

*На правах рукописи*



Харсеев Виктор Алексеевич

**ВЛИЯНИЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ  
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Курск – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Юго-Западный государственный университет»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Кузьменко Александр Павлович**

**Официальные оппоненты:** **Калинин Юрий Егорович**  
Заслуженный работник высшей школы РФ, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет (ВГТУ)» (г. Воронеж)

**Волков Степан Степанович**  
доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры автомобильной техники, федеральное государственное казенное образовательное учреждение высшего образования «Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное ордена Суворова дважды Краснознаменное командное училище имени генерала армии В.Ф. Маргелова» (г. Рязань)

**Ведущая организация:** федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (г. Москва)

Защита состоится «12» декабря 2019 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета по адресу: г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, и на сайте <https://www.swsu.ru>

Автореферат разослан «25» октября 2019 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 212.105.04,  
к.ф.-м.н., доцент



Кочура Алексей Вячеславович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.**

Быстрое расширение видов химических источников тока как первичных – не перезаряжаемых [1], так и вторичных – перезаряжаемых (аккумуляторов, ионисторов – суперконденсаторов) [2] не только не снизило актуальность исследований свинцово-кислотных аккумуляторных батарей (СК АБ), но, скорее наоборот, повысило их конкурентоспособность перед Li-ion аккумуляторами за счет значительного продления срока службы. Несмотря на свою более чем 150-летнюю историю, СК АБ традиционно используются в тех областях, где масса и размер не играют первостепенной роли (стационарные, тяговые и стартерные). Согласно исследованиям Pike Research, усовершенствованные свинцово-кислотные батареи, несмотря на постоянную конкуренцию с современными Li-ion, за счет невысокой стоимости, простоты изготовления и утилизации будут занимать значительную долю рынка для таких приложений как электрические силовые установки, хранение энергии и бесперебойное питание, транспорт с системой Start-Stop, составив к 2020 году 25% мирового рынка источников тока [3], особенно в микрогибридных автомобилях.

В разрядно-зарядных процессах в СК АБ вполне закономерно основная роль отводится диффузии, миграции, конвекции, на которых построен диффузионный механизм зарядообразования [4]. Однако расширение диапазона размеров в нанометровую область, высокие удельные поверхности и пористость применяемых электродных материалов (ЭМ) оказались неучтенными в этой модели [5]. В этой связи химические источники тока, суперконденсаторы и топливные элементы вызывают не только значительный прикладной, но и научный интерес. Кроме того, всё еще остается большое количество проблем, требующих решения и выяснения механизмов, приводящих к ухудшению электрических характеристик источников тока. Работы по их улучшению с целью сохранения конкурентоспособности СК АБ проводятся в основном за рубежом, так, к примеру, инвестиции международного консорциума ALABC (The Advanced Lead Acid Battery Consortium) позволили продлить срок службы СК АБ в 5 – 10 раз за последние 10 – 15 лет. Солидность истории создания и применения СК АБ, сопряженная с достаточно всесторонними исследованиями как процессов, протекающих в них, так и изменений электрических свойств, не в полной мере позволили установить взаимосвязи их структурных особенностей на этапе изготовления с электрическими характеристиками.

Таким образом, **существующий уровень разработанности темы исследования** подчеркивает как особую роль структурных особенностей, так и прямо указывает на высокий уровень актуальности их исследования, научную и практическую значимость, особенно с учетом динамичного акцентирования на использовании микро- и наноматериалов, применяемых при создании СК АБ новых поколений.

**Целью диссертационной работы** являлось исследование закономерностей структурирования электродных материалов, установление механизмов связи структуры с физическими свойствами этих материалов.

**Объект исследования:** материалы для отрицательных и положительных электродов свинцово-кислотного аккумулятора.

**Предмет исследования:** изменения морфологического строения кристаллических структур при формировании электродных материалов, вызванные включением в их состав углеродных активаторов с размерами, варьируемыми в пределах от со-

тен микрон до нанометров, влияние углеродных активаторов на рост кристаллов основных соединений и на физические процессы в этих материалах.

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

1. Проанализировать влияние активаторов на фазовый состав и структуру электродных материалов свинцово-кислотного источника тока.
2. Исследовать связь структурных превращений в электродных материалах, вызванных введением активаторов, с их физическими характеристиками.
3. Разработать способы создания электродных материалов с улучшенными характеристиками.
4. Установить механизмы повышения эффективности разрядно-зарядных процессов в изучаемых электродных материалах.
5. Изучить возможности создания источников электрической энергии, в которых процессы зарядообразования основаны на интеркаляции без термоактивации.

Для достижения поставленной цели и решения указанных задач была применена **методология**, основанная на главной материаловедческой триаде «состав-структура-свойства».

**Научная новизна работы.**

Впервые с наноразмерным разрешением проведен последовательный и систематизированный анализ влияния содержания и размеров углеродных активаторов, вводимых в состав отрицательного (ОЭМ) и положительного электродных материалов, на рост кристаллов основных соединений, а также дополнение явлений переноса (диффузии, миграции и конвекции) явлением электроосмоса, возникающим в условиях повышенной пористости и развитости поверхностей.

**На защиту выносятся:**

1. Модель барьерно-блокировочного механизма, основанного на влиянии содержания углеродных активаторов, вводимых в состав электродных материалов, согласно которому на стадии дозревания при их содержании  $0.6\% > c > 0$  блокируется рост кристаллов трехосновного сульфата свинца, а при  $c > 0.6\%$  активизируется процесс их рекристаллизации.
2. Механизм электроосмотического заполнения электролитом дендритоподобных структур микро- и наноразмерных пор в активной массе, обусловленный введением углеродных активаторов с развитой поверхностью, напряженностью электрического поля и присутствием двойного электрического слоя, приводящей к дополнительному формированию сульфатной пленки, которая объясняет экспериментально наблюдаемое повышение эффективности зарядно-разрядных процессов в электродах.
3. Экспериментально обнаруженное возникновение разности потенциалов между поверхностью меди и ультрадисперсным графитом, которое происходит за счет интеркаляции меди в структуру упорядоченного в поверхностном углеродном слое ультрадисперсного графита, обусловленное низкой энергией активации диффузии меди на границе между медью и графитом, продолжающейся до полного растворения меди в графите.

**Теоретическая значимость работы.**

Показано, что за счет высокоразвитой системы пор в условиях существования у взаимодействующих ионов сольватной оболочки (двойного электрического слоя) при разрядно-зарядных процессах возникают электроосмотические явления внутри

пор. С использованием уравнения Навье–Стокса получено ненулевое значение скорости потока электролита внутри пор (диаметром  $d_p$ ), составившее  $V_{эл}(x) = 4.9 \times 10^{-8}$  м/с, приводящего при условии  $d_p < d_{HSO_4^-}$  к росту слоя сульфата свинца, пока оказывается выполненным условие  $d_p < d_{HSO_4^-}$ , при этом оставшаяся часть поры заполняется водой, так как  $-d_p \gg d_{H_2O}$ . Данные выводы согласуются с результатами экспериментальных исследований аккумуляторов током холодной прокрутки и указывают на необходимость дальнейшего развития теоретических представлений, учитывающих роль электроосмотических явлений.

**Практическая значимость работы** состоит в разработке на основе сформулированных в работе выводов рекомендаций для характеристики свинцово-кислотных аккумуляторов, изготовленных из электродной массы с углеродными активаторами, которые стабилизируют их электрические параметры, повышая на 6 % номинальную 20-часовую емкость и время разряда до напряжения 6 В током холодной прокрутки.

**Достоверность результатов исследования**, представленных в работе, обеспечивается использованием широкого арсенала методов исследования (энергодисперсионного, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, сканирующих электронной и зондовой микроскопий, рамановской и ИК спектроскопии), поверенного аналитического оборудования, средств испытаний и измерений. Представленные в работе результаты исследования хорошо согласуются между собой.

