

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**



На правах рукописи

Романов Никита Сергеевич

**Высокотеплопроводные полимерные композиционные
наноматериалы на основе эксфолиированных наноллистов нитрида
бора и графита**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в акционерном обществе «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Данилов Егор Андреевич
«НИИГрафит», начальник управления функциональных материалов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дьячкова Татьяна Петровна
"Тамбовский государственный технический университет", профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

кандидат химических наук
Гудков Максим Владимирович
Общество с ограниченной ответственностью «М-Шейп»,
технический директор

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).

Защита состоится «8» сентября 2026 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.03 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9, ауд.443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат разослан _____
дата

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.03
к.х.н., доцент



Мурадова А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Стремительное развитие интегральных схем и передовых технологий (интернета вещей, высокоточных сканирующих систем, 5G/6G и т.д.), миниатюризация и повышение автономности электроники приводят к росту удельного тепловыделения и обостряют проблему рассеивания избыточного тепла, вырабатываемого электронными устройствами. Повышение средней температуры электронного устройства и особенно локальные перегревы приводят к ухудшению эксплуатационных характеристик, а превышение определенной критической температуры может привести к выходу устройства из строя.

Решением данной проблемы является использование термоинтерфейсов, обеспечивающих плотное прилегание теплоотводящего устройства к тепловыделяющему компоненту и, тем самым, снижающих тепловое сопротивление в электронной сборке. По сравнению с традиционными термоинтерфейсами, используемыми в системах теплоотвода (термопасты), термопрокладки обладают рядом преимуществ, такими как: низкая плотность и стоимость, технологичность в изготовлении и монтаже, высокие электроизоляционные характеристики, долговечность, а также возможность получения материалов с контролируемой анизотропией свойств. Последнее особенно важно для лучшего распределения тепловых потоков в термоинтерфейсе, что позволяет решить проблему «горячих точек» – зон локального перегрева с температурой, значительно превосходящей среднюю по устройству, наличие которых определяет общую безотказность и эффективность электронных устройств.

Для изготовления анизотропных ПКМ необходимо использовать анизометричные частицы (1D или 2D) и/или структурировать и ориентировать наполнитель в полимерной матрице (3D-структуры). Первый способ является наиболее простым, причем использование 2D-наполнителя более предпочтительно за счет меньшей удельной площади поверхности и меньшего термического сопротивления на границе наполнитель-наполнитель за счет плоскостного контакта между частицами.

Среди всего многообразия 2D-материалов самыми распространенными для изготовления теплопроводных ПКМ являются графен и наноллисты нитрида бора (ННБ). Несмотря на более высокие значения коэффициента теплопроводности графена (3500-

5300 Вт/м·К), его использование в качестве наполнителя для ПКМ в составе систем охлаждения ограничено из-за высокой электропроводности, что недопустимо в ряде приложений, таких как высоковольтная и высокочастотная силовая электроника, закрытые интегральные схемы. ННБ же, в свою очередь, обладают отличными диэлектрическими характеристиками и довольно высоким собственным коэффициентом теплопроводности (более 300 Вт/м·К). Одним из самых перспективных методов получения 2D-материалов представляется ультразвуковая (УЗ) жидкофазная эксфолиация, отличающаяся простотой аппаратного исполнения, универсальностью, масштабируемостью и возможностью получения 2D-материалов с низкой дефектностью за счет отсутствия стадий химического воздействия (интеркаляции, окисления).

Метод УЗ эксфолиации основан на обработке суспензий слоистых кристаллов УЗ. При этом, поскольку частицы дисперсной фазы (ДФ) состоят из кристаллов, в которых прочность (энергия) связи между отдельными слоями значительно ниже по сравнению с прочностью межатомных связей в слое, преимущественным процессом при обработке (помимо измельчения) является расслаивание (эксфолиация), сопровождающаяся повышением анизотропности частиц за счет понижения среднего числа слоев. Одним из важнейших факторов, влияющих на выход и качество получаемых ННБ и эксфолиированного графита (ЭГ) при УЗ эксфолиации, является выбор дисперсионной среды (ДС). На сегодняшний момент в литературе не приведено обобщающих представлений, объясняющих механизм УЗ эксфолиации, однако большинство исследователей выбирают термодинамический подход на основе представлений о минимизации энергии Гиббса смешения частиц и ДС.

Таким образом, актуальной задачей является изучение термодинамики процесса эксфолиации, разработка простых и эффективных методов получения 2D-материалов, создание на их основе теплопроводных ПКМ и изучение их теплофизических и электрофизических свойств.

Степень разработанности темы

В литературе описано множество способов получения высокотеплопроводных ПКМ, а также изучено большое количество факторов, влияющих на теплофизические и электрофизические свойства получаемых ПКМ, в том числе природа и морфология наполнителя. Значительно меньшее внимание уделено получению анизотропных ПКМ для использования в качестве термоинтерфейсов и изучению влияния способа

подготовки и гранулометрического состава слоистого наполнителя на их свойства. В связи с этим, актуальной задачей является получение анизотропных ПКМ на основе слоистых наполнителей, эксфолиированных под действием УЗ, и изучение влияния доли 2D-материалов в составе наполнителя на свойства ПКМ.

На данный момент в литературе представлено множество работ по изготовлению 2D-материалов различными методами. Однако работ по получению 2D-материалов с высоким выходом и их использованию в качестве наполнителя теплоотсеивающих ПКМ практически нет. Вместе с тем, для использования 2D-материалов в качестве наполнителя ПКМ необходима разработка технологии, обеспечивающей выход эксфолиированного материала, превосходящий лучшие из опубликованных данных (7 %). В настоящее время усилия исследователей сосредоточены преимущественно на получении суспензий моно- и малослойных частиц гексагонального нитрида бора и графена, из-за чего выход нанолитов редко превышает 3 %, следовательно, и их концентрация в таких суспензиях невысока (0,1-0,3 г/л). В связи с этим, значительный научный и практический интерес представляет разработка режимов и условий проведения УЗ эксфолиации для получения высококонцентрированных стабильных суспензий с высоким выходом нанолитов.

Цель работы

Разработка метода ультразвуковой эксфолиации для получения нанолитов нитрида бора и графита с высоким выходом (более 7 %) и высокотеплопроводных полимерных композиционных наноматериалов на их основе.

Задачи работы

- 1) выбор дисперсионной среды для проведения ультразвуковой эксфолиации, обеспечивающей высокий выход и латеральные размеры при малой толщине получаемых нанолитов;
- 2) определение влияния природы и концентрации дисперсной фазы, продолжительности эксфолиации на выход эксфолиированных частиц;
- 3) получение полимерных композиционных материалов с высокими коэффициентами теплопроводности и значениями анизотропии коэффициента теплопроводности;

4) получение полимерных композиционных материалов со смешанным наполнителем, состоящим из микрочастиц и наночастиц, с целью достижения высоких теплофизических свойств;

5) повышение термической стойкости и температурной стабильности теплофизических свойств полимерных композиционных материалов за счет применения высоких содержаний микрочастиц и наночастиц наполнителя.

Научная новизна

1) **Получены** суспензии наночастиц нитрида бора концентрации до 3,3 г/л с выходом до 10% в водно-спиртовых средах и наночастиц графита концентрацией до 1,4 г/л с выходом до 14% в этаноле, что превосходит лучшие опубликованные данные, которые составляют 1,86 г/л для наночастиц нитрида бора в смеси моноэтаноламин/вода и 1,0 г/л для наночастиц графита в N-метил-2-пирролидоне.

2) **Определены** параметры растворимости Хансена для наночастиц нитрида бора и графита, полученных методом ультразвуковой эксфолиации. **Определены** оптимальные интервалы составов водно-спиртовых сред для проведения процесса ультразвуковой эксфолиации, а также термодинамические параметры (изменение энтропии смешения, энтальпии смешения и энергии Гиббса смешения) процесса эксфолиации.

3) **Установлены** зависимости выхода и концентрации наночастиц нитрида бора и графита от состава водно-спиртовой дисперсионной среды, начальной концентрации слоистого кристалла и продолжительности эксфолиации.

4) **Получены** полимерные композиционные материалы на основе графита с коэффициентом теплопроводности более 63 Вт/м·К при анизотропии коэффициента теплопроводности до 18. На основе нитрида бора **получены** диэлектрические материалы с коэффициентом теплопроводности более 5,5 Вт/м·К с диэлектрической проницаемостью менее 3,3 и тангенсом угла диэлектрических потерь менее 0,02. Свойства разработанных материалов превосходят лучшие опубликованные литературные данные.

5) **Показано**, что теплофизические свойства материалов со смешанными наполнителями выше, чем материалов, полученных с использованием только микро- или наночастиц, при этом максимальному коэффициенту теплопроводности 72 Вт/м·К

для пленок силикон/графит и 6,9 Вт/м·К для пленок силикон/нитрид бора соответствует содержание наноллистов 5 % от общего объема наполнителя.

