

**ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
НА ОСНОВЕ НАНОСЛОИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ****А.В. Калашник, С.Г. Ионов**

Александр Владимирович Калашник (ORCID 0009-0001-2469-2502)*, Сергей Геннадьевич Ионов (ORCID 0009-0000-6472-7039)

Кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 10, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: alexander.kalashnik@gmail.com*, ionov@highp.chem.msu.ru

Разработаны методики и созданы установки для исследования электрофизических свойств электропроводящих композиционных материалов и бинарных гетерогенных систем диэлектрик-проводник при комнатной температуре и под давлением. Исследованы электрофизические свойства на постоянном и переменном токе композиционных материалов в системах пеновермикулит – терморасширенный графит и пеновермикулит – природный графит в интервале температур 300 – 600 К. Определены пороги перколяции по электропроводности в данных системах, рассчитаны критические индексы в скейлинговой модели электропроводности. На основании анализа частотной и температурной зависимостей электропроводности композиционного материала показано, что в композите пеновермикулит терморасширенный графит до порога перколяции осуществляется термофлуктуационный механизм проводимости. После достижения порога перколяции наблюдается переход к прыжковому механизму проводимости с переменной длиной прыжка. Определены энергетические параметры в термофлуктуационной модели в интервале температур 350 – 600 К, а также параметр Мотта в модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в интервале температур 373 – 573 К. Показано, что на кривой температурной зависимости электропроводности пеновермикулита, а также композиционных материалов на его основе, наблюдаются участки уменьшения электропроводности при росте температуры. Температурные интервалы данных участков согласуются с данными термогравиметрического анализа пеновермикулита, по которым в интервале температур 320 – 750 К наблюдаются две области потери массы: на первом участке 8,7%, на втором участке 2,6%. Анализ выделенных газов, проведенный с помощью инфракрасного спектрометра, показал только наличие паров воды.

Ключевые слова: вермикулит, пеновермикулит, терморасширенный графит, электропроводность, перколяция

**PERCOLATION EFFECTS IN COMPOSITE MATERIALS BASED
ON NANOLAYER INORGANIC MATRICES****A.V. Kalashnik, S.G. Ionov**

Alexander V. Kalashnik (ORCID 0009-0001-2469-2502)*, Sergey G. Ionov (ORCID 0009-0000-6472-7039)

Department of Chemical Technology and New Materials, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, bld. 10, Moscow, 119991, Russia

E-mail: alexander.kalashnik@gmail.com*, ionov@highp.chem.msu.ru

Techniques have been developed and experimental setups constructed to investigate the electrophysical characteristics of electrically conducting composite materials and binary heterogeneous dielectric-conductor systems at ambient temperature, including under pressure conditions. The electrophysical behavior of direct and alternating current composites in the systems of thermally expanded graphite and natural graphite has been studied in the range of 300–600 K. Percolation thresholds for electrical conductivity in these materials have been identified, and critical exponents in the scaling law of electrical conductivity were calculated. Based on an analysis of the frequency- and temperature-dependent electrical conductivity of the composites, it was demonstrated that the thermo-fluctuational mechanism of conductivity occurs in the thermally expanded graphite based composite up to the percolation limit. After reaching the percolation threshold, a transition to a hopping conduction mechanism with a variable hopping length is observed. Energy parameters in the thermal fluctuation model within the temperature range of 350 to 600 K and the Mott parameter within the hopping conductivity model with a variable jumping length within the temperature range from 373 to 573 K have been determined. It has been shown that there are regions of reduced electrical conductivity on the curve for the temperature dependence of electrical conductivity of vermiculite and composite materials based on vermiculite with increasing temperature. These regions are consistent with the findings of thermogravimetric analysis of vermiculite, which revealed two areas of weight loss in the temperature range between 320 and 750 K. The first section accounts for 8.7% and the second for 2.6%. Analysis of the emitted gases using an infrared spectrometer revealed only the presence of water vapor.

Keywords: vermiculite, expanded vermiculite, thermally expanded graphite, electrical conductivity, percolation

Для цитирования:

Калашник А.В., Ионов С.Г. Перколяционные эффекты в композиционных материалах на основе нанослоистых неорганических матриц. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.3y.

