пожароопасных работ возлагается на руководителя подразделения, на территории которого

проводятся работы. Требования инструкции являются обязательными для исполнения всеми сотрудниками. Лица, виновные в нарушении правил пожарной безопасности, несут дисциплинарную, административную или уголовную ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Основные причины возникновения пожара:

- воспламенение используемых материалов в результате отказа системы охлаждения плазмохимического реактора;
- повышенное давление газа в корпусе ГИН;
- воспламенение изоляции электрических проводов, автотрансформаторов, трансформаторов, в результате длительного воздействия повышенной нагрузки, короткого замыкания или других причин.

Меры предупреждения возникновения пожара:

- перед началом технологического процесса необходимо проверить:
 - исправность системы охлаждения
 - правильность установки датчиков температуры;
 - правильность подключения силовых разъемов питающих проводов;
 - исправность системы заземления.
- во время технологического процесса каждые 30 минут производить осмотр рабочего оборудования, контроль температуры и остаточного давления в камере по соответствующим приборам [52].

Для защиты от повышенного давления газа в корпусе ГИН предусмотрен клапан аварийного сброса давления [53].

В случае перегрева необходимо:

- отключить питание установки;
- отключить систему регулирования температуры;
- устранить причину перегрева;
- устранить возникшие неисправности;

При невозможности устранить возникшие неисправности необходимо обесточить соответствующее электрооборудование и сообщить о происходящем руководителю лаборатории.

Запрещается:

- курить на рабочих местах и в местах хранения термопластов;
- выключать вентиляцию во время технологического процесса, т.е. протекание реакции в плазмохимическом реакторе;
- оставлять без присмотра включенное оборудование на производственных участках;
- использовать неисправное электрооборудование и приборы;
- хранить в помещениях производственных участков промасленную ветошь, легковоспламеняющиеся вещества и горючие жидкости [54].

Экспериментальная установка устойчива к возникновению пожара, т.к. в корпусе плазмохимического реактора встроена рубашка охлаждения, все токоведущие части надежно изолированы и проверяются согласно плану. Если все же возникнет пожар, персонал будет действовать в следующем порядке:

- вызвать пожарный расчет
- отключить все электроустановки
- закрыть окна и двери, чтобы убрать сквозняк и доступ кислорода для горения
- воспользоваться первичными средствами пожаротушения (огнетушитель ВП, 1УК или П) или песком. При невозможности - начать эвакуацию [55].

5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Привлечение трудящихся к работам в ночное время не производится, так как работа выступает как научно-исследовательская и неоплачиваемая.

Практикуется применение спецодежды и СИЗ (маски, перчатки, каски и т.д.). Спецпитание и особое лечебно-профилактическое обслуживание отсутствует. Особенности обязательного социального страхования и пенсионного обслуживания стандартные. Набираемый на работу персонал не подразделяют по половому признаку, т.е. данного рода деятельностью могут заниматься и мужчины и женщины. Режим работы с 9:00 утра до 17:00 вечера, суббота и воскресенье являются выходными днями. Численность работающих на установке не более 5-ти человек [50].

К работе с электронным ускорителем не допускаются лица:

- не достигшие возраста 18 лет;
- не прошедшие медицинское освидетельствование и имеющие заболевания, препятствующих выполнению работ;
- не имеющие профессиональную подготовку, соответствующую характеру работы;
- не прошедшие инструктаж и проверку знаний правил по электробезопасности, предъявляемых к соответствующей должности или профессии. Аттестация по ТБ должна проводиться не реже 1 раза в год, а инструктажи должны проводиться не реже 1 раза в 3 месяца. В производственных помещениях лаборатории запрещается курить. Сотрудники, работающие на установке, несут ответственность за соблюдение требований безопасности и за правильную эксплуатацию установки. При любых аварийных и травма опасных ситуациях, неисправности оборудования дежурный по установке сообщает руководителю лаборатории. По окончании работ сотрудники должны привести в порядок рабочее место.

Персонал, обслуживающий установку, должен знать:

- правила устройства электроустановок; - правила технической эксплуатации электроустановок;
- межотраслевые правила по охране труда при эксплуатации установок;
- правила радиационной безопасности, инструкция № 53 - РБ.;

- правила по технике безопасности при проведении экспериментальных работ на ускорителе ТЭУ-500 с применением химических веществ;
- правила безопасной эксплуатации и устройства сосудов, которые находятся под давлением;
- инструкции по эксплуатации приборов установки;
- правила пользования защитными средствами;
- правила пожарной безопасности;
- правила работы с измерительной аппаратурой и приборами.

Список использованной литературы

1. Snider G., Ariya P. Photo-catalytic oxidation reaction of gaseous mercury over titanium dioxide nanoparticle surfaces // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 491. P. 23–28.
2. Krasil'nikov V.N., Shalaeva E.V., Baklanova I.V., Melkozerova M.A., Kuznetsov M.V., Zabolotskaya E.V., Gyrdasova O.I., Buldakova L.Yu. and Murzakaev A.M. Synthesis, structure and spectroscopic characteristics of Ti(O,C)₂/carbon nanostructured globules with visible light photocatalytic activity // Bull. Mater. Sci., Vol. 39, No. 6, October 2016, P. 1569–1579.
3. Yu H., Irie H. and Hashimoto K. Conduction Band Energy Level Control of Titanium Dioxide: Toward an Efficient Visible-Light-Sensitive Photocatalyst // J. Am. Chem. Soc., 2010, 132 (20), P. 6898–6899.
4. Peng T., Zhao D., Dai K. et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 4947–4952.
5. Richards B.S. Single-material TiO₂ double-layer antireflection coatings // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. V. 79. P. 369–378.
6. Wang Y.W., Huang Y., Ho W.K., Zhang L.Z., Zou Z.G., Lee S.C. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂

nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation // *J. Hazard. Mater.*, 169 (2009), P. 77–87.

7. S. Livraghi, M.R. Chierotti, E. Giamello, G. Magnacca, M.C. Paganini, G. Cappelletti, C.L. Bianchi Nitrogen-doped titanium dioxide active in photocatalytic reactions with visible light: a multi-technique characterization of differently prepared materials // *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008), P. 17244–17252.

