

---

---

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

---

---

УДК 536.21

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© 2022 г. С. Н. Каллаев<sup>1</sup>, \*, А. Г. Бакмаев<sup>1</sup>, \*\*, А. А. Бабаев<sup>1</sup>,  
А. Р. Билалов<sup>1</sup>, З. М. Омаров<sup>1</sup>, Е. И. Теруков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: kallaev-s@rambler.ru

\*\*E-mail: bakmaev@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Проведены исследования теплофизических и электрических свойств терморасширенного графита в области температур 300–800 К. Установлено, что фононный вклад в процессы теплопереноса в терморасширенном графите является доминирующим. Определена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры. На температурных зависимостях теплоемкости  $C_p$ , теплопроводности и электропроводности обнаружены слабые аномалии в области температур 550–600 К. Показано, что теплопроводность в терморасширенном графите на два порядка меньше, чем в обычном графите, и на три порядка меньше, чем в графене и углеродных нанотрубках.

DOI: 10.31857/S0040364422010161

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы широко используются в различных областях техники. В последнее десятилетие активно исследуется графен, интерес к которому обусловлен перспективами его применения в электронике, а также при разработке нового поколения термоизоляционных материалов [1, 2]. Графен и родственные ему кластеры в силу плоскостности при достаточных продольных размерах могут являться наполнителями, обеспечивающими эффективное подавление переноса тепла излучением и при этом лишь незначительно увеличивающими теплопроводность.

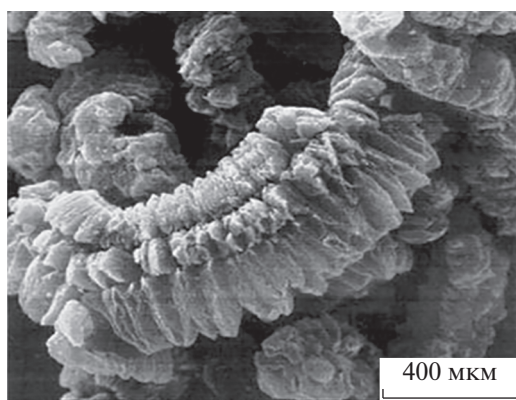
При разработке материалов с заданными теплоизолирующими свойствами требуется достаточно большое количество материала, которое не может обеспечить современная технология получения графенов. В то же время требования к графеноподобным модификаторам существенно менее строгие, чем к образцам графенов, предназначенным для применения в электронике. В частности, можно ожидать, что для целей теплоизоляции не требуется графеновых фрагментов большой площади, так же как представляется необязательным применение однослойных углеродных слоев. В этой связи повышенное внимание уделяется к созданию и исследованию высокотехнологичного углеродного материала нового поколения на основе терморасширенного графита. Терморасширенный графит, который часто называют пенографитом, вер-

микулярным или терморасщепленным графитом, представляет собой низкоплотный углеродный материал, обладающий уникальными физико-химическими свойствами: большая удельная поверхность, достаточно высокая термическая и химическая стойкость, низкая теплопроводность, высокая пористость и др.

В данной работе представлены результаты исследования теплофизических свойств керамики на основе терморасширенного графита из мало-слойных графеновых кластеров.

## ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Графеновые кластеры для исследования готовились в два этапа. На первой стадии порошок графита по стандартной технологии импрегнировался  $\text{HClO}_4$  и быстро нагревался до температуры 873 К [3]. В результате взрыва проходило вспенивание графита с образованием слоистой структуры. Терморасширенный графит не имеет посторонних включений и примесей и содержит до 99.9% углерода. На рис. 1 представлена электронная микрофотография полученного таким способом терморасширенного графита. Толщину отдельных листов (вид с торца) можно оценить в 10–20 нм. Общая длина вспененной чешуйки графита велика ~1000 мкм, поэтому попытка использования таких чешуек в качестве теплоизолирующего наполнителя может привести к обратному эффекту – увеличению теплопроводности. На втором этапе