For citation:

Kalashnik A.V., Ionov S.G. Percolation effects in composite materials based on nanolayer inorganic matrices. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2025. V. 68. N 9. P. 6–13. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809. 3y.

ВВЕДЕНИЕ

Различные неорганические слоистые матрицы достаточно давно исследуются как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практического применения. Хорошо известно, что терморасширенный графит, получаемый резким нагревом гидролизированных интеркалированных соединений графита, как правило с сильными протонными кислотами, имеет обширную сферу применения: создание уплотнительных, теплоизоляционных материалов, защитных экранов от электромагнитного излучения, а также применяется в качестве сорбента нефтепродуктов, наполнителя различных композиционных материалов и бетонов [1-6]. Пеновермикулит также находит широкое применение в строительстве, металлургии, сельском хозяйстве, химической промышленности, автомобилестроении, кораблестроении, в качестве сорбента [7-9].

Несмотря на давнюю историю исследования данных материалов, в последние годы боль-

шой интерес представляют исследования композитов на основе пеновермикулита и терморасширенного графита. Это обусловлено применением данных материалов в новых областях: пеновермикулит используется в качестве темплатной матрицы для получения нанослоистого углерода, который применяется для изготовления анодов высокопроизводительных литий-ионных аккумуляторов, а также как основа для создания материалов с изменяемым фазовым состоянием (Phase Change Materials) [10-12].

Композиционные материалы на основе пеновермикулита и терморасширенного графита представляют фундаментальный интерес для исследования механизма электропроводности, а также в перспективе позволят создать низкоплотные огнезащитные штукатурки, выполняющие также функции экранов для защиты от электромагнитного излучения [13].

Электрофизические свойства систем диэлектрик - углеродный наполнитель (сажа, природный графит (ПГ), терморасширенный графит (ТРГ), уг-

леродные нанотрубки, мелкодисперсный алмаз, углеродные волокна, графен и др.) являются предметом исследований как с целью практических применений, так и с фундаментальной точки зрения: исследования фазовых переходов диэлектрик-проводник [1, 14, 15]. Особый интерес представляет использование в качестве диэлектрической матрицы пеновермикулита (ПВ). В композитах на его основе возможно исследовать температурную зависимость электропроводности в широком интервале сравнительно высоких температур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пеновермикулит получали на основе модифицированного 37%-ой перекисью водорода (H_2O_2) природного вермикулита Ковдорского месторождения при температуре $T \sim 1000$ К [16]. Терморасширенный графит получали термолизом ($T \sim 1200$ К) гидролизированных интеркалированных соединений графита с серной кислотой первой ступени интеркаляции [5]. Образцы композиционного материала одинаковой плотности ($\rho \sim 1,2$ г/см³) получали прессованием смесей ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ в цилиндрической пресс-форме диаметром 12,7 мм при комнатной температуре или холодной прокаткой на лабораторной линии, подробно описанной в работе [17].

Объемную долю наполнителя (ϕ) рассчитывали исходя из массовой доли (ω) по следующей формуле: $\phi = \rho_{об} \cdot \omega / \rho_{пр}$, где $\rho_{об}$ – плотность образца, $\rho_{пр}$ – плотность проводящей фазы. По полученным нами ранее данным рентгенофазового анализа плотности ПГ и ТРГ составляют $\rho \sim 2,2$ г/см³ [18].

Электропроводность образцов на переменном токе, а также температурную зависимость электропроводности измеряли с помощью анализатора импеданса *Novoterm HT 1400* в диапазоне частот от 100 мГц до 1 МГц. В качестве электродов с двух сторон образца наносилась проводящая серебряная паста.

Измерение электросопротивления эластичных электропроводящих материалов четырехзондовым методом на постоянном токе проводили на специальной установке, в которой образец композита длиной 50 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,3 мм помещался на опорную плиту, на которой эквидистантно через 5 мм располагались платиновые электроды, что позволяло контролировать гомогенность распределения частиц проводящей фазы в матрице диэлектрика, измеряя электросопротивление различных участков образца. С целью исключения термоэлектродвижущей силы, все измерения

проводились при двух противоположных направлениях тока.

