

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ионова Сергея Геннадьевича «Электронный транспорт и физико-химические свойства интеркалированных соединений графита и углеродных материалов на их основе», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Ионова С.Г. посвящена изучению электронного транспорта и физико-химических свойств интеркалированных соединений графита (ИСГ) акцепторного типа и многофункциональных углеродных материалов, получаемых на их основе. Интерес физиков к слоистым соединениям вполне понятен: поиск новых синтетических металлов с электропроводностью при стандартных условиях на уровне меди, но при этом имеющих существенно меньшую плотность; исследование особенностей энергетического спектра низкоразмерных электронных систем; изучение фазовых переходов (ФП): типа двумерного плавления, сверхпроводящих, магнитных, структурных под действием давления и др. **В качестве реальных и возможных областей** практического применения ИСГ можно отметить их использование в качестве электродных материалов в химических источниках тока с высокой плотностью энергии; одного из основных ингредиентов пассивных огнезащитных материалов; нанослоистых углеродных материалов (НУМ), графитовых фольг (ГФ), поэтому **актуальность** диссертационной работы Ионова С.Г. не вызывает сомнения.

**Цель работы** четко сформулирована автором и заключалась в установлении соответствия между характеристиками исходного графита, условиями синтеза, химическим составом, структурой и электрофизическими, механическими и физико-химическими свойствами ИСГ акцепторного типа, многофункциональных углеродных материалов получаемых на их основе.

### **Конкретные задачи работы включали:**

1. Разработку методов и создание установок по исследованию реакций интеркалирования методами рентгенофазового (РФА), электропроводности,

калориметрии, потенциометрии *in situ*; разработку методов измерения сопротивления химически активных ИСГ; усовершенствование стандартных и разработку новых методов синтеза моно- ИСГ и гетеро- ИСГ; создание лабораторных установок по получению гибких ГФ и композиционных углерод-углеродных материалов.

2. Экспериментальное исследование квантовых осцилляций поперечного магнетосопротивления (эффект Шубникова-де Гааза – ШДГ), эффекта Холла, температурной зависимости сопротивления в базисной плоскости и в направлении тригональной оси у моно-ИСГ и гетеро- ИСГ, в том числе и при высоких давлениях.

3. Исследование методами электропроводности, рентгенофазового анализа, дилатометрии структурных ФП типа двумерного плавления в слое интеркалята, в том числе и при высоких давлениях.

4. Исследование в широком интервале температур гальваномагнитных, электрофизических, теплофизических, механических, физико-химических свойств ГФ и композиционных углерод-углеродных материалов на основе терморасширенного графита (ТРГ).

**Личный вклад** автора в цикле исследований, составляющих диссертационную работу, состоял в выборе направлений исследования, разработке новых методик исследований, реализации основных экспериментальных подходов, обеспечивающих решение поставленных задач, критическом анализе литературы, построение теоретических моделей, интерпретации и обобщении полученных результатов.

**Диссертация** состоит из введения, 5-ти глав, заключения, 2-х приложений, списка цитируемой литературы (392 наименования), изложена на 388 страницах машинописного текста, в том числе 203 рисунка и 39 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и конкретные задачи исследования, описаны объекты и методы исследования. Представлена научная новизна и положения, выносимые на защиту. Отмечены практическая значимость, достоверность основных выводов работы и личный вклад автора в цикле

исследований, составляющих диссертационную работу. Приведен список основных всесоюзных, российских и международных совещаний, семинаров, конференций на которых докладывались материалы диссертации.

