

Влияние мезоструктуры и пористости на межплоскостную теплопроводность мультиграфеновых материалов

© А.Н. Силютин¹, В.А. Шуляк¹, Н.С. Морозов¹, А.П. Малахов², С.В. Филимонов¹, В.П. Красильников², И.С. Говоров², В.Ю. Губин¹, Д.В. Демченко¹, И.Х. Нигматуллин¹, С.Н. Чеботарев¹, В.В. Авдеев¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Межуниверситетский научно-технологический центр „Композит“ Тульского государственного университета, Тула, Россия

E-mail: morozov.nick.s@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 6 июля 2026 г.

Принято к публикации 12 июля 2026 г.

Методом лазерной вспышки исследована трансламеллярная теплопроводность мультиграфеновых материалов с варьируемой пористостью от 60 до 95 %, полученных компактированием мультиграфеновых структур путем термического расширения окисленного природного графита I–IV ступеней внедрения. Выявлен немонотонный характер зависимости теплопроводности от пористости с характерным максимумом при 85 %. Отмечается, что полученное семейство кривых обладает достаточной инвариантностью относительно ступени внедрения. Показано, что для I ступени максимальная теплопроводность равна $4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, в то время как для IV ступени она возрастает до $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, что коррелирует с размерами кристаллитов: 23.7 nm (I ступень) и 35.8 nm (IV ступень).

Ключевые слова: мультиграфеновый материал, пористость, теплопроводность, структура, дефектность.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.20.63611.20753

Мультиграфеновый материал (МГМ) является листовым материалом, обладающим уникальными физико-механическими и химическими свойствами, которые обуславливают широкую область его применения [1]. Кристаллическое строение МГМ схоже со структурой графита, поэтому материал имеет высокую инертность к большинству агрессивных сред и проявляет термическую стойкость [2]. Однако за счет химической обработки исходного графита и последующего термо-механического воздействия на него [3] полученный МГМ обладает гибкостью, которая присуща металлическим листовым материалам. Различие в механических свойствах сырьевого и конечного материалов обусловлено мезоструктурными особенностями. У графита свойства определяются наличием прочных химических связей между атомами углерода, размерами кристаллитов и их дефектностью, в то время как характеристики МГМ зависят не только от микроструктуры, но и от особенностей механического сцепления мультиграфеновых структур (МГС) между собой при их компактировании [4,5].

Различие мезоструктурных особенностей МГМ обусловлено способом его получения. При обработке природного графита сильными окислителями происходит заполнение межслоевого пространства кристаллитов [6,7]. При резком нагреве происходит увеличение внутримолекулярного давления в межслоевом пространстве, что способствует межмолекулярному взрыву и расширению структуры кристалла графита, при этом частично разрываются химические связи между кристаллитами [8]. Вследствие этого наблюдается преобразование частиц графита в низкоплотную МГС с развитой по-

верхностью, плотность которой варьируется в пределах от 0.001 до $0.010 \text{ g}/\text{cm}^3$ [9].

Высокая удельная поверхность МГС позволяет получать МГМ с различной плотностью без использования связующего вещества. МГМ с плотностью $0.7\text{--}1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ в основном используется в качестве уплотнительного материала из-за своей высокой упругости и низкой газопроницаемости [10]. При более высоких плотностях МГМ применяют в качестве эффективных распределителей тепла, которые обладают высокой теплопроводностью, превышающей значения для алюминия, меди и серебра, и меньшим весом конструкции, чем при использовании металлов [11,12]. При низких плотностях данные материалы используют в климатических панелях для контроля температуры в помещениях [11]. Такие МГМ обладают высокой удельной поверхностью, вследствие чего реализуется их эффективный контакт с окружающим воздухом, который при должном нагреве или охлаждении позволяет осуществлять климат-контроль пространства [11]. Свойства последних высокопористых материалов изучены слабо.

