

06

Электро- и температуропроводность высокопористых мультиграфеновых структур

© 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 13 марта 2026 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2026 г.

Принято к публикации 10 апреля 2026 г.

Проведено исследование зависимости электро- и температуропроводности от плотности мультиграфеновых структур на начальной стадии компактирования. Показано, что при плотностях $\sim 0.05 \text{ g/cm}^3$ (ρ_{cr1}) происходит смена механизма электропроводности и наблюдается перегиб на кривой зависимости плотности материала от усилия компактирования. Методом лазерной вспышки при плотности $\sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ (ρ_{cr2}) обнаружено изменение механизма температуропроводности. Предложено считать интервал $[\rho_{cr1}, \rho_{cr2}]$ областью существования высокопористой мультиграфеновой структуры с характерно выраженными свойствами теплосопротивления. В окрестности первой критической точки формируются контактные мостики проводимости, вторая точка указывает на переход к сплошно-слоистому мультиграфеновому материалу.

Ключевые слова: мультиграфеновый материал, мультиграфеновые структуры, прессование, электропроводность, температуропроводность, пористость.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.14.63304.20680

Мультиграфеновый материал (МГМ) — листовой материал, получаемый путем физико-химического воздействия на природный чешуйчатый графит. С химической точки зрения МГМ полностью повторяет графит, что позволяет ему сохранить высокую химическую и термическую стойкость [1]. Однако такое воздействие позволяет придать МГМ гибкость и усилить его характеристики за счет прессования независимых частиц в однородный механически прочный компакт [2,3]. Характеристики и области применения МГМ во многом зависят от объемной плотности компакта. Так, например, материалы с плотностью $0.7\text{--}1.1 \text{ g/cm}^3$ нашли применение в качестве уплотнителей, с дальнейшим повышением плотности до 1.8 g/cm^3 материал приобретает высокие показатели теплопроводности вплоть до $500 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ [4], что определило его использование в качестве эффективного и легковесного теплопроводника [5,6].

Процесс получения МГМ основан на химическом внедрении в чешуйчатый графит вспенивающего агента, который при резком нагреве способен создать диспергирующее давление внутри графитовой матрицы и существенно изменить ее морфологию — превратить твердые частицы графита в легковесную пену из отдельных мультиграфеновых структур (МГС) [7,8]. Отличительной особенностью МГС является способность к компактированию без связующего, чему способствуют низкая твердость и развитая поверхность. Как правило, насыпная плотность МГС варьируется в диапазоне $0.001\text{--}0.010 \text{ g/cm}^3$ [9]. Столь существенная разница в плотностях сырья и конечного материала создает

значительную область неопределенности. Как правило, исследователи уделяют внимание конечным материалам с высокой плотностью [10], тогда как процесс компактирования и промежуточное высокопористое состояние материала описаны слабо.

Отдельным преимуществом МГС и МГМ является высокая излучательная способность, перенятая от графита [11]. Вероятно, некоторая высокопористая форма МГМ имеет потенциал применения в качестве теплового излучателя [12]. В таком случае необходимо закрыть пробелы в вопросе исследования переходных процессов в образовании МГМ из МГС.

Целью настоящей работы является определение критических точек превращения МГС в МГМ путем определения параметров проводимости.

В работе исследован компакт МГМ, полученный из порошка чешуйчатого графита марки +899 MESH, который подвергли воздействию дымящей азотной кислотой 98% в массовом соотношении 1:0.8, после чего графит промыли водой, высушили и нагрели до температуры 1000°C в течение 3 с. Образованную МГС прессовали в диапазоне плотностей $0.01\text{--}0.70 \text{ g/cm}^3$. Прессование МГС проводили в цилиндрической пресс-форме диаметром 12.7 mm в диапазоне нагрузок $10\text{--}700 \text{ N}$. Для исследования электропроводности МГС прессовали непосредственно в измерительной ячейке.

