

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Эльман Роман Романович

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ И
ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Кудияров Виктор Николаевич

кандидат технических наук, доцент отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск

Официальные оппоненты:

Абзаев Юрий Афанасьевич

доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», г. Томск

Курзина Ирина Александровна

доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Защита диссертации состоится «29» мая 2024 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, Томский политехнический университет, ученому секретарю диссертационного совета ДС.ТПУ.03; e-mail: ghyngazov@tpu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.03, доктор технических наук



Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время во всем мире остро стоят проблемы ресурсосбережения, выработки и хранения энергии. Не менее актуальными являются проблемы экологии, связанные с выбросами двуокиси углерода и других вредных газов в атмосферу. В контексте декарбонизации энергетической системы за последние годы наблюдается значительный рост интереса со стороны исследователей, правительства и промышленных предприятий к разработке и использованию новых энергоэффективных и экологически чистых технологий производства, хранения, транспортировки и потребления энергии.

Согласно современным тенденциям развития энергетической системы Российской Федерации и зарубежных стран, в качестве эффективного и экологически чистого энергоносителя предлагается использовать водород. Водород нетоксичен, обладает большой удельной теплотой сгорания, а его запасы неограничены, если рассматривать производство водорода из воды методом электролиза. Однако для масштабирования водородной энергетики необходимо преодолеть некоторые ограничения, характерные как для производства водорода, так и для его хранения и транспортировки. В частности, разработка подходов к твердотельному хранению водорода в виде гидридов металлов с приемлемой рабочей температурой, высокой емкостью высокой емкости и циклической стабильностью является главным ограничивающим фактором для практического применения водорода.

Гидрид магния является одним из перспективных материалов для аккумуляции водорода благодаря низкой стоимости, распространенности и большой гравиметрической теоретической емкости в 7,65 масс. % водорода. Тем не менее, данный материал обладает недостатками, такими как высокая температура выхода водорода, высокие энергия активации сорбции и десорбции водорода, а также невыдающаяся стабильность при многократных циклах гидрирования/дегидрирования. Это затрудняет его практическое применение. Для решения данных проблем существует способ, заключающийся в добавлении к магнию различных каталитических добавок, улучшающих водородсорбционные и десорбционные свойства данного материала. Одной из таких добавок являются углеродные нанотрубки, способствующие снижению температуры сорбции и десорбции водорода, а также увеличению циклической стабильности. Образующийся композит на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок обладает сниженной температурой сорбции и десорбции водорода, а также увеличению циклической стабильности. При этом одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) могут быть легко синтезированы в больших масштабах, что делает данный материал одним из наиболее подходящих с точки зрения экономической эффективности. Если рассматривать системы хранения и очистки водорода, то, помимо улучшения свойств гидридообразующего материала-накопителя водорода за счет применения катализаторов, характеристики таких систем могут

быть усовершенствованы за счет тщательно спроектированной конструкции металлгидридной системы и организации эффективного теплообмена. Часто для этого в систему вводят теплопередающие поверхности. Тем не менее, определение механизмов взаимодействия водорода с композитами на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, и подбор параметров теплообменника для металлгидридных систем на основе данного композита являются актуальными задачами.

В связи с этим, **целью настоящей работы являлась** выявление закономерностей влияния параметров синтеза, условий гидрирования/дегидрирования композита MgH_2 -ОУНТ на характеристики взаимодействия композита с водородом.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Выбор оптимальных параметров синтеза композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок для снижения энергии активации десорбции водорода.

2) Формирование композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок методом механохимического синтеза и изучение морфологии поверхности, элементного состава, особенностей фазовых переходов и эволюции дефектной структуры синтезированного композита при термостимулированной десорбции водорода.

3) Экспериментальное определение характеристик взаимодействия водорода с композитом на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок.

4) Установление механизмов влияния углеродных нанотрубок на водородсорбционные и десорбционные свойства магния и гидрида магния.

5) Моделирование системы очистки и хранения водорода на основе разработанного композита при помощи численных методов.

Научная новизна работы.

1. Впервые произведена оценка фазовых переходов и эволюции дефектной структуры композитной системы на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок при помощи методов *in situ* в процессе термостимулированной десорбции.

2. Впервые показано, что для композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок наблюдается десорбция водорода при температурах, ниже температуры диссоциации гидрида магния.

3. Впервые показано, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру гидрида магния приводит к формированию дефектной структуры в области внедрения.

4. Продемонстрировано, что добавление углеродных нанотрубок к гидриду магния приводит не только к улучшению теплообмена, но и к снижению энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода.

Положения, выносимые на защиту.

1. Энергия активации диссоциации гидрида магния в композите, который представляет собой частицы гидрида магния со средним размером 3 ± 1 мкм и пучки нанотрубок со средней длиной 20 ± 10 мкм, равномерно распределенные по объему композита, составляет 162 ± 8 кДж/моль H_2 , что на 15 % ниже по сравнению с энергией активации десорбции водорода из гидрида магния (189 ± 1 кДж/моль H_2).

2. Формирование композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок приводит к снижению энергии активации на 13-17% и увеличению скорости сорбции/десорбции водорода на 10–26%, по сравнению с гидридом магния, за счет образования новых центров зарождения гидридной/металлической фазы.

3. Диссоциация водородсодержащих дефектов, сформированных в результате внедрения углеродных нанотрубок в гидрид магния, приводит к низкотемпературному выходу водорода в процессе нагрева композита при температурах существенно ниже ($230\text{--}240^\circ\text{C}$), чем температура разложения гидрида магния ($370\text{--}380^\circ\text{C}$).

4. Разработанные оригинальная конструкция испытательной ячейки и методика верифицируют результаты численного моделирования тепло- и массопереноса в металлгидридной системе на основе гидрида магния с углеродными нанотрубками и теплообменными элементами.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики взаимодействия водорода с металлами и имеют фундаментальный характер. Установлены механизмы влияния углеродных нанотрубок на водородсорбционные и десорбционные свойства магния и гидрида магния.

Практическая значимость работы

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Научный проект «Выделение, очистка, компримирование и хранение водорода» в рамках дополнительного соглашения между ТПУ и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2023-375 от 3 апреля 2023 года, Приоритет-2030-НИП/ЭБ-041-375-2023.

2. Грант РФ "Разработка научно-технических основ проектирования металлгидридных систем хранения водорода с применением методов цифрового моделирования и 3D прототипирования" в рамках соглашения между ТПУ и Российским Научным Фондом № 22-29-01280 от 18 января 2022 и 2023 года, 0.0009.РНФ.2022.

3. Государственное задание «Наука», проект №FSWW-2023-0005 по теме: «Разработка и применение радиоизотопных источников для анализа функционально-градиентных материалов водородной и ядерной энергетики».

4. Государственное задание «Наука», проект №FSWW-2021-0017 по теме: «Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем».

5. Государственное задание «Наука», проект №FSWW-2020-0017 по теме: «Позитронная спектроскопия изменений дефектной структуры в процессе воздействия водорода на новые функциональные материалы».

6. Научный проект № ВИУ-ОЭФ-177/2020, финансируемый из средств субсидии Программы повышения конкурентноспособности Томского политехнического университета в 2020 году, "Формирование и исследование новых функциональных композитов на основе металл-органических каркасов (MOFs), углеродных наноматериалов и гидридообразующих металлов для разработки эффективных материалов-накопителей водорода".

7. Научный проект № ВИУ-ОЭФ-66/2019, финансируемый из средств субсидии Программы повышения конкурентноспособности Томского политехнического университета в 2019 году, "Разработка научно-технических основ контроля структурно-фазовых изменений и деградации эксплуатационных свойств материалов ядерной и водородной энергетики".

Методология и методы исследования. Использовалась методология, заключающаяся в применении большого количества взаимодополняющих экспериментальных методов исследования и статистическая обработка результатов. В качестве объекта экспериментального исследования выступает композитная система на основе MgH_2 и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) Tuball. Синтез композита осуществлялся в шаровой планетарной мельнице АГО-2. В данной работе использовались следующие методы исследования структуры и свойств: сканирующая электронная и просвечивающая микроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгеноструктурный анализ, методы доплеровского уширения аннигиляционной линии и спектроскопии времени жизни позитронов.