#### **Апробация полученных результатов.**

Результаты работы представлялись на: III Международной научно-технической конференции «Информационно-измерительные, диагностические и управляющие системы» (Курск, 2013), Международной молодежной научной конференции «Будущее науки – 2013» (Курск, 2013), Международной конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2013), II Региональная научно-практическая конференция «Математические методы и инновационные научно-технические разработки» (Курск, 2014), XI Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Курск, 2014), II Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2015), XIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Курск, 2016), XXIX Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты» (Новосибирск, 2016), III Международной конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2017), VIII Всероссийской конференции «Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях» (Курск, 2017), 2-ой Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых «Наука молодых – будущее России» (Курск, 2017), 2-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых «Молодежь и наука: шаг к успеху» (Курск, 2018).

#### **Реализация результатов работы.**

Основные результаты работы использованы при исследованиях и разработках новых источников энергии, а также широким применением результатов, методов и

методик в учебном процессе при подготовке специалистов в области наноматериаловедения, физики и химии.

**Публикации.** Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 26 научных работах, из них 10 – в рецензируемых научных журналах (из них: 1 – WoS, 4 – Scopus), 16 – в сборниках трудов конференций и РИНЦ.

**Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации,** заключается в формулировке целей и задач, научной гипотезы, выборе методов и моделей исследования, поиске, систематизации информационно-аналитического материала и его научной обработке. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат: подготовка и проведение экспериментов, получение и анализ экспериментальных данных. Обсуждение полученных результатов и подготовка работ к печати проводились при участии научного руководителя. Основные результаты данной работы получены лично автором, а также при его непосредственном участии, выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведен анализ полученных данных и предложены модели механизмов, объясняющих полученные результаты.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Содержание, направленность диссертационной работы и ее основные научные результаты соответствуют паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» по п. 1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления; п. 2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 212 страницах и состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 229 наименований, в том числе 159 иностранных источников. Работа содержит 67 рисунков и 20 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность научной проблемы, в рамках которой проводятся диссертационные исследования, определены цели и задачи работы. Приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, их апробация на научных конференциях, в публикациях по теме диссертации.

**Первая глава** представлена аналитическим обзором, в котором показан уровень исследований, достигнутый на момент начала выполняемой работы, что позволило конкретизировать ее направления. Она посвящена рассмотрению особенностей структурирования материалов свинцово-кислотного элемента (СКЭ) и СК АБ как на стадии их изготовления, так и в процессе работы. Проанализировано прохождение тока внутри СКЭ и СК АБ как за счет фарадеевских процессов, так и нефарадеевских – вызванных наличием двойного электрического слоя.

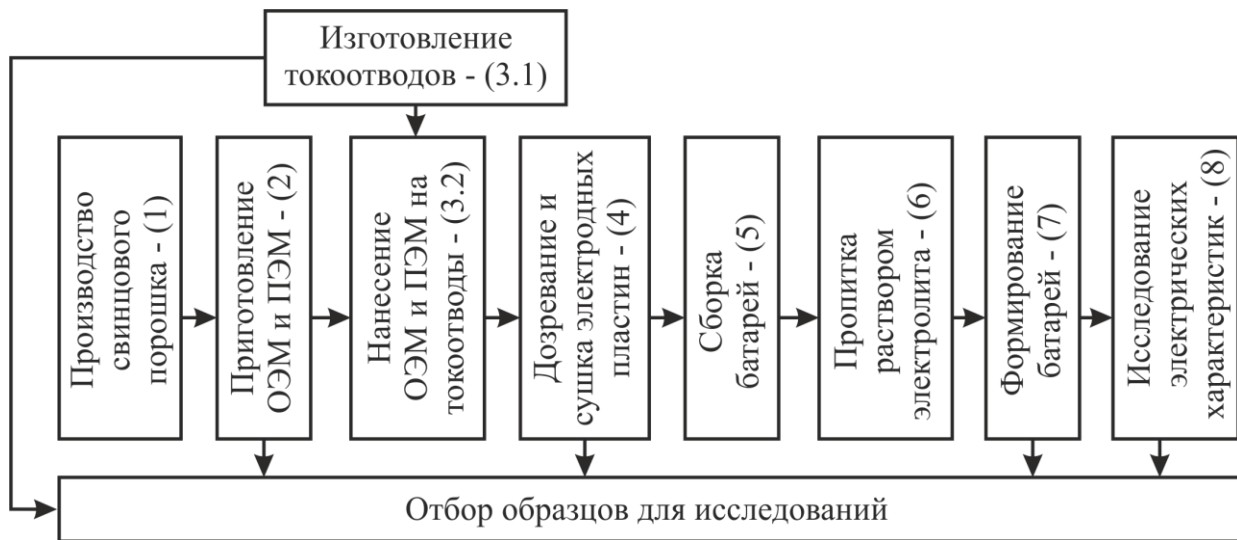


Рисунок 1 – Последовательность технологических операций изготовления СК АБ

Описаны причины, приводящие к снижению рабочих характеристик или преждевременному выходу из строя СК АБ. Важная роль отведена процессам структурирования электродных материалов, приводящим к формированию высокоразвитых поверхностей как под действием вводимых активаторов, так и за счет применения базовых компонентов в наноструктурированном виде. Показано, что переход структуры материалов в наноразмерную область делает их перспективными при создании новых СК АБ за счет значительного повышения их рабочих характеристик.

**Вторая глава** посвящена характеристике всех соединений, образующих электродные пластины и активные массы, представлено описание технологических процессов изготовления СК АБ и методик их исследований. Изготовлен модельный образец СКЭ с использованием углеродного активатора (УА) в виде углеродного наноматериала (УНМ) «Таунит-МД», содержащего как одностенные (ОУНТ), так и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), проведены комплексные исследования структурных изменений на всех стадиях, а также исследованы его электрические характеристики. Кратко описаны примененные методы исследования: энергодисперсионный, рентгенофазовый – РФА и рентгенофлуоресцентный анализы, конфокальная, сканирующая электронная (СЭМ) и зондовая (СЗМ) микроскопии, спектроскопии (комбинационное рассеяние света – КРС и инфракрасная – ИК), возможности которых продемонстрированы примерами полученных результатов.

В производственных условиях ООО «Исток+» по типовой технологии (рис. 1) осуществлен процесс изготовления электродных пластин модельного СКЭ. Отобраны и исследованы образцы на этапах с наиболее выраженными структурными изменениями – 2, 3.2, 4, 6, 7, а также после исследований в различных режимах разряда – 8. Отмечено, что на токообразующую реакцию в СК АБ значительное влияние оказывают функциональные добавки – активаторы, вводимые в ЭМ. В качестве активаторов в положительном электроде использованы технический углерод (ТУ), свинцовый сурик, полианилин. Кроме углерода в отрицательном электроде, исследовано влияние сульфата бария, формирующего центры зародышеобразования, органических расширителей, препятствующих рекристаллизации сульфата свинца – продукта основной токообразующей реакции.

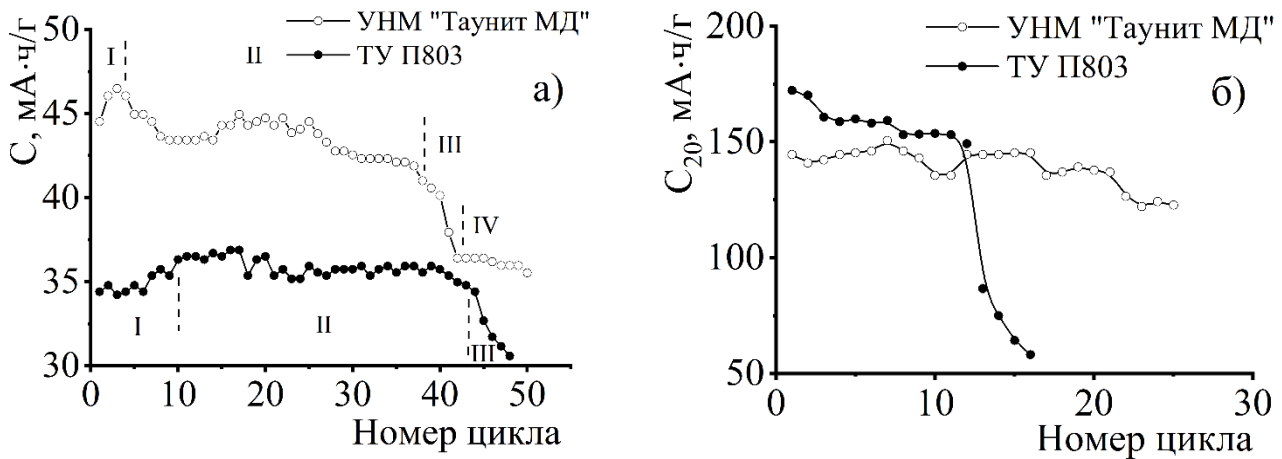


Рисунок 2 – Изменения удельной емкости отрицательного электрода модельного образца СКЭ при циклировании током: а –  $5C_{\text{ном}}$ , б –  $0.05C_{\text{ном}}$  до конечного напряжения 1 В с активаторами в ОЭМ в виде УНМ «Таунит МД» и ТУ марки П803