Микроструктура МГС и МГМ исследована с применением сканирующей электронной микроскопии. Фазовый состав образцов определен средствами дифракции рентгеновских лучей в условиях $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Элек-

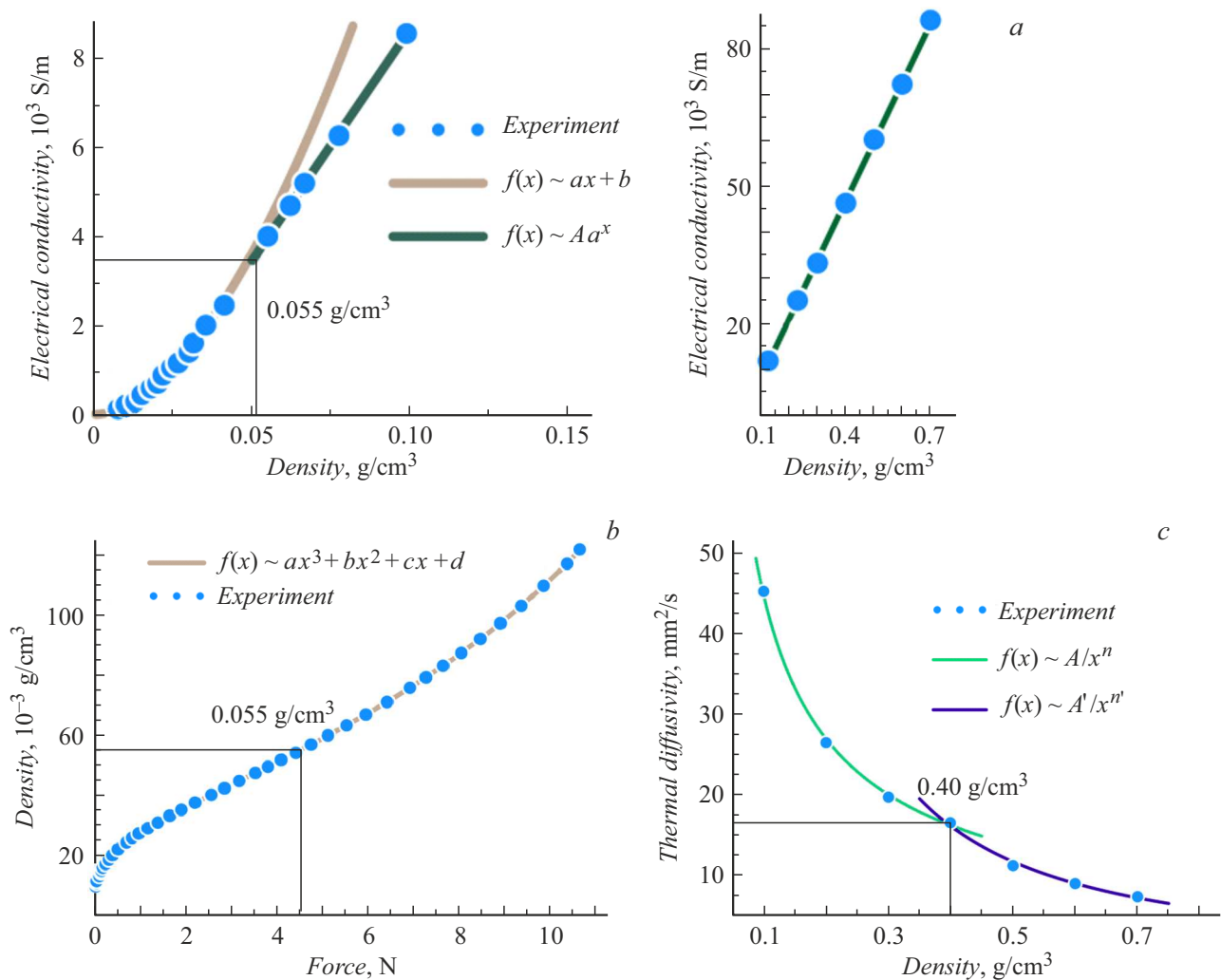


Рис. 1. *a* — зависимость электрической проводимости МГМ от плотности; *b* — зависимость плотности МГМ от прикладываемого уплотняющего давления; *c* — зависимость температуропроводности МГМ от плотности.