Для измерения электропроводности порошковых образцов двухзондовым методом была изготовлена специальная ячейка, представляющая собой диэлектрический цилиндр, в котором образец материала сжимался между двумя медными поршнями, к которым были подведены токовые и потенциальные контакты. С целью исключения термоэлектродвижущей силы, все измерения проводились при двух противоположных направлениях тока.

Удельное сопротивление ρ вычисляли по формуле: $\rho = \pi d^2 \cdot U / (4h \cdot I)$, где U – измеряемое напряжение, I – сила тока, d – диаметр ячейки, h – высота образца. К токовым контактам подводился ток с помощью источника постоянного питания *GW Instek GPD-73303D*, напряжение определяли с помощью универсального вольтметра *GW Instek GDM-78255A*. Высоту образца определяли с помощью универсальной испытательной машины *Hounsfield H5K-S*, учитывая обратимую деформацию ячейки под нагрузкой.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на синхронном термоанализаторе *NETZSCH STA 449C Jupiter* в диапазоне температур 320-750 К. Анализ выделенных газов *in situ* проводили с помощью ИК-спектрометра *Bruker Tensor 27*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений удельной электропроводности (σ) от содержания проводящего наполнителя (ϕ) на постоянном токе перпендикулярно оси прессования в системе ПВ-ТРГ представлены на рис. 1а. Зависимость $\sigma(\phi)$ для системы ПВ-ПГ имеет аналогичный вид. На зависимостях $\sigma(\phi)$ можно выделить три явно выраженных участка. На первом участке с низким содержанием наполнителя (до 1,25 об.% ТРГ и до 17 об.% ПГ) значения $\sigma(\phi)$ практически не меняются и определяются электропроводностью диэлектрической матрицы. Далее в области порога перколяции (ϕ_c), при котором происходит фазовый переход диэлектрик-проводник, наблюдается резкое увеличение $\sigma(\phi)$ в $\sim 10^{11}$ раз. Показано, что в системе ПВ-ТРГ $\phi_c \sim 1,5$ об.% ТРГ, в системе ПВ-ПГ $\phi_c \sim 19$ об.% ПГ. Незначительное увеличение электропроводности после перколяционного перехода связано с тем, что основная масса наполнителя приходится на «мертвые концы» перколяционного кластера [19], которые не участвуют в переносе носителей заряда на постоянном токе. Значения удельного сопротив-

ления, измеренные для разных направлений спрессованных образцов композита ПВ-ТРГ (вдоль и перпендикулярно оси прессования), отличаются между собой примерно на два порядка (рис. 1а, рис. 2, кривая 2). Анизотропию электрического сопротивления в системе пеновермикулит-терморасширенный графит мы связываем с текстурированием частиц терморасширенного графита, которое происходит при изготовлении композитов в процессе прессования или прокатки [20]. Значения порогов перколяции, определенные по результатам измерения электропроводности в двух различных направлениях, совпадают. Это свидетельствует о гомогенном распределении проводящей фазы в диэлектрической матрице.

Вблизи порога протекания значения электропроводности композиционного материала от объемной доли наполнителя подчиняются скейлинговому закону [19]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t,$$

где σ – электропроводность образца, σ_0 – электропроводность проводящего наполнителя, φ – объемная доля проводящего наполнителя, φ_c – значение порога перколяции, t – критический индекс (критическая экспонента).