Целью настоящей работы является определение влияния мезоструктуры и пористости мультиграфенового компакта на трансламеллярную теплопроводность. Исследовался компактированный материал на основе МГС, полученный из природного графита марки +899 MESH. Исходное сырье подвергали воздействию раствора бихромата калия в концентрированной серной кислоте для образования I–IV ступеней внедрения окислителя в графитовую матрицу, после чего обрабатывали водой, высушивали и подвергали термической деструкции при

температуре 1000 °С менее 2 с. Полученную МГС подвергали механическому сжатию до плотности компакта в диапазоне от 0.1 до 0.9 г/см³. Получение компактированного низкоплотного МГМ проводили в цилиндрической пресс-форме с диаметром пуансона 12.7 mm.

Для определения ступени окисления интеркалированного соединения графита, которая определяет дальнейшие физико-механические свойства высокопористых МГМ, применялся метод рентгенофазового анализа при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Макроструктура поверхности МГМ с различной степенью компактирования исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Трансламеллярная теплопроводность высокопористого МГМ измерялась методом лазерной вспышки. Прессование МГС в низкоплотный компакт проводилось на универсальной испытательной машине в диапазоне прикладываемой силы сжатия 60–900 N. Пористость МГМ и МГС определялась отношением объемной плотности материала к кристаллографической плотности графита (2.26 г/см³). Анализ результатов производился на основании трех независимых экспериментов с учетом приборной погрешности.

На рис. 1 представлена зависимость трансламеллярной теплопроводности высокопористого МГМ от пористости мультиграфенового материала на различных ступенях внедрения окислителя.

Зависимость изменения теплопроводности от плотности компактирования имеет сложную описательную функцию и характеризуется экстремумом в точ-

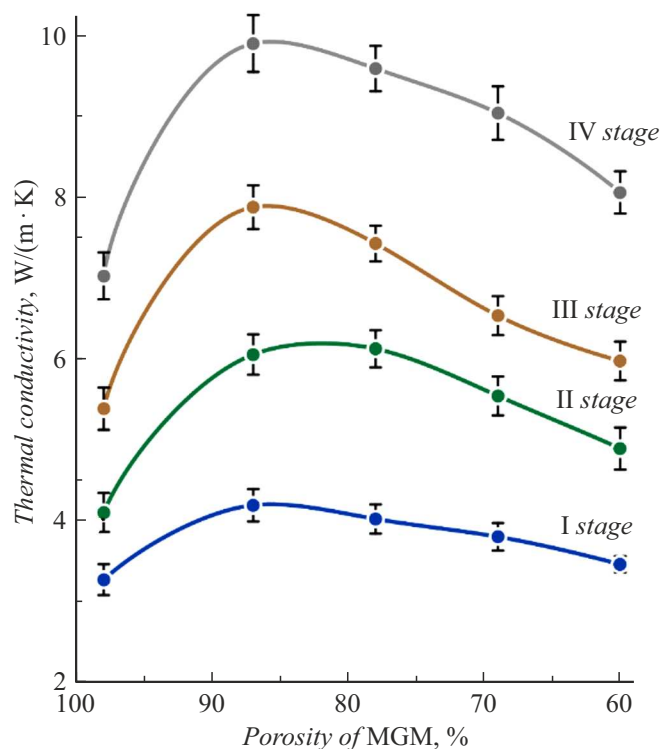


Рис. 1. Зависимость трансламеллярной теплопроводности от пористости МГМ на различных ступенях внедрения.

ке ~ 85%. Данную точку можно охарактеризовать как критическую, где протекают структурные изменения в МГМ, а именно происходит переориентация частиц МГС в процессе компактирования вдоль плоскости прессования. Рост теплопроводности до критической точки связан с увеличением вклада перколяционного эффекта за счет сжатия и соприкосновения друг с другом индивидуальных частиц МГС, что приводит к увеличению точек контактов и, как следствие, проводящих свойств и уменьшает вклад рассеяния фононов на пустотах.