Все процедуры подготовки образцов, включая распаковку, загрузку в размольные стаканы, распределение порошка в различные емкости и помещение образцов в эксикатор для дальнейших исследований проводились в перчаточном боксе СПЕКС ГБ 02М в атмосфере очищенного аргона (99,999 %), который содержит менее 1 ppm водяного пара и 1 ppm кислорода, минимизируя загрязнение материалов.

Газофазное наводороживание магния и композита, а также изучение водородсорбционных и десорбционных свойств данных материалов производилось с использованием специального автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller (GRC) со встроенным квадрульным

масс-спектрометром RGA100. Данный комплекс основан на одном из волюметрических методов для определения сорбционных свойств твердотельных материалов – методе Сивертса.

Исследование микроструктуры композита проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X Max 50, а также просвечивающего электронного микроскопа Phillips CM-12. Рентгеноструктурный анализ магния, гидрида магния и композита MgH_2 –ОУНТ проводился путем анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S с высокоскоростным широкоугольным детектором OneSight.

Определение содержания водорода в гидриде магния, а также композитах на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок осуществлялось методом нагрева или плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа с использованием анализатора водорода RHEN 602 фирмы LECO. Для синхронного термического анализа, сочетающего методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) в одном измерении, применялся прибор STA 449 F3 Jupiter.

Дополнительное уточнение структуры образцов, а также *in situ* исследования фазовых переходов в системе магний-водород при термостимулированном выходе водорода проводились методами дифрактометрии с использованием источника синхротронного излучения в специализированной лаборатории «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН. Для проведения *in situ* экспериментов был использован цифровой комплекс позитронной аннигиляционной спектроскопии, сочетающий в себе автоматизированный газовый реактор и спектрометрический модуль, реализующий метод Доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ). Для расчетов трехмерной модели системы хранения водорода использовался пакет программ Comsol Multiphysics 6.1 с применением метода конечных элементов.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается применением современных методов исследований с достаточной воспроизводимостью измерений, а также обработкой экспериментальных данных на современном оборудовании. Статистическая обработка полученных результатов проводилась с необходимым количеством повторных измерений с сопоставлением данных с результатами, полученными другими исследователями. Исследования проводились с использованием верифицированных методик с применением откалиброванных установок и средств измерений. Полученные результаты не противоречат имеющимся в научной литературе данным и сформированном представлении о материалах-накопителях водорода на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок. Опубликованные в рейтинговых изданиях материалы по теме исследования также свидетельствуют о достаточной апробации, подтверждающей достоверность полученных результатов.

Личный вклад автора заключается в выполнении всех расчетных работ самостоятельно и в проведении экспериментальных исследований в составе научного коллектива, обработке результатов измерений, их анализе на основе существующих представлений в области физики конденсированного состояния.

Публикации. Результаты научно-квалификационной работы изложены в 15 научных статьях, в том числе в 2 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК, и в 13 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science) и «Скопус» (Scopus).

Структура и объем работы. Научно-квалификационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем научно-квалификационной работы составляет 142 страницы, включая 53 рисунка, 12 таблиц, 258 библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, связанной с улучшением свойств Mg/MgH₂ за счет добавления различных каталитических добавок. Описаны основные проблемы водородной энергетики и показана необходимость изучения особенностей взаимодействия материалов на основе Mg/MgH₂ и углеродных нанотрубок с водородом, а также основных методов усовершенствования тепло- и массопереноса в металлогидридных системах очистки и хранения водорода.

В первой главе содержится анализ современного состояния разработок материалов для хранения водорода, в частности, рассмотрены способы улучшения водородсорбционных и десорбционных свойств гидрида магния. Основное внимание уделено композитам и смесям на основе гидрида магния с добавлением углеродных нанотрубок, а также решениям, способствующим улучшению характеристик систем хранения и очистки водорода за счет усовершенствования тепло- и массопереноса в металлогидридной засыпке.

В настоящее время рассматривается несколько основных способов хранения водорода. К ним относится хранение газообразного водорода в сжатом виде, хранение в сжиженном, адсорбированном состоянии, а также в химически-связанном виде в жидких органических носителях или металлических гидридах. Каждый из вышеперечисленных методов характеризуется определенными преимуществами, однако имеет и недостатки, ограничивающие его практическое применение. Твердотельное хранение водорода в металлических гидридах привлекает наибольшее внимание благодаря высокой объемной емкости и относительной безопасности. К современным гидридообразующим материалам, способным аккумулировать водород, относят различные системы на основе редкоземельных металлов, сплавы на основе титана, циркония, магния и др. Из всего многообразия гидридообразующих металлов

наибольшее внимание уделяется материалам-накопителям водорода на основе магния, который, благодаря высокой распространенности, дешевизны и высокой емкости хранения водорода.

Тем не менее было доказана необходимость в присутствии катализатора для улучшения свойств взаимодействия магния с водородом. К факторам, затрудняющим диффузию водорода вглубь частиц, относится оксидная пленка на поверхности магния. Еще одним фактором, ограничивающим скорость проникновения водорода в объем материала в процессе образования гидрида, является образование почти непроницаемого слоя гидрида на поверхности частиц магния, препятствующего диффузии водорода. Общеизвестно, что измельчение в шаровой мельнице позволяет разрушать оксидную пленку на поверхности частиц, способствуя лучшей реакции с водородом. Помимо этого, шаровые мельницы могут использоваться для улучшения характеристик взаимодействия водорода с магнием путем его модификации каталитическими добавками, снижающими стабильность гидрида магния.

Высокий интерес представляют композиты, состоящие из Mg/MgH_2 и адсорбирующих материалов. Так, совместное измельчение углеродных нанотрубок положительно сказывается на водородсорбционных и десорбционных свойствах Mg/MgH_2 благодаря увеличению удельной площади поверхности, формированию новых центров зарождения гидридной/металлической фазы и каталитического воздействия металлических наночастиц.

Рассматривая системы хранения и очистки водорода, проблемам теплопроводности металлогидридной засыпки уделяется значительное внимание. К таким ограничивающим факторам относятся: 1) реакция гидрирования, протекающая с большим тепловым эффектом на границе газ-твердое тело; 2) низкая эффективная теплопроводность материала-накопителя водорода; 3) значительная зависимость равновесного давления от температуры частиц сплава. Для решения данных проблем выделяется два пути: изменение теплофизических свойств металлогидридного слоя путем, например, смешивания и/или прессования порошка металлогидрида с порошками металлов с высокой теплопроводностью или углеродными наноматериалами; или введение в металлогидридный реактор дополнительных теплообменных поверхностей. В связи с этим большинство исследований связано с подбором оптимального вида и геометрии теплообменника, с учетом занимаемого объема в металлогидридной засыпки, скорости зарядки и разрядки системы, а также эффективности подвода и отвода тепла. Так как композит MgH_2 -ОУНТ обладает высокой теоретической емкостью, однако требует подвода высокой температуры для активации процессов сорбции и десорбции водорода, в данном случае значительный интерес представляет изучение эффективности металлогидридных систем на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок с теплообменником, геометрия которого может быть подобрана при помощи методов численного моделирования.