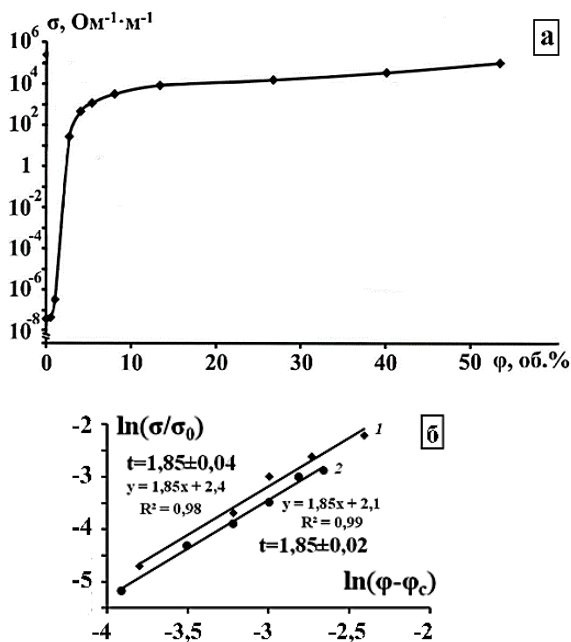


Рис. 1. а) Удельная электропроводность (σ) системы ПВ-ТРГ в зависимости от объемной доли ТРГ (φ) на постоянном токе перпендикулярно оси прессования; б) расчет критического индекса t зависимости $\sigma(\varphi)$ систем ПВ-ПГ (1) и ПВ-ТРГ (2)
 Fig. 1. а) Specific electrical conductivity (σ) of the expanded vermiculite (EV) - thermally expanded graphite (TEG) system, depending on the volume fraction of TEG (φ) at direct current perpendicular to the pressing axis; б) calculation of the critical index t of dependence $\sigma(\varphi)$ of EV-natural graphite (NG) (1) and EV-TEG (2) systems

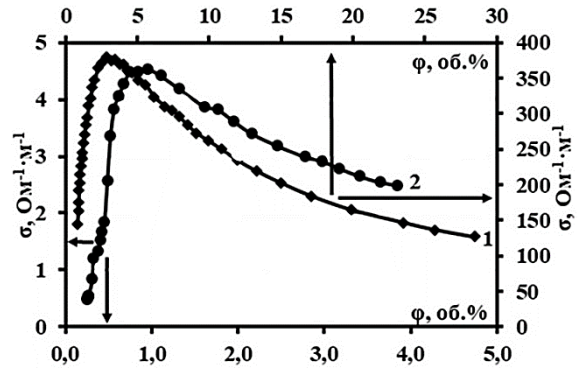


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности ТРГ (1) и композита ПВ-ТРГ с содержанием ТРГ 10% (2) от объемной доли ТРГ вдоль оси прессования
 Fig. 2. Dependence of the electrical conductivity of TEG (1) and EV-TEG composite with a TEG content of 10% (2) on the volume fraction of TEG along the pressing axis

Для определения критической экспоненты были построены графики зависимости $\ln(\sigma/\sigma_0)$ от $\ln(\varphi - \varphi_c)$ для данного материала (рис. 1б). Критические экспоненты определялись по тангенсу угла наклона прямых. Для системы ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ значение t вдоль и поперек оси прессования составило $t = 1,85 \pm 0,04$. Рассчитанные критические индексы t в случае макронеоднородных систем ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ соответствуют континуальной задаче теории перколяции в случае образования трехмерного проводящего кластера в диэлектрической матрице [19]. Композит ПВ-ТРГ имеет достаточно низкий порог перколяции за счет того, что проводящие частицы ТРГ имеют высокое аспектное отношение (η). Для частиц терморасширенного графита $\eta = d/h \sim 10^3$, где $d \sim 0,1$ мм - латеральный размер частицы, $h \sim 30$ нм - толщина частицы. Значение $\varphi_c = 19$ об.% в системе ПВ-ПГ хорошо согласуется с теоретическим значением порога протекания с низким значением аспектного отношения частиц проводящей фазы [19].

Были определены зависимости электропроводности композитов ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ от частоты переменного тока (ω). До порога перколяции зависимость $\sigma(\omega)$ может быть описана степенной функцией, что может быть объяснено на основе теории макроструктурной поляризации Максвелла-Вагнера. Эта теория хорошо моделирует поведение гетерогенных систем, неоднородных в электрическом отношении (диэлектрик с изолированными электропроводящими включениями) и приводит к выводу о возрастании измеряемой электропроводности с ростом частоты [21]: плоские проводящие частицы ТРГ или ПГ в диэлектрической матрице играют роль обкладок конденсатора, которые в переменном электрическом поле заряжаются и разряжаются, вызывая эффект переноса заряда. Когда

$\phi(\text{ТРГ})$ достигает 1,5 об.%, а $\phi(\text{ПГ})$ 19 об.%, образуется бесконечный проводящий кластер, при этом импеданс не зависит от частоты и равен активному сопротивлению остова перколяционного кластера.

В работе было проведено исследование зависимости удельной электропроводности от объемной доли наполнителя *in situ* для систем воздух-ТРГ, а также воздух-ПВ-ТРГ. Результаты представлены на рис. 2.