Теоретическая и практическая значимость

1) Показана возможность получения высококонцентрированных суспензий наноллистов нитрида бора и графита с помощью эксфолиации в ультразвуковой ванне. Наиболее высокого выхода удалось достичь при продолжительности эксфолиации 24 часа, исходной концентрации частиц 10 г/л в этаноле для графита и в смеси вода/этанол для нитрида бора, что превосходит лучшие опубликованные данные.

2) Рассчитаны параметры растворимости Хансена для наноллистов нитрида бора и графита. На основе полученных значений определен оптимальный состав водно-спиртовой дисперсионной среды для проведения эксфолиации и произведена оценка термодинамических параметров процесса эксфолиации.

3) Показано, что использование графита и нитрида бора, в т.ч. с добавлением наноллистов, в качестве наполнителя позволяет получить наполненные силиконы с уникальным комплексом тепло- и электрофизических свойств, что открывает пути для использования их в качестве термоинтерфейсов для охлаждения современных теплонагруженных электронных устройств.

Методология и методы исследования

Достоверность результатов работы подтверждается использованием стандартизованных методов исследования, сопоставлением полученных результатов с данными современной научной литературы, проведением измерений на статистически значимом объеме образцов, а также использованием широкого спектра современных физических и физико-химических методов анализа: метода лазерной вспышки, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, комбинированного метода лазерной дифракции и анализа изображений, динамического светорассеяния, спектроскопии электрического импеданса.

Положения, выносимые на защиту:

1) Закономерности влияния природы дисперсионной среды, исходной концентрации гексагонального нитрида бора и графита при ультразвуковой

эксфолиации и продолжительности процесса на морфологию (латеральные размеры, толщина) и выход получаемых наноллистов;

2) Результаты исследования термодинамики процесса эксфолиации и эффективности дисперсионных сред различной природы при эксфолиации гексагонального нитрида бора и графита;

3) Условия получения полимерных композиционных материалов на основе графита с коэффициентом теплопроводности более 60 Вт/м·К и на основе нитрида бора с коэффициентом теплопроводности более 5 Вт/м·К и закономерности влияния состава на их теплофизические свойства;

4) Повышение коэффициента теплопроводности полимерных композиционных материалов за счет введения наноллистов в количестве 5 % от общего объема наполнителя на 16 % для пленок силикон/графит и на 23 % для пленок силикон/нитрид бора, и закономерности влияния состава смешанного наполнителя на теплофизические свойства получаемых композиционных материалов;

5) Закономерности влияния температуры на теплофизические свойства полученных композиционных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на 8 международных конференциях: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА-2021» (23-26 апреля 2021 г., Эльбрус), 13-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (24-26 ноября 2021 г., Троицк), 14-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (7-9 июня 2022 г., Троицк), 9-й Международной конференции «Saint-Petersburg OPEN 2022» (24-27 мая 2022 г., Санкт-Петербург), 15-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (7-9 июня 2023 г., Москва), 17-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (4-6 июня 2025 г., Троицк).

Публикации

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 16 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, индексируемых в международной

базе данных Scopus, 1 статья в журнале, индексируемом в базе данных РИНЦ, 8 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций, получено 2 патента РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы. Общий объем работы 143 страницы, включая 54 рисунка, 13 таблиц, список литературы из 227 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе обобщены современные представления о проблемах отвода тепла при эксплуатации электронных устройств; рассмотрены основные факторы, влияющие на коэффициент теплопроводности ПКМ; дан обзор способов получения анизотропных ПКМ; рассмотрена термодинамика процесса жидкофазной УЗ эксфолиации; описано влияние параметров УЗ эксфолиации на свойства получаемых суспензий и частиц.

Во второй главе изложены методические основы определения параметров растворимости Хансена (HSP) слоистых кристаллов, методики получения суспензий наноллистов нитрида бора и графита, а также методики получения ПКМ на основе микро- и/или наноллистов.

В третьей главе приведены результаты определения HSP слоистых кристаллов и определения параметров для проведения эффективной УЗ эксфолиации h-BN и графита, разработан общий метод получения наноллистов слоистых кристаллов в водной, спиртовой и водно-спиртовой среде, определены технологически оптимальные состав ДС, продолжительность эксфолиации и исходная концентрация слоистого кристалла. Произведена оценка и анализ термодинамических параметров процесса эксфолиации.

Для эффективной эксфолиации необходимо, чтобы энергия Гиббса смешения была отрицательной:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}} \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения, Дж/м³; T – температура, К; $\Delta S_{\text{см}}$ – энтропия смешения, Дж/м³·К. Энтропийный фактор всегда способствует смешению, однако при смешении жидкости с 2D-материалом величины энтропии смешения зачастую недостаточно для

преодоления энтальпийного фактора. Таким образом, необходимо снижать влияние энтальпийного фактора, который в конденсированных системах в основном определяется межатомным взаимодействием компонентов. Одним из распространенных методов для оценки межатомного взаимодействия ДС и ДФ при УЗ эксфолиации является использование параметров растворимости Хансена (HSP), учитывающих дисперсионные (δ_D), полярные (δ_P) и взаимодействия водородных связей (δ_H) между ДС и ДФ. Таким образом, с учетом HSP $\Delta H_{\text{см}}$ можно записать в виде:

$$\Delta H_{\text{см}} = (1 - \frac{d}{3})\varphi(1 - \varphi)((\delta_{D,\text{ДС}} - \delta_{D,\text{ДФ}})^2 + (\delta_{P,\text{ДС}} - \delta_{P,\text{ДФ}})^2 + (\delta_{H,\text{ДС}} - \delta_{H,\text{ДФ}})^2) \quad (2)$$

где d – размерность частиц (для 2D-частиц равна 2).

На основе полученных данных об эффективности диспергирования гексагонального нитрида бора (h-BN) и графита в 28 жидкостях различной природы были определены HSP для ННБ [$\delta_D=16,2$; $\delta_P=12,1$; $\delta_H=12,3$] и для ЭГ [$\delta_D=16,7$; $\delta_P=9,8$; $\delta_H=8,2$]. Полученные значения согласуются с литературными данными и уточняют их с учетом специфики примененной технологии.

Зная HSP слоистого кристалла, можно не только успешно предсказывать его диспергируемость в конкретной ДС, но также подбирать смеси жидкостей для проведения эксфолиации, используя понятие радиуса растворимости R_a , минимальное значение которого отвечает максимальной совместимости ДС и ДФ:

$$R_a^2 = 4(\delta_{D,A} - \delta_{D,B})^2 + (\delta_{P,A} - \delta_{P,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2 \quad (3)$$

Среди смешанных ДС особый интерес представляют смеси воды и этанола, т.к. они имеют низкую температуру кипения, низкую стоимость и малую токсичность. На основе полученных HSP были построены зависимости R_a от содержания этанола в системе вода/этанол (рисунок 1а, в) и зависимость коэффициента поглощения суспензий ННБ и ЭГ от содержания этанола в системе вода/этанол (рисунок 1б, г). В качестве ДС для дальнейшего исследования процесса эксфолиации были выбраны вода, этанол, как базовые точки и их смеси в соотношениях 1/2 и 2/1 по объему, отвечающие окрестности минимума R_a .