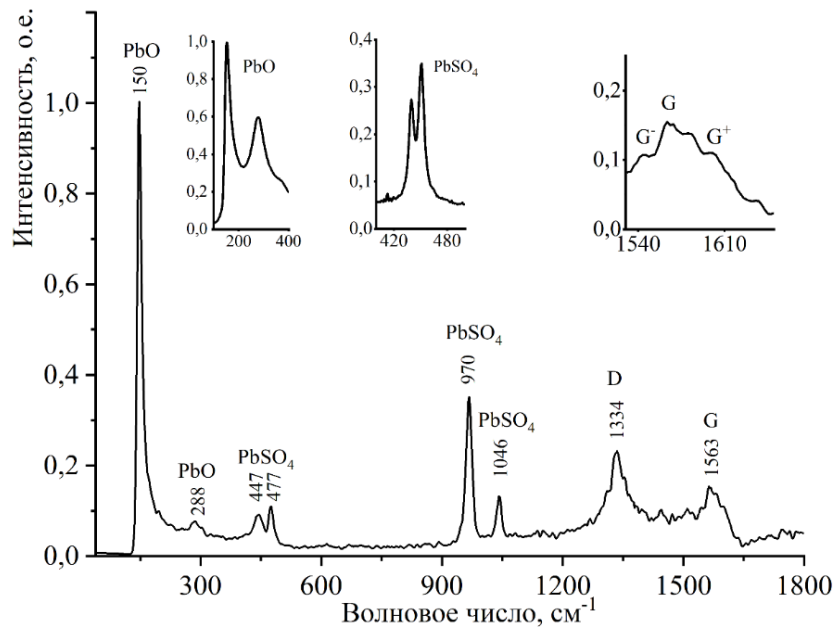


Рисунок 3 – Спектр комбинационного рассеяния света ОАМ для СКЭ. На вставках представлены спектры КРС для сульфата свинца

По результатам исследований их электрических характеристик (ГОСТ Р 53165-2008 и EN 50342-6:2015) в режиме циклирования установлена взаимосвязь между структурой, элементным и фазовым составом электродных материалов с разными активаторами и электрическими характеристиками СК АБ.

Изготовлен модельный образец СКЭ, конструктивно состоящий из одного отрицательного и двух положительных, изолированных в полиэтиленовые сепараторы электродов, с введенным в ОЭМ в качестве активатора УНМ «Таунит-МД» и изучены его электрические характеристики. Проведено их сравнение с контрольным СКЭ такой же конструкции с серийно производимыми электродами с УА в виде ТУ П803 в ОЭМ. При температуре  $298 \pm 1$  К проведено зарядно-разрядное циклирование токами (с номерами циклов –  $N$ ): 20-часового разряда – 0.75 А, и током, соответствующим стартерному разряду – 75 А ( $5 \times C_{20}$ ). Достигнуто увеличение ( $>26\%$ ) удельной емкости для активатора УНМ ( $C_{\text{max}} = 46.5$  мА·ч/г) по сравнению с П803 ( $C_{\text{max}} = 36.8$  мА·ч/г), а также сохранение ее величины после завершения циклирования даже при  $N = 50$  (рис. 2, а). По изменениям удельной емкости отрицательного электрода при разряде током  $5 \times C_{20}$  до конечного напряжения 1 В СКЭ в ходе циклирования –  $C(N)$  как с активатором УНМ «Таунит МД», так и ТУ марки П803 выделены четыре области в зависимости от изменения знака первой производной  $dC(N)/dN$  ( $dC(N)/dN > 0$ ,  $dC(N)/dN < 0$  или

По результатам исследований их электрических характеристик (ГОСТ Р 53165-2008 и EN 50342-6:2015) в режиме циклирования установлена взаимосвязь между структурой, элементным и фазовым составом электродных материалов с разными активаторами и электрическими характеристиками СК АБ.

Изготовлен модельный образец СКЭ, конструктивно состоящий из одного отрицательного и двух положительных, изолированных в полиэтиленовые сепараторы электродов, с введенным в ОЭМ в качестве активатора УНМ «Таунит-МД» и изучены его электрические характеристики.



$dC(N)/dN = 0$ ). При экспериментах на втором режиме циклирования – током 20-часового режима разряда образца СКЭ с активатором в виде ТУ П803 (рис. 2, б) потеря более 70 % удельной электрической емкости возникла после 12-го цикла, тогда как на модельном образце с УНМ снижение составило только 4 % после завершения 25-го цикла.

По спектрам КРС (рис. 3) определена химическая структура отрицательной активной массы СКЭ после циклирования, обнаружено возбуждение линий D и G, характерных для УНМ, интенсивности которых удовлетворяли неравенству  $I_D > I_G$  (МУНТ), а расщепление линии G на  $G^-$  и  $G^+$  свидетельствовало как об их металлической, так и о полупроводниковой проводимости.

**В третьей главе** представлена характеристика применяемых активаторов: углеродных (технический углерод, гибридный углерод, графит, углеродный наноструктурный материал), сульфата бария, а также свинцового сурика. Исследовано влияние размеров и типов вводимых в состав электродных материалов активаторов на кристаллизационные процессы и структурирование на стадии дозревания электродных пластин в процессе изготовления СК АБ. Изучено их влияние на зарядно-разрядные процессы в СК АБ. Доказано, что введение углерода инициирует как барьерно-блокировочный механизм, препятствующий росту кристаллов трёхосновного сульфата свинца, так и их рекристаллизацию.

Впервые проведены комплексные исследования влияния размеров широко используемых в производстве СК АБ углеродных активаторов ТУ П803, Timrex VNB90 и ГАК-2 на электрические характеристики СК АБ, как по отдельности, так и в смесевых составах на стадиях дозревания, формирования и после исследования электрических характеристик.

Таблица 1 – Средние размеры УА, кристаллов ЗВС и пористость ОЭМ и ОАМ

Тип углеродного активатора	Размер частиц, мкм	Размер частиц ОЭМ, мкм	Пористость ОЭМ	Пористость ОАМ
УНМ «Таунит МД»	$D = 0.008 - 0.03$ $L \geq 20$	$L = 0.43 - 2.16$ $D = 0.13 - 1.26$	–	–
ТУ П803	0.08 – 0.1	$L = 0.35 - 3.65$ $D = 0.27 - 1.73$	0.3472	0.6186
ГУ Timrex CyPbrid 1	1 – 25	$L = 0.46 - 1.15$ $D = 0.15 - 0.5$	0.3158	0.6389
Графит Timrex VNB90	85	$L = 0.4 - 3.0$ $D = 0.15 - 0.75$	0.3253	–
Графит ГАК-2	60 – 160	$L = 0.62 - 5.0$ $D = 0.25 - 1.25$	0.3387	–

Методом гидростатического взвешивания (таблица 1) определена открытая пористость ОЭМ, которая, кроме этого, оценена по результатам анализа их СЭМ изображений (рисунок 4). Рассчитана средняя пористость поверхности  $S_p(d)$  для каждого типа УА, которая составила 0.12, 0.07 и 0.14 мкм<sup>2</sup> с явно выраженным минимумом для ГУ CyPbrid 1.

