

EDN: XBRFWX

УДК 620.93:662.769.21:540.641–44

The Material for a Hydrogen Energy Based on Barium-Strontium Cobaltite $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$

**Muxammad-Sultan Payzullakhanov^{*a, b},
Otabek Rajamatov^a, Fayzulla Ernazarov^a,
Nilufar Karshieva^b and Abdurashid Holmatov^c**

*^aInstitute of Materials Science
of Uzbekistan Academy of Sciences
Tashkent, Republic of Uzbekistan*

*^bTashkent State Technical
University named after Islam Karimov
Tashkent, Republic of Uzbekistan*

*^cFergana Polytechnic Institute
Fergana, Republic of Uzbekistan*

Received 09.03.2023, received in revised form 28.08.2023, accepted 11.09.2023

Abstract. Anion-deficient structures based on the composition $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ synthesized from a melt in a solar furnace in a stream of concentrated solar radiation with a density of 100–200 W/cm² have been studied. Briquettes of the form of tablets based on a stoichiometric mixture of carbonates and oxides of the corresponding metals ($SrCO_3 + BaCO_3 + Co_1O_3 + Fe_2O_3$) were melted on the focal spot of the Big Solar Furnace. Drops of the melt flowed into the water, cooling at a rate of 10^3 deg/s. The castings were crushed to a fineness of 63 μ m, dried at 400 °C, molded into tablets (samples) (20 mm in diameter and 10 mm high). Samples of the material were sintered in the temperature range 1050–1250 °C. The structure, water absorption and degradation in a carbon dioxide medium were studied on the samples. The crystal lattice of the material had a perovskite structure with a unit cell parameter $a = 4.04\text{\AA}$. The material samples showed increasing water absorption with increasing sintering temperature. There is also a dependence of the resistance of the material structure to the effects of carbon dioxide and water vapor on the sintering temperature. The observed values of structural parameters indicate that the material based on $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ perovskite structures can be used as a catalyst in the production of hydrogen and synthesis gas by reforming and oxidizing methane. It has been established that the mechanism of electrical conductivity of the $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{2,78}$ perovskite material is associated with polaron jumps. It is shown that with increasing temperature, the rate of successful hops increases, which in turn leads to an increase in conductivity. It is shown that an increase in temperature also stimulates

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: paizulla1962@mail.ru

an increase in the number of vacancies, which are a priori responsible for the increase in conductivity according to the stepwise relaxation model. It was found that the material can be used as a catalyst in the production of hydrogen and synthesis gas by reforming and oxidizing methane. In addition, such materials can be used to create microwave controlled devices.

Keywords: melt synthesis, concentrated flow, hydrogen production, synthesis gas, perovskite catalytic structures.

Citation: Payzullakhanov Muxammad-Sultan, Rajamatov Otabek, Ernazarov Fayzulla, Karshieva Nilufar, Holmatov Abdurashid. The material for a hydrogen energy based on barium-strontium cobaltite $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2023, 16(7), 826–834. EDN: XBRFWX



Материал для водородной энергетики на базе кобальтита бария-стронция $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$

М. С. Пайзуллаханов^{а, б}, О. Т. Ражаматов^а,
Ф. Н. Эрнazarov^а, Н. Х. Каршиева^б, А. Холматов^в

^аИнститут материаловедения
Академии наук Республики Узбекистан
Республика Узбекистан, Ташкент

^бТашкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова
Республика Узбекистан, Ташкент