**Первая глава** диссертации представляет собой краткий литературный обзор, в котором систематизированы и обобщены представления о строении и физико-химических свойствах природного и искусственного графитов, ИСГ акцепторного и донорного типа. Описана кристаллическая структура гексагонального и ромбоэдрического графита, турбостратных углеродных материалов, ИСГ донорного и акцепторного типа. Рассмотрены классическая (Рюдорфа-Хофмана) и доменная (Дюма-Эрольда) модели строения ИСГ. Описана зонная структура графита: модель Слончевского-Вейса-Макклюра и модель энергетического спектра ИСГ акцепторного типа низких ступеней – модель Блиновского-Ригго. Рассмотрены электрофизические свойства искусственных, природных графитов и ИСГ; описана теория А.С. Котосонова электропроводности квазидвумерных графитов (КДГ). Кратко описаны стандартные методы синтеза ИСГ: газофазный, жидкофазный и электрохимический.

**По первой главе отметим следующее:**

1. Краткий литературный обзор (40 стр.) содержит все сведения, которые необходимы для понимания материалов диссертации при прочтении.
- 2.. На основе литературных данных убедительно показано наличие винтовых дислокаций, которые наблюдались в природных и искусственных графитах различными методами: оптическая микроскопия, методом декорирования, химического травления, атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии. Это, несомненно, важно, так как предложенная автором модель механизма электропроводности ИСГ акцепторного типа в направлении тригональной оси, объясняющая металлический характер температурной зависимости сопротивления, базируется на транспорте носителей заряда по винтовым дислокациям.

**Во второй главе** описаны стандартные методики: РФА, термического анализа (термогравиметрия, синхронный термоанализатор *NETZSCH STA 449C Jupiter*); сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп

*Jeol JEM-5510* с приставкой для рентгеновского микроанализа *INCA*); спектроскопии комбинационного рассеяния (КР, микроскоп *Renishaw InVia*, длина волны лазера 514 нм); элементного анализа (лазерный масс-спектрометр ЭМАЛ-2); определения удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота (*Qsurf Surface Area Analyzer 9600* и *Sorptomatic 1990*); измерения механических характеристик: модуль Юнга, прочность на разрыв, восстанавливаемость, сжимаемость, упругость и др. (универсальная испытательная машина *Hounsfield H100KS*), установка для гальваноманнитных исследований в стационарных магнитных полях до 10 Тл, три различные методики измерения электропроводности ИСГ и НУМ при комнатной и низких температурах. Описаны три методики и соответствующие аппараты для создания высоких давлений в том числе и при гелиевых температурах.

Описаны методики синтеза образцов моно-ИСГ и гетеро-ИСГ, окисленного графита (ОГ), ТРГ, ГФ и экспериментальные методики и установки, применяемые для решения поставленных задач. Приведены данные химического анализа и периоды идентичности кристаллической структуры в направлении тригональной оси «с», температурные режимы, времена синтеза всех исследованных образцов ИСГ акцепторного типа. В приложении 1 приведены дифрактограммы исследованных ИСГ. ГФ различной плотности получались на разработанной и созданной в работе лабораторной линии путем холодной прокатки ТРГ без связующего.

**По второй главе отметим следующее:**

1). Достоинством диссертации Ионова С.Г. является использование в его работе большого арсенала физических и физико-химических методов исследования ИСГ, ОГ, ТРГ, ГФ, которые взаимодополняют друг друга.

2). Особо отметим оригинальные разработанные методики исследования реакций интеркалирования методами РФА, электропроводности *in-situ*. Несомненно, заслуживает специального внимания лабораторная линия по получению ГФ, что позволило автору впервые исследовать зависимость механических, тепло- и электрофизических и физико-химических свойств графитовой фольги в широком диапазоне плотностей ( $0,2 \text{ г/см}^3$  -  $1,8 \text{ г/см}^3$ ).