При преодолении критической точки происходит повышение вклада в механизм теплопроводности ориентирования кристаллитов перпендикулярно оси прикладываемого давления вследствие переориентации частиц МГС. Тогда передача тепла протекает вдоль плоскостей, отличных от базисных в кристаллите, что снижает трансламеллярную теплопроводность [13]. Для подтверждения данного эффекта было проведено исследование, направленное на измерение размеров кристаллитов по методу Вильямсона–Холла для разных мультиграфеновых компактов (рис. 2).

Очевидно, что нагрузка, прикладываемая при компактировании МГС, недостаточна для объединения двух независимых кристаллитов, т.е. для образования одного нового с кратно большим размером. Однако, поскольку при уменьшении пористости происходит увеличение параметра L_c , логично предположить, что прикладываемая нагрузка приводит к переориентации частиц МГС внутри компакта перпендикулярно оси прессования, поэтому в отражающую плоскость выходит большее количество кристаллитов; следовательно, мы фиксируем увеличение среднего размера за счет выстраивания слоистой структуры, что приводит к снижению теплопроводности из-за особенности конфигурации атомов углерода (sp^2) в элементарной ячейке графита.

При изменении химической обработки при получении МГС зависимости теплопроводности от пористости для разных ступеней внедрения имеют схожую тенденцию (рис. 1). Однако при понижении ступени внедрения окислителя наблюдается уменьшение абсолютных значений проводимости. Варьирование данного параметра получения МГМ оказывает двойственное влияние на механизм теплопроводности. При понижении ступени внедрения окислителя в графит происходит образование более дефектной матрицы после термического расширения окисленного графита. Это происходит за счет отрыва гетероатомных соединений и резкого увеличения давления в межплоскостном пространстве матрицы, что приводит к большему расширению МГС и понижению их насыпной плотности (т.е. повышению пористости), которая обусловлена полнотой разрушения структуры исходной графитовой матрицы. На рис. 3, а представлен график, демонстрирующий степень расширения МГС, как зависимость пористости от ступени внедрения окислителя.

Повышение пористости МГС соответствует увеличению удельной площади поверхности, что должно приво-

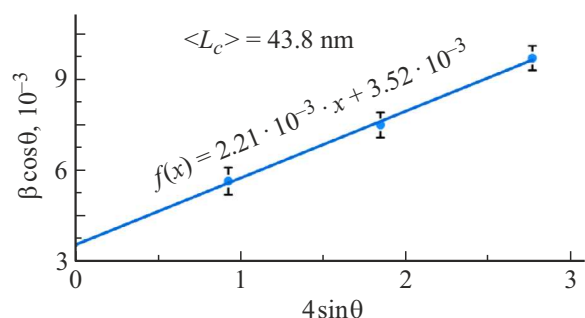
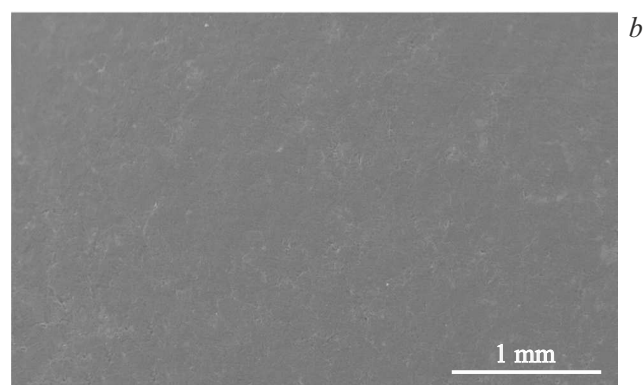
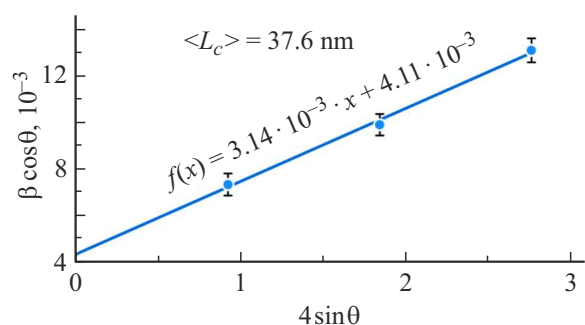
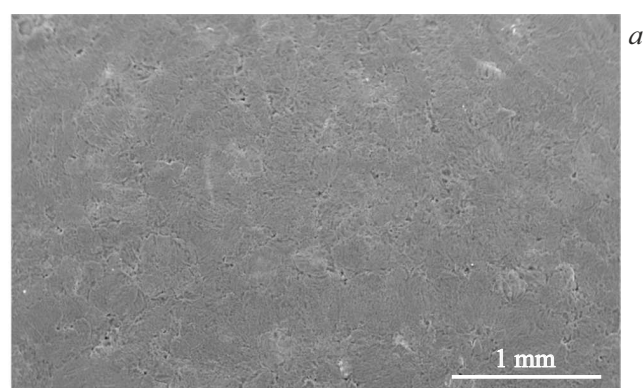