Вторая глава посвящена представлению аппаратуре для подготовки порошков композита и методов их исследований. Получение гидрида магния для синтеза композитов производилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller методом газофазного наводороживания. Получение спектров термостимулированной десорбции композитов также осуществлялось на данном комплексе со встроенным квадрупольным масс-спектрометром RGA100. Структурно-фазовый анализ проводился на дифрактометре XRD-7000S, морфология определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, термогравиметрический анализ/дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на установке STA 449 F3 Jupiter. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась на микроскопе CM 12. Изучение фазовых переходов в композите магния при дегидрировании проводилось *in situ* в процессе термостимулированной десорбции в газовом потоке в специализированной лаборатории «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН. Для *in situ* исследования эволюции дефектов при термическом воздействии использовался источник позитронов на основе изотопа Cu-64, полученный на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ, а также цифровой комплекс позитронной аннигиляционной спектроскопии, сочетающий в себе автоматизированный газовый реактор и спектрометрический модуль. Спектрометрический модуль реализует метод Доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) в режиме *in situ* с экспериментом в газовом реакторе и состоит из высоковольтного блока питания и двух полупроводниковых детекторов на основе особо чистого германия. Для моделирования и анализа металлгидридной системы на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок использовался пакет программ COMSOL Multiphysics. Данное программное обеспечение может быть эффективно использовано для расчета металлгидридных систем хранения водорода, в том числе для систем на основе гидрида магния. Для изготовления образцов теплообменников различной геометрии и отработки 3D-моделей методом проволочного электронно-лучевого аддитивного сплавления использовалась лабораторная установка, разработанная в ИФПМ СО РАН. В целях экспериментального изучения свойств разработанного композита и теплообменной системы разработана испытательная ячейка с резистивным нагревателем.

Третья глава посвящена разработке и синтезу порошка композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, а также оценке характеристик взаимодействия водорода с данным композитом. Для синтеза композитов был получен гидрид магния с содержанием гидрида около 97 об. % и содержанием металлической фазы магния 3 об. %. Совместное измельчение гидрида магния с 5 масс. % углеродных нанотрубок в течение 180 минут при частоте вращения размольных стаканов 300 об/мин приводит к формированию композита, который представляет собой частицы гидрида магния со средним размером 3 ± 1 мкм и пучки

нанотрубок со средней длиной 20 ± 10 мкм, равномерно распределенные по объему композита. Из результатов рентгенофазового анализа можно сделать вывод об отсутствии рефлексов от углеродсодержащих материалов и кристаллической решетки нанотрубок, однако наблюдаются слабые рефлексы, соответствующие металлическим катализаторам роста углеродных нанотрубок. Из экспериментальных результатов по термостимулированной десорбции водорода было получено, что максимум выхода водорода из композита на $27\text{--}40$ °С меньше, чем из гидрида магния без добавления углеродных нанотрубок (Рисунок 1).

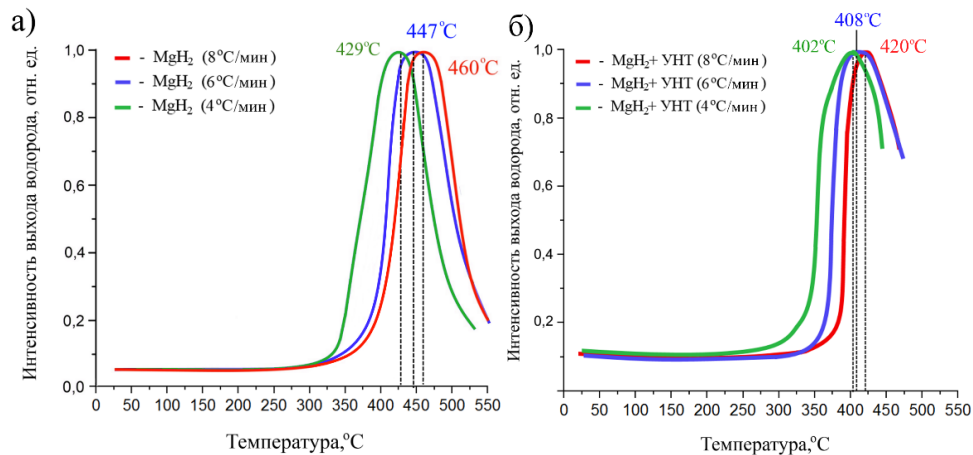


Рисунок 1 – Кривые термостимулированной десорбции, полученные при разной скорости нагрева для MgH₂ (а) и композита MgH₂–ОУНТ (б)

Для оценки эффективности десорбции водорода из композита MgH₂–ОУНТ с оптимальными параметрами синтеза, были проанализированы спектры термостимулированной десорбции с помощью метода Киссинджера (Рисунок 2).

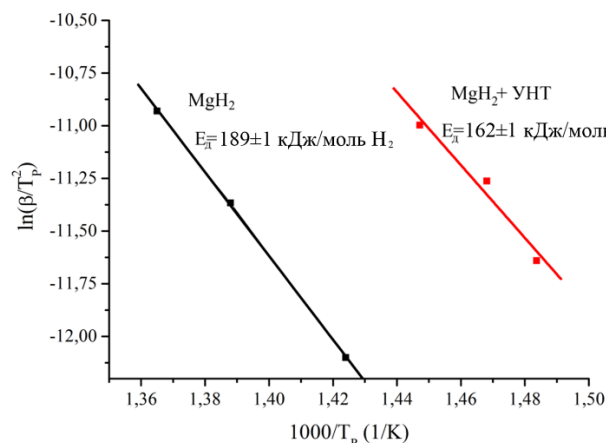


Рисунок 2 – Графики по методу Киссинджера для MgH₂ и композита MgH₂–ОУНТ

Результаты расчета показали, что энергия активации десорбции водорода для композита MgH₂–ОУНТ составила 162 ± 1 кДж/моль Н₂, что на 15% меньше чем у гидрида магния MgH₂ (189 ± 1 кДж/ моль Н₂). Таким образом добавление ОУНТ позволяет снизить энергию активации десорбции водорода и обеспечить более низкую температуру выхода водорода.

По кривым сорбции водорода (Рисунок 3) выявлено, что скорость сорбции водорода магнием снижается с понижением температуры. При этом скорость сорбции водорода композитом снижается не так значительно с понижением температуры, демонстрируя улучшенную кинетику сорбции по сравнению с исходным магнием при температуре 563 К. Так, скорость сорбции водорода композитом составила 0,084 масс.%/мин в первые 50 минут, что на 18% выше, чем для магния (0,071 масс.%/мин). При температуре 653 К скорость сорбции композитом уже на 26% больше, чем скорость сорбции магнием в первые 10 минут. Однако добавление углеродных нанотрубок привело к падению емкости по водороду на 0,6-0,9 масс.%. По данным, полученным с помощью анализатора водорода RHEN602, содержание водорода в исходном MgH_2 составило 6,01 масс. %, а содержание водорода в композите 5,54 масс. %

На основе модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (ЖМАК), описывающей процесс фазового перехода при постоянной температуре, выполнен расчет энергий активации сорбции (E_a) и десорбции (E_d), характеризующие материал в соответствующих процессах. Как показано на рисунке 3 (д, е), значения E_a для композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ составляют 83 кДж/моль, что на 13,5% ниже значения, полученного для магния (96 кДж/моль).

На рисунке 3 (в, г) также показаны логарифмические графики для Mg и композита с ОУНТ при различных температурах, построенные по модели ЖМАК. В общем случае лимитирующий процесс, размерность роста и поведение зародышеобразования гидрида могут влиять на порядок реакции n . Значения n для реакции сорбции составили от 1 до 1,5, что указывает на то, что сорбция протекает по диффузионно-контролируемому механизму. Согласно модели ЖМАК, $n=1$ означает, что стадия, лимитирующая скорость реакции, связана с фазообразованием.

При измельчении в шаровой мельнице увеличивается плотность структурных дефектов, которые являются местами зародышеобразования фазы MgH_2 , образующейся в процессе сорбции. Добавление углеродных нанотрубок приводит к еще большему увеличению плотности мест зарождения фазы MgH_2 как на частицах Fe, осажденных с нанотрубок, так и в местах внедрения ОУНТ. При наводороживании структурные дефекты действуют как центры зародышеобразования, а скорость зародышеобразования увеличивается за счет увеличения плотности дефектов. Таким образом, атомы водорода быстрее накапливаются в дефектах, образуя фазу гидрида металла с последующим ростом в объем металлической фазы.