^вФерганский политехнический институт
Республика Узбекистан, Фергана

Аннотация. Исследованы анион-дефицитные структуры на основе состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$, синтезированные из расплава на солнечной печи в потоке концентрированного солнечного излучения плотностью 100–200 Вт/см². Брикетные формы таблеток на базе стехиометрической смеси карбонатов и оксидов соответствующих металлов ($\text{SrCO}_3 + \text{BaCO}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) расплавились на фокальном пятне Большой солнечной печи. Капли расплава стекали в воду, охлаждаясь со скоростью 10³град/с. Отливки подвергали измельчению до тонины 63 мкм, сушили при 400 °С, формовали в виде таблеток (образцы) (диаметром 20 мм и высотой 10 мм). Образцы материала спекали в интервале температур 1050–1250 °С. На образцах изучены структура, водопоглощение и деградация в среде углекислого газа. Кристаллическая решетка материала имела перовскитовое строение с параметром элементарной ячейки $a = 4,04\text{Å}$. Образцы материала проявили возрастающее водопоглощение с увеличением температуры спекания. Также наблюдается зависимость стойкости структуры материала к воздействию углекислого газа и водяных паров от температуры спекания. Наблюдаемые значения структурных параметров свидетельствует о том, что материал на основе перовскитовых структур $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-z}$ может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана. Установлено, что механизм электрической проводимости перовскитового материала $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ состава связан с прыжками поляронов. Показано, что с увеличением температуры скорость успешных прыжков увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению проводимости. Показано, что повышение температуры также стимулирует увеличение количества вакансий, которые априори ответственны за увеличение проводимости по модели скачкообразной релаксации. Кроме того, такие материалы могут быть использованы для создания СВЧ-управляемых приборов.

Ключевые слова: синтез из расплава, концентрированный поток, получение водорода, синтез-газ, перовскитовые каталитические структуры.

Цитирование: Пайзуллаханов М. С. Материал для водородной энергетики на базе кобальтита бария-стронция $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}$ / М. С. Пайзуллаханов, О. Т. Ражаматов, Ф. Н. Эрнзаров, Н. Х. Каршиева, А. Холматов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2023, 16(7). С. 826–834. EDN: XBRFWX

Введение. В принципиальной триаде «состав-структура-свойства» можно проследить проявление уникальных свойств (высокотемпературная сверхпроводимость, магнитосопротивление, сегнетоэлектричество, каталитическая активность) материалами со структурой перовскита ABO_3 [1–5]. Из-за этого такие материалы широко применяются в различных перспективных областях [6–8]. Например, в получении синтез-газа [9–10].

Из класса перовскитов можно выделить анион-дефицитные структуры $ABO_{3-\delta}$ с переходными металлами в В-позициях (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Особенностью таких структур, например $SrBaCo_{1-x}Fe_xO_{3-z}$, является смешанная кислород-электронная проводимость, что позволяет использовать их в качестве обратимых по кислороду ($ABO_{3-\delta} + 1/2\delta O_2 \leftrightarrow ABO_3$) электродных материалов, заменяющих дорогостоящую платину в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), кислород-проницаемых мембран, что снижает затраты производства синтез-газа и сорбентов, обладающих 100 %-ной селективностью по кислороду [11–15]. Однако такой материал хорошо взаимодействует с углекислым газом и разлагается на карбонаты и оксиды, что ограничивает его применимость [16].

Методология экспериментов

Из смесей оксидов железа и кобальта с карбонатами бария и стронция $BaCO_3 + SrCO_3 + Fe_2O_3 + Co_2O_3$ в стехиометрическом соотношении после измельчения (63 мкм) и формования полусухим прессованием (100 МПа) изготавливались образцы в виде цилиндра $\varnothing 20$ мм, высотой 20 мм, которые устанавливались на водоохлаждаемый плавильный агрегат, находящийся на фокальной плоскости солнечной печи [1]. На образец направлялся концентрированный поток солнечного излучения плотностью порядка $Q = 150 \text{ Вт/см}^2$. Такое значение плотности потока по закону Стефана Больцмана:

$$T = \sqrt[4]{\frac{Q}{\varepsilon\sigma}}$$

где Q – плотность потока концентрированного потока солнечного излучения, 250 Вт/см^2 , ε – степень черноты, $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Вт/м}^2\text{К}$ – постоянная Стефана Больцмана соответствует температуре нагретого тела 2200 К. При такой температуре протекает плавление образца, и капли расплава падают в воду и охлаждаются со скоростью 10^3 град/с. Такие условия охлаждения позволили зафиксировать высокотемпературные структурные состояния материала.