тропроводность измерялась путем построения вольт-амперной характеристики с помощью четырехзондового метода. Температуропроводность измерялась методом лазерной вспышки. Прессование образцов проводилось на универсальной испытательной машине с фиксированным перемещением и нагрузки.

Для исследования первой критической точки (ρ_{cr1}) в высокопористых МГМ было проведено измерение электрической проводимости графитового материала в зависимости от плотности образцов. На рис. 1, *a* представлена зависимость электрической проводимости от плотности.

В отличие от высокоплотных МГМ ($\rho > 0.7 \text{ g/cm}^3$), которые демонстрируют линейный рост электропроводности при повышении плотности [13], данные образцы характеризуются показательной функцией, которая сменяется на характерную линейную зависимость после преодоления первой критической точки при плотности $\sim 0.055 \text{ g/cm}^3$. Подобное поведение обусловлено различными типами проводимости, при плотности менее

0.055 g/cm^3 движение электронов по образцу происходит за счет перколяционного эффекта [14], т.е. случайно образованных мостиков проводимости, между независимыми частицами МГС (рис. 2, *a*).

При преодолении первой критической точки образуются устойчивые каналы проводимости, а дальнейший линейный рост связан с увеличением их количества и увеличением площади контактов, т.е. со снижением интерфейсного сопротивления (рис. 2, *b*) между частицами МГС.

Характерное изменение в поведении материала при прессовании также можно наблюдать по кривой сжатия, изображенной на рис. 1, *b*. Общий вид кривой представляется схожим с гиперболическим синусом, однако его описание отдельными функциями, разделенными первой критической точкой, является нетривиальной задачей. По мере повышения плотности образца от минимальной 0.005 g/cm^3 до характеристической 0.055 g/cm^3 наблюдается увеличение числа случайных контактов, что повышает необходимое давление сжатия, однако дальнейший

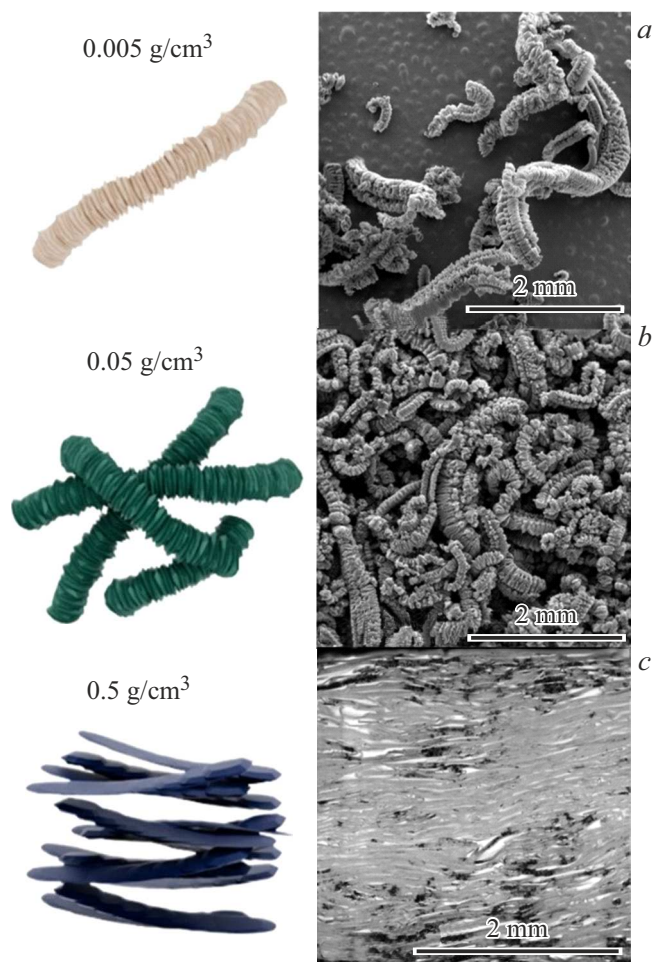


Рис. 2. Частицы МГМ (a), высокопористый компакт МГМ (b) и высокоплотный компакт МГМ (c).