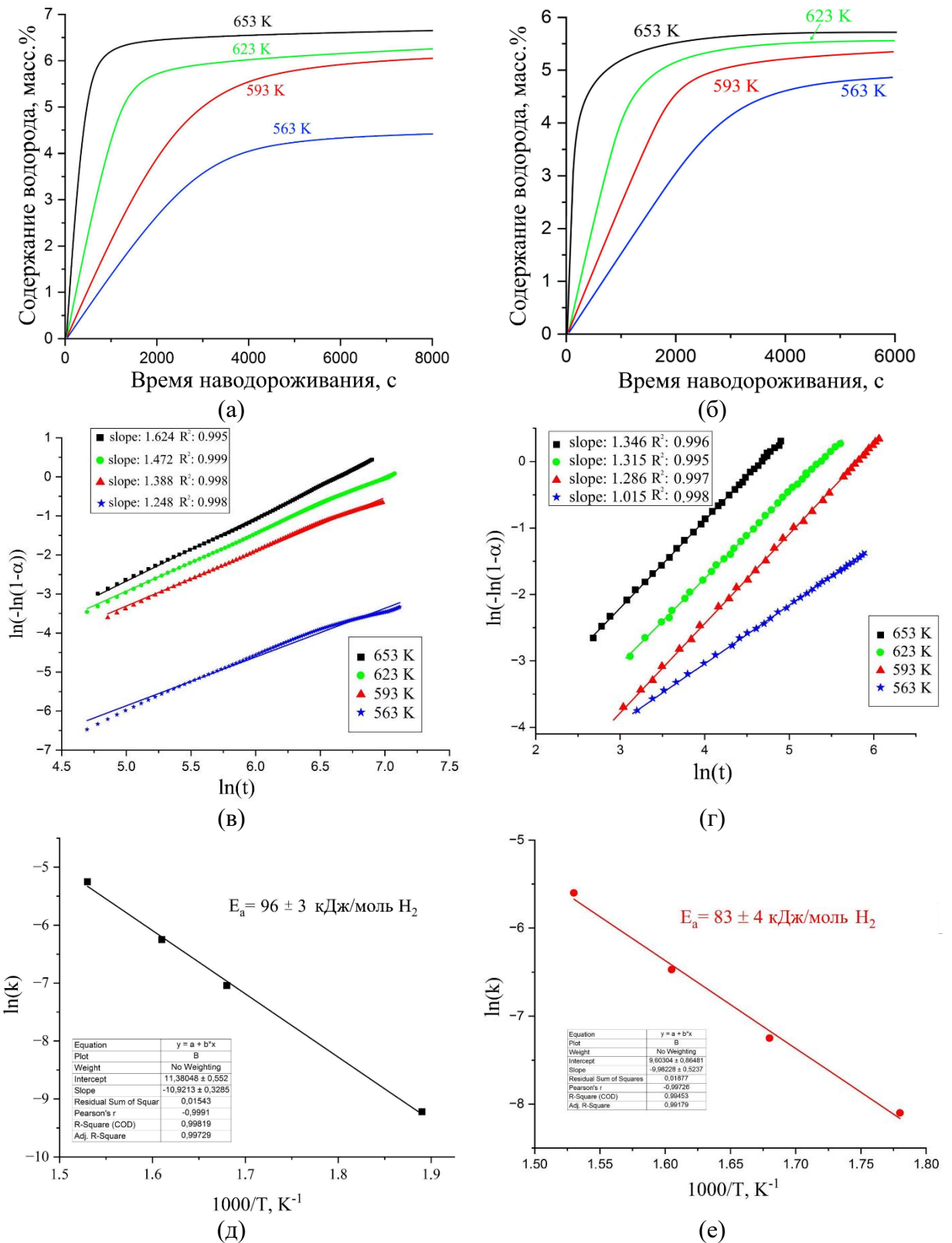
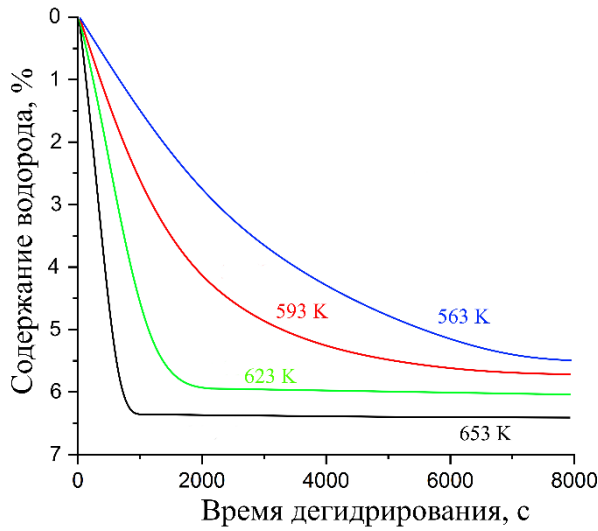
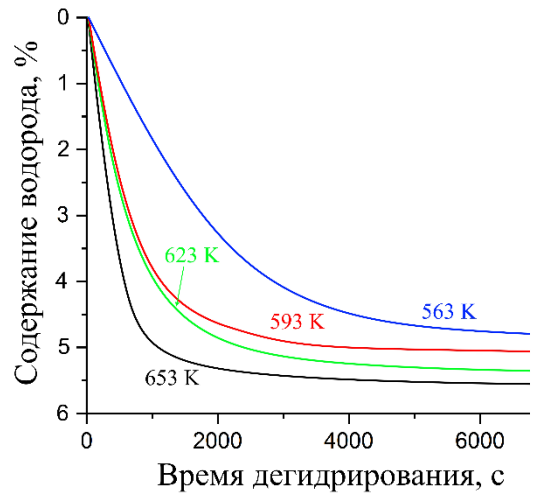


Рисунок 3 – Кривые сорбции водорода магнием (а) и композитом (б); соответствующие им зависимости по модели ЖМАК для магния(в) и для композита (г); и графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для магния (д) и композита (е)

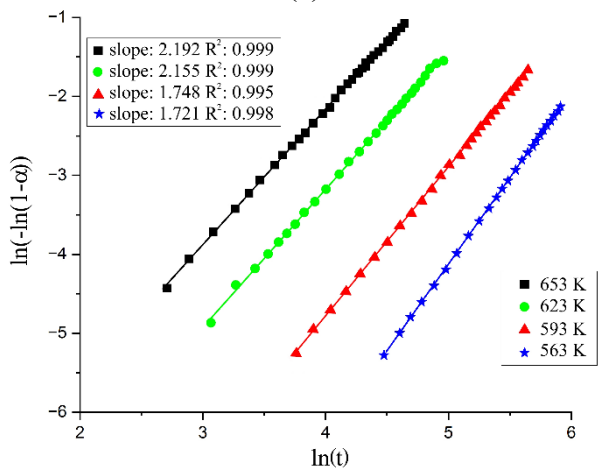
На рисунке 4 представлены кривые десорбции водорода из гидрида магния и композита с одностенными углеродными нанотрубками.