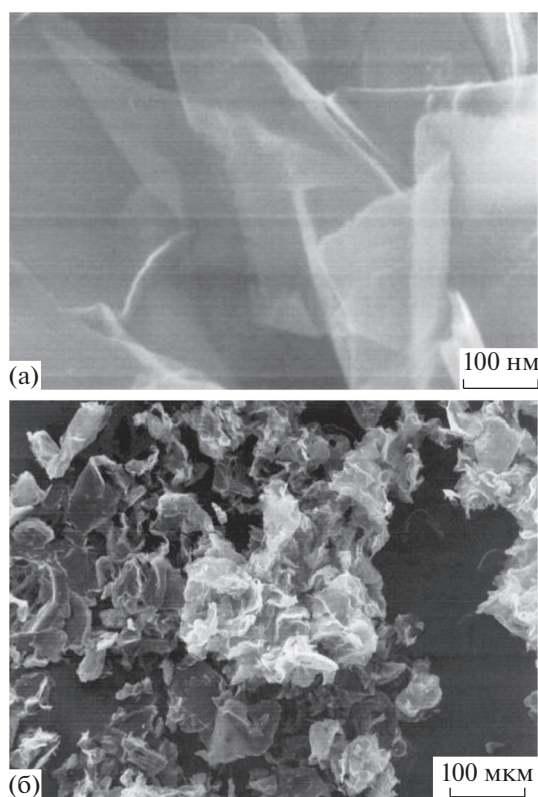
**Рис. 1.** Микрофотография фрагмента терморасширенного графита, получаемого по стандартной технологии.

проводилась обработка суспензии вспененного графита в среде органического окислителя с помощью ультразвука. Использовался ультразвуковой генератор марки ИЛ10-0.63 с частотой 21 кГц, мощность излучателя составила до 500 Вт.

Такое комбинированное механохимическое воздействие приводило к дополнительному расслоению и разламыванию частиц с большим продольным размером. Полученная таким образом суспензия содержала как осколки объемного графита, так и графеновые листы. Далее методом седиментации графен отделялся от частиц графита.

Строение материала на разных стадиях его обработки изучалось в растровом электронном микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония) с термополевым катодом и предельной разрешающей способностью в единицы нанометров. Микроанализ проводился на этом же микроскопе с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Англия). Микрофотографии материала тонкослойной фракции представлены на рис. 2 [4]. По рис. 2а можно оценить толщину фракций – порядка единиц нанометров. Фотография на рис. 2б дает представление о продольных размерах чешуек – от единиц до 100 мкм. Поскольку тепловое излучение при температурах вблизи комнатной имеет максимум интенсивности вблизи длины волны 10 мкм, получившееся распределение размеров чешуек представляется близким к оптимальному при использовании чешуек для блокирования теплового излучения [5].

Образцы получены методом холодного пресования порошка графита в воздушной среде при давлении 900 кг/см<sup>2</sup> в течение 10 мин с последующим отжигом в воздушной среде при температуре 923 К в течение 2 ч. Плотность образца составляла 0.816 г/см<sup>3</sup>.



**Рис. 2.** Микрофотография графенового наполнителя, полученного с применением механохимической обработки (а); (б) – микрофотография графитовых кластеров (чешуек).

Исследование температуропроводности и теплопроводности проводилось методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия). Относительная погрешность измерений – не более 6%. Образцы плоскопараллельные: диаметр – 12.7 мм, толщина – 1 мм. Скорость изменения температуры – 5 К/мин. Дополнительное покрытие при измерении не использовалось. Теплопроводность рассчитывалась по формуле  $\lambda = \eta C_p \rho$  (где  $\eta$  – температуропроводность,  $\rho$  – плотность образца,  $C_p$  – теплоемкость). Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204F1 Phoenix фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представляет собой пластину диаметром 4 мм и толщиной 1 мм. Для измерения электропроводности использовался тераомметр Е6-13А.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3–5 представлены температурные зависимости температуропроводности  $\eta$ , теплопроводности  $\lambda$ , теплоемкости  $C_p$  и электропроводности  $\sigma$  терморасширенного графита (ТРГ) в области температур 300–800 К. Для анализа температурных

зависимостей теплопроводности и температуропроводности рассчитывается длина свободного пробега фонона по известному соотношению  $\eta = (1/3)v_s l_{ph}$  с учетом выражения Дебая для теплопроводности фононов  $\lambda_{ph} = (1/3)C_v v_s l_{ph}$  (где  $C_v$  – теплоемкость единицы объема). Величины  $\eta$ ,  $\lambda_{ph}$  и  $C_p$  ( $C_p \approx C_v$ ) определяются из эксперимента (рис. 3, 4), данные о скорости звука для обычного графита взяты из [6].