8. Valentin C. Di, Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Paganini M.C., Giamello E. N-doped TiO₂: theory and experiment // *Chem. Phys.*, 339 (2007), P. 44–56.

9. Ho W.K., Yu J.C., Lee S.C. Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity // *J. Solid State Chem.*, 179 (2006), P. 1171–1176.

10. Li H., Wang D., Fan H., Wang P., Jiang T., Xie T. Synthesis of highly efficient C-doped TiO₂ photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 354. P.175-180.

11. Ju T., Lee H., Kang M. The photovoltaic efficiency of dye sensitized solar cell assembled using carbon capsulated TiO₂ electrode // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. P. 2636-2640.

12. Wei Yu, Xinjuan Liub, Likun Pana, Jinliang Li, Junying Liu, Jing Zhang, Ping Li, Chen Chen, Zhuo Sun Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂ // *Applied Surface Science* 319 (2014) 107–112.

13. Becka A., Magesh G., Kuppan B., Schay Z., Geszti O., Benkó T., Viswanath R., Selvam P., Viswanathan B., Gucci L. Specific role of polymorphs of supporting titania in catalytic CO oxidation on gold // *Catalysis Today*. 2014. vol. 164. P. 325–331.

14. Astri Bjørnetun Haugen, Izumi Kumakiri, Christian Simon, Mari-Ann Einarsrud. TiO₂, TiO₂/Ag and TiO₂/Au photocatalysts prepared by spray pyrolysis // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 291–298.

15. Takashi Nogawa, Toshihiro Isobe, Sachiko Matsushita, Akira Nakajima Preparation and visible-light photocatalytic activity of Au- and Cu-modified TiO₂ powders // *Materials Letters* 82 (2012) 174–177.
16. Peng Zhang, Changlu Shao, Zhenyi Zhang, Mingyi Zhang, Jingbo Mu, Zengcai Guo, Yangyang Suna and Yichun Liua Core/shell nanofibers of TiO₂@carbon embedded by Ag nanoparticles with enhanced visible photocatalytic activity // *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 17746–17753.
17. Debdutta Lahiri, V. Subramanian, Bruce A. Bunker, and Prashant V. Kamat Probing photochemical transformations at TiO₂/Pt and TiO₂/Ir interfaces using x-ray absorption spectroscopy // *The journal of chemical physics* 124, 204720, 2006.
18. Mohamad Azuwa Mohameda, Wan Norharyati Wan Salleha, Juhana Jaafar, Mohamad Saufi Rosmi, Zul Adlan Mohd. Hir, Muhazri Abd Mutalib, Ahmad Fauzi Ismail, Masaki Tanemura Carbon as amorphous shell and interstitial dopant in mesoporous rutile TiO₂: Bio-template assisted sol-gel synthesis and photocatalytic activity // *Applied Surface Science*. 2017. Vol.393 P.46–59.
19. Ming Shen, Zunyi Wu, Hui Huang, Yukou Du, Zhigang Zou, Ping Yang. Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation // *Materials Letters*. 2006. Vol. 60. P. 693–697.
20. Jafar F. Al-Sharab, Hadi Halim, Milinda Abeykoon, Simon J. L. Billing, Bernard H. Kear, Stephen D. Tse Structural analysis of flame synthesized C-Doped TiO₂ nanocomposite polymorphs for energy related applications// *Microscopy Society of America*. 2013.
21. Zhang Li. Carbon-doped TiO₂: synthesis, characterization and visible light photocatalytic activities for environmental remediation // *School of electrical and electronic engineering – 2013*
22. Sangaraju Shanmugam, Alexandra Gabashvili, David S. Jacob, Jimmy C. Yu, Aharon Gedanken. Synthesis and characterization of TiO₂@C core-shell composite nanoparticles and evaluation of their photocatalytic activities// *Chem. Mater.* 2006. Vol.18. P. 2275-2282.

23. Lilong Xiong, Youlong Xu , Pei Lei, Tao Tao, Xiang Xiao. Synthesis and characterization of TiO₂/C by a simple thermal decomposition method// Solid State Ionics 2014 Vol. 268 P. 265–267
24. Drissa Bamba, Mariame Coulibaly, Carmen I. Fort, Cosmin L. CotetS , Zsolt Pap, Krisztina Vajda, Elogne G. Zoro, N. Alfred Yao, Virginia Danciu, Didier Robert . Synthesis and characterization of TiO₂/C nanomaterials: Applications in water treatment// Phys. Status Solidi. 2015. Vol. 11 P. 2503–2511.
25. Xiaoyong Wu, Shu Yin, Qiang Dong, Chongshen Guo, Huihui Li, Takeshi Kimura, Tsugio Sato. Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method// Applied Catalysis B: Environmental .2013. Vol.142–143. P.450–457
26. Jong-Min Lee a , Sang-Beom Han, Jy-Yeon Kim , Young-Woo Lee, A-Ra Ko, Bumwook Roh , Inchul Hwang, Kyung-Won Park . TiO₂@carbon core–shell nanostructure supports for platinum and their use for methanol electrooxidation // CARBON. 2010. Vol. 48 P.2290 – 2296.
27. Mitra Vasei, Paramita Das, Heyet Cherfouth, Benoit Marsan, Jerome P. Claveie. TiO₂@C core-shell nanoparticles formed by polymeric nano-encapsulation // original research article. 2014
28. Abduleziz Ablat , Rong Wu, Mamatrishat Mamat, Yasin Ghupur, Aimierding Aimidula, Muhammad Ali Bake, Turghunjan Gholam, Jiaou Wang, Haijie Qian, Rui W , Kurash Ibrahim. Electronic structure and room temperature ferromagnetism of C doped TiO₂// Solid State Communications.2016 . Vol.243. P. 7–11.
29. Hongxu Guo, Zishan Zheng, Jianhua Chen, Wen Weng, Mingqiang Huang .Facile template-free one-pot fabrication of TiO₂@C microspheres with high visible-light photocatalytic degradation activity // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016 Vol 36. P.306–313
30. Hui-Ping Qi, Yan-Zhen Liu, Le Chang, Hui-Long Wang .In-situ one-pot hydrothermal synthesis of carbon-TiO₂ nanocomposites and their photocatalytic

applications // Journal of Environmental Chemical Engineering . 2017. Vol. 5 P. 6114–6121.