Рис. 2. СЭМ-фотография МГМ (IV ступень) и расчет методом Вильямсона–Холла размеров кристаллитов с пористостью 78 (a) и 60% (b).

доть к росту проводимости за счет снижения интерфейсного теплового сопротивления. Однако из рис. 1 следует обратное: понижение ступени приводит к уменьшению теплопроводности.

Рассматриваемое явление объясняется тем, что увеличение пористости МГС сопровождается разрушением графитовой матрицы. Этот процесс влечет за собой деградацию мезоструктуры частиц исходного графита и, как следствие, уменьшение размера кристаллитов (рис. 3, b). В результате возрастает количество новых дефектных областей различной природы, что обуславливает рост термического сопротивления и закономерное снижение теплопроводности.

Из сравнительного анализа двух параметров — компактирования МГС и дефектности ее структуры (размера кристаллитов) — следует, что вклад первого фактора существенно меньше вклада второго. Из этого следует, что дефектность матрицы оказывает доминирующее воздействие на проводящие свойства материала (по сравнению с площадью контактных мостиков между частицами в его объеме).

Таким образом, в ходе исследования трансляционной теплопроводности в низкоплотном мультиграфеновом материале было выявлено, что вследствие механического компактирования мультиграфеновой структуры до пористости 85 % происходит преобразование компакта в слоистую структуру, что выражается в снижении теплопроводящих свойств за счет переориентации индивидуальных частиц. Определено, что понижение ступени интеркалирования приводит к уменьшению теплопроводности с 10 до 4 W/(m·K). Показано, что на трансляционную теплопроводность оказывают влияние два фактора. Перколяционный эффект повышает проводимость из-за наличия большего числа контактных мостиков за счет развитой поверхности частиц МГС, тогда как их дефектность вызывает ее снижение из-за рассеяния фононов на большем числе границ. Понимание физико-химических закономерностей синтеза МГС и компактирования МГМ представляет интерес как для фундаментального исследования свойств низкоплотных материалов, так и для разработки принципиально новых углеродных материалов, которые возможно применить в климатических панелях для пассивного поддержания комфортных (для людей, производственного оборудования и хранения) температурных условий в помещениях. За счет варьирования параметров дефектности структуры графитовой матрицы, степени ориентирования кристаллитов и плотности компактирования возможно подбирать материал с заданными свойствами под соответствующие задачи.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тульской области (соглашение между Тульским государственным университетом и Комитетом Тульской области по науке и инноватике о предоставлении гранта в форме субсидии № 30-2025-007636 от 23.12.2025 г.).