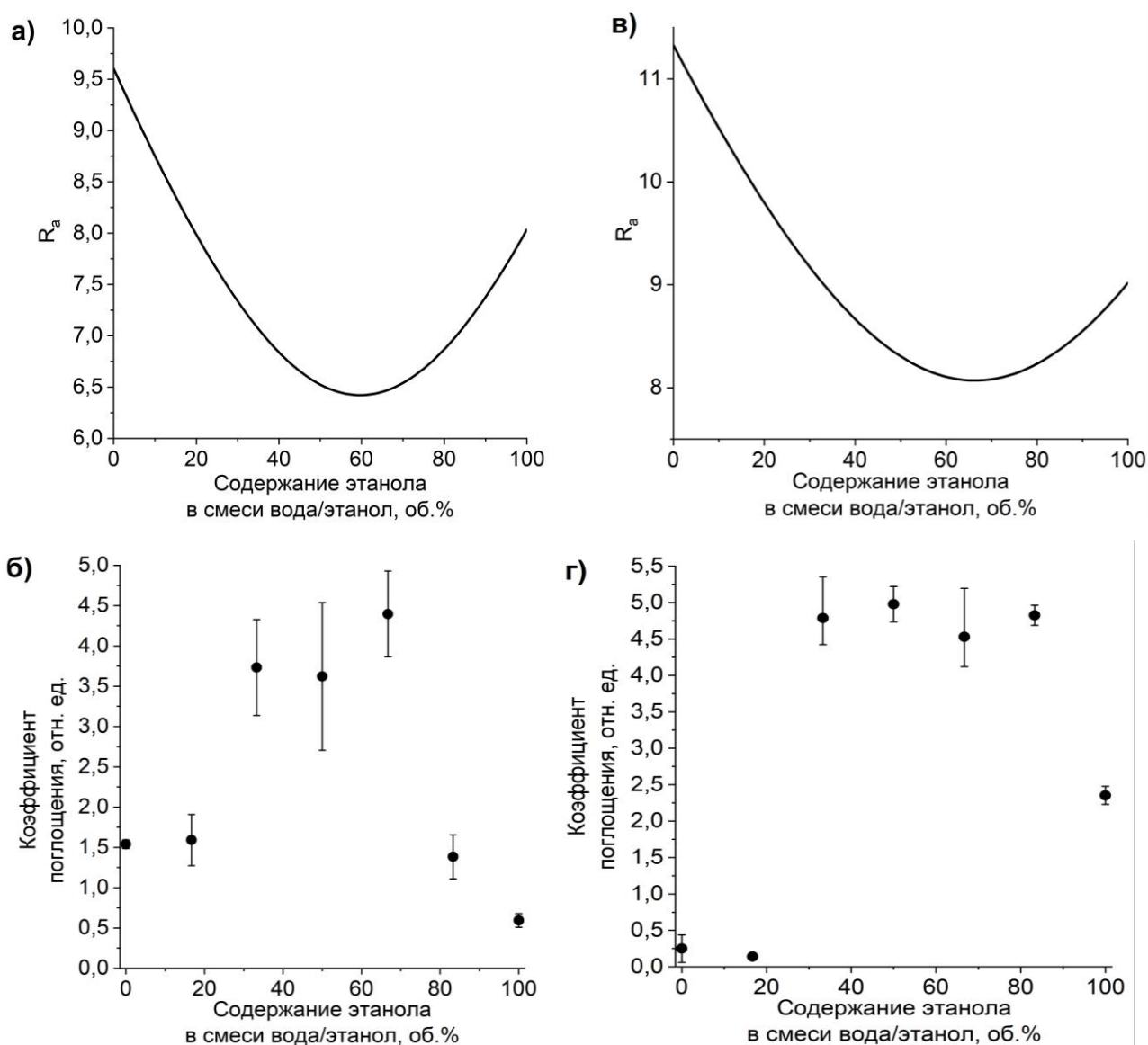


Рисунок 1 – Расчетные значения R_a для системы а) (вода/этанол)+ННБ и в) (вода/этанол)+ЭГ при различном содержании этанола (об. %); зависимость коэффициента поглощения суспензий б) ННБ и г) ЭГ от содержания этанола в системе вода/этанол (эксперимент)

Продолжительность эксфолиации подбиралась в отдельном эксперименте при обработке слоистых кристаллов УЗ в этаноле при концентрации 10 г/л, который показал, что концентрация наноллистов после эксфолиации и центрифугирования растет с увеличением времени процесса, причем рост замедляется при продолжительности эксфолиации 12-16 часов (рисунок 2). Наилучшего результата удалось добиться при продолжительности 24 часа – минимальном времени, при котором стабильно наблюдался высокий выход наноллистов.

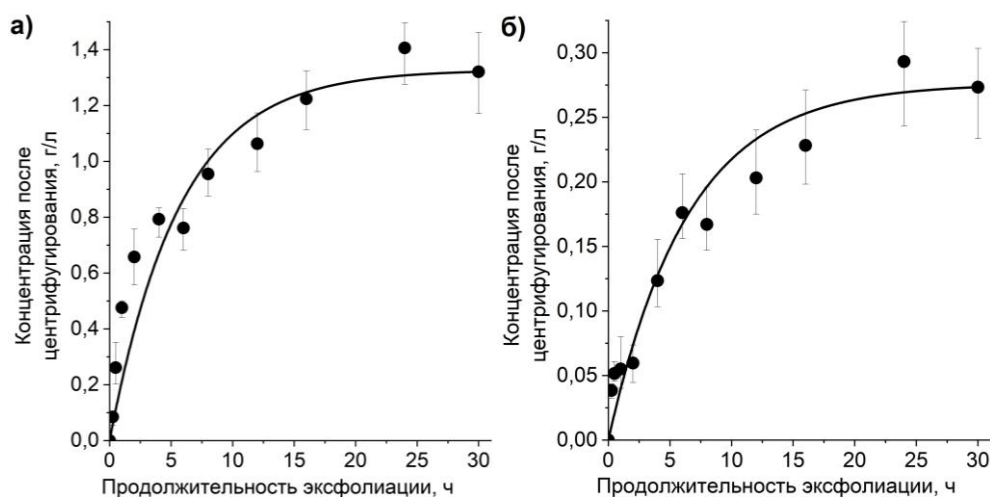


Рисунок 2 – Зависимость концентрации а) ЭГ и б) ННБ от продолжительности эксфолиации

После эксфолиации суспензии ЭГ имели бимодальное распределение частиц по размерам (рисунок 3а), причем латеральные размеры практически не зависят ни от состава ДС, ни от концентрации графита, что может быть связано с измельчением надкристаллитных образований по границам дефектов и образованием частиц, устойчивых к фрагментации под действием УЗ. Для ННБ (рисунок 3б) наблюдается небольшое снижение латеральных размеров при увеличении исходной концентрации, что может быть обусловлено увеличением столкновений частиц в процессе эксфолиации, приводящих к повышенной фрагментации.

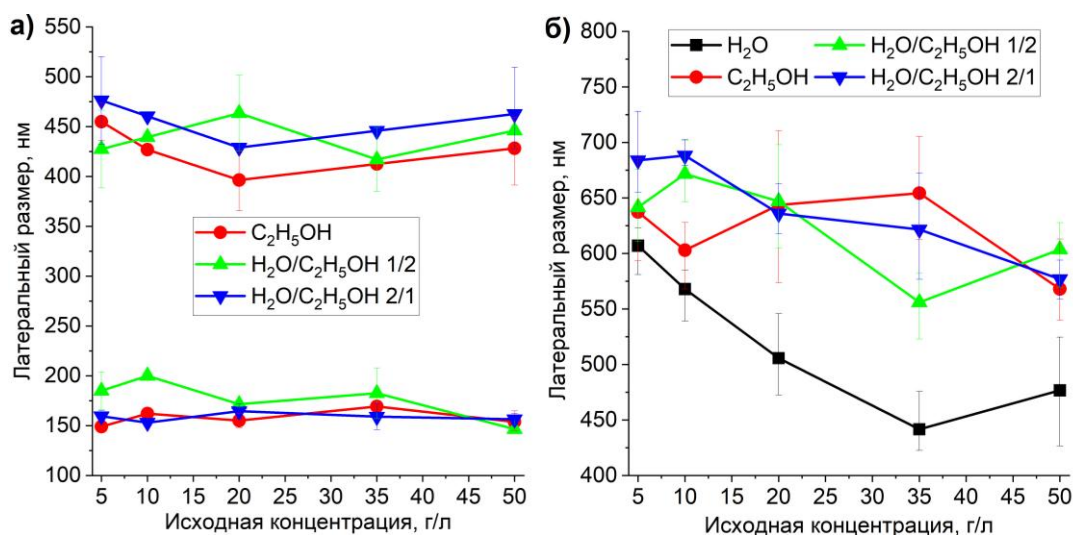


Рисунок 3 – Зависимость латеральных размеров: а) ЭГ (приведены данные для обеих основных мод распределения) от исходной концентрации графита и б) ННБ от исходной концентрации h-BN

Исследование влияния начальной концентрации графита и h-BN на концентрацию ЭГ (рисунок 4а) и ННБ (рисунок 4б) показало, что увеличение начальной концентрации предсказуемо приводит к увеличению концентрации нанолитов в суспензии после центрифугирования. Так, при концентрации h-BN 50 г/л в смеси H₂O/C₂H₅ОН 2/1 удастся получить суспензию с концентрацией ННБ 3,3 г/л, что является очень высокой концентрацией ННБ полученных в процессе УЗ эксфолиации без ПАВ (одна из самых высоких концентраций ННБ, известных в литературе составляет порядка 1,86 г/л в системе вода/моноэтаноламин).