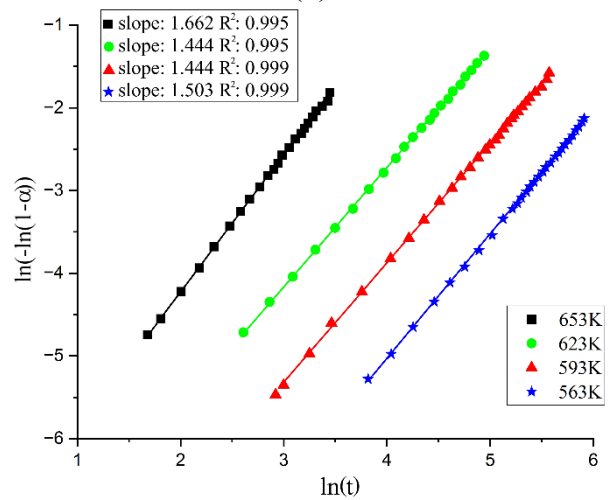
(а)



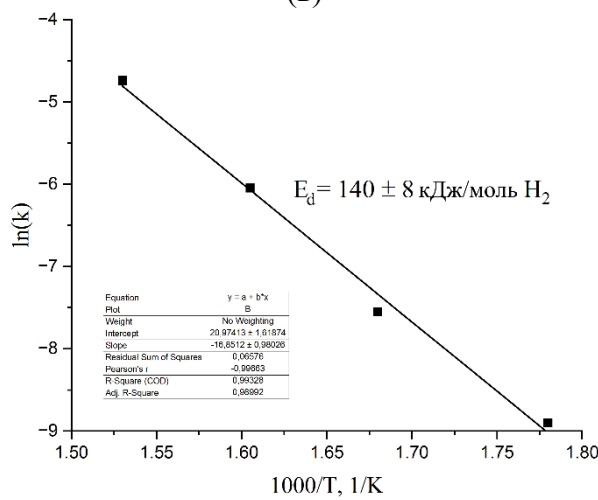
(б)



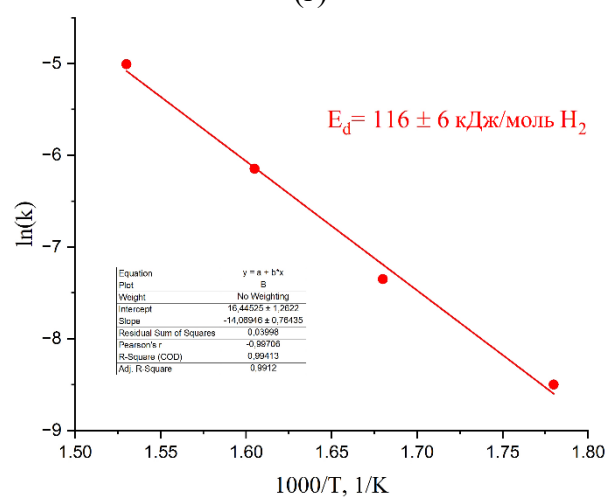
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 4 – Кривые десорбции водорода магнием (а) и композитом (б); соответствующие им зависимости по модели ЖМАК для магния(в) и для композита (г); и графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для магния (д) и композита (е)

Композит демонстрирует меньшее содержание водорода спустя 2000 секунд, что говорит о более быстрой скорости десорбции, которая составляет около 0,1 масс.%/мин при температуре

563 К, в то время как для MgH_2 скорость десорбции составила 0,08 масс.%/мин (разница 20%). При температуре 593 К разница составляет 10%, а при более высоких температурах скорость десорбции становится сопоставимой. Построенные по модели ЖМАК зависимости позволили определить энергию активации десорбции водорода из образцов рассматриваемых материалов. Для композита MgH_2 –ОУНТ энергия активации десорбции составила 116 кДж/моль, что на 17% ниже значения, полученного для магния (140 кДж/моль). Значения n в данном случае для гидрида магния составили от 1,7 до 2,2, в тоже время для композита они равны от 1,4 до 1,7. При этом для Mg наблюдается довольно постоянная скорость реакции (в течение 800 секунд для образца во время десорбции при 653 К, 1600 секунд для образца во время десорбции при 623 К и т.д.), что указывает на поверхностно-контролируемый процесс. Можно предположить, что поверхностная рекомбинация, необходимая для образования молекулы H_2 , происходит недостаточно быстро и представляет собой лимитирующую стадию. Лишь позднее, когда реакция замедляется, скорость реакции на границе раздела Mg– MgH_2 становится лимитирующей стадией. Для композита данная стадия наступает раньше.

В целом механизм роста кристаллитов Mg при десорбции водорода из MgH_2 можно интерпретировать следующим образом. При десорбции водорода из нанокристаллического MgH_2 на свободной поверхности частиц зарождается металлическая фаза Mg. После зародышеобразования Mg контролируемый интерфейсом рост металлического Mg происходит одномерно на первой стадии десорбции водорода (начальный рост происходит почти вдоль одномерных линейных дефектов). На втором этапе контролируемое границей утолщение линейных кристаллитов Mg происходит преимущественно до тех пор, пока соседние кристаллиты не соединятся между собой. Таким образом, скорость десорбции водорода на второй стадии относительно высока. После этого к концу перехода кристаллиты Mg растут только в продольном направлении, так что скорость десорбции водорода становится медленнее. УНТ формируют дефекты на границе раздела (MgH_2 /УНТ) и могут выступать в качестве центров зародышеобразования Mg.

Исследуя дальнейшие свойства композита, было обнаружено, что в результате совместного измельчения MgH_2 с ОУНТ удельная поверхность по БЭТ/ N_2 увеличилась с 9 до 29 $\text{m}^2/\text{г}$, что свидетельствует о сохранении структуры ОУНТ. Этот факт может говорить о возможности их встраивания в частицы MgH_2 , что приводит к созданию путей диффузии водорода и образованию дефектов. При помощи методов просвечивающей электронной микроскопии было показано, что часть углеродных нанотрубок способно внедряться в поверхность частиц гидрида магния во время процесса измельчения в шаровой мельнице (Рисунок 5).

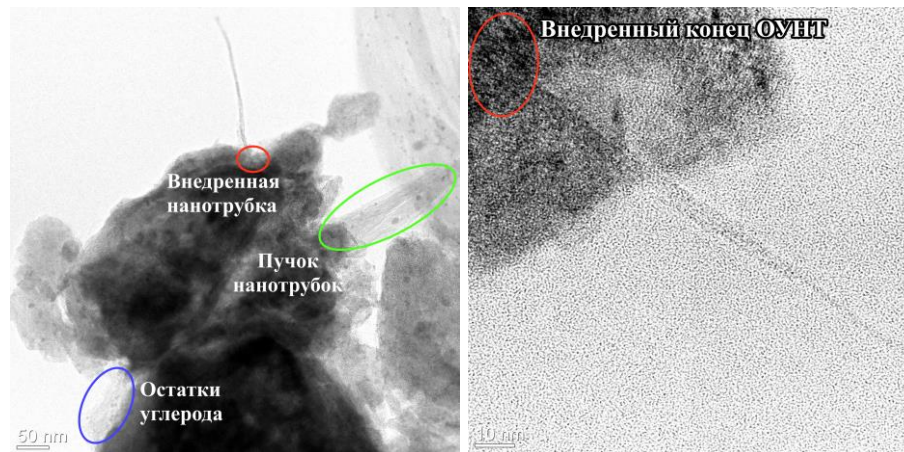


Рисунок 5 – Микрофотографии, полученные при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, демонстрирующие внедрение углеродных нанотрубок в частицу гидрид магния

В таком случае интерес вызывает изучение изменения дефектной структуры в процессе термостимулированной десорбции. Для изучения эволюции дефектной структуры могут применяться *in situ* методы позитронной аннигиляции. Выявлено, что высокотемпературный отжиг порошков, за исключением чистого Mg, приводит к необратимым изменениям в электронной структуре. В случае с порошком MgH_2 , данные изменения связаны с накоплением водород-индуцированных дефектов. В случае с MgH_2 +УНТ, данные изменения связаны с необратимыми изменениями в компонентах исследуемого композита (гидрид магния и УНТ). Из зависимостей $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ при термостимулированной десорбции водорода видно, что для гидрида магния характерно появление одного широкого и интенсивного асимметричного пика, связанного с выделением водорода на (555–750) мин при достижении температуры (615–670) К (Рисунок 6а). Это сопровождается резким ростом S параметра (изменение данного параметра отражает информацию об аннигиляции позитронов на электронах с низкими импульсами, т.е. на валентных электронах) и постепенным уменьшением W параметра (изменение данного параметра отражает взаимодействие позитронов с центральными электронами с высокими импульсами). В то же время скорость изменения параметров Доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) значительно возрастает через (430–555) мин, что соответствует интервалу температур (580–615) К. Обычно такие зависимости ($S \uparrow W \downarrow$) связаны с увеличением свободного объема (образованием дефектов вакансионного типа). Кроме того, рост S -параметра при термостимулированном разложении MgH_2 также может быть связан с переходом электронной структуры диэлектрика в металл. В этом интервале времени продолжается диссоциация водородосодержащих дефектов, а также интенсивное разложение гидрида магния.