31. Yongmei Wu, Jinlong Zhang ,Ling Xiao a , Feng Chen.Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light// Applied Surface Science.2010. Vol. 256. P. 4260–4268.

32. Xiao-Ming Wang, Jie Wang, Qing-Qing Zou, Yong-Yao Xia.Pd nanoparticles supported on carbon-modified rutile TiO₂ as a highly efficient catalyst for formic acid electrooxidation // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56 P. 1646–1651.

33. Sreenivasan Koliyat Parayil, Harrison S. Kibombo , Chia-Ming Wu, Rui Peng , Jonas Baltrusaitis, Ranjit T. Koodali . Enhanced photocatalytic water splitting activity of carbon-modified TiO₂ composite materials synthesized by a green synthetic approach // international journal of hydrogen energy.2017. Vol. 37. P.8257-8267.

34. Joanne Gamage McEvoy, Wenquan Cui, Zisheng Zhanga .Degradative and disinfective properties of carbon-doped anatase–rutile TiO₂ mixtures under visible light irradiation// Catalysis Today. 2013. Vol. 207. P.191–199.

35. M. Janus, M. Inagaki, B. Tryba , M. Toyoda , A.W. Morawski .Carbon-modified TiO₂ photocatalyst by ethanol carbonisation // Environmental. 2006. Vol. 63. P.272–276.

36. Yang Fan, Hai-Ting Lu, Jin-Hang Liu, Chun-Peng Yang, Qiang-Shan Jing, Yu-Xia Zhang, Xing-Kun Yang, Ke-Jing Huang .Hydrothermal preparation and electrochemical sensing properties of TiO₂–graphene nanocomposite// Biointerfaces. 2011. Vol. 83 P. 78–82.

37. Ewelina Kusiak-Nejman, Magdalena Janus, Barbara Grzmil, Antoni W. Morawski. Methylene Blue decomposition under visible light irradiation in the presence of carbon-modified TiO₂ photocatalysts // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.2011 Vol.226 P. 68–72.

38. Реарус.Материалы для лаборатории [электронный ресурс]/Режим доступа: <https://rearus.ru/>, свободный. (дата обращения 19.05.18)
39. Пушкарев А.И. Прикладная плазмохимия: учебное пособие / А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 248 с.
40. Импульсные электронные пучки в плазмохимических и радиационных технологиях. Лабораторный практикум: учебное пособие / Р.В. Сазонов, Г.Е. Холодная, М.И. Кайканов и др; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 88 с.
41. Ильин А.П. Диагностика нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 249 с.
42. Спектрофотометр модель ПромЭкоЛаб ПЭ-6100УФ [Электронный ресурс]: руководство по эксплуатации – Электрон. версия печ. публ. – Режим доступа: <http://pe-lab.ru/images/promimg/pasport/PE-6100UV.pdf>, свободный. (дата обращения 22.05.18)
43. Холодная Г.Е. Плазмохимический синтез наноразмерного диоксида кремния из тетраэтоксисилана, инициируемый импульсным электронным пучком [электронный ресурс]: диссертация/ Г.Е. Холодная; Том. политехн. ун-т. – Томск: 2013. – 22 с. – Электрон. версия печ. публ. – Режим доступа: http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/6865/1/thesis_tpu-2013-33.pdf, свободный (дата обращения 23.05.18)
44. ГОСТ 12.1.006–84 ССБТ. Электромагнитные поля радиочастот. Общие требования безопасности.
45. СанПиН 2.2.4.1191–03. Электромагнитные поля в производственных условиях.
46. ГОСТ 12.1.003–83 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности
47. СП 2.6.1–758–99. Нормы радиационной безопасности, НРБ–99
48. СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение.

49. Приложение Л Форма задания для раздела Социальная ответственность, электронный ресурс. Режим доступа свободный. Ссылка <http://tpu.ru/f/>
50. ГОСТ 12.1.030–81 ССБТ. Защитное заземление, зануление.
51. ГОСТ 12.1.045–84 ССБТ. Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.
52. ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.
53. Правила устройства и безопасности эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ 10–115–96). – ПИООБТ, 1996. – 156 с
54. Федеральный закон от 22.07.2013 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.
55. Технические требования, санитарные и гигиенические нормативы. ГОСТ 3203 – 68.
56. ГОСТ 22.0.01-94. Безопасность в ЧС. Основные положения.
57. ГОСТ 12.2.049-80 ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования
58. Основы охраны труда. Гродно- 2009. Режим доступа свободный. Ссылка на сайт <http://www.bestreferat.ru/referat-132448.html>

Приложение А

Раздел 1

A review of recent works on various methods for the production of carbon-containing titanium dioxide

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4НМ61	Мироненко Владислав Викторович		

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник	Сазонов Роман Владимирович	к.ф.-м.-н		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Парнюгин Александр Сергеевич	кандидат педагогических наук		

Introduction

In the last 30 years, scientists were increasingly interested in the obtaining a nanocomposite of carbon-containing titanium dioxide. In turn, TiO_2 as a precursor is of primary interest in the field of photocatalysis due to its excellent optical and electronic functions, non-toxicity and high chemical stability. However, for photocatalyst TiO_2 , photocatalytic processes are not performed when irradiated with sunlight. As is known, titanium dioxide has three modifications, these are anatase, rutile and brookite. Brookite is used very rarely. The width of the band gap of anatase (3.2 eV) and rutile (3.0 eV) is in the near ultraviolet region of the spectrum ($\lambda < 300 - 400 \text{ nm}$), which makes impossible its use when irradiated with sunlight. Another problem of low photocatalytic activity of TiO_2 is the application of time for 10^{-9} s , whereas the time of chemical reaction of TiO_2 and pollutants is in the range $10^{-8} - 10^{-3} \text{ s}$.