Капли расплава, загружаясь в воду, растрескивались на мелкие стеклоподобные частицы произвольной формы. Закаленный в воду расплав измельчали до тонины 60 мкм, формовали в цилиндрики диаметром 8 и высотой 2 мм. Образцы-цилиндрики спекали при различных температурах.

Рентгенофазовый анализ образцов полученных материалов выполнен на дифрактометре Panalytical Empyrean с программным обеспечением в геометрии отражения Брэгга-Брентано с CuK_{α} – излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Данные были получены между 10° и 64° с шагом $0,5^\circ$.

Для оценки размера кристаллитов использовали формулу Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где k – константа, значение которой равно 0,9; λ – длина волны рентгеновского излучения источника (1,54 Å); β – полная ширина на полувысоте (FWHM), а θ – угол Брэгга.

Электрические свойства образцов материала в виде таблеток диаметром 8 и толщиной 2 мм изучены на постоянном токе. Электропроводность образцов в температурном диапазоне от 100 до 500 °С рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{L}{RA},$$

где A – площадь поверхности и L – толщина образца, R – электрическое сопротивление.

Исследования морфологии и микроструктурных особенностей образцов материалов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Термогравиметрические (ТГ) кривые были получены на приборе TG50, работающем в воздушном потоке со скоростью нагрева 10 °С/мин с использованием около 50 мг пробы.

Температурный коэффициент термического расширения измеряли на катетометре в интервале температур 300–1250 К. Электрическое сопротивление измеряли четырехконтактным методом в интервале температур 300–1300 К.

Относительную плотность образцов определяли как отношение плотности образца материала $\rho_{\text{мат}}$ к плотности дистиллированной воды $\rho_{\text{дис.вод}} = 0,98 \text{ г/см}^3$ при нормальных условиях:

$$\rho_{\text{эф}} = \frac{\rho_{\text{мат}}}{\rho_{\text{дис.вод}}}.$$

Значение относительной плотности составило 4,87 г/см³.

Результаты и их обсуждение

Нами изучены перовскитовые структуры $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированные из расплава на солнечной печи [17].

На рис. 1 приведена рентгенограмма, полученная на Panalytical Empyrean дифрактометре с Cu-K_α излучением, спеченного образца при 1100 °С.

Анализ рентгенограмм показал, что полученные оксиды имеют кубическую перовскитоподобную структуру с параметром решетки $a = 4,04 \text{ \AA}$ пространственной группы $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Также выявлено, что для таких структур характерна значительная нестехиометрия по кислороду. Оцененная область гомогенности полученных сложных составов $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ лежит в интервале от $x = 0.0$ до $x = 0.7$. Средний размер кристаллитов полученных материалов составляет 25–35 мкм.

На рис. 2 приведена зависимость усадки от температуры спекания и на рис. 3 – зависимость плотности от температуры спекания.

Как видно из рис. 2 и 3, при повышении температуры спекания керамики наблюдается увеличение усадки и плотности. В то время как при этом наблюдается уменьшение пористости материала.

На рис. 4 приведена зависимость электрического сопротивления от температуры спекания образцов материала. Как видно на рис. 4, с ростом температуры наблюдается возрастание элек-

трического сопротивления, т.е. образцы материала демонстрируют металлический характер проводимости.

На рис. 5 приведена зависимость водопоглощения образца материала от температуры спекания. Как видно из рис. 5, повышение температуры спекания керамики до 1200 °С вызывает уменьшение водопоглощения.

На рис. 6 приведена микроструктура образца материала, спеченного при 1100 и 1250 °С.

Из рис. 6 видно, что средний размер кристаллитов зерен составляет 30–40 мкм. Причем зерна имеют форму преимущественно сферолитов и искривленных цилиндров.