рост плотности сопряжен с пластическими деформациями единого высокопористого компакта, а повышение плотности — с увеличением сил трения между деформируемыми взаимопроникающими частицами (рис. 2, b), что и подтверждает существование первой критической точки.

Другим важным аспектом существования промежуточной высокопористой формы МГМ является наличие второй критической точки (ρ_{cr2}), которую можно обнаружить путем измерения температуропроводности МГМ параллельно оси прессования (рис. 1, c).

Видно, что по мере повышения плотности от минимальной 0.1 g/cm^3 до характеристической 0.4 g/cm^3 функция имеет гиперболический вид, снижение параметра проводимости вызвано организацией частиц МГС в упорядоченную структуру посредством их сжатия: частицы укладываются перпендикулярно оси прессования. При преодолении критической точки характер кривой остается неизменным, но меняются показатели функции.

Важным отличием представленной температуропроводности от электропроводности являются направле-

ние измерения и свойства кристаллической структуры графита. Как известно, графит проявляет более ярко выраженные проводящие свойства вдоль базисных плоскостей, что свидетельствует о существенном различии электро- и температуропроводности квазиоднокристалла графита: 2.26 MS/m и $1250 \text{ mm}^2/\text{s}$ вдоль плоскости ориентации кристаллитов и 590 S/m и $3.55 \text{ mm}^2/\text{s}$ перпендикулярно ей [15]. Однако по мере прессования частицы МГС стремятся занять положение, перпендикулярное оси прессования, что повышает термическое сопротивление и снижает электросопротивление. Помимо этого протекают пластические деформации, способствующие превращению частиц МГС сложной формы в слоистую структуру. Подтверждением этого тезиса являются дифрактограммы, представленные на рис. 3. Для низкоплотного компакта (0.005 g/cm^3) характерны низкая интенсивность основного базисного отражения 002 и наличие слабых отражений 101 и 110, что указывает на высокую степень разориентации частиц МГС.

При повышении плотности (0.05 g/cm^3) до второй критической точки существенно возрастает интенсивность рефлекса 002 и снижаются интенсивности 101 и 110, что подтверждает тезис о переориентации частиц и характеризует повышение электропроводности и снижение температуропроводности. При дальнейшем повышении плотности (0.5 g/cm^3) интенсивности отражений 101 и 110 становятся неразличимыми на уровне фона, что

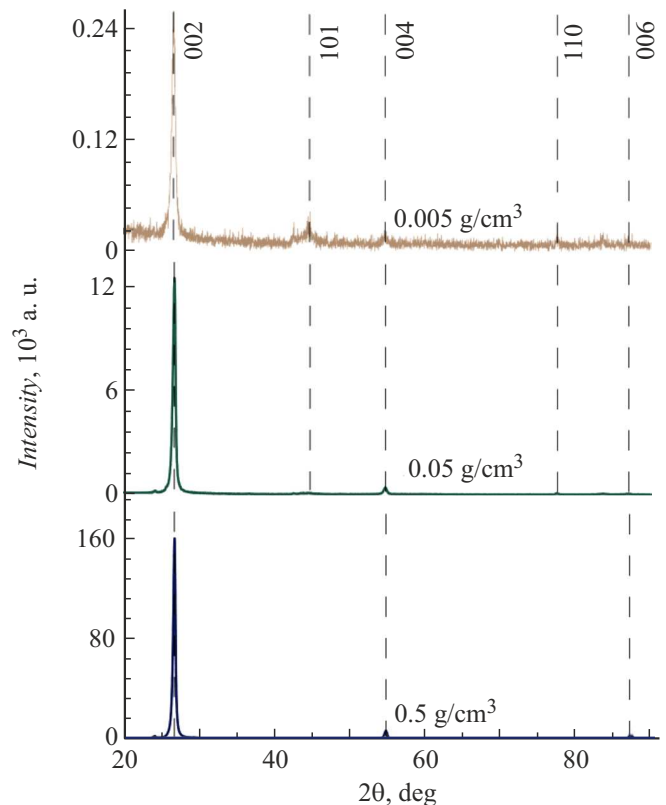


Рис. 3. Дифрактограммы образцов плотностью 0.005 , 0.05 и 0.5 g/cm^3 .