Many efforts have been made to increase the photocatalytic activity of TiO_2 , and scientists have found that carbon materials have unique properties, such as chemical inertness, stability, tunable structural and electrical properties, high specific properties and high mobility of charge carriers. The introduction of carbon into the polycrystalline structure.

Methods of obtaining $Ti_x-C_y-O_z$

In work [1] the C-doped TiO_2 anatase with a core-shell structure was obtained by a sol-gel method. For the experiment, a regenerated cellulose membrane (RCM), nitric acid, isopropanol, titanium-n-butoxin were prepared. ($Ti(OBu)_4$).

Synthesis of C-doped TiO_2 (SMT) was carried out as follows. Distilled water was used to suspend the dry PCM and, with active stirring for 30 min isopropanol, to suspend $Ti(OBu)_4$. The resulting homogeneous mixture was slowly added to distilled water containing the PCM with constant stirring for 30 minutes. The nitric acid was then slowly introduced into the mixture with vigorous stirring for about 60 minutes. After that, the gel was kept, saving the sol obtained, in air for 3 days at room temperature. Further, the water in the resulting gel was completely evaporated at $75^\circ C$ in a drying oven and a yellowish solid was obtained, here and after denoted as CMTT75. The samples were then fired at 300, 400 and $500^\circ C$ at a heating rate of $5^\circ C$ per minute for 2 hours, and denoted as CMT300, CMT400 and CMT500, respectively.

All samples of CMT possessed a high degree of crystallinity. In addition, the CMTs obtained had a high rutile phase at a higher temperature, except for CMT75. The BET surface area, phase composition, total pore volume and average pore diameter are shown in Table 1.

Table 1. BET surface area, total pore volume and average pore diameter of C-doped mesoporous TiO_2 calcined at various temperatures. [1]

Catalyst	BET surface area (m^2 / g)	Total pore volume (cm^3 / g)	Average pore diameter (nm)	Phase composition (%)	X-ray diffraction size of crystallites (nm)
CMT75	55.73	0.276	26.61	(A) 8,	32.3

Catalyst	BET surface area (m ² / g)	Total pore volume (cm ³ / g)	Average pore diameter (nm)	Phase composition (%)	X-ray diffraction size of crystallites (nm)
				(R) 92	
CMT 300	78.72	0.363	20.96	(A) 3, (R) 97	34.4
CMT 400	37.45	0.334	48.67	(A) 0, (R) 100	64.6
CMT 500	27.81	0.319	61.89	(A) 0, (R) 100	79.2

To examine the carbon shell and calculate the particle size and shell thickness, the CMT analysis was performed using transmission electron microscopy (TEM) (Figure 1 a-h).

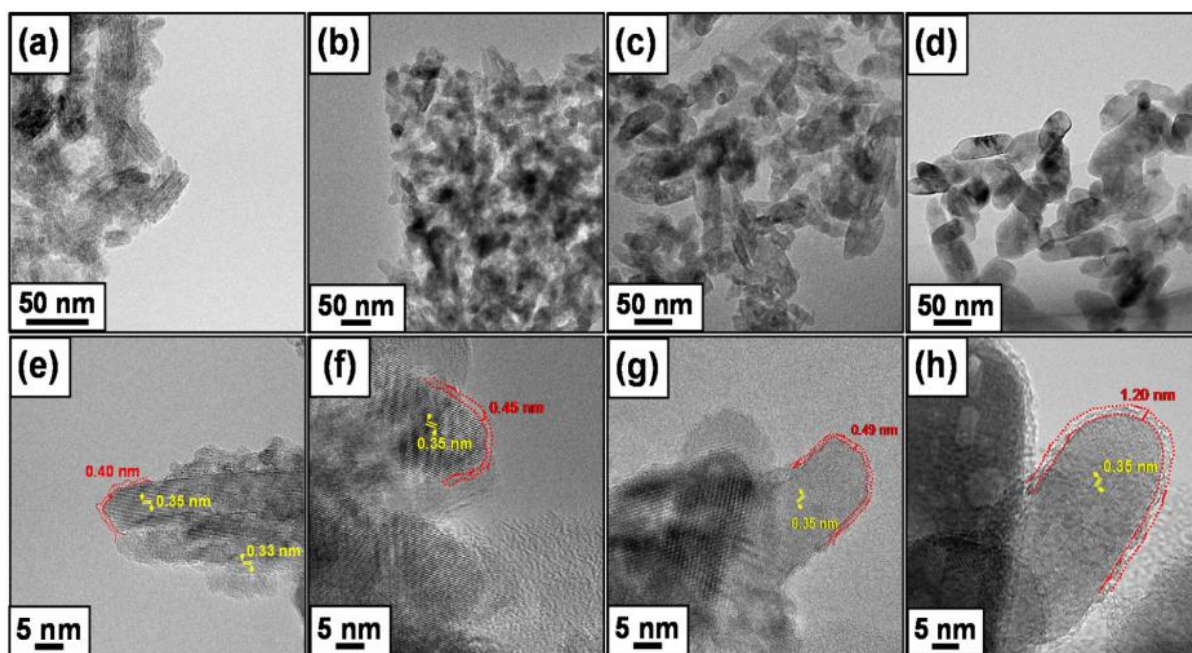


Figure 1. TEM images of SMT-75 (a and e), (b) and (f) – SMT-300, (c) (g) is SMT 400 and (d) (h) SMT-500, respectively. [1]

TEM images confirm that CMT has a nanometer structure at all calcination temperatures. Calculations have shown that the average particle size is ~ 30 and 10

nm, ~ 45 and 15 nm, ~ 63 and 19 nm, ~ 75 and 25 nm - length and diameter, respectively. In addition, it can be seen on the images that as the calcination temperature increased, the carbon shell increased from 0.40 nm to 1.20 nm. The difference in the carbon content was accompanied by a change in the color of the samples: yellow, brown, gray, and light gray.