При объемной доле проводящей фазы до 3% в системе воздух-ТРГ и до 5% в системе воздух-ПВ-ТРГ наблюдается значительный рост удельной электропроводности, который связан с увеличением числа контактов частиц проводящей фазы при прессовании. При дальнейшем увеличении плотности наблюдается постепенное уменьшение удельной электропроводности, которое связано с преимущественной ориентацией частиц ТРГ перпендикулярно оси прессования [20].

Температурная зависимость электропроводности пеновермикулита имеет четко выраженный полупроводниковый характер и описывается термоактивационным законом:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/(kT)},$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, T – температура. Рассчитанное на основе экспериментальных данных значение энергии активации для пеновермикулита в интервале температур 546 К – 774 К составило $E = 0,48$ эВ.

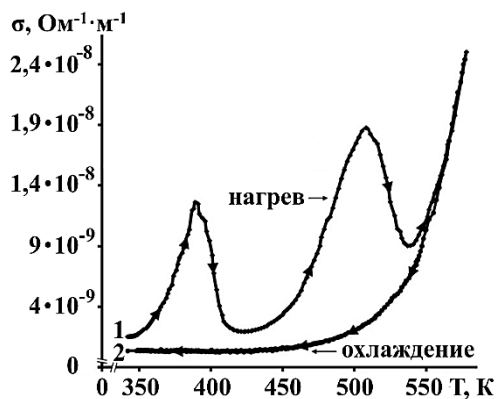


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности σ образца композита ПВ-ТРГ с содержанием ТРГ 1,25 об.%. (1 – кривая нагрева, 2 – кривая охлаждения)

Fig. 3. Temperature dependence of the specific electrical conductivity σ of a EV-TEG composite sample with a TEG content of 1.25 vol.% (1 is the heating curve, 2 is the cooling curve)

Температурная зависимость $\sigma(T)$ композита ПВ-ТРГ с содержанием ТРГ 1,25 об.%. представлена на рис. 3. На кривой нагрева наблюдаются две области температур, в которых $d\sigma/dT < 0$. Согласно

данным ТГА и анализа выделенных газов в интервале температур 396 К – 444 К наблюдается потеря массы 8,66% за счет выделения межслоевой воды из пеновермикулита, а в интервале 490 К – 552 К потеря массы составила 2,60% за счет выделения кристаллогидратной воды, что согласуется с результатами, полученными нами ранее при исследовании вермикулитов различных месторождений [18].

Зависимость $\sigma(T)$ для композита ПВ-ТРГ при $\phi < \phi_c$ хорошо описывается в модели термофлуктуационного механизма проводимости (FIT) [22]. Эта модель описывает поведение не только различных полимерных композиционных материалов с углеродными нанотрубками [14], но также графитоподобных пленок, получаемых на поверхности алмазов [23]. Кроме того, она используется и в числовом анализе при расчете материалов с низким порогом перколяции по электропроводности [24]:

$$\sigma(T) = A \cdot \exp[-T_1/(T+T_0)],$$

где параметр T_1 может интерпретироваться как энергия, необходимая электрону, чтобы преодолеть изолирующий барьер между двумя частицами терморасширенного графита, T_0 – температура, при превышении которой становится возможным надбарьерный переход электрона, A – предэкспоненциальный множитель.

Зависимость такого вида характерна для механизма проводимости, связанного с туннелированием электронов через потенциальный барьер переменной высоты, которая определяется локальным изменением температуры. Рассчитанные из экспериментальных данных значения параметров T_1 и T_0 образца композита пеновермикулит-1,25 об.%. терморасширенного графита для различных температур представлены в таблице.

Температурная зависимость электропроводности композита пеновермикулит-терморасширенный графит после порога перколяции ($\phi > \phi_c$) хорошо описывается моделью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VHR), которая успешно применяется для объяснения механизма проводимости в полимерных композиционных материалах с различными углеродными наполнителями, в гранулированных металлах и многих других неупорядоченных твердых телах [25]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[(-T_0/T)^4],$$

где T_0 – параметр Мотта, σ_0 – предэкспоненциальный множитель. Для композита пеновермикулит-терморасширенный графит за порогом перколяции ($\phi(\text{ТРГ}) = 2$ vol.%) параметр Мотта в интервале температур 373К-573К составил $1,2 \cdot 10^5$ К.