Независимые оценки  $l_{ph}$ , рассчитанные по измеренным теплопроводности и температуропроводности, приводят к одной и той же величине  $l_{ph} \sim 2\text{--}4$  нм и ее температурной зависимости, которая представлена на вставке рис. 4. Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых порядка нескольких микрометров, так как  $l_{ph} \ll d$ , где  $d$  – средний размер гранул. Отсюда можно предположить, что структурные искажения (т.е. центры рассеяния), ограничивающие длину свободного пробега фононов в терморасширенном графите, имеют величину порядка нескольких нанометров и меньше. В качестве таких центров рассеяния могут выступать локальные искажения решетки и смещения тонкослойных фракций (толщиной порядка нанометров). Такие искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в этих материалах.

На температурной зависимости  $C_p(T)$  наблюдается слабая аномалия в области  $T = 600$  К, которая может быть связана со структурными изменениями в ТРГ (вставка на рис. 4). В области 550–600 К также наблюдаются изменения на температурных зависимостях теплопроводности (рис. 4) и электропроводности (рис. 5). Теплопроводность ТРГ на два порядка меньше, чем у обычного графита, и на три порядка меньше, чем у графена [7] и углеродных нанотрубок (УНТ) [8, 9]. За температурную зависимость теплопроводности графитов при высоких температурах практически полностью отвечает фонон-фононное взаимодействие, т.е. ангармонизм, а также рассеяние фононов на границах кристаллитов, неоднородностях структуры и дефектах решетки [10, 11]. Динамика решетки кристалла, в котором учитывается фонон-фононное взаимодействие, очень сложна, но в конечном результате оказывается, что длина свободного пробега фононов обратно пропорциональна температуре. Аналогичная зависимость длины свободного пробега фононов наблюдается и для ТРГ (вставка на рис. 3).

В области температур 550–600 К теплопроводность с повышением температуры почти не изменяется, что может быть связано с увеличением теплоемкости в этой температурной области. В данном температурном интервале электропроводность также не зависит от температуры. По мере роста температуры при  $T \geq 600$  К зависи-

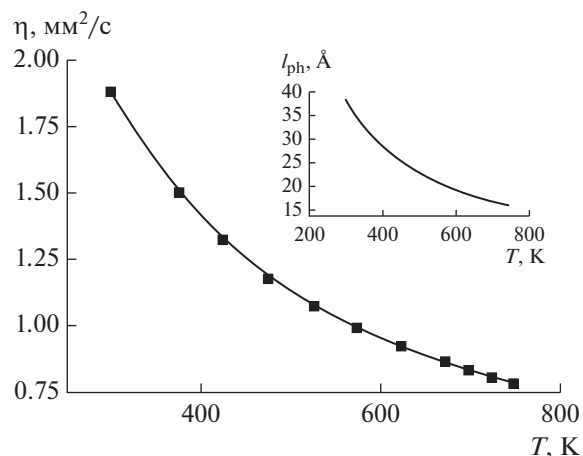


Рис. 3. Температурная зависимость температуропроводности  $\eta$  терморасширенного графита; на вставке – температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов  $l_{ph}$  ТРГ.

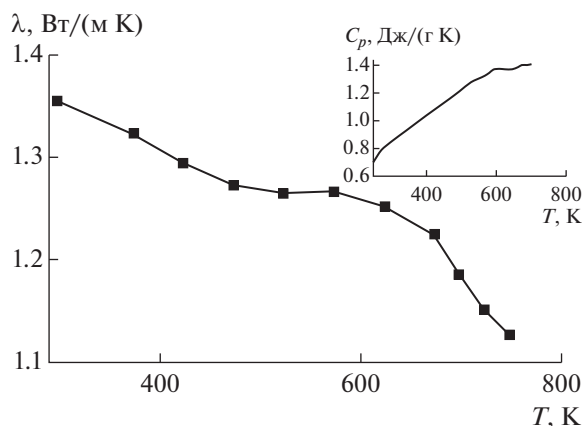


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности  $\lambda$  терморасширенного графита; на вставке – температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  ТРГ.