The photocatalytic activity of the CMT samples was studied by means of a spectroscope. The shape of absorption curves and radiation energy dependence on band gap are shown in Fig. 2 for the finished CMT photocatalyst at different calcination temperatures and for the control sample ($\text{TiO}_2\text{-P25}$).

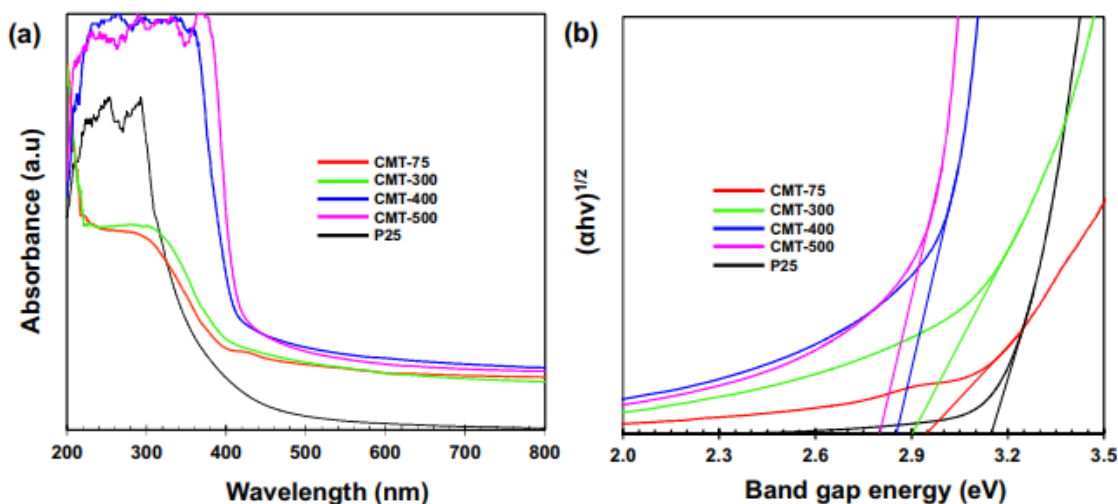


Figure 2- Optical properties of CMT-75, CMT-300, CMT-400, CMT-500 and P25

[1]

Figure 5 (a) shows that all samples of CMT showed good responses when exposed to ultraviolet and visible light. Compared to the control sample, all the prepared CMT samples had a noticeable ability to absorb visible light. It can be seen from Fig. 5 (b) that the width of the forbidden band decreases with increasing temperature, which is suitable for photodegradation of organic contaminants by visible light. [1]

In work [2] carbon-doped TiO₂ powders were obtained by controlled oxidation of TiC powders. In the experiment, the prepared TiC powders were slightly oxidized in the air atmosphere at different temperatures for 8 hours. Samples were labeled as CT-x-y. After oxidation at the appropriate temperature for several hours, the black TiC powder turned to gray. Oxidation of TiC began at a temperature of about 200 ° C. To obtain TiO₂ doped with carbon, it was necessary to replace most of the carbon with oxygen, while a complete replacement must be avoided. Therefore, the oxidation was carried out at a temperature of 200°C to 400°C.

The change in the structure of the sample was investigated by X-ray analysis (Fig. 3).

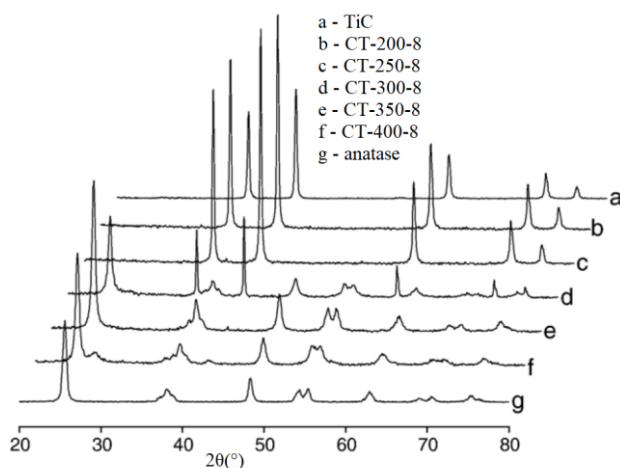


Figure 3 - XRD samples at different calcination temperatures [2]

Transformation of TiC to anatase TiO₂ was completed when TiC was calcined in air at 350°C for 8 hours. Peaks characteristic of TiC were not detected by XRD.

The average grain size, which was calculated using the Scherrer equation, was about 50 nm.

From the photographs of scanning electron microscopy (Figure 4), it is seen that large TiC crystals were transformed into small anatase grains after calcination of TiC at 350°C for 8 hours.

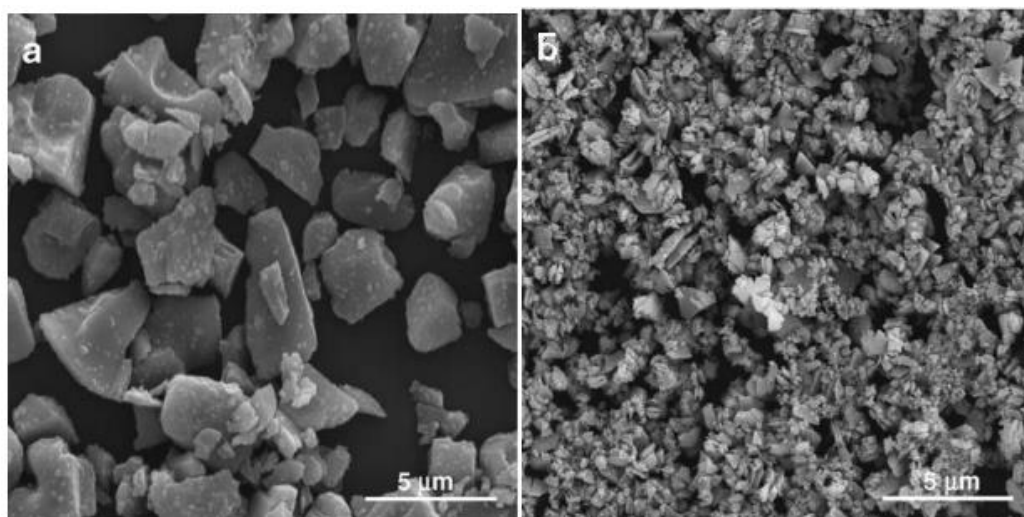


Figure 4 - SEM photographs of samples (a) TiC (b) CT-350-8 [2]

Table 2 shows the calculation of the surface area of samples by the BET method.