Таблица

Значения параметров T_1 и T_0 в модели термофлуктуационного механизма проводимости композита ПВ-ТРГ с содержанием ТРГ 1,25 об.% при различных температурах и значении коэффициента детерминации R_2 для параметров T_1 и T_0

Table. The values of parameters T_1 and T_0 in the thermal fluctuation model of conductivity of the PV-TORG composite with a TRG content of 1.25 vol.% at various temperatures, and the coefficient of determination (R_2) for parameters T_1 and T_0

Параметр	Нагрев			Охлаждение
	346-389 К	435-501 К	541-578 К	458-577 К
T_1	$2,3 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$
T_0	307	515	635	620
R^2	0,998	0,994	0,997	0,993

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что порог перколяции композита пеновермикулит-терморасширенный графит составляет $\sim 1,5$ об.% ТРГ, что в 13 раз ниже, чем у системы пеновермикулит-природный графит ($\varphi_c \sim 19$ об.% ПГ) и объясняется существенно более высоким аспектным отношением частиц ТРГ по сравнению с

частицами ПГ. Критические экспоненты зависимости $\sigma(\varphi)$ в системах ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ составили $t = 1,85 \pm 0,04$, что соответствует континуальной задаче теории перколяции в случае образования трехмерного проводящего кластера в диэлектрической матрице. Рассчитана энергия активации носителей заряда для пеновермикулита. Показано, что при увеличении содержания ТРГ в композите ПВ-ТРГ происходит переход механизма проводимости от термофлуктуационного [21] к прыжковому с переменной длиной прыжка [25].

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госзадания номер АААА-А21-121011590086-0.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was conducted as part of the state-funded project АААА-А21-121011590086-0.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chung D.D.L.** A review of exfoliated graphite. *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 554-568. DOI: 10.1007/s10853-015-9284-6.
2. **Paliotta L., De Bellis G., Tamburrano A., Marra F., Rinaldi A., Balijepalli S.K., Kaciulis S., Sarto M.S.** Highly conductive multilayer-graphene paper as a flexible lightweight electromagnetic shield. *Carbon.* 2015. V. 89. P. 260-271. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.043.
3. **Chen P.-H., Chung D.D.L.** Comparative evaluation of cement-matrix composites with distributed versus networked exfoliated graphite. *Carbon.* 2013. V. 63. P. 446-453. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.097.
4. **Saikam L., Pa A., Bakthavatchalama S., Mahalingam S.** A review on exfoliated graphite: Synthesis and applications. *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 152. P. 110685. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110685.
5. **Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.** Acceptor-type graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them. *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. N 8. P. 1749-1767. DOI: 10.1007/s11172-006-0034-4.
6. **Грязнова М.И., Лугвищук Д.С., Грязнов К.О., Филимонов И.С., Митберг Э.Б., Караева А.Р., Мордкович В.З.** Применение терморасширенного графита в пастах для трафаретной печати электрохимических сенсоров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 59-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.3y.
7. **Li M., Zhao Y., Ai Z.** Preparation and application of expanded and exfoliated vermiculite: A critical review. *Chem. Phys.* 2021. V. 550. P. 111313. DOI: 10.1016/j.chemphys.2021.111313.
8. **Schackow A., Effting C., Folgueras M.V., Guths S., Mendes G.A.** Mechanical and thermal properties of lightweight concretes with vermiculite and EPS using airentraining agent. *Construct. Build. Mater.* 2014. V. 57. P. 190-197. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.009.