В третьей главе представлены результаты исследования энергетического спектра носителей заряда ИСГ акцепторного типа. Изучены квантовые осцилляционные и гальваномагнитные эффекты у моноинтеркалированных соединений графита акцепторного типа первой ступени:  $C_{9,3}AlCl_{3,4}$ ,  $C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$ ,  $C_8H_2SO_4$ ,  $C_{5,5}HNO_3$ ; второй ступени:  $C_{9,8}CuCl_2$ ,  $C_{16,1}ICl_{1,1}$ ,  $C_{12}FeCl_3$ ,  $C_{18,6}AlCl_3$ ,  $C_{27}ICl_3$ ,  $C_{16}ICl_{0,8}$ ,  $C_{11,1}HNO_3$ ; третьей ступени:  $C_{24,8}ICl_{1,1}$ ,  $C_{24}H_2SO_4$ ,  $C_{16,5}HNO_3$ ; четвертой ступени:  $C_{32,8}ICl_{1,1}$ ,  $C_{32}H_2SO_4$ ,  $C_{22}HNO_3$ .

#### Научная новизна основных результатов этой главы.

По зависимости экстремальных сечений поверхности Ферми (ПФ) от угла  $\varphi$  между тригональной осью «с» и направлением вектора магнитной индукции установлено, что ПФ у исследованных ИСГ близка по форме к цилиндру, ориентированному вдоль оси «с». Обнаружено резкое уменьшение амплитуд квантовых осцилляций Шубникова-де Гааза при возрастании угла  $\varphi$ . Определены параметры энергетического спектра (экстремальные сечения поверхности Ферми, эффективные массы, температуры Дингла), а также концентрации, подвижности и времена релаксации носителей заряда в интеркалированных соединениях графита. По данным квантовых осцилляционных эффектов даны конкретные практические рекомендации для разработки методов и условий получения квазимонокристаллов интеркалированных соединений графита акцепторного типа низких ступеней и гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор.

Показано, что у всех моноинтеркалированных соединений графита первой ступени имеется только одна группа носителей заряда (дырки), а у ИСГ второй ступени в зависимости от химической природы интеркалята может быть как одна группа носителей заряда ( $C_{9,8}CuCl_2$ ,  $C_{16,3}ICl_{1,1}$ ,  $C_{12}FeCl_3$ ,  $C_{27}ICl_3$ ), так и две ( $C_{18,6}AlCl_3$ ,  $C_{16}ICl_{0,8}$ ). Установлено существенное влияние совнедренного галогена на концентрацию делокализованных дырок в интеркалированных соединениях графита галогенидов элементов. Показано, что у моноинтеркалированных соединений графита высоких ступеней ( $N \geq 4$ ) наблюдаются частоты осцилляции ШдГ, соответствующие ПФ графита, что связано с экранировкой кулоновских потенциалов заряженных комплексов

интеркалята дополнительными носителями заряда, появившимися в результате внедрения. У гетероинтеркалированных соединений графита  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ ,  $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0,6}$  и  $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1,2}$  обнаружено несколько групп дырок со слабо гофрированными цилиндрическими ПФ. Методом спектроскопии высокого давления обнаружен структурный фазовый переход (вторая ступень  $\rightarrow$  третья ступень) у ИСГ монохлорида йода второй ступени.

**В четвертой главе** изложены результаты исследования электрофизических свойств ИСГ и гетеро-ИСГ акцепторного типа в широком интервале температур, в том числе и при фазовых переходах типа двумерного плавления. Методами электропроводности, РФА, дилатометрии исследованы ФП типа двумерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа:  $C_{9,3}AlCl_3$ ;  $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0,6}$ ;  $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1,2}$ ;  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ ;  $C_{16,2}Br_2$ ;  $C_{24}SbCl_5$ ;  $C_{8N}ICI_{1,1}$  ( $1 \leq N \leq 5$ );  $C_{8N}H_2SO_4$  ( $1 \leq N \leq 5$ ).