свидетельствует об изменении процесса прессования: возрастает роль переориентации в процессе компактирования (рис. 2, с).

Таким образом, посредством измерения параметров проводимости мультиграфенового материала выявлены переходные процессы в формировании сплошного слоистого компакта из массы независимых частиц мультиграфеновых структур. Определено, что по мере повышения плотности материал претерпевает изменения в характере проводимостей за счет формирования ориентированной высокопористой структуры. Представления о механизме формирования целостного компакта позволяют сделать вывод о практической ценности разработки новых низкоплотных материалов на основе углерода: управление плотностью и степенью ориентированности можно использовать как инструмент изменения функциональных свойств высокопористого мультиграфенового материала.

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.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.S. Morozov, V.A. Shulyak, M.G. Isaenkova, O.A. Krymskaya, V.A. Fesenko, S.N. Chebotarev, V.V. Avdeev, *Materials*, **17** (24), 6153 (2024). DOI: 10.3390/ma17246153
- [2] I. Nigmatullin, N. Morozov, A. Olshukov, V. Shulyak, V. Gubin, K. Klyukova, A. Gracheva, V. Avdeev, S. Chebotarev, *J. Mater. Eng. Perform.* (2026). DOI: 10.1007/s11665-026-13615-6
- [3] F. Zeng, Z. Meng, W. Guo, *Mater. Lett.*, **306**, 130807 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.130807
- [4] 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
- [5] С.Е. Зеленский, Т. Аоки, *Оптика и спектроскопия*, **127** (11), 858 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.11.48528.217-19 [S.E. Zelensky, T. Aoki, *Opt. Spectrosc.*, **127**, 931 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19110298].
- [6] Д.Ю. Головин, А.И. Тюрин, А.А. Самодуров, Ю.И. Головин, *Письма в ЖТФ*, **46** (1), 39 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48863.18052 [D.Yu. Golovin, A.I. Tyurin, A.A. Samodurov, Yu.I. Golovin, *Tech. Phys. Lett.*, **46**, 34 (2020). DOI: 10.1134/S106378502001006X].
- [7] M.M. Wu, M. Zhang, H.Y. Ma, L.T. Qu, C. Li, *Small Meth.*, **3** (2), 1800282 (2018). DOI: 10.1002/smt.201800282
- [8] F. Zeng, C. Xue, H. Ma, C.T. Lin, J. Yu, N. Jiang, *Materials*, **13** (1), 46 (2019). DOI: 10.3390/ma13010046
- [9] 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**, 1752 (2019). DOI: 10.1134/S106378341910010X].
- [10] Н.А. Калашник, С.Г. Ионов, *Изв. вузов. Химия и химическая технология*, **60** (9), 11 (2017). DOI: 10.6060/tcct.2017609.4y
- [11] А.В. Костановский, М.Г. Зеодинов, М.Е. Костановская, *Измерительная техника*, № 12, 38 (2010).
- [12] E. Orihara, R. Takei, K. Sugata, Y. Arao, *J. Mater. Sci.: Mater. Eng.*, **21** (1), 8 (2013). DOI: 10.1186/s40712-025-00382-w
- [13] V.A. Shulyak, N.S. Morozov, A.V. Gracheva, M.D. Gritskovich, S.N. Chebotarev, V.V. Avdeev, *Nanomaterials*, **14** (13), 1162 (2024). DOI: 10.3390/nano14131162
- [14] С.Н. Капустин, А.С. Логинова, Ю.В. Цыкарева, *ФТТ*, **66** (4), 637 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57802.277 [S.N. Kapustin, A.S. Loginova, Yu.V. Tsykareva, *Phys. Solid State*, **66**, 616 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.04.58208.277].
- [15] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).