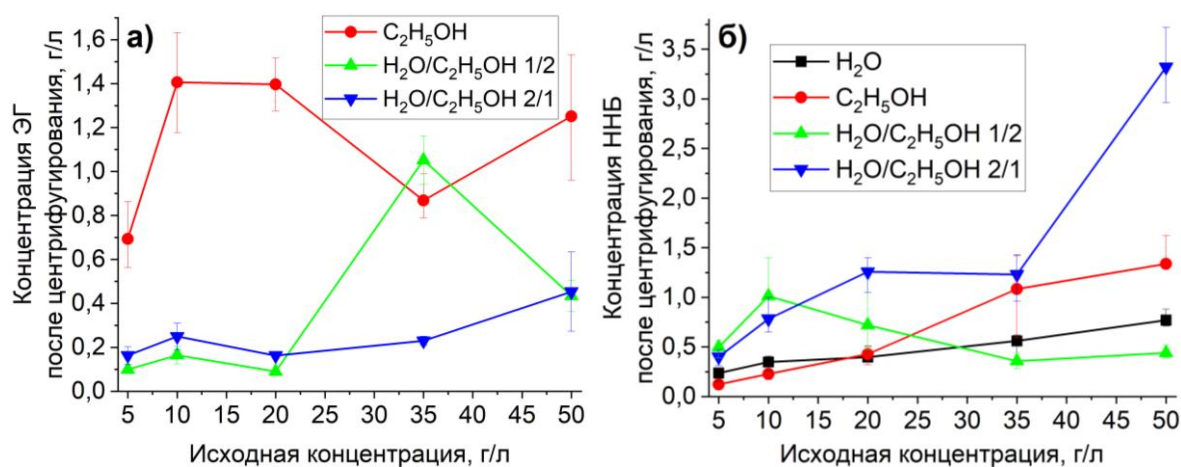


Рисунок 4 – Влияние состава ДС и исходной концентрации: а) графита на концентрацию ЭГ; б) h-BN на концентрацию ННБ

Наблюдаемый максимум концентрации ННБ при концентрации h-BN 10 г/л для состава H₂O/C₂H₅ОН 1/2 можно объяснить, рассмотрев уравнения (1) и (2), из которых видно, что при $\Delta S_{\text{см}} = f(\varphi \cdot f(\varphi))$ наблюдается минимум $\Delta G_{\text{см}}$ при определенном уровне φ , который, по всей видимости, для данного состава составляет ≈ 10 г/л. Учитывая формулу (2) и принимая во внимание отсутствие заметного изменения энтропии ДС в процессе эксфолиации, то есть:

$$\Delta S_{\text{см}} = \varphi \frac{\Delta Q_{\text{BN}}}{T}, \quad (4)$$

где ΔQ_{BN} – теплота эксфолиации нитрида бора, получаем $\Delta Q_{\text{BN}} = 2,5$ кДж/г, что находится между значениями межслоевой когезионной прочности h-BN (5–29 Дж/г) и прочности связи В-Н в плоскости слоя (15,7 кДж/г).

Максимальное значение выхода (рисунок 5) для ННБ наблюдалось в водно-спиртовых смесях при концентрации 10 г/л, составив $\approx 8-10$ %, для ЭГ наибольшего

выхода ($\approx 14\%$) удалось достичь при исходной концентрации 10 г/л в этаноле (а не в предсказанных ранее водно-спиртовых смесях).

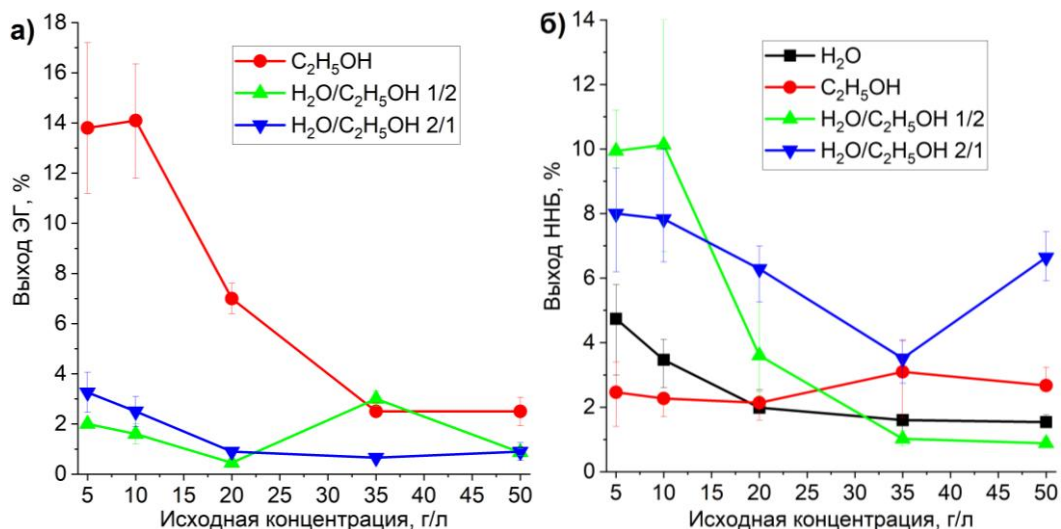


Рисунок 5 – Влияние состава ДС и исходной концентрации: а) графита на выход ЭГ; б) h-BN на выход ННБ

Наблюдаемое кажущееся противоречие с полученными ранее данными (рисунок 1в,г) может быть объяснено потерей агрегативной устойчивости водно-спиртовых суспензий ЭГ при превышении концентрации ЭГ выше определенного значения (рисунок 6).

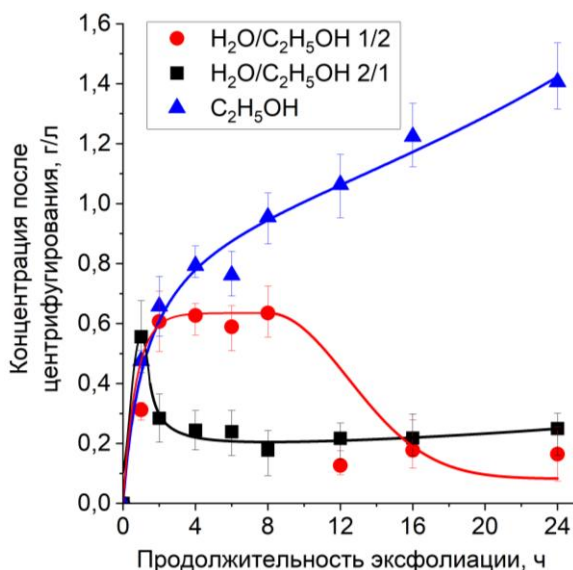


Рисунок 6 – Влияние состава ДС и продолжительности эксфолиации графита на концентрацию ЭГ

По данным ПЭМ (рисунок 7а и 7б) полученные частицы обладают упорядоченной слоистой структурой и при осаждении в процессе пробоподготовки агрегируют, однако расположение частиц говорит о том, что слои наложены друг на друга со сдвигом, а не соединены ван-дер-ваальсовой связью, т.е. процесс эксфолиации как минимум частично необратим.

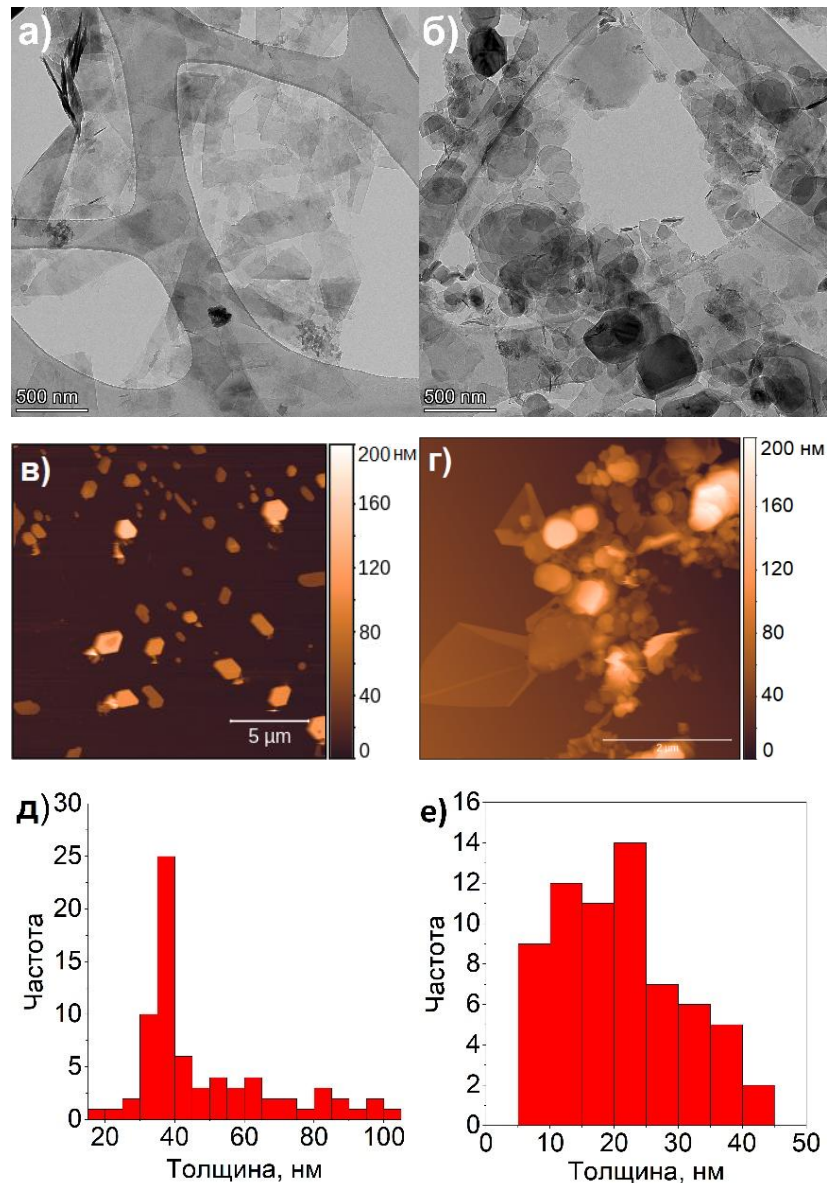


Рисунок 7 – ПЭМ-изображение: а) ЭГ (этанол); б) ННБ (H₂O/C₂H₅OH 2/1); топография (слюда): в) ЭГ – поле 25×25 мкм; г) ННБ – поле 5×5 мкм; распределение частиц по толщинам: д) ЭГ; е) ННБ.