Table 2. Surface area of samples[2]

Sample	TiC	CT-200-8	CT-250-8	CT-300-8	CT-350-8	CT-400-8
Surface area (m ² /g)	44	43	46	58	81	82

To evaluate the photocatalytic activity of carbon-doped TiO₂, a photodegradation reaction of trichloroacetic acid (CCl₃COOH)

The photodegradation reaction was carried out in a 100 ml glass vessel, which was filled with 25 ml of the solution under constant magnetic stirring. The UV lamp was located perpendicular to the surface of the solution at a distance of 10 cm. The reaction was carried out at a constant temperature of 20°C with a photocatalyst concentration of 0,25 g · dm⁻³ and an initial concentration of [CCl₃COOH]₀ = 1 mmol · dm⁻³. To convert UV radiation into visible light, an optical filter with a transmittance of 90% was used.

UV-absorption spectra were recorded on a spectrophotometer. Figure 5 shows the absorption spectra of UV-radiation from anatase and C-TiO₂.

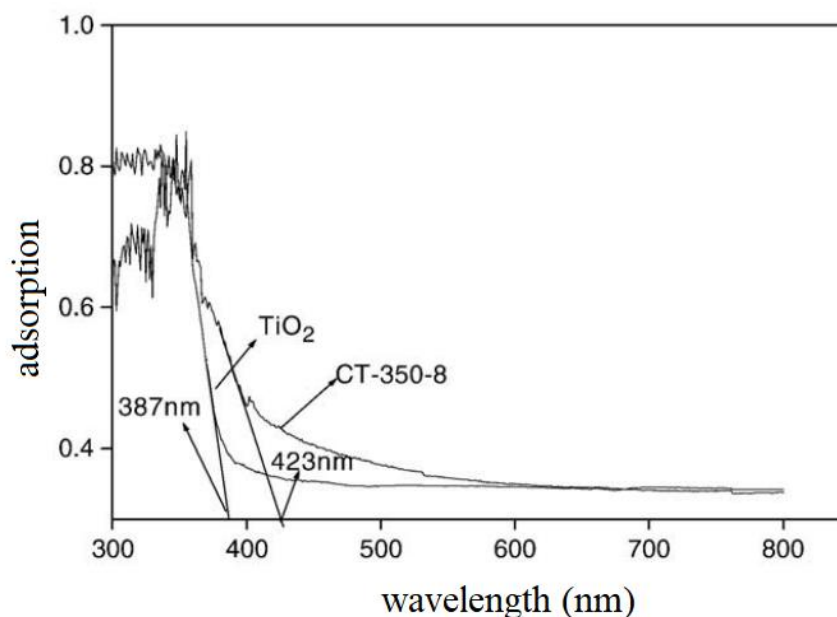


Figure 5- UV-absorption spectra of TiO₂ and CT-350-8 [2]

The spectrum of the absorption spectrum of C-TiO₂ showed a stronger absorption in the ultraviolet range than the anatase of TiO₂. The width of the band gap of C-TiO was about 2.9 eV. Such a band gap is necessary for the sample of C-TiO₂ to react to visible light. [2]

In work [3] the synthesis of TiO₂ powder doped with carbon was carried out in a flat-flame burner using titanium isopropoxide (C₁₂H₂₈O₄Ti) as a precursor. Methane was used as a source of carbon doping.

By this synthesis method, various polymorphs of C- TiO₂, including anatase, brookite, rutile, were obtained. In addition, a high-pressure "sriilankite" phase was also formed, which is unlikely to be obtained by other methods. In Fig. 6 shows a photo of a TEM: the average particle size was 8 nm with a narrow particle distribution. Electron energy loss spectroscopy (EELS) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) have shown that the sample contains 7-15 (% by weight)

of carbon. onset of TiO₂ absorption begins at about 387 nm, which practically corresponds to the internal band gap of the anatase (3.2 eV).

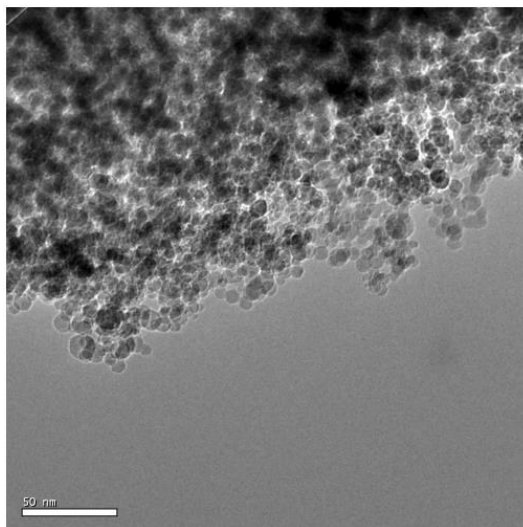


Figure 6 - TEM of sample C- TiO₂. An increase of 50 nm. [3]

To analyze the photocatalytic activity, DSSC (dye-sensitized solar cells) were made from C- TiO₂ powder. Standard testing showed visible light absorption, which increased the photocurrent density by 17% and the total efficiency increase by 23% compared to the commercial anatase of Degussa P-25 TiO₂. The improvement in photocatalytic activity is associated with an increase in the number of absorption centers and a shift in the band gap.[3]

In work [4] C- TiO₂ nanoparticles were synthesized by the thermal oxidation of titanium carbide (TiC). To begin with, the thermal properties of nanosized TiC were studied using thermogravimetric analysis and differential thermal analysis when scanning the sample from room temperature to 800 ° C. Such analysis provides information for determining the oxidation conditions of TiC.