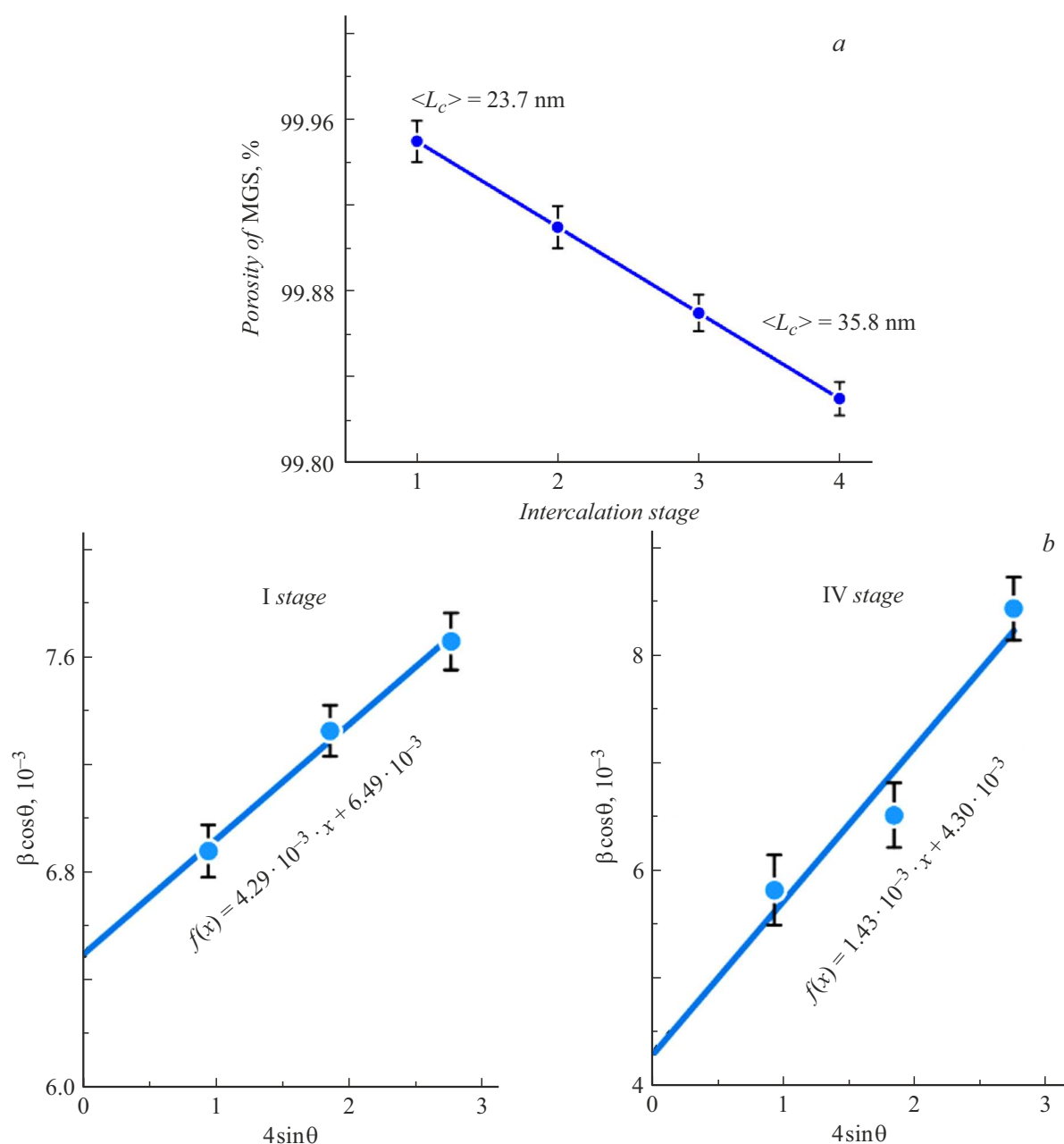


Рис. 3. *a* — изменение пористости МГС в зависимости от степени интеркалирования; *b* — расчет размеров кристаллитов методом Вильямсона–Холла для МГМ I и IV ступеней.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Prette, T. Haage, A. Will, M. Kolb, O. Flores, M. Günthner, G. Motz, *Mater. Sci. Eng.*, **47**, 012053 (2013). DOI: 10.1088/1757-899X/47/1/012053
- [2] Г.Н. Чурилов, В.Г. Исакова, В.И. Елесина, Н.Г. Внуква, Н.С. Николаев, Е.В. Томашевич, Г.А. Глушенко, В.А. Лопатин, *ЖТФ*, **95** (2), 398 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59736.370-24 [G.N. Churilov, V.G. Isakova, V.I. Elesina, N.G. Vnukova, N.S. Nikolaev, E.V. Tomashevich, G.A. Glushenko, V.A. Lopatin, *Tech. Phys.*, **70** (2), 371 (2025). DOI: 10.61011/TP.2025.02.60839.370-24].
- [3] V.A. Shulyak, N.S. Morozov, V.S. Makhina, K.E. Klyukova, A.V. Gracheva, S.N. Chebotarev, V.V. Avdeev, *J. Carbon Res.*, **10** (4), 108 (2024). DOI: 10.3390/c10040108
- [4] V.A. Shulyak, N.S. Morozov, A.V. Ivanov, A.V. Gracheva, S.N. Chebotarev, V.V. Avdeev, *Nanomaterials*, **14** (6), 540 (2024). DOI: 10.3390/nano14060540
- [5] А.В. Яковлев, А.И. Финаснов, Е.В. Яковлева, Н.Ю. Кузнецова, Д.Ф. Абдуллина, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **60** (1), 34 (2017). DOI: 10.6060/tcct.2017601.5459

- [6] З.А. Ахматов, А.Х. Хоконов, И.Н. Сергеев, М.Г. Амбарцумов, Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, **16**, 24 (2024). DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.024