#### **Научная новизна основных результатов четвертой главы.**

Получена зависимость электропроводности в базисной плоскости ( $\sigma_a$ ) ИСГ от марки исходного графита, условий синтеза, структуры, химического состава, концентрации, подвижности, длины свободного пробега, времени релаксации носителей заряда. Показано, что удельная электропроводность большинства ИСГ различных галогенидов элементов, кислот Бренстеда, гетеро-ИСГ лежит в интервале  $(1 \div 3,5) \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , а максимальной электропроводностью обладает ИСГ монохлорида йода ( $N=3$ )  $C_{24,6}ICI_{1,1}$ :  $4,4 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Уменьшение удельного сопротивления ИСГ в первую очередь связано с увеличением концентрации носителей заряда и их высокой подвижностью. Предложена модель механизма электропроводности ИСГ акцепторного типа в направлении тригональной оси, объясняющая металлический характер температурной зависимости сопротивления и наблюдаемую анизотропию  $\rho_c/\rho_a$ .

Методами электропроводности, РФА, дилатометрии исследованы фазовые переходы типа двумерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа:  $C_{9,3}AlCl_3$ ,  $C_{8N}ICI_{1,1}$  ( $1 \leq N \leq 5$ ),  $C_{16,2}Br_2$ ,  $C_{24}SbCl_5$ ,  $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0,6}$ ,  $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1,2}$ ,  $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0,75}$ . Показано, что при температуре фазового перехода ( $T_{фп}$ ) типа двумерного плавления

наблюдается скачкообразное изменение электропроводности в направлении оси «с», температурного коэффициента сопротивления вдоль базисной плоскости, межплоскостного расстояния в слое интеркалята, коэффициента линейного теплового расширения ( $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ ), причем в направлении базисных плоскостей наблюдается отрицательное значение  $\alpha_{\parallel}$ . Установлено, что  $T_{\text{фп}}$  зависит от номера ступени. Показано, что в гетеро-ИСГ заряженные комплексы интеркалята, в которых не происходит фазового перехода, оказывают влияние на  $T_{\text{фп}}$ .

На основании исследования ФП типа двухмерного плавления интеркалята сделан вывод о слоистой мультидоменной структуре внедренного вещества у ИСГ со слабыми акцепторами и крипато-интеркалято-клатратной структуре интеркалированных соединений графита с сильными акцепторами электронов.

**Пятая глава** посвящена изучению электрофизических, механических и физико-химических свойств ТРГ; графитовых фольг, полученных холодной прокаткой без связующего продуктов термолиза гидролизированных ИСГ акцепторного типа с азотной или серной кислотами разных ступеней и композиционных углерод-углеродных материалов.

#### **Научная новизна основных результатов пятой главы.**

Установлено, что прочность графитовой фольги, при фиксированной плотности, определяется: а) номером ступени ИСГ, используемого в качестве прекурсора для получения окисленного графита, б) температурой термолиза и скоростью нагрева частиц ОГ, в) фракционным составом исходного графита и содержанием в нем примесей. Концентрация минеральных примесей практически не сказывается на электрофизических, теплофизических и упругих свойствах графитовых фольг, но их прочность при растяжении линейно уменьшается с увеличением зольности. Предложена феноменологическая модель, объясняющая зависимость механических свойств графитовой фольги от плотности.

Установлено, что после образования первой ступени наблюдается переокисление графитовой матрицы, приводящее к уменьшению электропроводности, нарушению планарности углеродных слоев, а с

течением времени, и к ее полной аморфизации.

Обнаружено, что у ГФ с различной степенью графитации наблюдаются характерные признаки слабой локализации носителей заряда: логарифмический рост сопротивления от температуры ( $0,3 \text{ K} \leq T \leq 2,5 \text{ K}$ ), отрицательное магнетосопротивление (ОМС) в слабых магнитных полях. ОМС графитовых фольг хорошо описывается теорией квантовых поправок к проводимости для двумерного случая за диффузионном пределом. Температурная зависимость сопротивления ГФ и модифицированных пироуглеродом ГФ в широком интервале температур ( $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ ) имеет полупроводниковый характер и идеально описывается теорией электрофизических свойств для квазидвумерных графитов с линейным законом дисперсии носителей заряда.