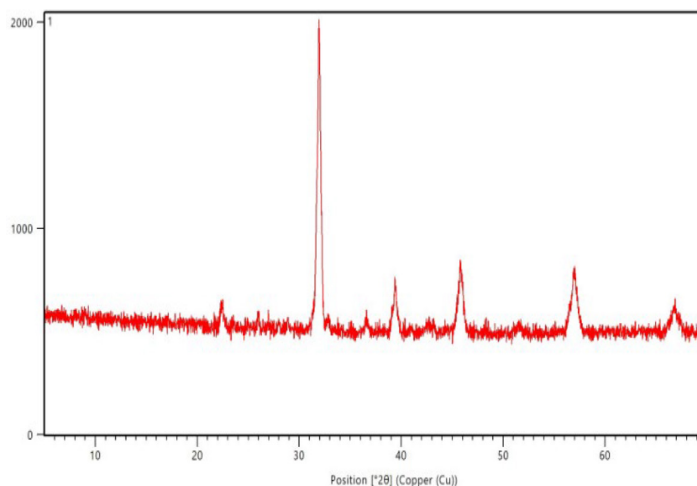


Рис. 1. Рентгенограмма образца материала, полученного синтезом из расплава на солнечной печи состава $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$

Fig. 1. X-ray image of a sample of a material obtained by synthesis from a melt in a solar furnace of the composition $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$

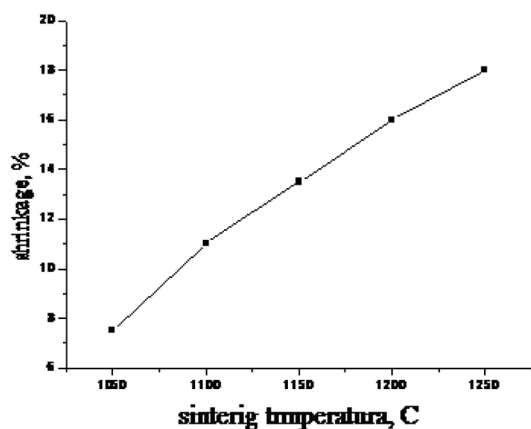


Рис. 2. Зависимость усадки от температуры спекания

Fig. 2. Dependence of shrinkage on sintering temperature

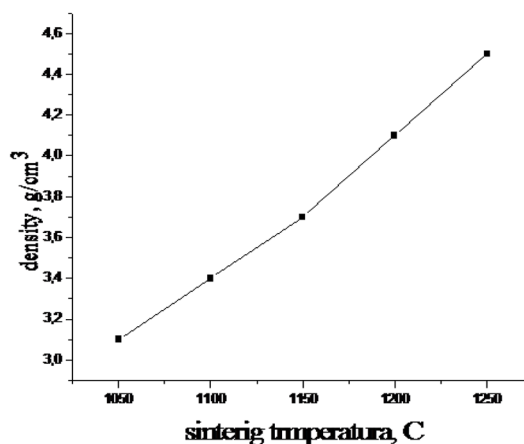


Рис. 3. Зависимость плотности от температуры спекания

Fig. 3. Dependence of density on sintering temperature

На рис. 7 приведена температурная зависимость электрической проводимости образца материала, спеченного при 1250 °С.

Как видно из рис. 7, проводимость по постоянному току увеличивается с повышением температуры. Можно предположить, что механизм электрической проводимости связан с прыжками поляронов. По-видимому, при достаточно большой тепловой энергии электроны пересекают барьер и участвуют в прыжках. С повышением температуры скорость успешных прыжков увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению проводимости [18].

С другой стороны, повышение температуры также стимулирует увеличение количества вакансий, которые априори ответственны за повышение проводимости по модели скачкообразной релаксации [19].