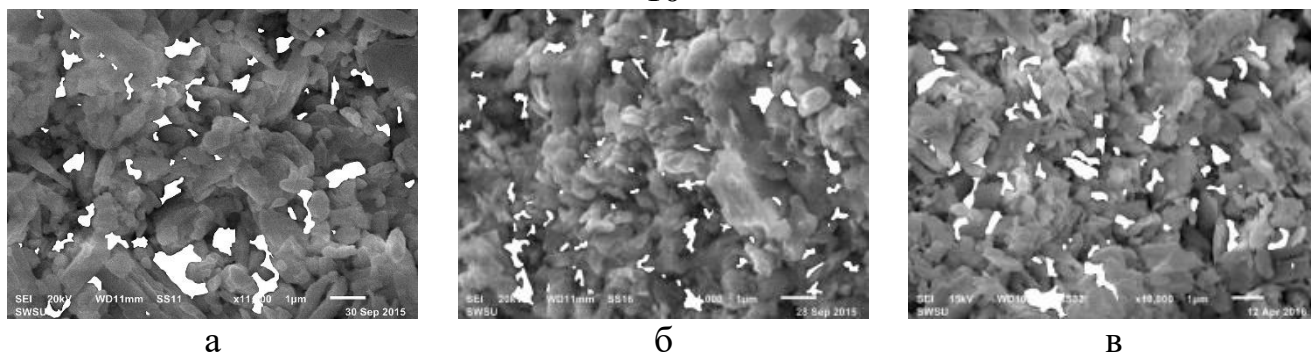


Рисунок 4 – К определению пористости ОЭМ с УА по СЭМ изображениям методом «Заливки»: а – ТУ П803; б – ГУ «Timrex CyPbrid 1»; в – РГ Timrex BNB90. Масштабный отрезок 1 мкм

При циклировании СК АБ во всех случаях отмечена естественная общая тенденция снижения  $C_{20}$  (рис. 5), наиболее стабильные электрические характеристики наблюдались для графитсодержащих активаторов. Это могло быть вызвано как интеркаляцией Рb между атомными слоями графита, так и проявлением характерной для графита полупроводниковой проводимости.

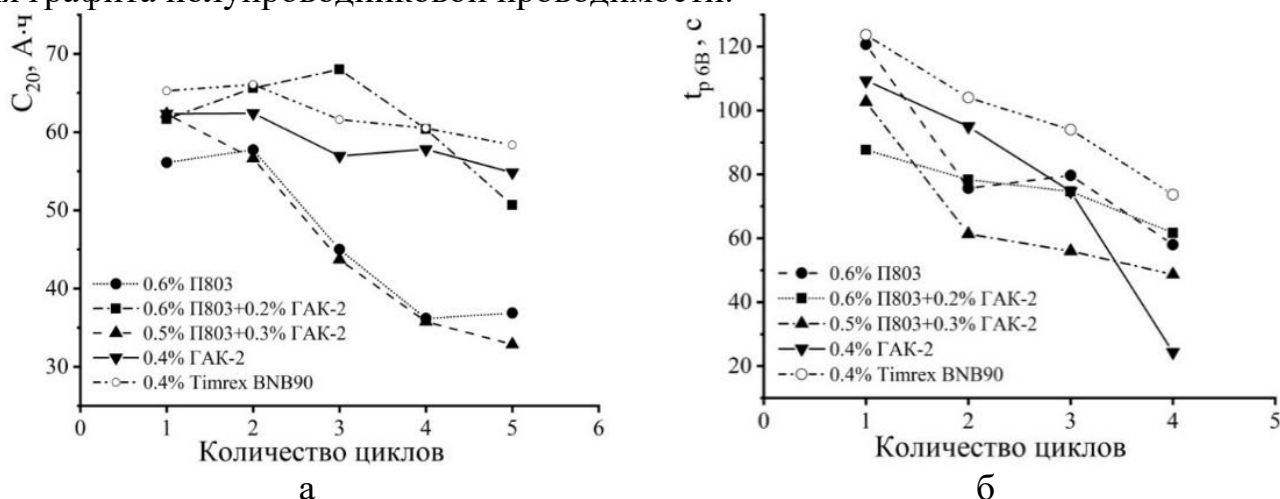


Рисунок 5 – Динамика изменения: а – номинальной 20-часовой емкости ( $C_{20}$ ) и б – времени разряда до напряжения 6 В током холодной прокрутки при  $-18^{\circ}\text{C}$  ( $t_{P6B}$ ) при исследовании циклированием СК АБ с разными типами и содержанием УА

По СЭМ-изображениям проанализированы изменения в структуре ОЭМ. Выделены три диапазона изменений размеров кристаллов  $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  трехосновного сульфата свинца (3BS) –  $L(c)$ ,  $D(c)$  и  $L(c) - D(c)$  в зависимости от количества вводимого ТУ П803 (рис. 6 и 7) и знака  $\partial L(c)/\partial c$  и  $\partial D(c)/\partial c$ . Предложены возможные схемы роста кристаллов 3BS. Так, до  $c = 0.4\%$   $\partial D(c)/\partial c < 0$  имело место послойное формирование гомогенной кристаллической структуры 3BS. Отмечено, что при дальнейшем увеличении содержания углерода ( $c > 0.6\%$ ), когда  $\partial L(c)/\partial c$  и  $\partial D(c)/\partial c > 0$ , возникало разупорядочение в структурировании. Показано (рис. 7), что при  $c = 0.6\%$  пористость ОЭМ –  $P(c)$  принимала максимальное значение, тогда как  $L(c) - D(c)$  минимизировалась, то есть кристаллы 3BS приобретали более правильную форму.

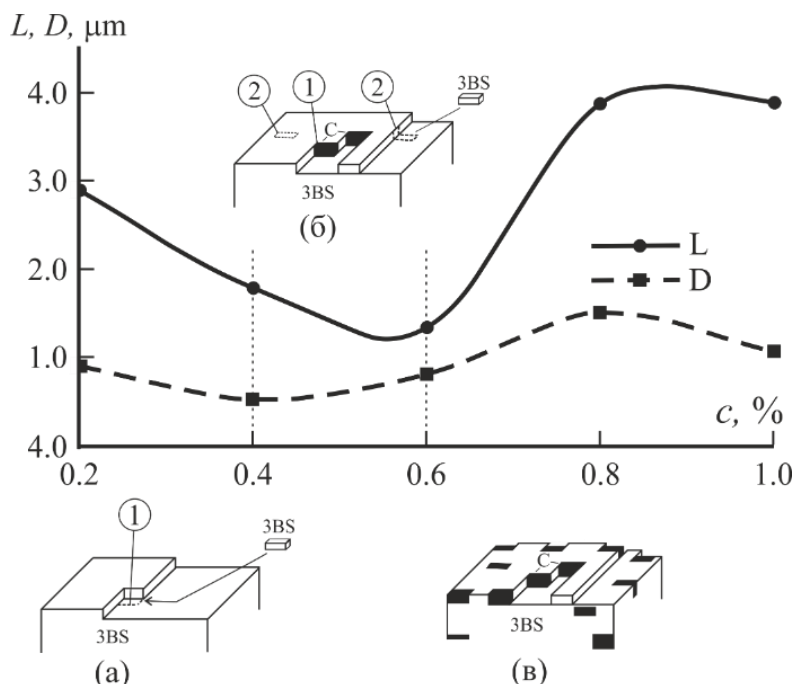


Рисунок 6 – Зависимость характерных размеров  $L$  и  $D$  кристаллов 3BS от содержания УА типа ТУ в ОЭМ и иллюстрация барьерно-блокировочного механизма, вызываемого УА ТУ П803. На вставках для трех диапазонов изменений  $L(c)$  и  $D(c)$  схематично представлен рост кристалла 3BS: а –  $c = 0.4\%$ , б –  $c = 0.4 \div 0.6\%$ , в –  $c > 0.6\%$

уменьшались, что согласовывалось с рис. 6. На этой основе предложена модель барьерно-блокировочного механизма, согласно которой на стадии дозревания при содержании  $0.6\% > c > 0$  блокируется рост кристаллов 3BS, а при  $c > 0.6\%$  активизируется процесс их рекристаллизации.