- [7] Б.С. Ездин, С.А. Васильев, А.В. Окотруб, В.В. Каляда, С.Г. Столярова, В.Е. Федоров, Письма в ЖТФ, **49** (12), 39 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.12.55573.19528 [B.S. Ezdin, S.A. Vasiljev, A.V. Okotrub, V.V. Kalyada, S.G. Stolyarova, V.E. Fedorov, Tech. Phys. Lett., **49** (6), 73 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.06.56386.19528].
- [8] V.A. Shulyak, N.S. Morozov, R.A. Minushkin, K.E. Klyukova, V.Yu. Gubin, A.V. Gracheva, S.N. Chebotarev, V.V. Avdeev, Appl. Phys. Lett., **126** (24), 242202 (2025). DOI: 10.1063/5.0269483
- [9] A.B. Яковлев, Е.В. Яковлева, В.Н. Целуйкин, В.В. Краснов, А.С. Мостовой, Л.А. Рахметулина, И.Н. Фролов, Электрохимия, **55** (12), 1463 (2019). DOI: 10.1134/S0424857019120193 [A.V. Yakovlev, E.V. Yakovleva, V.N. Tseluikin, V.V. Krasnov, A.S. Mostovoy, L.A. Rakhmetulina, I.N. Frolov, Russ. J. Electrochem., **55** (12), 1196 (2019). DOI: 10.1134/S102319351912019X].
- [10] M.B. Dowell, R.A. Howard, Carbon, **24** (3), 311 (1986). DOI: 10.1016/0008-6223(86)90232-0
- [11] С.Е. Зеленский, Т. Аоки, Оптика и спектроскопия, **127** (5), 858 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.11.48528.217-19 [S.E. Zelensky, T. Aoki, Opt. Spectrosc., **127** (5), 931 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19110298].
- [12] В.И. Берёзкин, В.В. Попов, С.В. Кидалов, Н.В. Шаренкова, ФТТ, **61** (10), 1799 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48251.477 [V.I. Berezkin, V.V. Popov, S.V. Kidalov, N.V. Sharenkova, Phys. Solid State, **61** (10), 1752 (2019). DOI: 10.1134/S106378341910010X].
- [13] V.A. Shulyak, N.S. Morozov, A.V. Gracheva, M.D. Gritskevich, S.N. Chebotarev, V.V. Avdeev, Nanomaterials, **14** (13), 1162 (2024). DOI: 10.3390/nano14131162