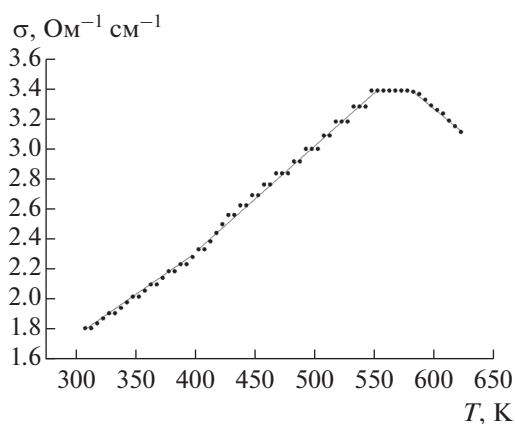


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  терморасширенного графита.

мость  $\lambda(T)$  спадает в результате увеличения концентрации рассеивающих центров (фононов). Следует отметить, что, согласно работе [12], с ростом температуры коэффициент теплового расширения ТРГ увеличивается до 500 К, затем в интервале 500–600 К почти не зависит от температуры, а в области  $T > 600$  К уменьшается. Иначе говоря, при  $T > 600$  К происходит сжатие керамики ТРГ, что, возможно, приводит к уменьшению теплопроводности и электропроводности.

Полученные экспериментальные значения теплопроводности и электропроводности ТРГ (рис. 4, 5) позволяют говорить о том, что фононный вклад является доминирующим во всем диапазоне температур измерения в процессах, связанных с теплопереносом в ТРГ, как и в традиционных углеродных материалах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования теплофизических свойств показывают, что фононный вклад в процессы теплопереноса в ТРГ является доминирующим. Определена температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов. На температурных зависимостях теплоемкости  $C_p$ , теплопроводности  $\lambda$  и электропроводности  $\sigma$  в области температур 550–600 К обнаружены слабые аномалии, характерные для структурных изменений. Установлено, что теплопроводность ТРГ на два порядка меньше, чем в обычном графите, и на три порядка меньше, чем в графене и УНТ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene // Nat. Mat. 2007. V. 6. № 3. P. 183.
2. Kicherer R., Schreder F., Dorner L. Radiant Heating Unit. US patent № 4713527. 1987.
3. Кудряшов А.Ф., Кудряшова Н.В., Калабеков О.А., Калабеков Г.О., Москалев Е.В. Способ получения вспененного графита. Патент РФ № 2377177. Б.И. № 36. 2009.
4. Компан М.Е., Москалев Е.В., Теруков Е.И., Крылов Д.С., Саксеев Д.А., Гладких П.В., Рупышев В.Г., Четаев Ю.В. Механохимическое диспергирование терморасширенного графита // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 13. С. 81.
5. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Изд. 2-е, испр. М.: Наука, 1973. 720 с.
6. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. С. 118.
7. Yang X., Zhu J., Qiu L., Li D. Bioinspired Effective Prevention of Restacking in Multilayered Graphene Films: Towards the Next Generation of High-Performance Supercapacitors // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 25. P. 2833.
8. Wu Q., Xu Y., Yao Z., Liu A., Shi G. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films // ACS Nano. 2010. V. 4. № 4. P. 1963.
9. Елецкий А.В., Цицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Наноуглеродные материалы. Физико-химические и эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения // ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. С. 117.
10. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.
11. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
12. Нестеров А.А., Сиротенко Л.Д., Матыгуллина Е.В., Москалев В.А. Определение коэффициента термического линейного расширения композиционных полимерных материалов на основе терморасширенного графита // Изв. Самар. НЦ РАН. 2013. Т. 15. № 6(2). С. 425.