Измерения толщины методом АСМ (рисунки 7в и 7г) показали, что большинство частиц ЭГ имеют толщину менее 40 нм (рисунок 7д), а большинство ННБ имеют толщину менее 25 нм (рисунок 7е). Исследование структуры нанолистов методом РФА

и ИК-спектроскопии показало, что полученные наноленты обладают низкой дефектностью, и, что при эксфолиации не происходит изменения межплоскостного расстояния и окисления слоистого кристалла.

Согласно уравнению (1) увеличение эффективности эксфолиации можно добиться за счет увеличения $\Delta S_{\text{см}}$ и/или снижения $\Delta H_{\text{см}}$, при этом в случае эксфолиации суспензий с анизометричными частицами $\Delta S_{\text{см}}$ может быть рассчитано по уравнению:

$$\Delta S_{\text{см}} = -\frac{k}{v_s} \left[(1 - X) \ln(1 - X) + \frac{X v_s}{v_p} \left(\ln \frac{X}{Z} + (Z - 1) \right) \right] \quad (5)$$

где k – константа Больцмана, Дж/К, v_s и v_p – объем молекулы ДС и частиц дисперсной фазы соответственно, X – мольная доля дисперсной фазы, Z – аспектное отношение частиц.

По данным рисунка 8а видно, что значения $\Delta S_{\text{см}}$ составляют малую величину (не более 10 мДж/(см³·К)), и обладают практически одинаковыми значениями для ННБ и ЭГ, что связано с достаточно большим размером частиц ДФ относительно размера молекулы ДС и говорит о том, что при образовании суспензии из 2D-материала $\Delta S_{\text{см}}$ в большей степени определяется природой ДС.

Рассчитанные значения $\Delta H_{\text{см}}$ по формуле (2) (рисунок 8б) также обладают довольно маленькими значениями и по порядку величины находятся между теплотой смешения жидкостей и теплотой растворения неорганических солей. Видно, что значения $\Delta H_{\text{см}}$ для ЭГ для всех составов заметно больше, чем $\Delta H_{\text{см}}$ для ННБ, что объясняет меньшие значения выхода ЭГ в водно-спиртовых смесях.

Расчет значений $\Delta G_{\text{см}}$ по формуле (1) (рисунок 8в) показал, что водные и водно-спиртовые суспензии ННБ обладают отрицательной $\Delta G_{\text{см}}$, т.е. процесс эксфолиации h-BN в данных ДС термодинамически выгоден. С другой стороны, для ЭГ наблюдается положительные значения $\Delta G_{\text{см}}$ для всех исследованных составов, т.е. для образования суспензии ЭГ необходима затрата энергии, что частично объясняет образование ЭГ в виде нанолент с меньшими размерами по сравнению с более крупными частицами ННБ. Изменение значений $\Delta G_{\text{см}}$ с изменением исходной концентрации частично объясняет ход концентрационных зависимостей (рисунок 4а и 4б).

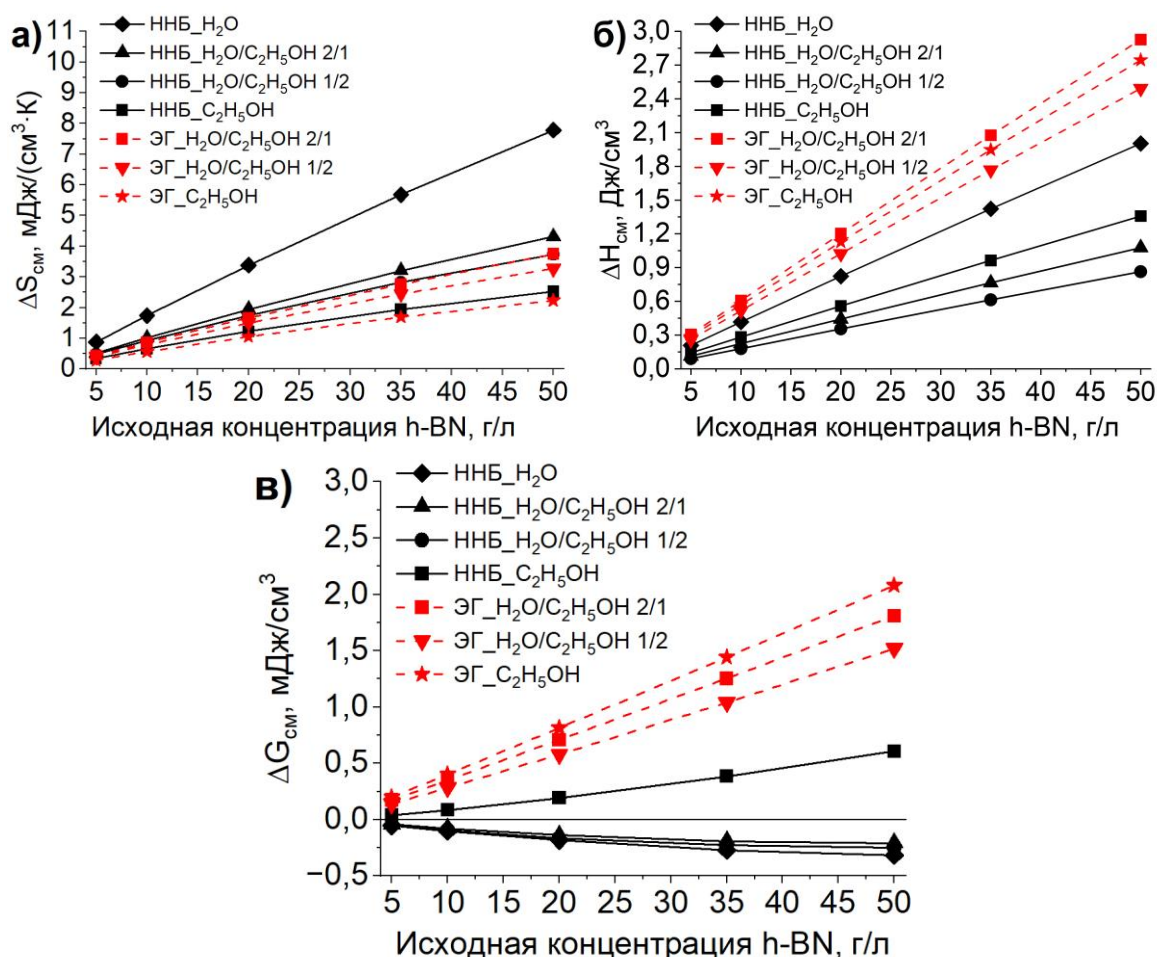


Рисунок 8 – Термодинамические параметры УЗ эксфолиации h-BN и графита в воде, этаноле и их смесях: а) энтропия смешения; б) энтальпия смешения; в) энергия Гиббса смешения. Черная линия соответствует ННБ, красная – ЭГ

В целом, закономерности УЗ эксфолиации h-BN и графита имеют множество схожих черт, как за счет их подобной структуры, так и за счет близких значений HSP. Полученные ННБ и ЭГ обладают схожим поведением в большинстве исследованных ДС, имеют близкий оптимальный состав водно-спиртовой смеси, схожие кинетические закономерности и закономерности эволюции распределения частиц по размерам при эксфолиации в этаноле, а также общие закономерности зависимостей выхода и концентрации от начальной концентрации слоистого кристалла.

Однако при рассмотрении процессов УЗ эксфолиации h-BN и графита наблюдается немало различий, которые связаны с различной полярностью связей В-Н и С-С,. Среди таких различий следует выделить: большую эффективность менее полярных ДС для графита и полярных для h-BN, образование крупных частиц ННБ правильной

формы, в то время как для ЭГ наблюдается образование более мелких нанолент и отсутствие агрегативной устойчивости ЭГ в водно-спиртовых смесях.

В четвертой главе приведено исследование влияния природы полимерной матрицы и способа подготовки наполнителя на коэффициент теплопроводности ПКМ. Исследованы концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности ПКМ на основе графита и h-BN, а также диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, объемного сопротивления ПКМ на основе h-BN. Приведено описание зависимостей коэффициента теплопроводности от состава смешанного наполнителя на основе смеси микрочастиц и нанолентов. Установлено влияние температуры на температуропроводность ПКМ.

На рисунке 9а приведено сравнение свойств ПКМ на основе h-BN для полимерных матриц различной природы. Как видно из данных рисунка, силикон марки 1130 является наиболее подходящим полимерным связующим для изготовления термопрокладок, поскольку пленки на его основе имеют наиболее высокий коэффициент теплопроводности при низких и средних наполнениях, при этом отличаясь гибкостью и эластичностью.