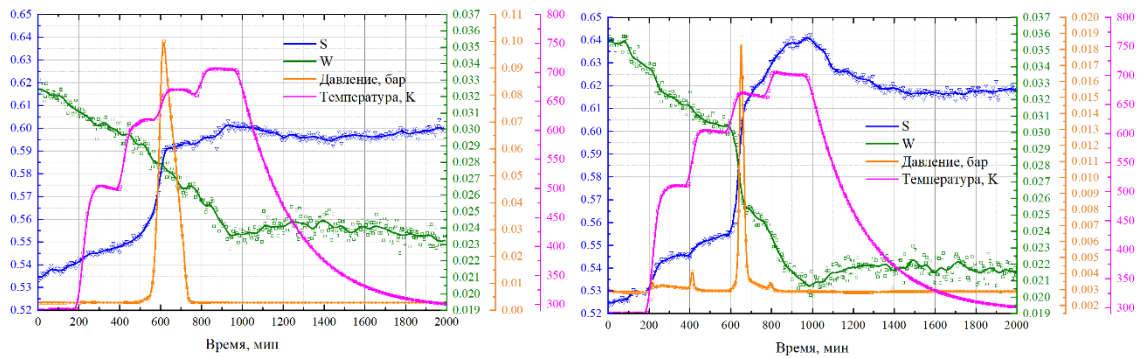


Рисунок 6 – Зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ при термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния (а) и композита MgH_2 –ОУНТ (б)

Термостимулированная десорбция водорода из композита MgH_2 –ОУНТ характеризуется наличием четырех пиков на кривой давления (рисунок 6б). Первый пик виден между 190 и 250 минутами, что соответствует повышению температуры от 290 до 480 К. Этот низкотемпературный пик, вероятно, связан с выходом остаточной атмосферы. Это сопровождается существенным увеличением параметра S и незначительным уменьшением параметра W . Эти процессы, по-видимому, имеют многогранный активационный характер, освобождая диффузионные пути в дополнение к активации поверхности композита. В этом случае диффузионными путями будут являться ОУНТ и дефекты, вызванные внедрением ОУНТ. Вариации параметров ДУАЛ от 250 до 550 минут для термостимулированной десорбции из MgH_2 и композита MgH_2 –ОУНТ очень близки и соответствуют интервалу температур (480–600) К. Это указывает на то, что для обоих материалов характерна диссоциация дефектов, связанных с водородом в этих условиях. Однако в этом диапазоне появляется второй пик на кривой давления термостимулированной десорбции для композита MgH_2 –ОУНТ. Поскольку поверхность композита уже активирована и пути диффузии открыты, диссоциация дефектов, связанных с водородом, сопровождается выделением водорода. Третий пик термостимулированной десорбции водорода из композита MgH_2 –ОУНТ приходится на диапазон температур от 600 до 670 К, за ним следуют резкие изменения параметров ДУАЛ, свидетельствующие об увеличении свободного объема. Как и при термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния, этот пик связан с выделением водорода в результате фазового перехода $MgH_2 \rightarrow Mg$. После разложения гидридов и выделения водорода изменения параметров S и W в интервале времени от 740 до 980 мин для MgH_2 и композита с 5 масс.% ОУНТ имеют определенные отличия. При нагреве композита от 660 до 705 К, что соответствует времени (770–820) минут, появляется пик термостимулированной десорбции, что, вероятно, связано с выходом водорода из дефектов с высокой энергией связи, таких как нанокластеры и границы зерен. Последующее охлаждение этих материалов от 705 К до комнатной температуры также совершенно иное, поскольку

композит с ОУНТ отличается наличием дополнительной стадии (в интервале температур от 750 до 400 К). Поскольку завершающие стадии термостимулированной десорбции водорода из композита $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$, соответствующие времени (1300–2000) минут, вполне сопоставимы и предположительно связаны с преобладанием аннигиляции позитронов в решетке магния, то дополнительная стадия термостимулированной десорбции водорода из композита $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$ во временном интервале (980–1335) минут характеризуется интенсивной перестройкой областей особой морфологии встраивания углеродных нанотрубок/наночастиц в решетку магния.

Для подтверждения наличия нескольких центров захвата водорода и возможности выхода водорода при более низкой температуре были проведены *in situ* исследования фазовых переходов в системе композит-водород в процессе термостимулированной десорбции (рисунок 7).

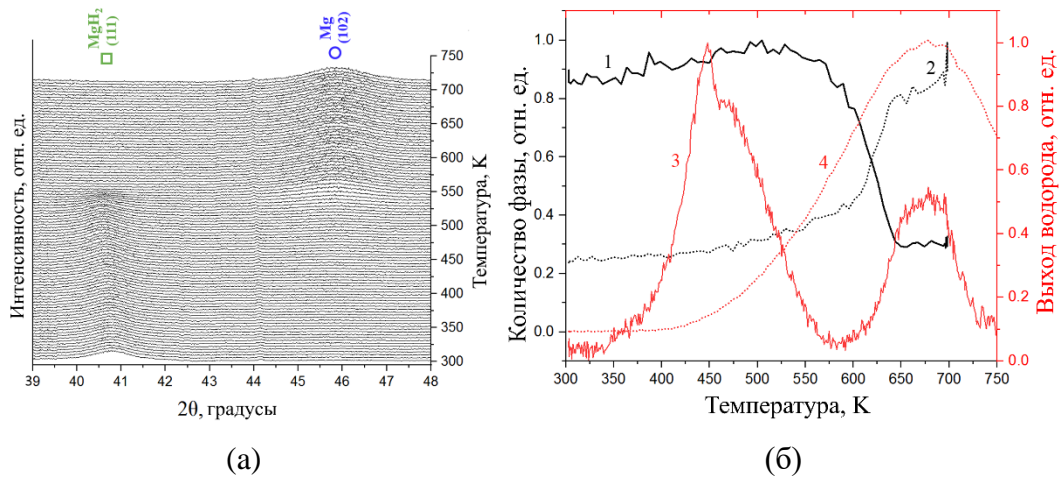


Рисунок 7 – Дифрактограммы полученные *in situ* методом в процессе нагрева композита (а) и график фазового перехода (черная линия) со спектрами термостимулированной десорбции, полученными в атмосфере аргона (красная линия) (б): 1 – фаза MgH_2 ; 2 – фаза Mg ; 3 – спектры термостимулированной десорбции водорода из композита $\text{MgH}_2\text{-ОУНТ}$; 4 – термостимулированной десорбции из гидрида магния

Согласно полученной дифрактограмме, отражающей кинетику фазовых переходов при термическом воздействии после насыщения водородом из газовой среды, снижение интенсивности рефлекса гидрида магния (111) начинается при температуре около 550 К (277 °С), что свидетельствует о начале разложения фазы MgH_2 и образовании чистого Mg . При этом, поскольку нагрев производился в атмосфере аргона, выделение водорода наблюдается при более низкой температуре по сравнению с выделением водорода в вакууме. При (600–650) К этот рефлекс полностью исчезает. Эти результаты коррелируют с графиком фазового перехода, согласно которому количество фазы гидрида магния уменьшается на 75 % при нагревании от 550 до 650 К (277–377 °С), как показано на рисунке 30 (б–1). Так, в широком диапазоне от 500 до 750 К наблюдается значительное выделение водорода, что связано с постепенным нагревом в

атмосфере аргона. Для композита MgH_2 –ОУНТ наблюдаются два максимума выхода водорода: первый – высокой интенсивности, находящийся в интервале температур (350–560) К; и второй – малой интенсивности, находящийся в интервале температур (600–730) К, что совпадает с максимумом десорбции водорода из исходного MgH_2 (рисунок 30, б–3). Следует отметить, что первый максимум выхода водорода из композита находится в области, в которой разложение гидрида магния минимально. Таким образом, первый максимум выхода водорода сопровождается активной диссоциацией дефектов, связанных с водородом, а второй пик сопровождается как диссоциацией дефектов, связанных с водородом, так и интенсивным разложением гидрида магния.