Based on thermal analysis, the oxidation temperature of TiC was chosen from 350° C to 600° C. TiC was oxidized at 350° C for 2-50 hours. Meanwhile, TiC oxidation was studied at higher temperatures of 400-600° C but with a shorter

annealing time of 2 hours in an attempt to develop a simple and economic method for mass production of C- TiO₂.

The TiC particles were placed on a substrate and loaded into a muffle furnace at room temperature. The furnace was then very quickly heated in air to reach the target temperature of 350-600 ° C for 2-50 hours for the oxidation of TiC in C-TiO₂ with various ratios of carbon, oxygen, anatase, and rutile. Black powders turned to whitish gray after oxidation. The synthesized C- TiO₂ was denoted as CT-A-B, where A and B refer to the temperature and oxidation time, respectively.

Figure 7 shows XRD samples of C- TiO₂. It can be seen from the figure that the transformation of the primary TiC was completed 8 hours after oxidation at a temperature of 350 ° C and 2 hours of further oxidation at a temperature of 400 ° C. The mixed phase of anatase and rutile TiO₂ was observed in all the samples. The appearance of the rutile phase at low temperatures is explained by the process of spontaneous combustion, accompanied by an uncontrolled increase in the temperature of the furnace.

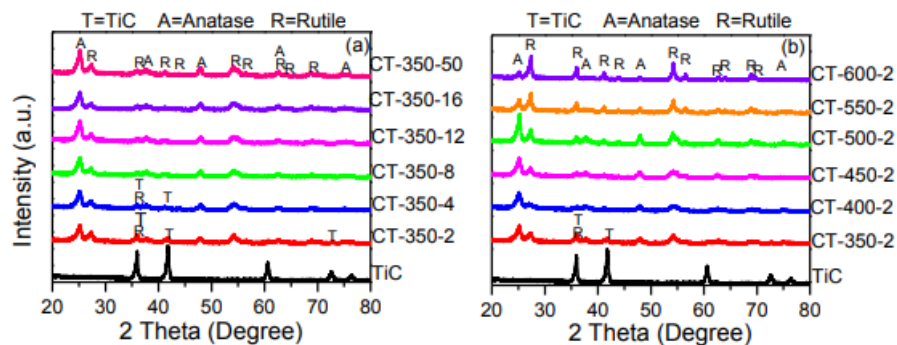


Figure 7 - XRD samples of C- TiO₂ synthesized at (a) 350 ° C for 2-50 hours and (b) 350-600 ° C for 2 hours [4]

The morphology of C- TiO₂ was studied using field scanning electron microscopy (TEM). Figure 8 shows photographs of PSEM of CT-350-2 and CT-500-2 samples.

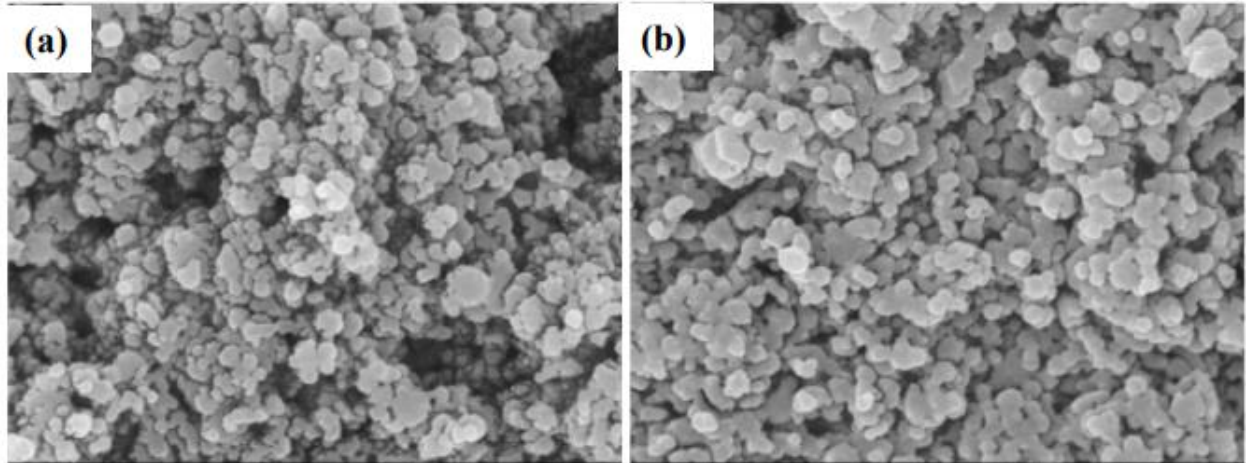


Figure 8 - HRTEM samples (a) CT-350-2 (b) CT-500-2 [4]

The sample CT-350-2 showed a non-uniform size distribution in the range of 20-100 nm, and the sample CT-500-2 demonstrated a similar morphology with a small increase in the particle size of 40-100 nm.

The specific surface area of the C- TiO₂ particles was measured using the BET method. Some results of BET surface analysis of synthesized C- TiO₂ at different calcination temperatures and calcination times are given in Table 3.

Table 3. Results of BET analysis [4]

Sample	CT-350-2	CT - 350-8	CT - 350-16	CT - 350-50	CT - 400-2	CT - 450-2	CT - 500-2	CT - 550-2
Surface area m ² / g	23.0	31.9	32.6	30.5	44.1	30.8	26.6	15.6

Using TEM analysis, it was determined that carbon is present in the TiO₂ matrix as interstitial carbon and as a carbon substitute in oxygen vacancies.

Fourier transform analysis of IR spectroscopy (FTIR) was carried out to study chemical bonds of synthesized C- TiO₂ (Fig. 9). For comparison, commercial C- TiO₂ (Kronos vlp 7000) was prepared.