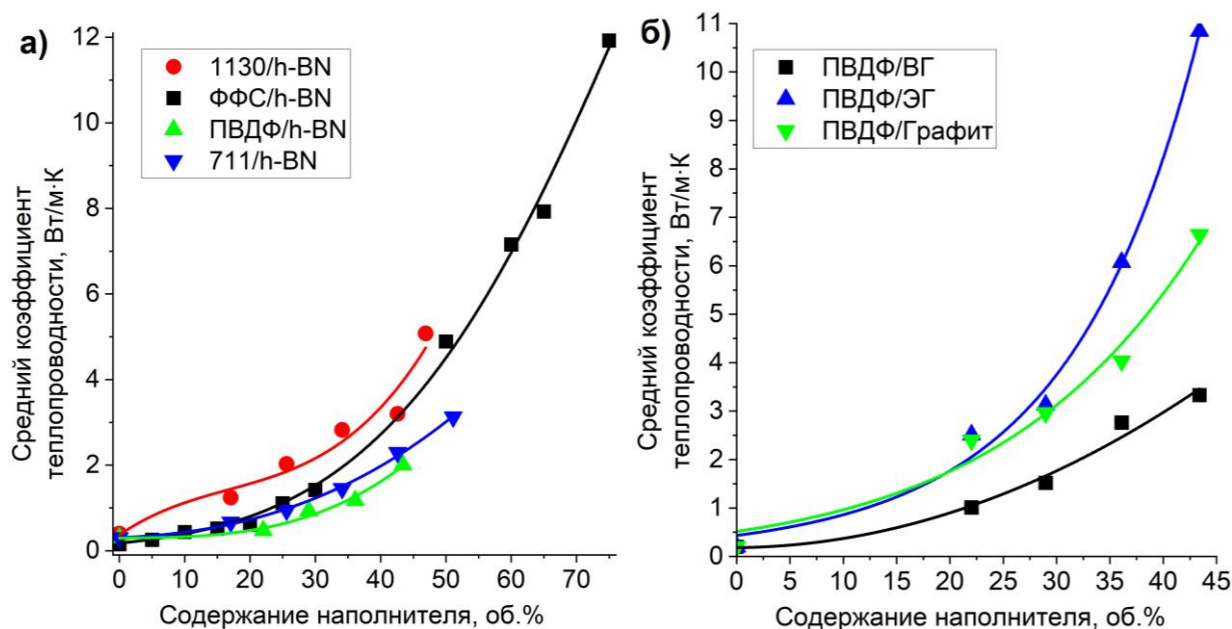


Рисунок 9 – Сравнение коэффициентов теплопроводности ПКМ на основе различных матриц: а) силикон 1130 (красная линия), силикон 711 (синяя линия), ПВДФ (зеленая линия) и ФФС (черная линия), наполненные h-BN; б) ПВДФ, наполненный ВГ (черная линия), ЭГ (синяя линия) и графитом (зеленая линия)

На рисунке 9б показано влияние способа подготовки наполнителя на примере ПКМ системы ПВДФ/графит. Как видно из зависимости – использование ЭГ в качестве наполнителя позволяет достичь более высоких значений коэффициента теплопроводности по сравнению с ПКМ на основе исходного графита и на основе графита, измельченного традиционным способом – вибропомолом.

Для ряда применений термоинтерфейсов, в первую очередь связанных с высокочастотными областями применения, помимо высокого коэффициента теплопроводности требуются также низкие диэлектрические характеристики для снижения паразитных емкостей и задержек сигнала во времени. Из приведенных зависимостей (рисунок 10) видно, что диэлектрические характеристики ПКМ на основе нитрида бора при увеличении содержания наполнителя снижаются и достигают (100 кГц) менее 3,3 для диэлектрической проницаемости и менее 0,02 для диэлектрических потерь при максимальном содержании наполнителя, что ниже, чем у описанных в литературе ПКМ. При этом изменение диэлектрической проницаемости с повышением частоты при максимальном содержании наполнителя становится менее выраженным и наблюдается уменьшение интенсивности максимума диэлектрических потерь.

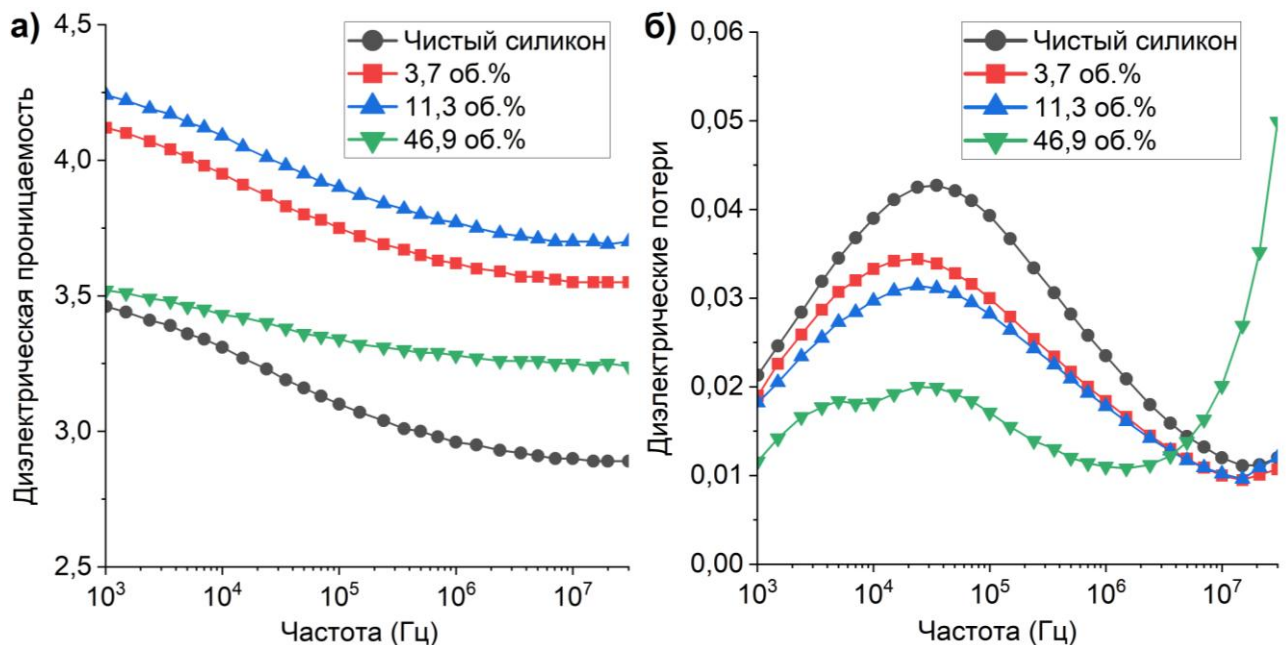


Рисунок 10 – Диэлектрические свойства ПКМ 1130/h-BN в зависимости от частоты тока: а) диэлектрическая проницаемость; б) диэлектрические потери

На рисунке 11 приведены зависимости коэффициента теплопроводности ПКМ от содержания наполнителя. Повышение концентрации наполнителя ожидаемо обеспечивает рост значений коэффициента теплопроводности, при этом при концентрации 47 об. % для ПКМ на основе h-BN и 43 об. % для ПКМ на основе графита, наблюдается значительное увеличение коэффициента теплопроводности, что связано с образованием непрерывной сетки частиц теплопроводящего наполнителя, то есть достижением порога перколяции. Значительное количество наполнителя, необходимое для достижения порога перколяции, можно объяснить недостаточным смачиванием связующим поверхности наполнителя, что способствует его агломерации и мешает созданию теплопроводящих путей. Также можно заметить, что величина анизотропии теплопроводности пленок на основе нитрида бора оказалась заметно ниже, чем для ПКМ на основе графита, что свидетельствует о лишь частичной ориентации нитрида бора в эластомерной матрице и является следствием его низкого аспектного отношения.