REFERENCES

1. **Chung D.D.L.** A review of exfoliated graphite. *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 554-568. DOI: 10.1007/s10853-015-9284-6.
2. **Paliotta L., De Bellis G., Tamburrano A., Marra F., Rinaldi A., Balijepalli S.K., Kaciulis S., Sarto M.S.** Highly conductive multilayer-graphene paper as a flexible lightweight electromagnetic shield. *Carbon.* 2015. V. 89. P. 260-271. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.043.
3. **Chen P.-H., Chung D.D.L.** Comparative evaluation of cement-matrix composites with distributed versus networked exfoliated graphite. *Carbon.* 2013. V. 63. P. 446-453. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.097.
4. **Saikam L., Pa A., Bakthavatchalama S., Mahalingam S.** A review on exfoliated graphite: Synthesis and applications. *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 152. P. 110685. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110685.
5. **Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.** Acceptor-type graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them. *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. N 8. P. 1749-1767. DOI: 10.1007/s11172-006-0034-4.
6. **Griaznova M.I., Lugvishchuk D.S., Gryaznov K.O., Filimonov I.S., Mitberg E.B., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z.** Exfoliated graphite application in pastes for screen printed electrochemical sensors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 59-64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.3y.
7. **Li M., Zhao Y., Ai Z.** Preparation and application of expanded and exfoliated vermiculite: A critical review. *Chem. Phys.* 2021. V. 550. P. 111313. DOI: 10.1016/j.chemphys.2021.111313.
8. **Schackow A., Effting C., Folgueras M.V., Guths S., Mendes G.A.** Mechanical and thermal properties of lightweight concretes with vermiculite and EPS using airentraining agent. *Construct. Build. Mater.* 2014. V. 57. P. 190-197. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.009.

9. Мельников А.А., Гордина Н.Е., Румянцев Р.Н., Тюканова К.А., Гусев Г.И., Гушчин А.А. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 63-71. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6422.
10. Guo H., Wang Z., Xing B., Zeng H., Gao R., Huang G., Jia J., Cao Y., Zhang C. Carbon nanosheets prepared with a vermiculite template for high-performance lithium-ion batteries via space-confined carbonization strategy. *J. Alloys Compd.* 2023. V. 933. P. 167721. DOI 10.1016/j.jallcom.2022.167721.
11. Song S., Li J., Yang Z., Wang C. Enhancement of Thermo-Physical Properties of Expanded Vermiculite-Based Organic Composite Phase Change Materials for Improving the Thermal Energy Storage Efficiency. *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 3891-3899. DOI: 10.1021/acsomega.0c05739.
12. Wang T., Zhao S., Liu S., Li J., Xin Y., Lu Q., Chen H. Effect of porous carbon on thermal and physical properties of composite pure alkane/expanded vermiculite phase change energy storage materials. *J. Energy Storage*. 2022. V. 54. P. 105220. DOI 10.1016/j.est.2022.105220.
13. Chung D.D.L. A perspective on electromagnetic interference shielding materials comprising exfoliated graphite. *Carbon*. 2024. V. 216. P. 118569. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118569.
14. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенни Х.М. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки. *УФН*. 2015. Т. 185. В. 3. С. 225-270. DOI: 10.3367/UFNr.0185.201503a.0225.
15. Savchenko D.V., Ionov S.G. Physical properties of carbon composite materials with low percolation threshold. *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. V. 71. P. 548-550. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.12.033.
16. Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., Ионов С.Г. Получение и физико-химические свойства композиционных материалов на основе нанослоистых неорганических матриц. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 12-16.
17. Savchenko D., Serdan A., Morozov V., Tendeloo G., Ionov S. Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. *New Carbon Mater.* 2012. V. 27. N 1. P. 12-18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
18. Калашник А.В., Ионов С.Г. Получение и физико-химические свойства материалов на основе пеновермикулитов различного состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 76-82. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5692.
19. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: Теория, приложения, алгоритмы. М.: КД Либроком. 2018. 112 с.
20. Kalashnik N.A., Kalashnik A.V., Korchun O.V., Korchun A.V., Malakho A.P., Ionov S.G. Electrophysical properties of low-density composite materials based on inorganic matrices. *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. N 12. P. 25928-25932. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.005.
21. Hashemi R., Weng G.J. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings. *Carbon*. 2016. V. 96. P. 474-490. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.09.103.
9. Melnikov A.A., Gordina N.E., Romyantsev R.N., Tyukanova K.A., Gusev G.I., Gushchin A.A. Synthesis of sorption systems based on mechanochemically activated vermiculite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 63-71 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6422.
10. Guo H., Wang Z., Xing B., Zeng H., Gao R., Huang G., Jia J., Cao Y., Zhang C. Carbon nanosheets prepared with a vermiculite template for high-performance lithium-ion batteries via space-confined carbonization strategy. *J. Alloys Compd.* 2023. V. 933. P. 167721. DOI 10.1016/j.jallcom.2022.167721.
11. Song S., Li J., Yang Z., Wang C. Enhancement of Thermo-Physical Properties of Expanded Vermiculite-Based Organic Composite Phase Change Materials for Improving the Thermal Energy Storage Efficiency. *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 3891-3899. DOI: 10.1021/acsomega.0c05739.
12. Wang T., Zhao S., Liu S., Li J., Xin Y., Lu Q., Chen H. Effect of porous carbon on thermal and physical properties of composite pure alkane/expanded vermiculite phase change energy storage materials. *J. Energy Storage*. 2022. V. 54. P. 105220. DOI 10.1016/j.est.2022.105220.
13. Chung D.D.L. A perspective on electromagnetic interference shielding materials comprising exfoliated graphite. *Carbon*. 2024. V. 216. P. 118569. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118569.
14. Yeletsky A.V., Knizhnik A.A., Potapkin B.V., Kenny H.M. Electrical characteristics of polymer composites containing carbon nanotubes. *UFN*. 2015. V. 185. N 3. P. 225-270 (in Russian). DOI: 10.3367/UFNr.0185.201503a.0225.
15. Savchenko D.V., Ionov S.G. Physical properties of carbon composite materials with low percolation threshold. *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. V. 71. P. 548-550. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.12.033.
16. Kalashnik A.V., Serdan A.A., Koshkina N.A., Ionov S.G. Obtaining and physico-chemical properties of composite materials based on nanolayer inorganic matrices. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 7. P. 12-16 (in Russian).
17. Savchenko D., Serdan A., Morozov V., Tendeloo G., Ionov S. Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. *New Carbon Mater.* 2012. V. 27. N 1. P. 12-18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
18. Kalashnik A.V., Ionov S.G. Obtaining and physico-chemical properties of materials based on expanded vermiculites of various compositions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 6. P. 76-82 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186106.5692.
19. Tarasevich Yu.Yu. Percolation: Theory, applications, algorithms. M.: CD Librocom. 2018. 112 p. (in Russian).
20. Kalashnik N.A., Kalashnik A.V., Korchun O.V., Korchun A.V., Malakho A.P., Ionov S.G. Electrophysical properties of low-density composite materials based on inorganic matrices. *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. N 12. P. 25928-25932. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.005.
21. Hashemi R., Weng G.J. A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings. *Carbon*. 2016. V. 96. P. 474-490. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.09.103.