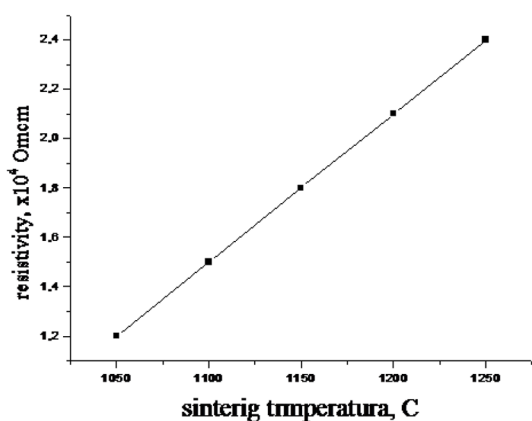


Рис. 4. Зависимость электрического сопротивления от температуры спекания

Fig. 4. Dependence of electrical resistance on sintering temperature

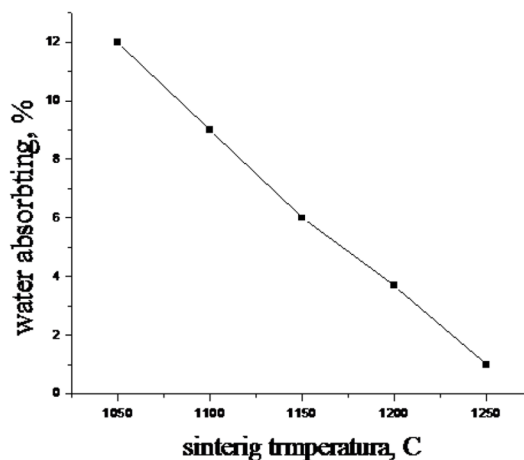


Рис. 5. Зависимость водопоглощения от температуры спекания

Fig. 5. Dependence of water absorption on sintering temperature

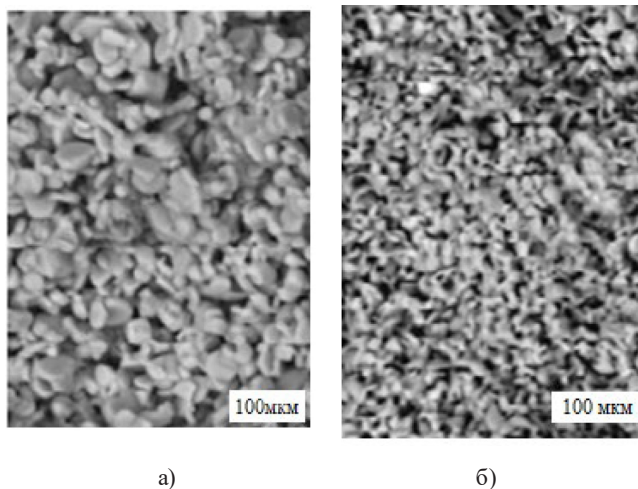


Рис. 6. Микроструктура образца материала, спеченного при 1100 (а) и 1250 °С (б)

Fig. 6. Microstructure of a sample of material sintered at 1100 (a) and 1250 °C (б)

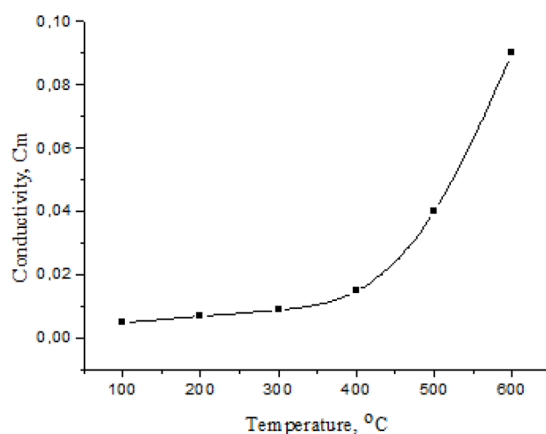
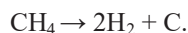


Рис. 7. Температурная зависимость электрической проводимости материала, спеченного при 1250 °С

Fig. 7. Temperature dependence of electrical conductivity, sintered material at 1250 °C

Таким образом, методом синтеза из расплава на солнечной печи можно получать стойкий к воздействию углекислого газа и водяных паров материал с низким водопоглощением.