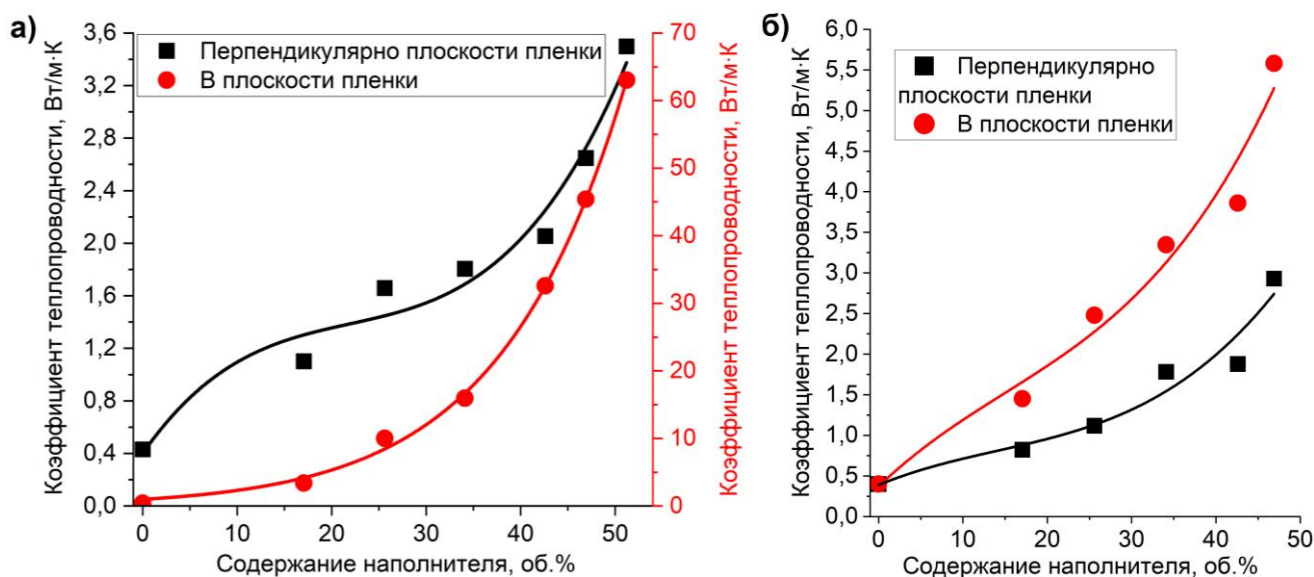


Рисунок 11 – Зависимость коэффициента теплопроводности ПКМ: а) 1130/графит и б) 1130/h-BN от содержания наполнителя

Использование наполнителя с мономодальным распределением частиц по размерам не всегда является оптимальной стратегией, т.к. использование только частиц больших размеров приводит к высоким эффективным степеням наполнения, а использование только частиц малых размеров – к повышенному межфазному тепловому сопротивлению. В данной работе исследована возможность использования наполнителя,

состоящего из смеси наноллистов и исходных слоистых частиц (рисунок 12). Видно, что добавление небольшого количества наноллистов (до 10 % от общего объема наполнителя) позволяет увеличить средний коэффициент теплопроводности на $\approx 16\%$ для ПКМ на основе графита и $\approx 23\%$ для ПКМ на основе h-BN. Данное повышение можно объяснить, как созданием «мостиков» из 2D-частиц между частицами исходных слоистых кристаллов, так и заполнением наноллистами пустот и снижением пористости ПКМ. Можно заметить, что при содержании наноллистов более 50 % от общего объема наполнителя коэффициент теплопроводности ПКМ снижается относительно базового уровня, что связано с повышенной удельной поверхностью 2D-частиц, что приводит к увеличению межфазного теплового сопротивления.

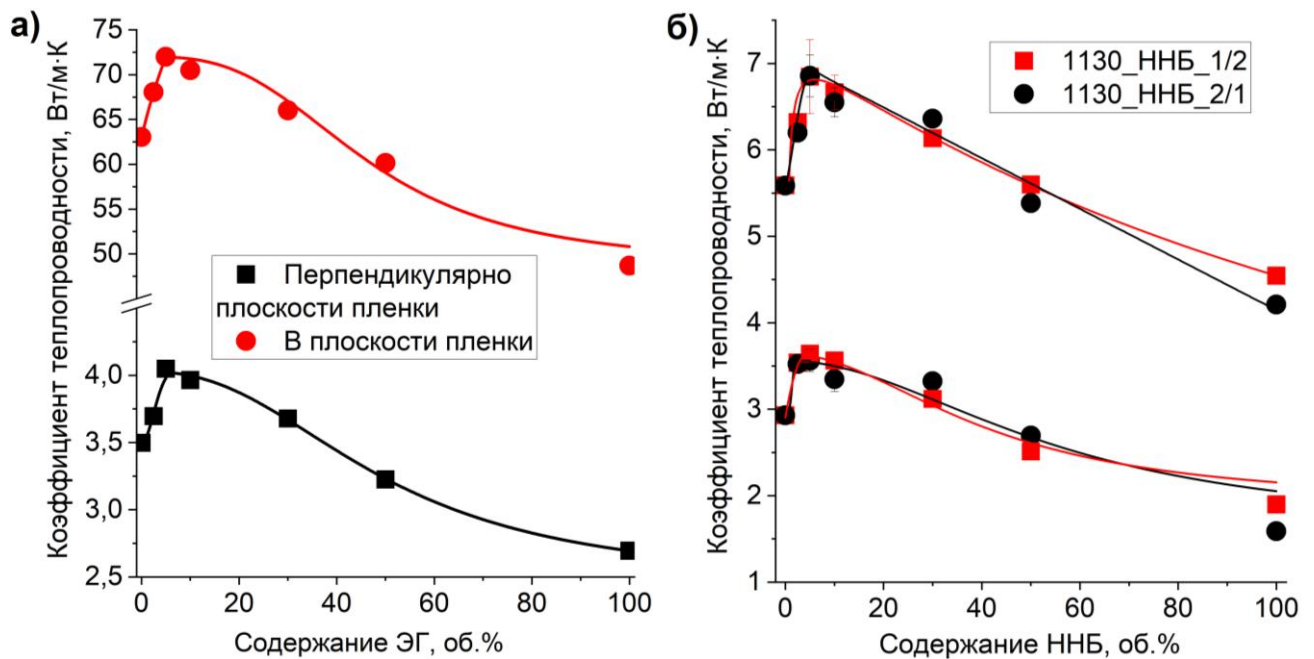


Рисунок 12 – Коэффициент теплопроводности ПКМ: а) 1130/ЭГ/графит и б) 1130/ННБ/h-BN (верхняя зависимость – в плоскости пленки, нижняя – перпендикулярно плоскости пленки) в зависимости от содержания наноллистов (содержание силикона 52,1 об. % для 1130/ННБ/h-BN и 47,4 об. % для 1130/ЭГ/графит)

Немаловажным фактором при выборе термоинтерфейсов является температурная стабильность их свойств. Из рисунка 13 видно, что с повышением температуры до 100 °С значения температуропроводности исследованных материалов снижаются, причем снижение составляет не более 25 %. Снижение температуропроводности с

ростом температуры для ПКМ оказалось более значительным по сравнению с чистым силиконом, что связано с рассеянием фононов на межфазных границах.

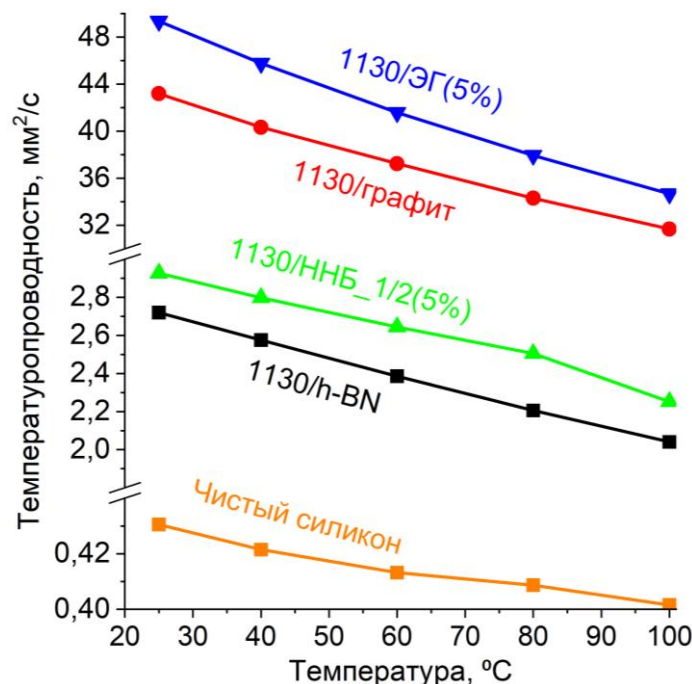


Рисунок 13 – Зависимость усредненной температуропроводности чистого силикона, ПКМ 1130/h-BN/ННБ и ПКМ 1130/графит/ЭГ от температуры

Таким образом, использование слоистых наполнителей, в т.ч. в смеси с эксфолиированными наполнителями, позволяет получать ПКМ с высоким комплексом электрофизических свойств, высокой температурной стойкостью и превосходящими описанные в литературе значениями коэффициента теплопроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие **выводы**:

1. Закономерности эксфолиации h-BN и графита во многом являются общими, что можно объяснить близкими поверхностными свойствами ННБ и ЭГ (HSP [$\delta_D=16,2$; $\delta_P=12,1$; $\delta_H=12,3$] для ННБ и [$\delta_D=16,7$; $\delta_P=9,8$; $\delta_H=8,2$] для ЭГ). В то же время меньшая полярность связей ЭГ способствует его успешной эксфолиации в менее полярных жидкостях (дихлорметан, 1,2-дихлорэтан и др.) и худшей эксфолиации в полярных ДС (вода) по сравнению с ННБ.