22. **Sheng P.** Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. P. 2180-2195. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2180.
23. **Tulić S., Waitz T., Čaplovičová M., Habler G., Vretenár V., Susi T., Skákalová V.** Catalytic graphitization of single-crystal diamond. *Carbon.* 2021. V. 185. P. 300-313. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.08.082.
24. **Lu X., Yvonnet J., Detrez F., Bai J.** Low electrical percolation thresholds and nonlinear effects in graphene-reinforced nanocomposites: A numerical analysis. *J. Compos. Mater.* 2018. V. 52. N 20. P. 2767-2775. DOI: 10.1177/0021998317753888.
25. **Гантмахер В.Ф.** Электроны в неупорядоченных средах. М.: Физматлит. 2013. 288 с.
22. **Sheng P.** Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. *Phys. Rev. B.* 1980. V. 21. P. 2180-2195. DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2180.
23. **Tulić S., Waitz T., Čaplovičová M., Habler G., Vretenár V., Susi T., Skákalová V.** Catalytic graphitization of single-crystal diamond. *Carbon.* 2021. V. 185. P. 300-313. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.08.082.
24. **Lu X., Yvonnet J., Detrez F., Bai J.** Low electrical percolation thresholds and nonlinear effects in graphene-reinforced nanocomposites: A numerical analysis. *J. Compos. Mater.* 2018. V. 52. N 20. P. 2767-2775. DOI: 10.1177/0021998317753888.
25. **Gantmacher V.F.** Electrons in disordered media. М.: Fizmatlit. 2013. 288 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 09.01.2025

Принята к опубликованию 16.01.2025

Received 09.01.2025

Accepted 16.01.2025