Четвертая глава посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию металлгидридной системы на основе гидрида магния с добавлением углеродных нанотрубок и оребренного теплообменника. Были рассмотрены несколько геометрий медных ребер, в том числе сплошные ребра без отверстий, перфорированные ребра с 8 отверстиями, называемые далее «радиальные ребра», и ребра с различными отверстиями, называемые далее «сложные ребра». Сложные ребра рассматривались как ребра с большей площадью поверхности теплообмена. Считалось, что на вход подается газовая смесь водорода и азота (0,001 мас. %) при постоянном давлении 30 бар. Основные допущения, использованные при построении математической модели, следующие: газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов; свойства компонентов газа постоянны; при моделировании не учитывается тепловое расширение засыпки, однако для выбранной модели металлгидридной системы хранения водорода было реализовано свободное пространство 15%; существует локальное термическое равновесие между гидридом магния и водородом; объемная доля металлгидридной засыпки остаются постоянными в процессе сорбции; система хорошо изолирована; максимальная температура нагревателя ограничена значением 653 К, что соответствует максимальной температуре выбранного патронного нагревателя (623–673) К.

Для расчетов использовались кинетические уравнения реакции для процесса абсорбции водорода, представленные Шэйз и др. (формулы 1 и 2)

$$P_{abs} > 2P_{equ}: \frac{dx}{dt} = C_a \cdot \exp\left(-\frac{E_{abs}}{RT_s}\right) \cdot \left(\frac{x-1}{2 \cdot \ln(1-x)}\right) \cdot \left(\frac{P_{abs}}{P_{equ}} - 1\right); \quad (1)$$

$$P_{equ} < P_{abs} < 2P_{equ}: \frac{dx}{dt} = C_a \cdot \exp\left(-\frac{E_{abs}}{RT_s}\right) \cdot (1-x) \cdot \left(\frac{P_{abs}}{P_{equ}} - 1\right). \quad (2)$$

Также использовалось уравнение, описывающее выделяемую металлгидридной засыпкой энергию в процессе поглощения водорода, записывается следующим образом (формула 3):

$$Q_{abs} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot wt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\Delta H_{abs}}{M_{H_2}}. \quad (3)$$

Из результатов расчетов было обнаружено, что металлгидридная засыпка, оснащенная нагревателем без ребер, поглощала около 1,5 масс.% водорода, что составляет всего 21 % прореагировавшей массы магния. Добавление трех и пяти сплошных ребер к нагревателю обеспечивает конверсию Mg в MgH_2 , достигающую 49% (3,46 масс.%) и 57% (4,0 масс.%) соответственно. Для выбранной металлгидридной системы показано, что добавление двух поперечных ребер к нагревателю с одним ребром дает больший вклад в среднюю температуру засыпки (увеличение средней температуры засыпки на 50 K), чем добавление двух ребер к нагревателю с тремя ребрами (повышение средней температуры засыпки на 34 K). Следовательно, три ребра заданной толщины являются оптимальным для рассматриваемой металлгидридной системы. Металлогидридная засыпка, оснащенная одним радиальным и одним сложным ребром, достигла степени конверсии 38 % (2,67 масс. %) и 39 % (2,76 масс. %) за 60 минут процесса сорбции, соответственно. Также стоит отметить, что, несмотря на более высокую скорость конверсии металлгидридной засыпки в металлгидридной системе, оборудованной нагревателем и пятью сплошными ребрами, через 60 минут данная конфигурация уступает конфигурациям с пятью радиальными или пятью сложными ребрами. Кроме того, скорость превращения засыпки Mg в MgH_2 , оснащенного пятью сложными ребрами, относительно не так высока по сравнению с ребрами другой геометрии, а максимальная разница в прореагировавшей фракции достигает всего 5%. Принимая во внимание полученные данные, можно сделать вывод, что оптимальным выбором будут являться радиальные и сложные ребра. Кроме того, данные ребра не занимают большого объема в металлгидридной системе.

На рисунке 8 представлен объединенный график зависимости, демонстрирующий влияние количества и геометрии ребер на объем металлгидридной засыпки, а также объем теплообменника в зависимости от средней температуры и средней массовой доли водорода в прореагировавшем веществе.

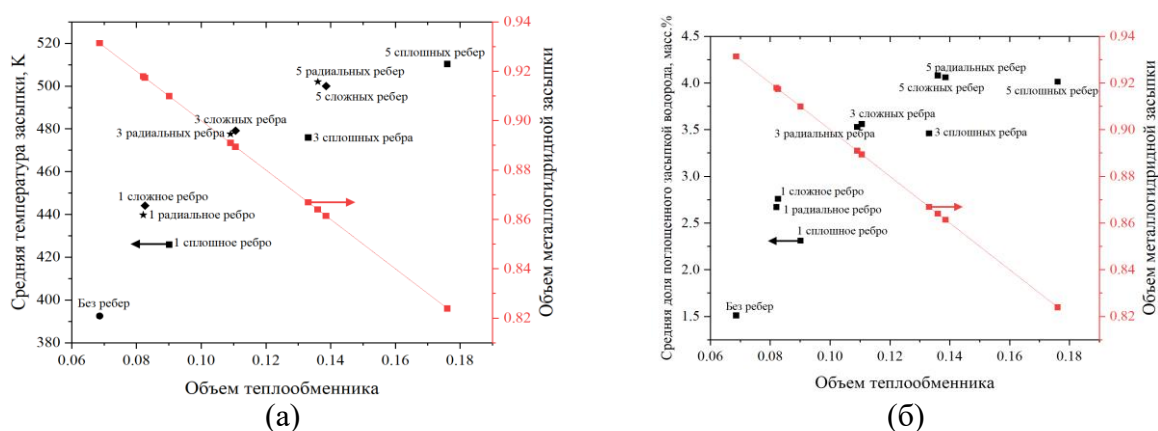


Рисунок 8 – Влияние количества и геометрии ребер на объем металлгидридной засыпки и объем теплообменника в зависимости от средней температуры (а), а также от средней массовой доли водорода в прореагировавшем материале-накопителе водорода (б)

Наиболее оптимальный вариант находится ближе к линии зависимости объема теплообменника от объема засыпки. Исходя из представленных результатов, наибольший объем засыпки содержится в металлгидридной системе с нагревателем без ребер, а наименьший объем засыпки соответствует системе с пятью сплошными ребрами. Сопоставляя полученные данные и расчетные значения занимаемых объемов рассматриваемых теплообменников, оптимальным выбором для рассматриваемой металлгидридной системы являются радиальные ребра.

Для оценки эффекта добавления углеродных нанотрубок была изучена металлгидридная система без ребер, а также система с тремя радиальными ребрами (рисунок 9). Показано, что для достижения 90% насыщения металлгидридной засыпки водородом в металлгидридной системе с добавлением углеродных нанотрубок, оснащенной нагревателем и тремя радиальными ребрами, требуется всего 64 минуты. В то же время средняя температура засыпки гидрида металла составляла 585 К. Достижение 90% средней прореагировавшей фракции для засыпки без УНТ с тремя ребрами было достигнуто за 121 минуту. Металлогидридная система с засыпкой порошка композита, оснащенная нагревателем без ребер, может быть заряжена до 90% за 96 минут, что на 80 минут меньше, чем система той же конфигурации с засыпкой порошка без УНТ.