2. Оценка термодинамических параметров процесса ультразвуковой эксфолиации показывает, что эксфолиация h-BN в водной и водно-спиртовых средах

термодинамически выгодна и увеличение исходной концентрации h-BN приводит к увеличению концентрации ННБ после центрифугирования, в то время как для эксфолиации графита необходим подвод энергии извне для протекания процесса, что объясняет более заметную фрагментацию частиц ЭГ в процессе УЗ эксфолиации по сравнению с ННБ.

3. Использование смеси вода/этанол в объемном соотношении 2/1 (которое соответствуют минимуму радиуса растворимости) в качестве дисперсионной среды при ультразвуковой эксфолиации h-BN позволяет получить суспензии ННБ с высоким выходом (8-10 %) с латеральными размерами ≈ 650 нм и толщиной менее 25 нм. Стоит отметить, что для соотношения вода/этанол 1/2 получены схожие результаты, что можно связать с близкими значениями R_a для данных соотношений.

4. Использование водно-спиртовых смесей в качестве дисперсионной среды при ультразвуковой эксфолиации графита не приводит к образованию стабильных суспензий ЭГ вследствие их низкой агрегативной устойчивости. Максимального выхода ЭГ (14 %) удастся достичь при использовании этанола в качестве ДС при концентрации графита 10 г/л. Полученные частицы ЭГ имеют бимодальное распределение по латеральным размерам с максимумами 150 и 450 нм и толщину не более 40 нм.

5. Использование частиц h-BN в качестве наполнителя позволяет получать силиконовые ПКМ с высокими диэлектрическими характеристиками (объемное сопротивление более 10^9 Ом·см), а использование графита – высокотеплопроводные ПКМ с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности (18 при коэффициенте теплопроводности в плоскости ориентации частиц 63 Вт/м·К, что превосходит большинство металлов).

6. Эксфолиированные с помощью ультразвука слоистые кристаллы (ННБ и ЭГ) в количестве до 10 масс. % в составе смешанного наполнителя могут значительно увеличить (на 23 % для ННБ и 16 % для ЭГ) коэффициент теплопроводности полимерных пленок на основе силикона при одинаковом общем содержании наполнителя по сравнению с ПКМ на основе h-BN или графита.

7. Температуропроводность наполненных силиконов плавно снижается при нагревании до 100 °С – снижение температуропроводности для всех исследованных материалов составило не более 25 %. Температурная стабильность теплофизических

свойств особенно важна при использовании данных пленок в качестве термоинтерфейсов для охлаждения электронных компонентов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Перспективным является дальнейшее изучение влияния различных параметров УЗ эксфолиации, таких как мощность ультразвука, температура проведения эксфолиации, наличие перемешивания и т.д. Представляет интерес исследование возможности использования ПАВ различной природы, как для увеличения выхода наноллистов, уменьшения их толщины и стабилизации суспензии, так и для получения функционализированных 2D-материалов для использования в качестве наполнителя в ПКМ.

В части технологии изготовления высокотеплопроводных ПКМ перспективным является использование смешанного наполнителя на основе графита и h-BN для получения высокоанизотропных диэлектрических композиций, а также увеличение интенсивности смешения и/или проведения смешения компонентов через раствор для достижения более равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

В научных изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Romanov N.S. Preparation of Boron Nitride Nanosheets by Liquid-Phase Sonication: Selection of Dispersion Medium / N.S. Romanov, E.M. Bogomolova, E.A. Danilov // Colloid Journal – 2026. – Vol. 88, No. 1, P. 198–210 (Scopus)
2. Romanov N.S. Boron nitride nanosheets as prospective filler for dielectric thermally conductive elastomeric films / N.S. Romanov, E.A. Danilov, I.A. Komarov // Inorganic Materials – 2025. – Vol. 61, No. 7–15, P. 86–95 (Scopus)
3. Danilov E.A. Temperature Dependencies of Thermal Properties of Dielectric Polymer Composite Materials Based on Hexagonal Boron Nitride and Phenol-Formaldehyde Resin / E.A. Danilov, N.S. Romanov, E.M. Gurova, V.M. Samoilov // Inorganic Materials: Applied Research – 2025. – Vol. 16, No. 5, P.1313–1323. (Scopus)
4. Romanov N.S. Obtaining and Thermophysical Properties of Thermal Liners Based on Silicone Elastomer Filled with Hexagonal Boron Nitride / N.S. Romanov, E.A. Danilov, E.M. Gurova, E.A. Grishukhina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics – 2024. – Vol. 97, No. 6, P.1605–1612. (Scopus)

5. Romanov N.S. Thermal and dielectric properties of elastomeric silicone-based films filled with hexagonal boron nitride / N.S. Romanov, E.A. Danilov, E.M. Gurova, E.A. Grishukhina, V.M. Samoilov // *Inorganic Materials: Applied Research* – 2026. – Vol. 17, No. 1, P.127–135. (Scopus)

В сборниках научных трудов и в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях:

6. Романов Н.С. Получение анизотропных высокотеплопроводных силиконовых термопрокладок для охлаждения электронных устройств / Н.С. Романов, Е.М. Гурова, Е.А. Данилов // *НИИГрафит – 2023: Сборник статей.* – Москва: Научные технологии, 2023. – С.156–165.

7. Романов Н.С. Влияние наполнителя на температуропроводность эластичных термопрокладок для охлаждения электронных компонентов / Н.С. Романов, С.А. Варламов, Е.А. Данилов // *Перспектива – 2021: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Эльбрус, 23 – 30 апреля 2021 года. Том IV.* – Эльбрус: ООО «ИКЦ «Эксперт», 2021. – С.194-198.

8. Варламов С.А. Численное моделирование влияния толщины и теплопроводности термоинтерфейса на эффективность охлаждения в электронной сборке с радиатором / С.А. Варламов, Н.С. Романов, Е.А. Данилов // *Перспектива – 2021: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Эльбрус, 23 – 30 апреля 2021 года. Том IV.* – Эльбрус: ООО «ИКЦ «Эксперт», 2021. – С.53-56.

9. Романов Н.С. Влияние способа измельчения графитового наполнителя на температуропроводность наполненных теплорассеивающих пленок / Н.С. Романов, Е.А. Данилов, С.А. Варламов, А.В. Ворхлик // *Тринадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»* (г. Москва, 24 – 26 ноября 2021 г.). Тезисы докладов. – Москва. – 2021. – 245 с. – С.176-177.

10. Романов Н.С. Получение анизотропных высокотеплопроводных силиконовых термопрокладок для охлаждения электронных устройств / Н.С. Романов, Е.М. Гурова, Е.А. Данилов // *Четырнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»* (г. Москва, 07 – 09 июня 2022 г.). Тезисы докладов. – Москва. – 2021. – 211 с. – С.148-149.

11. Romanov N.S. Exfoliation of h-BN for silicone-based thermal pads – effective heat management material in electronics / N.S. Romanov, E.M. Gurova, E.A. Danilov // Saint Petersburg OPEN 2022. Book of abstracts 9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. May, 24 – 27, 2022, Saint-Petersburg, Russia. – National Research University Higher School of Economics – St. Petersburg, 2022. – P.704-705.

12. Романов Н.С. Влияние природы полимерной матрицы на теплофизические и механические свойства композиционных графитонаполненных плёнок / Н.С. Романов, Е.М. Гурова, Е.А. Данилов // Пятнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Москва, 07 – 09 июня 2023 г.). Тезисы докладов – Москва. – 2023. – 271 с. – С.196-197.

13. Данилов Е.А. Эксфолиация природного графита и гексагонального нитрида бора в водно-спиртовых средах / Е.А. Данилов, Н.С. Романов, Е.М. Богомолова, К.Ю. Елисеева, В.М. Самойлов // Семнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». (г. Москва, 04 – 06 июня 2025 г.). Тезисы докладов – Москва. – 2025. – 177 с. – С.60-61.

14. Данилов Е.А. Влияние природы полимерной матрицы на свойства композиционных материалов на основе природного графита и гексагонального нитрида бора / Е.А. Данилов, Н.С. Романов, Е.М. Богомолова // Семнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». (г. Москва, 04 – 06 июня 2025 г.). Тезисы докладов – Москва. – 2025. – 177 с. – С.58-59.

Патенты:

15. Патент № 2765849 С1 Российская Федерация, МПК С09К 5/00, Н01L 23/36, С08L 61/10. Способ получения теплорассеивающего анизотропного конструкционного диэлектрического композиционного материала и теплорассеивающий анизотропный конструкционный диэлектрический композиционный материал: № 2021109555: заявл. 07.04.2021: опубл. 03.02.2022 / Е.А. Данилов, В.М. Самойлов, И.М. Каплан, Н.С. Романов; заявитель Акционерное Общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит».

16. Патент № 2786676 С1 Российская Федерация, МПК С08К 3/04, С08J 5/18, С08J 3/20. Способ получения материала теплопроводящего композиционного листового

анизотропного и материал теплопроводящий композиционный листовой анизотропный:
№ 2022101091 : заявл. 18.01.2022 : опубл. 23.12.2022 / Е.А. Данилов, В.М. Самойлов,
Н.С. Романов; заявитель Акционерное общество «Наука и инновации».