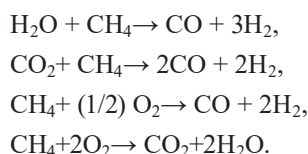
Как показывает анализ, добавка водорода в топливные смеси способна существенно повысить КПД двигателей внутреннего сгорания, снизить химический недожог и уменьшить содержание вредных примесей в отходящих газах [20]. В этом отношении перспективной технологией, позволяющей получать водородсодержащее топливо с высокой концентрацией водорода без примесей оксидов углерода, является каталитический пиролиз углеводородов:



Пиролиз проводят с использованием проточной каталитической установки Autoclave Engineers BTRS-Jn в трубчатом металлическом реакторе при температуре процесса 675 °С и давлениях 1 и 5 атм.

Из вышеприведенной реакции видно, что помимо водорода в ходе данного процесса образуется также углерод. По всей видимости, получаемый при этом углерод представляет собой нановолокнистый продукт с уникальными физико-химическими свойствами [21].

Таким образом, можно сделать вывод, что материал на основе перовскитовых структур $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$ может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана:



Однако реализация таких подходов требует разработки и создания специального оборудования, позволяющего контролировать потоки газов и воды в реакционную камеру, облучаемую концентрированным потоком солнечного излучения высокой плотности.

Заключение

Показано, что методом синтеза из расплава на солнечной печи в потоке концентрированного солнечного излучения плотностью 100–200 Вт/см² могут быть получены перовскитовые структуры Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-z}.

Установлено, что полученный таким образом материал имеет кубическую структуру с параметром элементарной ячейки $a = 4,04\text{Å}$ и проявляет стойкость к воздействию углекислого газа и водяных паров и низкое водопоглощение.

Установлено, что механизм электрической проводимости перовскитового материала состава Sr_{0,5}Ba_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{2,78} связан с прыжками поляронов. По-видимому, при достаточно большой тепловой энергии электроны пересекают барьер и участвуют в прыжках.

Показано, что с повышением температуры скорость успешных прыжков увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению проводимости, что повышение температуры также стимулирует увеличение количества вакансий, которые априори ответственны за увеличение проводимости по модели скачкообразной релаксации.

Выявлено, что материал может быть использован как катализатор при получении водорода и синтез-газа посредством риформинга и окисления метана.

Список литературы / References

- [1] Galasso F. Structure, properties and preparation of perovskite-type oxides. F. Galasso, Pergamon Press, 1968. Goodenough J.B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. 2004. 67. 1915–1993.
- [2] Pena M. a, Fierro J.L.G. Chemical structures and performances of perovskite oxides. *Chem. Rev.* 2001. (101). 1981–2017.
- [3] Смоликов Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. Особенности строения высокотемпературных сверхпроводников. *Журн. неорг. хим.* 1989. 34(10). 2451–2468. [Smolikov Yu.I., Shepelev Yu.F., Levin A.A. Structural features of high-temperature superconductors. *Journal. neorg. chem.* 1989. 34(10). 2451–2468. (in Rus.)]
- [4] Yang J.B., Kim J., Woo Y.S., Kim C.S., Lee B.W. Magnetoresistance in double perovskites Ba_{2-x}LaxFeMoO₆. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. 310. 664–665.
- [5] Burns G., Dacol F. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *Solid State Commun.* 1983. 48. 853–856.
- [6] Kharton V.V., Patrakeevev M.V., Waerenborgh J.C., Sobyenin V.A., Veniaminov S.A., Yaremchenko A.A., Gacynski P., Belyaev V.D., Semin G.L., Frade J.R. Methane oxidation over perovskite-related ferrites: Effects of oxygen nonstoichiometry. *Solid State Sciences*. 2005. 7. 1344–1352.
- [7] Sharma S., Tomar M., Kumar A., Puri N.K., Gupta V. Photovoltaic effect in BiFeO₃/BaTiO₃ multilayer structure fabricated by chemical solution deposition technique. *Journal of Physics and Chemistry*. 2016. 93. 63–67.
- [8] Zhang J., Gao X., Deng Y., Zha Y., Yuan C. Comparison of life cycle environmental impacts of different perovskite solar cell systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. 166. 9–17.
- [9] Vassilakopoulou A., Papadatos D., Koutselas I. Light emitting diodes based on blends of quasi-2D lead halide perovskites stabilized within mesoporous silica matrix. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. 249. 165–175