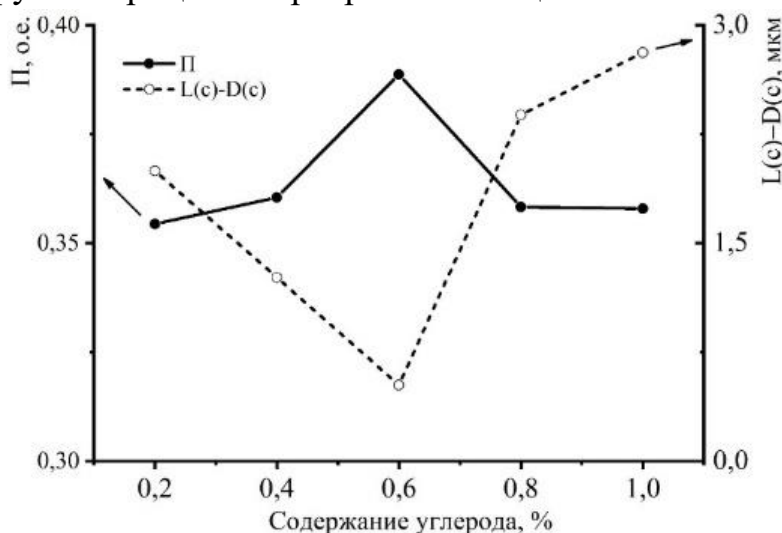


Рисунок 7 – Изменение величины  $L(c)-D(c)$  и пористости  $P(c)$  для ОЭМ после дозревания в зависимости от содержания активатора в виде ТУ П803

сталлизации  $E_{кр}$  лежит ниже энергии адсорбции –  $E_{ад}$ , но с учетом энергии метастабильного уровня ( $E_{мст}$ ) начинается кристаллизация:  $E_{мст} = \Delta G_{свт} + E_{пер} \geq E_{кр}$ .

При анализе результатов РФА образцов ОЭМ с различным содержанием активатора ТУ П803 выявлено изменение интенсивности основного рефлекса  $I_{3BS}$   $2\theta = 27.36^\circ$  с заметным максимумом при содержании ТУ П803  $c = 0.6\%$  (рис. 8), а также его ширины на уровне 0.5. Расчетная область когерентности (согласно формуле Селякова–Дебая–Шеррера):  $L = k\lambda/\beta\cos\theta$ , где  $k$  – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера),  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте, составила несколько нанометров. Изменения  $\beta(c)$  и  $I_{3BS}(c)$  (рис. 8) при  $c = 0.6\%$  на дифрактограмме указывали на формирование аморфного гало ( $2\theta = 27.36^\circ$ ), то есть размеры кристаллитов 3BS

Для качественного обоснования предложенного механизма проведен анализ процесса кристаллизации 3BS в нерастворимом осадке с учетом изменений энергии Гиббса  $\Delta G$  для адатомов (рис. 9), согласно [6], где показаны соответствующие фазовые состояния. Из перенасыщенного раствора (с энергией  $E_{пер}$ ) за счет флуктуационного роста энергии –  $\Delta G_{свт}$  возможно достижение метастабильного уровня  $E_{мст} = \Delta G_{свт} + E_{пер}$ . Хотя уровень энергии активации кристаллизации

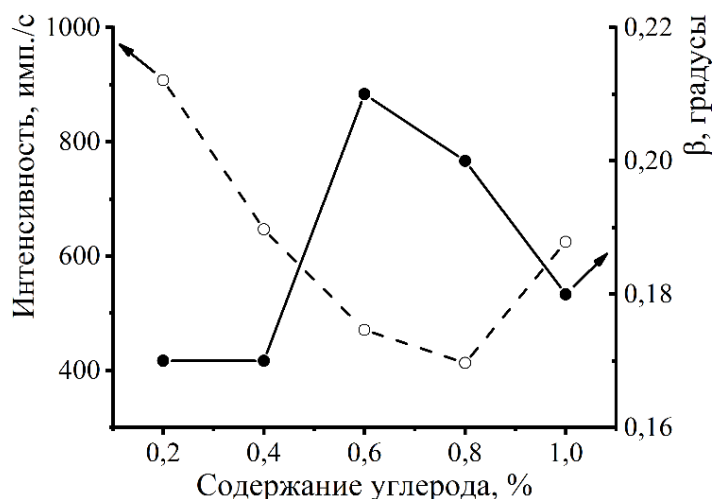


Рисунок 8 – Изменение ширины основного рефлекса для 3BS ( $2\theta = 27.36^\circ$ ) на уровне 0.5 и изменение интенсивности этого же рефлекса

вольной формы и размеров (рис. 10) диффузионный механизм зарядно-разрядных процессов в СК АБ (диффузия, миграция, конвекция) был дополнен действием электроосмоса. Для обоснования такого подхода оценена глубина пор –  $L_x$ . Если изменения концентрации вдоль поры –  $c(x, t)$  представить в виде ряда Фурье, то расчетное время ее убывания до нуля может быть записано:  $\tau_\gamma = 4L_x^2/(\pi^2(2\gamma + 1)^2D)$ . Для  $\gamma = 1$   $\tau_\gamma$  упрощается:  $\tau_1 \approx 4.5 \times 10^{-2} L_x^2/D$ .

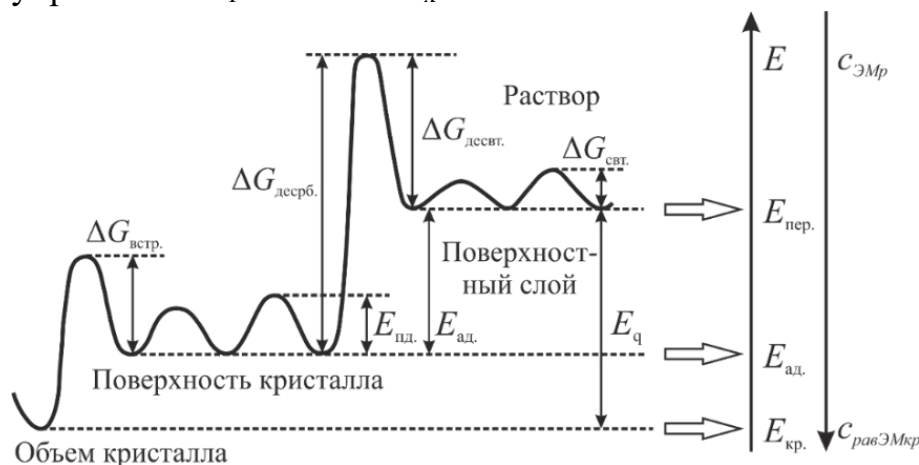


Рисунок 9 – Иллюстрация изменений энергии в процессе кристаллизации, согласно [6]

нулевой:  $c(x, t) = 0$ . На этой основе в условиях наибольшего времени разряда на первом цикле исследования током холодной прокрутки СК АБ с УА 0.4 % Timrex VNB90 (рисунок 5, б) – 120 с, оценка величины  $L_x$  составила 0.6 мм. Полученная оценка вполне приемлема, так как полная толщина электродов СК АБ менее 2 мм.

В работе показано, что наличие развитой пористой структуры в ЭМ, достаточной напряженности электрического поля и присутствие двойного электрического слоя может вызывать электроосмос. На основании уравнения Навье–Стокса  $\eta d^2 V_{эл}(x)/dx^2 = -q(x)E(x)$  с учетом распределения плотности заряда –  $q(x)$  вблизи поверхности электрода (уравнение Пуассона:  $d^2\phi(x)/dx^2 = -q(x)/\epsilon\epsilon_0$ ) была оценена скорость продвижения электролита внутрь канала поры с диаметром  $d_{пн}$   $V_{эл}(x) = \epsilon\epsilon_0 \zeta U_p / (4\pi\eta L_{пн})$ . С учетом вязкости электролита –  $\eta = 24.2 \times 10^{-2}$  Па·с,

Флуктуационные изменения энергии адатомов на поверхности формируемого кристалла на уровне с энергией  $E_{ад}$  достигают энергии встраивания –  $\Delta G_{встр}$ , превышающей флуктуации энергии мигрирующих адатомов, относительно уровня энергии поверхностной диффузии  $E_{пл}$ . С учетом атомов УА (с энергией  $E_{угл}$ ) величина  $E_{пл} + E_{угл}$  может достигать  $\Delta G_{встр}$ , то есть запускается предлагаемый механизм блокирования.