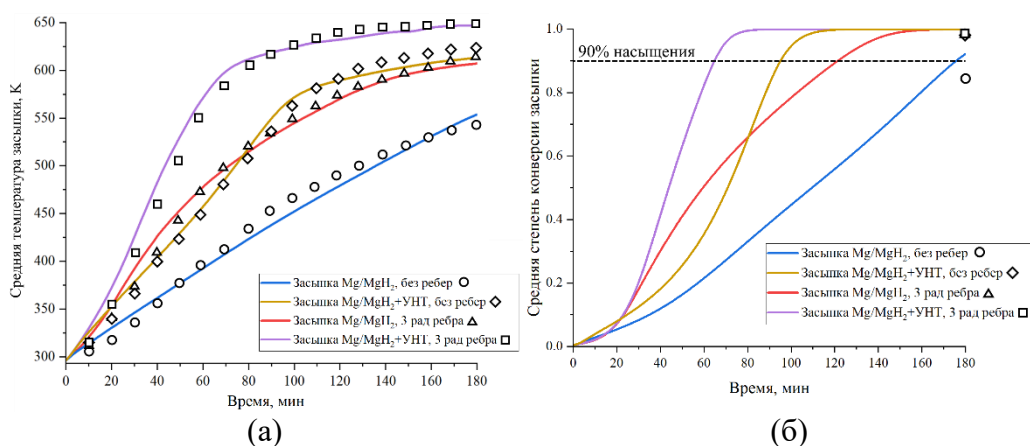


Рисунок 9 – Влияние углеродных нанотрубок и использования ребер на среднюю температуру металлгидридной засыпки (а) и скорость превращения Mg в MgH₂ (б) в процессе гидрирования (сплошные линии – цифровое моделирование, символы – результаты эксперимента)

Более того продемонстрировано, что добавление нанотрубок позволяет системе без ребер заряжаться быстрее, чем системе с засыпкой без нанотрубок и тремя ребрами. Добавление трех ребер в металлгидридную систему без нанотрубок позволило улучшить скорость нагрева и скорость зарядки, что привело к преимуществу в начале процесса сорбции в течение первых 80 минут по сравнению с металлгидридной системой без ребер.

Заключение

Показано, что частицы полученного композита MgH₂-ОУНТ покрыты углеродными нанотрубками, часть из которых внедрена в поверхность MgH₂. Выявлено, что энергия активации

десорбции водорода из композита на основе гидрида магния и ОУНТ составляет 162 ± 8 кДж/моль H_2 , что на 15% меньше, чем у гидрида магния MgH_2 (189 ± 1 кДж/ моль H_2). Установлено, что сформированный композит MgH_2 –ОУНТ имеет на 13-17% меньшую энергию активации, и на 10-26% более высокую скорость сорбции и десорбции водорода, чем у гидрида магния MgH_2 , что обусловлено формированием новых центров зарождения гидридной/металлической фазы в местах осаждения/внедрения наночастиц железа и ОУНТ. Показано, что при термостимулированной десорбции водорода из композита наблюдаются низкотемпературные максимумы интенсивности выхода водорода при температурах существенно ниже (230-240 °С), чем температура разложения гидрида магния (370-380 °С), что связано с диссоциацией водородсодержащих дефектов, сформированных в результате внедрения углеродных нанотрубок в гидрид магния.

В результате моделирования показано, что добавление большего количества ребер положительно влияет на скорость нагрева засыпки гидрида металла. Среди рассмотренных геометрий радиальные и сложные ребра показали оптимальную скорость нагрева и преобразования Mg в MgH_2 . Однако радиальные ребра предпочтительнее из-за их меньшего объема и простоты изготовления. Металлогидридная засыпка в системе, снабженной нагревателем и тремя радиальными ребрами, способна поглотить водород и достигнуть 90%-го насыщения за 121 минуту. Добавление углеродных нанотрубок в эту конфигурацию системы сокращает время зарядки на 57 минут.

Список публикаций по теме диссертации

1. Kudiiarov V.N., Kurdyumov N., **Elman R.R.**, Svyatkin L.A., Terenteva D.V., Semyonov O. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH_2 /MIL-101 (Cr) composite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 976. – Article number 173093. – P. 1–16.
2. Kudiiarov V., Kurdyumov N., **Elman R.**, Laptev R. The phase transitions behavior and defect structure evolution in magnesium hydride/single-walled carbon nanotubes composite at hydrogen sorption-desorption processes. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 953. – Article number 170138. – P. 1–14.
3. Kudiiarov V.N., Kurdyumov N.E., **Elman R.R.**, Pushilina N.S. Structural Features and Phase Transitions during Dehydrogenation of a Composite Based on Magnesium Hydride and Metal-Organic Framework Structures MIL-101 (Cr) // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2023. – Vol. 17, N. 5. – P. 1156–1161.
4. Kudiiarov V.N., Kurdyumov N., **Elman R.R.**, Laptev R.S., Kruglyakov M.A., Ushakov I.A., Lider A.M. The defect structure evolution in magnesium hydride/metal-organic framework structures MIL-101 (Cr) composite at high temperature hydrogen sorption-desorption processes // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 966. Article number 171534. P. 1–14.

5. Lyu J., **Elman R.**, Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and experimental research of hydrogen storage properties of Mg and Mg-Al hydrides // *Journal of alloys and compounds*, 2023. – Vol. 938. – Article number 168618. – P. 1–12.
6. Lyu J., **Elman R.**, Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and Experimental Studies of Al-Impurity Effect on the Hydrogenation Behavior of Mg // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – №. 22. – Article number 8126. – P. 1–12.
7. Lyu J., **Elman R. R.**, Svyatkin L. A., Kudiiarov V. N. Theoretical and Experimental Research of Hydrogen Solid Solution in Mg and Mg-Al System // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – №. 5. – Article number 1667. – P. 1–13.
8. Kudiiarov V., **Elman R.**, Pushilina N., Kurdyumov N. State of the Art in Development of Heat Exchanger Geometry Optimization and Different Storage Bed Designs of a Metal Hydride Reactor // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – №. 13. – Article number 4891. – P. 1–43.
9. Kudiyarov V.N., Laptev R.S., Bordulev Y.S., **Elman R.R.**, Kurdyumov N.E., Popov A.V., Lider, A.M. Positron Annihilation in a Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes during Dehydrogenation // *Physical Mesomechanics*. 2022. Vol. 25. P. 445-452.
10. Kurdyumov N.E., Kudiiarov V.N., Pushilina N.S., **Elman R.R.** Improving the properties of metal-hydrides hydrogen storage systems // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing, 2023. – Vol. 2899, N. 1. – P. 1–6.
11. Bordulev Y.S., Laptev R.S., Kudiyarov V.N., **Elman R.R.**, Popov A.V., Kabanov D.V., Ushakov I.A., Lider A.M. Positron annihilation spectroscopy complex for structural defect analysis in metal-hydrogen systems // *Materials*. 2022 Vol. 15, N.5. Article number 1823. P. 1-15.
12. Kudiyarov V.N., **Elman R.R.**, Kurdyumov N. The effect of high-energy ball milling conditions on microstructure and hydrogen desorption properties of magnesium hydride and single-walled carbon nanotubes with iron nanoparticles // *Metals*. – 2021 – Vol. 11, N. 9. – Article number 1409. – P. 1–14.
13. Shupen S., Larionov V.V., Kudiyarov V.N., **Elman R.R.**, Lider A.M. Characterization of the Hydrogen Migration in a VT1-0 Titanium Alloy by Thermo-EMF and Eddy Current Nondestructive Control Methods // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2020. – Vol. 2020. – P. 1276–1282.
14. Кудияров В.Н., Лаптев Р.С., Бордулев Ю.С., **Эльман Р.Р.**, Курдюмов, Н.Е., Попов А.В., Лидер А.М. Особенности аннигиляции позитронов в процессе дегидрирования композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок // *Физическая мезомеханика*. – 2022. – Т. 25, N. 3. – С. 75–83.
15. Сүй Ш., Ларионов В.В., Кудияров В.Н., **Эльман Р.Р.**, Лидер А.М. Характеристика миграции водорода в титановом сплаве VT1-0: с помощью методов неразрушающего контроля: термоэдс и вихревых токов // *Металлы*. 2020 – N. 6. – С. 41–47.

Издание подготовлено в авторской редакции.

Отпечатано на участке цифровой печати

Издательства Томского государственного университета

Заказ № 7615 от «20» марта 2024 г. Тираж 100 экз.

г. Томск Московский тр.8, тел. 53-15-28, publish.tsu.ru