- [10] Арутюнов В.С. *Окислительная конверсия природного газа*. М.: КРАСАНД. 2011. 636. [Arutyunov V.S. *Oxidative conversion of natural gas*. Moscow: KRASAND. 2011. 636 (in Rus.)]
- [11] Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа. *Химическая промышленность сегодня*. 2010. 3. 6–17. [Makhlin V.A., Tsetseruk Ya.R. Modern technologies for producing synthesis gas from natural and associated gas. *Chemical industry today*. 2010. 3. 6–17. (in Rus.)]
- [12] Bouwmeester H.J.M., Burggraf A.J. Dence ceramic membranes for oxygen separation. In: Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. (Eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochem*. CRC Press. 1997. 481–553.
- [13] Tang M., Xu L., Fan M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical looping reforming: a review. *Applied Energy*. 2015. 151. 143–156.
- [14] Teraoka Y., Zhang H., Furukawa S., Yamazoe N. Oxygen permeation through perovskite type oxides. *Chem. Lett*. 1985. 14. 1743–1749.
- [15] Shao Z., Yang W., Cong Y., Dong H., Tong J., Xiong G. Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane. *J. Membrane Sci*. 2000. 172. 177–188
- [16] Chang X. F., Zhang C., He Y.J., Dong X.L., Jin W.Q., Xu N.P. A comparative study of the performance of symmetric and asymmetric mixed – conducting membranes. *Chin. J. Chem. Eng*. 2009. 17. 562–70.
- [17] Zeng Q., Zuo Y., Fan C., Chen C. CO₂-tolerant oxygen separation membranes targeting CO₂ capture application. *J. Membr. Sci*. 2009. 335. 140–144.
- [18] Paizullakhanov M.S., Shermatov Zh.Z., Nodirmatov E. Z., Rajamatov O. T., Ernazarov F.N., Sulaimanov M.T., Nurmatov Sh. & Cherenda N.N. Synthesis of materials by concentrated solar radiation. *High Temperature Material Processes*. 25(2). 17–29 (2021)
- [19] Das P.R., Pati B., Sutar B.C. and Choudhury R.N.P Study of structural and electrical properties of a new type of complex tungsten bronze electro ceramics Li₂Pb₂Y₂W₂Ti₄V₄O₃₀. *Int. J. Mod. Phys.*, 3 (2012) 870–879.
- [20] Funke K. Jump relaxation model and coupling model-a comparison, *J. Non-Cryst. Solids.*, 172 (1994) 1215–1221
- [21] Кувшинов Г.Г., Попов М.В., Соловьев Е.А., Арзуманян А.И., Пешков Г.А. Нетрадиционный процесс получения водородосодержащих топливных смесей для двигателей внутреннего сгорания. *Европейский исследователь*. 2012. (36), 12–1. 2102–2112. [Kuvshinov G.G., Popov M.V., Soloviev E.A., Arzumanyan A.I., Peshkov G.A. Unconventional process of obtaining hydrogen-containing fuel mixtures for internal combustion engines. *European researcher*. 2012. (36), 12–1. 2102–2112. (in Rus.)]
- [22] Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Изучение электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композиционных материалов с добавлением углеродных нановолокон. *Материаловедение*. 2011. 10. 47–51. [Bannov A.G., Kuvshinov G.G. The study of electrical conductivity and dielectric permittivity of epoxy composite materials with the addition of carbon nanofibers. *Materials Science*. 2011. 10. 47–51. (in Rus.)]