С учетом широкого диапазона изменения размеров УА (см. табл. 1) и возникновения в ЭМ пор произ-

Показано, что в этих условиях даже за счет диффузионного переноса электролита (коэффициент диффузии  $D = 2 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с) на внутренних стенках пор формируется сульфатный слой (толщина  $d_{сл}$ ). Формирование этого слоя сопровождается расходом  $H_2SO_4$  и на глубине поры  $L_x$  концентрация станет

$\zeta$  - дзета-потенциал СК АБ  $\zeta = 0.1$  В, диэлектрическая проницаемость электролита  $\epsilon = 80$  и известных значениях напряженности поля вдоль всей длины поры  $L_{\text{п}} = 10^{-3}$  м величина этой скорости была ненулевой и составила  $V_{\text{эл}}(x) = 4.9 \times 10^{-8}$  м/с.



Рисунок 10 – Схематическая иллюстрация электроосмоса при разряде СК АБ

наносимого методом электрохимического осаждения в однородном электрическом поле из коллоидной системы графита. Представлено описание условий образования

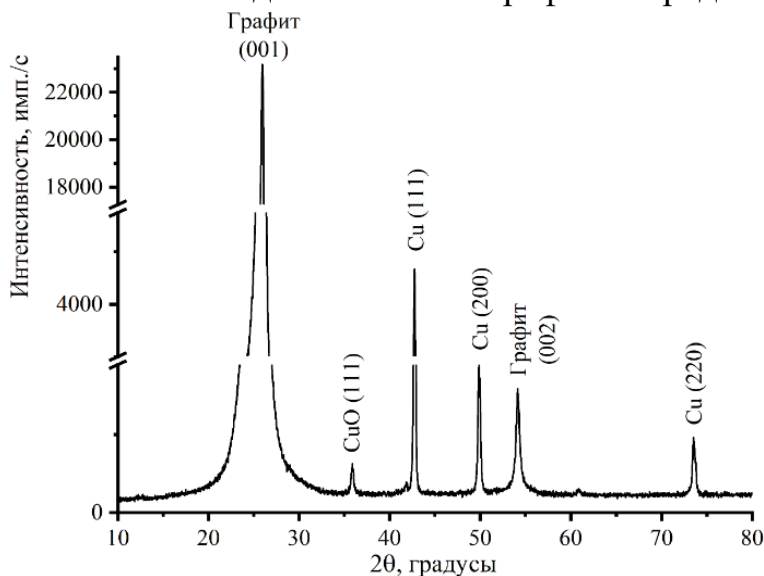


Рисунок 11 – Дифрактограмма пластинчатого электрода с пленочной структурой из ультрадисперсного наноструктурированного графита

такого слоя и способов управления его ростом, обосновано возникновение между медным электродом и поверхностью углеродного слоя разности потенциалов, определены параметры, определяющие возможности его роста. Проведены численные расчеты из первых принципов процесса интеркалирования («твердофазного растворения») меди в системе «медь-наноструктурированный графит», результаты которого позволили качественно объяснить физическую природу возникновения разности потенциалов в ней.

Исследования проведены на медных образцах различной формы, на которых электрохимическим методом из коллоидной системы с ультрадисперсным графитом были сформированы наноструктурированные углеродные покрытия различной толщины и площади. По данным РФА образцов с наноструктурированными углеродными покрытиями (рис. 11) установлен сдвиг линий, характерных для гексагональной решетки, объясняющий наблюдаемые изменения параметров ячейки исходного графита:  $a_{\text{исх.}} = 2.455 \pm 0.002 \text{ \AA}$  и слоя «медь-графит»  $a_{\text{сл.}} = 2.448 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ;  $c_{\text{исх.}} = 6.67 \pm 0.01 \text{ \AA}$  ( $c_{\text{сл.}} = 6.72 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ). В соответствии с уравнением Вульфа–Брегга ( $2d_{\text{hkl}} \sin \theta_{\text{hkl}} = n\lambda$ ) медные кристаллические блоки в слое «медь-графит» имели средние размеры 22 нм, тогда как углеродные структуры – 16.2 нм. Это указывало на возможность текстурирования этого слоя вдоль оси [001]. При этом, так как  $\Delta c > 0$ , то возникающая деформация была растягивающей с коэффициентом текстурированности ( $T = I(\text{hkl}) / \sum I_i(\text{hkl})$ )  $> 1$ .

Это доказывает, что при разряде электроосмос внутри канала пор будет способствовать формированию сульфатного слоя  $d_{\text{сл}}$  по всей длине поры вплоть до выполнения условия  $d_{\text{п}} < d_{\text{HSO}_4^-}$  – размер  $\text{HSO}_4^-$ .

**В четвертой главе** приведено описание оригинального метода формирования наноструктурированного углеродного слоя на поверхности медного электрода, такого слоя и способов управления его ростом, обосновано возникновение между медным электродом и поверхностью углеродного слоя разности потенциалов, определены параметры, определяющие возможности его роста. Проведены численные расчеты из первых принципов процесса интеркалирования («твердофазного растворения») меди в системе «медь-наноструктурированный графит», результаты которого позволили качественно объяснить физическую природу возникновения разности потенциалов в ней.

Исследования проведены на

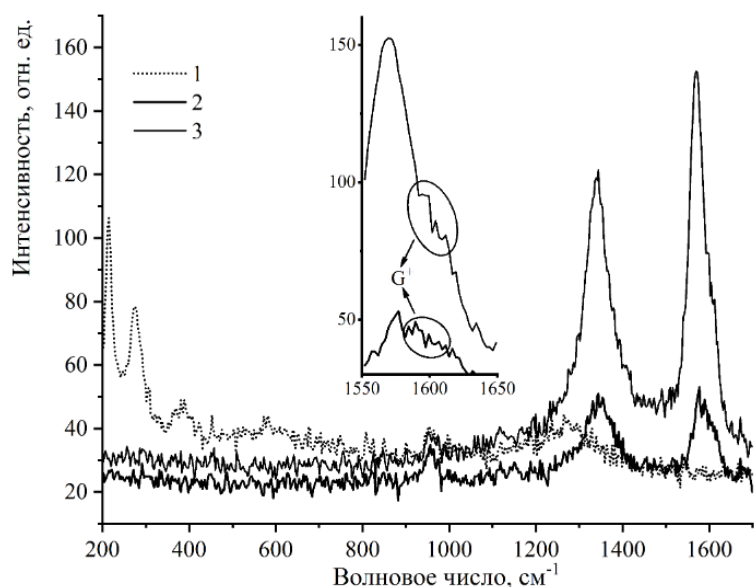


Рисунок 12 – Спектры комбинационного рассеяния света пленочного слоя «наноструктурированный ультрадисперсный графит / медь» для: 1 – поверхностного слоя медного электрода, 2 – переходной области «медь-графит», 3 – поверхности пленки. На вставке показан фрагмент линии  $G^+$ , свидетельствующий о наличии полупроводниковой проводимости.

стрированы колебания  $G^+$  (вставка на рис. 12), что соответствовало полупроводниковой проводимости [9]. Методом СЗМ установлено, что в начальном состоянии (рис. 13, а) графитовые кластеры имели основание порядка 300 нм и высоту до 250 нм, тогда как после интеркалирования меди через несколько месяцев эти структуры разрушались с уменьшением вдвое их высоты (рис. 13, б).