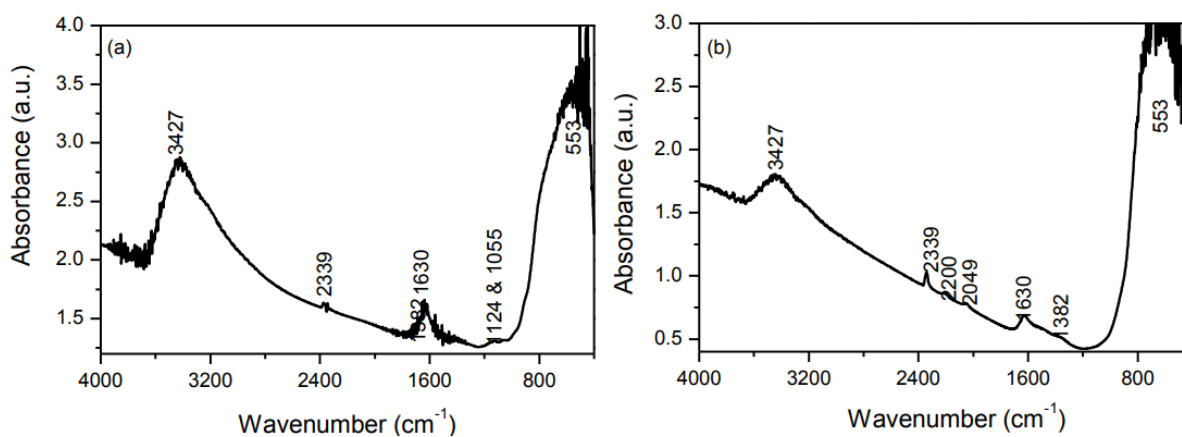


Figure 9 - FTIR (a) Kronos (b) CT-350-8 [4]

The figure shows that a broad absorption band at 553 cm^{-1} and small peaks at 1382 cm^{-1} appearing in all the samples can be attributed to vibrations of Ti-O-Ti bonds and carboxylate species. For synthesized C-TiO₂ peaks of 2200 cm^{-1} and 2049 cm^{-1} can be attributed to the stretching vibrations of graphite-like carbon.

The photocatalytic activity was evaluated using a spectrometer. Diffuse reflection spectra were registered in the range 240-800 nm, then, to obtain absorption spectra, the Kubelka-Munk transformation was performed.

Figure 10a shows the optical absorption spectra of commercial TiO₂ and C-TiO₂ powders (Kronos vlp 7000). Figure 10b shows the absorption spectra of TiC and C-TiO₂ synthesized by oxidation at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2-50 hours. Figure 10c shows the absorption spectra of C-TiO₂ synthesized by oxidation at temperatures from 350 to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 hours.

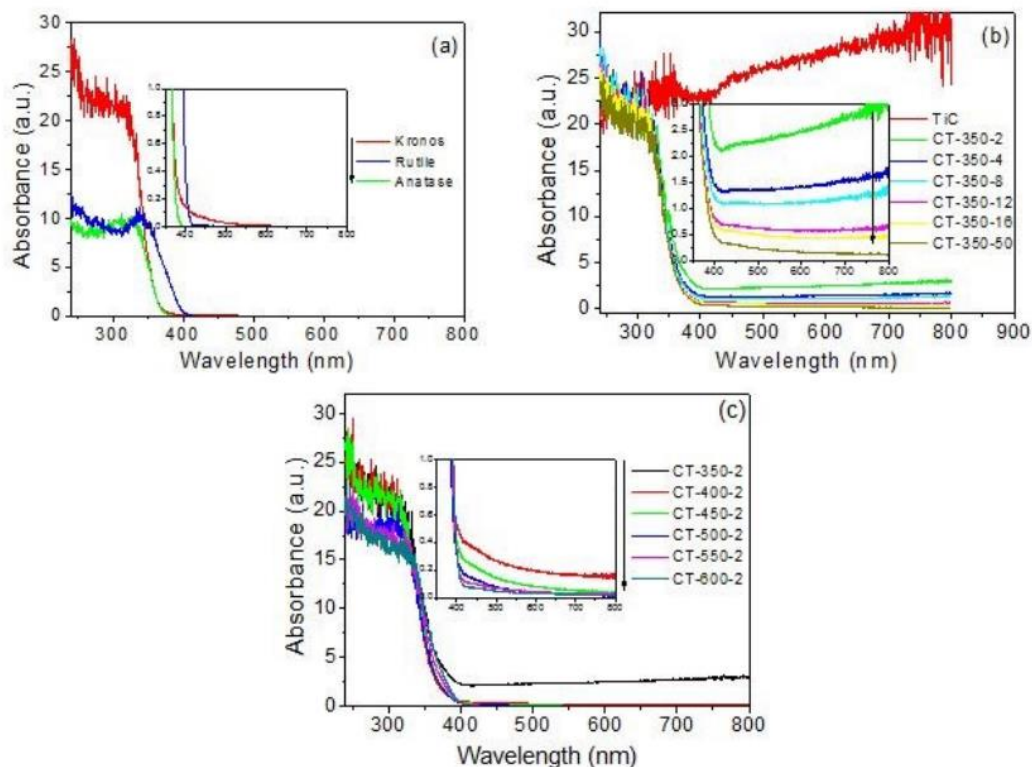


Figure 10 - Absorption spectra of commercial TiO_2 and Kronos powders, (b) TiC and CT-350 are 2-50 h, (c) CT-350-600 for 2 h [4]

Samples obtained at different temperatures and calcination times showed the ability to absorb visible light, which is due to the presence of carbon in the samples. Samples CT-350-2 and sample CT-400-2 showed better photocatalytic activity. The absorption of light decreased with increasing temperature or calcination time. [4]

Conclusion

In the literature review, papers on methods for the preparation of carbon-containing titanium dioxide, as well as various methods for analyzing nanocomposites, were presented. From the contents of the articles it can be concluded that titanium dioxide finds its application not only as a photocatalyst.

From a comparison of all the methods presented, it can be concluded that:

1. All of them are too time-consuming;
2. they have many stages of treatment;
3. The synthesis process takes place at high temperatures, hence entails a large expenditure of energy;
4. The reagents are expensive that can limit the number of experiments.