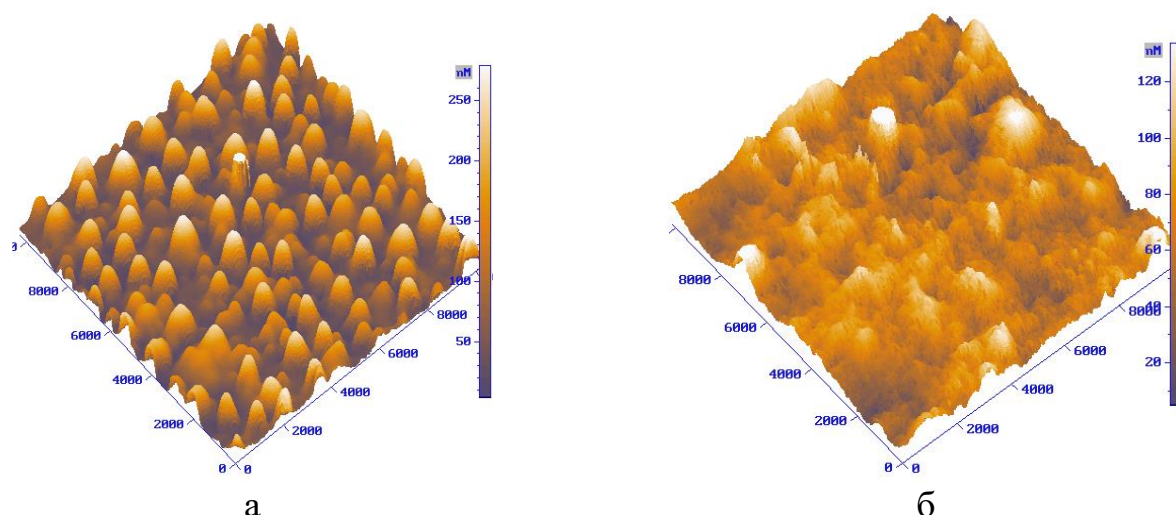


Рисунок 13 – СЗМ-изображения поверхностей наноструктурированной графитовой пленки: а – сразу же после ее нанесения и б – через 3 месяца после нанесения

Разность потенциалов между электродом из меди и поверхностью пленки составила до 2 В, а в электрической цепи из 5 одинаковых последовательно соединенных элементов с нагрузкой в виде полупроводникового светодиода непрерывно поддерживался ток в 150 мкА и наблюдалось его свечение в течение 18 месяцев.

По данным КРС выявлено возбуждение линий, соответствующих оксидам меди:  $CuO$  – 275, 386, 450  $cm^{-1}$  и  $Cu_2O$  – 216, 586  $cm^{-1}$  в поверхностном слое медного электрода. По возбуждениям линий  $D$  – 1344  $cm^{-1}$  и  $G$  – 1570  $cm^{-1}$  в переходной области «медь-графит» и на поверхности пленочных покрытий обнаружен оксид графена [7, 8]. Наноструктурированное покрытие имело высокий уровень упорядочения, так как величина отношения интенсивностей линий  $D$  и  $G$ :  $I(D)/I(G) < 0.5$ . По данным КРС (рис. 12), с учетом соотношения  $I_D \Delta\omega_{D0.5}/I_G \Delta\omega_{G0.5} < 1$  размеры возникающих наноструктур составляли до нескольких десятков нм. Характерно, что для окисленного графена с гексагональной структурой были зарегистрированы колебания  $G^+$  (вставка на рис. 12), что соответствовало полупроводниковой проводимости [9].

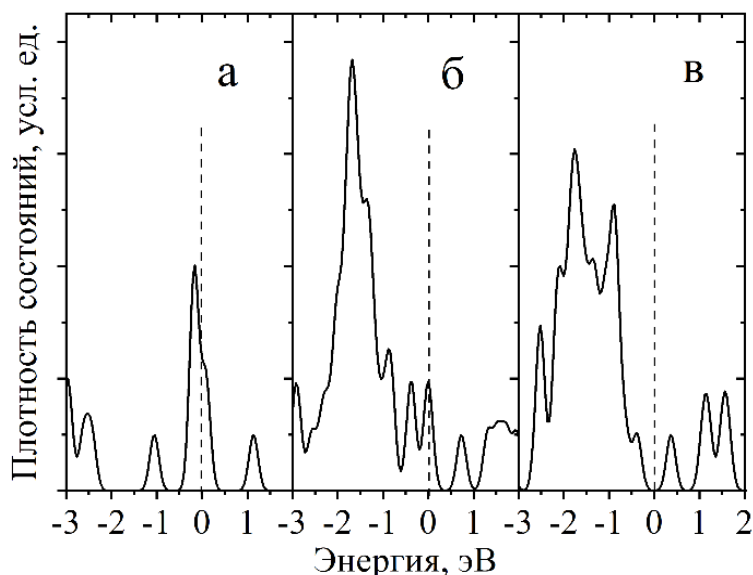


Рисунок 14 – Расчетные кривые плотности электронных состояний графена: а – исходная, б – дефектная, в – насыщенная атомами меди

насыщенными. Обнаружена трансформация электронной структуры типа: металлоподобная→полупроводниковоподобная. Энергетическая щель составила около 0.9 эВ. Полученными выводами качественно объяснено возникновение электродвижущей силы между наноструктурированным покрытием из графита и медью за счет накопления электрического заряда, вызванного переносом атомами меди электронов в графитовое покрытие.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С привлечением широкого арсенала современных методов исследований (энергодисперсионного, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопий, рамановской и ИК спектроскопий) на микро-, наноразмерном уровнях систематизировано и исследовано влияние размеров и типов вводимых в состав электродных материалов активаторов (углеродных, органических расширителей, полианилина, свинцового сурика, сульфата бария) на кристаллизационные процессы и структурирование на стадии созревания в процессе изготовления.

2. Экспериментально установлено, что включение в состав электродных материалов углеродных активаторов в виде смеси МУНТ и ОУНТ повышает до 20 % их удельные электрические характеристики и срок службы.

3. Изучены фазовые превращения положительного электродного материала с активатором в виде свинцового сурика, подтвержденные оценками изменений энтальпии и указывающие как на замедление скорости кристаллообразования, так и на рост содержания сульфата свинца в электродном материале.

4. Установлено влияние содержания углеродного активатора в составе отрицательного электродного материала на электрические характеристики. Доказано, что его введение инициирует как барьерно-блокировочный механизм при  $0.6\% > c > 0$ , препятствующий росту кристаллов трехосновного сульфата свинца, так и их рекристаллизацию при  $c > 0.6\%$ .

Из первых принципов на основе метода функционала электронной плотности в приближении обобщенных градиентов [10], а также метода неэмпирических псевдопотенциалов (программный пакет FN96md [11]) проведены модельные расчеты процесса твердофазного растворения меди в наноструктурированном графите для суперячейки, состоящей из 4 графитовых слоев с 96 атомами углерода.

На рисунке 14 представлены расчетные кривые плотности электронных состояний графеновой частицы, как с ненасыщенными оборванными связями, так и с

5. Доказано, что высокая пористость, обусловленная введением углеродных активаторов в электродный материал, за счет электроосмоса, приводящего к образованию сульфатной пленки внутри пор, повышает эффективность зарядно-разрядных процессов.

6. Показано, что возникновение разности потенциалов в системе «медь-наноструктурированный графит» обусловлено интеркалированием атомов меди в структуру упорядоченного в поверхностном углеродном слое ультрадисперсного графита, что подтверждается данными комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурного анализа и модельными расчетами из первых принципов.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, J. Progress in aqueous rechargeable batteries / J. Liu, C. Xu, Z. Chen, S. Ni, Z. X. Shen // *Green Energy & Environment*. – 2018. – Vol. 3. – No. 1. – P. 20-41.
2. Libich, J. Supercapacitors: Properties and applications / J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, M. Sedlaříková // *Journal of Energy Storage* – 2018. – Vol. 17. – P. 224-227.
3. Garche, J. Lead–acid batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles / J. Garche, P.T. Moseley, E. Karden // *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*. – 2015. – Vol. 5. – P. 75-101.
4. Pavlov, D. Lead-acid batteries: Science and technology. A handbook of lead acid battery technology and its influence on the product. First edition / D. Pavlov. – Elsevier science, 2011. – 656 p.
5. Fernández, M. The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications / M. Fernández, J. Valenciano, F. Trinidad, N. Munoz // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – P. 4458-4469.
6. Shiohara, Y. Single-crystal growth for science and technology / Y. Shiohara, E.A. Goodilin // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – 2000. – Vol. 30. – P. 67-227.
7. Graphene-copper composite with micro-layered grains and ultrahigh strength / L. Wang, Z. Yang, Y. Cui, B. Wei, S. Xu, J. Sheng, M. Wang, Y. Zhu, W. Fei // *Scientific reports*. – 2017. – Vol. 7. – P. 1-10.
8. Li, W. Conductive enhancement of copper/graphene composites based on high-quality graphene / W. Li, D. Li, Q. Fu, C. Pan // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 80428-80433.
9. Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio // *Physics Reports*. – 2005. – Vol. 409, No. 2. – P. 47–99.
10. Заводинский, В.Г. Квантово-механическое моделирование без волновых функций / В.Г. Заводинский, О.А. Горкуша // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, № 11. – С. 2253-2258.
11. Bockstedte, M. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics / M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler // *Computer Physics Communications*. – 1997. – Vol. 107. – P. 187-222.



## ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ:

**(статьи в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК, Scopus и Web of Science):**

1. Кузьменко, А.П. Взаимосвязь состава, структуры и свойств электродных аккумуляторных паст / А.П. Кузьменко, А.В. Степанов, Ф.Ф. Ниязи, А.М. Иванов, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Известия Юго-западного Государственного университета. – 2012. – Т. 2(41), вып. 1. – С. 102-107

2. Кузьменко, А.П. Формирование электрического потенциала при твердофазном растворении меди в наноструктурированном графите / А.П. Кузьменко, В.Г. Завадинский, М.А. Кузьменко, В.А. Харсеев // Известия Юго-западного Государственного университета. – 2012. – Т. 2. – С. 38-46

3. Kuzmenko, A. Kinetic characteristics, phase and structural changes in electrical materials and devices / A. Kuzmenko, E. Grechushnikov, V. Kharseev, M. Dobromyslov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – Vol. 5, No. 4. – P. 04026-1 - 04026-3

4. Kuzmenko, A.P. Influence of Electroconductive Additives in the Positive Electrode Material on Morphology, Structure and Characteristics of the Lead-acid Batteries / A.P. Kuzmenko, E.A. Grechushnikov, V.A.Kharseev, M.B. Dobromyslov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, No. 3. – P. 03028-1 – 03028-4

5. Kuzmenko, A.P. Microstructural barrier-locking formation mechanism of dispersed current-forming components of current power supply / A.P. Kuzmenko, E.A. Grechushnikov, V.A. Kharseev, M.B. Dobromyslov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – Vol. 6, No. 3. – P. 03025-1 – 03025-3

6. Кузьменко, А.П. Влияние углеродных наноструктур в отрицательном электродном материале на эксплуатационные характеристики свинцово-кислотного аккумулятора / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Известия Юго-западного Государственного университета. – 2015. – Т. 1, вып. 14. – С. 73–84

7. Kuzmenko, A.P. Nanostructured Lead Compounds in Electrode Materials of a Lead-Acid Battery / A.P. Kuzmenko, E.A. Grechushnikov, V.A.Kharseev, M.B. Dobromyslov, P.A. Rusanov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8, No. 41(1). – P. 04046-1 - 04046-3.

8. Kuz'menko, A.P. Influence of Surface-Active Bonds of Carbon Structures on Discharge-Charging Processes of a Current Source / A.P. Kuz'menko, E.A. Grechushnikov, V.A. Kharseev // Technical Physics. – 2017. – Vol. 62, No. 9. – P. 1444–1447

9. Кузьменко, А.П. Рост электрических характеристик свинцово-кислотного аккумулятора под влиянием микроуглеродных добавок / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев, А.Н. Сальников // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2017. – Т. 20, № 1. – С. 67-76

10. Кузьменко, А.П. Роль электроосмоса в зарядно-разрядных процессах свинцово-кислотного аккумулятора / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Известия Юго-западного Государственного университета. – 2019. – Т. 9, №2. – С. 122–136.

**(публикации в других изданиях):**

1. Кузьменко, А.П. Барьерно-блокировочный механизм формирования электродных аккумуляторных паст / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Информационно-измерительные, диагностические и управляющие системы. Диа-

гностика – 2013: сборник материалов III Международной научно-технической конференции. – Курск, 2013. – Т.2. – С. 122-128

2. Кузьменко, А.П. Влияние углерода на структуру положительной пасты и технико-эксплуатационные характеристики свинцово-кислотных аккумуляторных батарей / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А.Харсеев // Будущее науки – 2013: материалы Международной научной конференции. – Курск, 2013. – Т 3. – С. 303 – 307.

3. Кузьменко, А.П. Кинетические характеристики, фазовые и структурные изменения в электронесущих материалах и устройствах / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Физика и технология наноматериалов и структур: материалы Международной научной конференции. – Курск, 2013. – С. 23-25.

4. Кузьменко, А.П. Микроструктурный барьерно-блокировочный механизм формирования дисперсных токообразующих компонент источников тока / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XI Международной конференции. – Курск, 2014. – Т. 1. – С. 160-164.

5. Кузьменко, А.П. Влияние электропроводящих добавок в положительный электродный материал на морфологию, структуру и характеристики свинцово-кислотного аккумулятора / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев, Н.Г. Самофалова // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XI Международной конференции. – Курск, 2014. – Vol. 1. – P. 205–211.

6. Харсеев, В.А. Механизмы повышения электрических свойств химических источников тока при введении электропроводящих добавок / В.А. Харсеев // Математические методы и инновационные научно-технические разработки: сборник научных трудов. – Курск, 2014. – С. 265–271.

7. Кузьменко, А.П. Особенности структурных и фазовых превращений в положительном электроде свинцово-кислотных стартерных батарей, содержащем свинцовый сурик / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции. – Курск, 2015. – Т.1. – С.302 – 313

8. Гречушников Е.А., Харсеев В.А. Разрядные характеристики отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в присутствии сульфата бария // Евразийский союз ученых, Т. 12(21), № 2, 2015. С. 42–47.

9. Гречушников, Е.А. Явления образования наноструктур в активной массе свинцово-кислотных аккумуляторов в присутствии различных органических расширителей / Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев, П.А. Русанов // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции. – Курск, 2017. – Т. 2. – С. 26-31.

10. Гречушников, Е.А. Физические характеристики углерода и их роль в структурообразующих процессах электродного материала свинцово-кислотного аккумулятора и влияние на его электрические характеристики / Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты: сборник материалов XXIX Международной научно-практической конференции. – Новосибирск, 2016. – С. 121 – 127.

11. Кузьменко, А.П. Наноструктура свинецсодержащих компонентов в электродном материале синцово-кислотного аккумулятора / А.П. Кузьменко, Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XIII Международной конференции. – Курск, 2016. – Т. 1. – С. 319-325.

12. Гречушников, Е.А. Технический углерод и графит в качестве добавок для активной массы стартерных свинцово-кислотных батарей / Е.А. Гречушников, В.А. Харсеев // Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях: сборник докладов участников VIII Всероссийской конференции. – Курск, 2017. – С. 39-42.

13. Гречушников, Е.А. Исследование свинцово-кислотного аккумулятора с  $H_2SO_4$ - $H_3BO_3$  электролитом / Е.А. Гречушников, А.А. Мишин, В.А. Харсеев // Наука молодых - будущее России: сборник научных статей 2-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых. – Курск, 2017. – С. 290-293.

14. Гречушников, Е.А. Исследование структурных превращений с участием органического расширителя при изготовлении электродного материала свинцового аккумулятора / Е.А. Гречушников, П.А. Русанов, В.А. Харсеев // Молодежь и наука: шаг к успеху: сборник научных статей 2-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых. – Курск, 2018. – С. 195–198.

15. Гречушников, Е.А. Модификация электролита свинцово-кислотного аккумулятора с целью улучшения его электрических характеристик / Е.А. Гречушников, А.А. Мишин, В.А. Харсеев // Молодежь и наука: шаг к успеху: сборник научных статей 2-й Всероссийской научной конференции перспективных разработок молодых ученых. – Курск, 2018. – С. 198-201.

16. Сальников, А.Н. Влияние природы углеродной добавки на структуру электродного материала свинцово-кислотного аккумулятора / А.Н. Сальников, В.А. Харсеев, Е.А. Гречушников // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XIII Международной конференции. – Курск, 2016. – Т.2. – С. 172 – 176.

Подписано в печать 10.10.2019г. Формат 60×84/16. Печать офсетная.  
Усл. печ.л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ 21.  
Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94