Показано, что в бинарной системе диэлектрик (стеарин, пек) – проводник (ТРГ) порог перколяции по электропроводности зависит от аспектного отношения частиц наполнителя и в более чем в 20 раз ниже, чем в композитах на основе стеарин – природный графит. Для исследованных макрогетерогенных систем определены критические индексы в скейлинговой модели электропроводности.

Показано, что незначительное пироуплотнение ГФ (~3 масс.%) путем пиролиза различных углеводородов (метана, полинафталингидрокарбина и полигидрокарбина) приводит к существенному росту упругости и прочности (в 2-3 раза), уменьшению удельного электрического сопротивления, увеличивает термическую и химическую стойкости, уменьшает газопроницаемость и удельную поверхность. Предложены два новых способа модифицирования ГФ оксидом бора. Показано, что при введении антипиреновой добавки (содержании оксида бора ~1-3 %) существенно повышается термическая стабильность ГФ на воздухе ( $\Delta T \sim 150 \text{ K}$ ) и увеличивается прочность при растяжении

Диссертация и автореферат хорошо оформлены и снабжены большим количеством графиков, рисунков и таблиц.



**По диссертации имеются несколько замечаний:**

1. Имеется некоторое дублирование экспериментальных результатов, например рис.51 и рис.52, на которых приведены зависимости насыпной плотности и степени расширения ТРГ от температуры обработки окисленного графита на основе ИСГ различных ступеней; рис.53 и рис.54 зависимость насыпной плотности и степени расширения ТРГ, полученного на основе ИСГ различных ступеней при температуре 1000 С.

Аналогичное замечание можно сделать по табл.21 и табл.22, где приведены значение удельного электросопротивления и удельной электропроводности в базисной плоскости соответственно для одних и тех же ИСГ.

2. Не может ли качественное изменение осцилляций Шубникова де Гааза у ИСГ с монохлоридом йода второй ступени быть связано с градиентом давления возникающем в рабочей среде, передающей давление на образец, при охлаждении до гелиевых температур камеры высокого давления?

3. В работе показано, что в бинарной системе диэлектрик (стеарин, пек) – проводник (ТРГ) порог перколяции по электропроводности зависит от аспектного отношения частиц наполнителя, но это не сделано для наблюдаемого перколяционного перехода по теплопроводности. Не определен критический индекс в скейлинговой модели теплопроводности.

4. В тексте диссертации нет ссылок на рисунки 90 и 91.

Отмеченные замечания не ставят под сомнение главные результаты и основные защищаемые положения работы. Выводы работы соответствуют защищаемым положениям, автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают главное содержание диссертации. **Достоверность основных выводов диссертации** подтверждается выбором апробированных экспериментальных методик, использованием современного оборудования, большим объемом экспериментальных данных, их хорошей воспроизводимостью, применением для интерпретации результатов общепризнанных теоретических моделей. Материалы диссертации прошли **хорошую апробацию**, так как докладывались более чем на 50-ти всесоюзных, российских, международных конференциях и семинарах.

**Количество публикаций** по теме диссертации превосходит требования ВАК РФ предъявляемые к докторским диссертациям (59 статей + 7 авторских свидетельств СССР + 25 патентов РФ и 2 международных патента + 85 трудов и тезисов докладов конференций). Список публикаций по теме диссертации приведен на страницах 310-334 и состоит из 179 работ.

Результаты, полученные в диссертации Ионова С.Г., могут быть рекомендованы к использованию в учебных курсах и научных исследованиях на естественных факультетах МГУ имени М.В. Ломоносова, НГУ, СПбГУ, МФТИ, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, НИИГрафит и др.

Диссертационная работа Ионова С.Г., несомненно, **имеет практическую значимость**: полученные в диссертационной работе результаты использованы для создания промышленной технологии окисленного графита, терморасширенного графита, гибкой графитовой фольги и широкой гаммы уплотнительных изделий на ее основе. **Полученные результаты могут быть использованы** для целенаправленного получения углеродных материалов с заданными механическими, теплофизическими и электрофизическими свойствами;

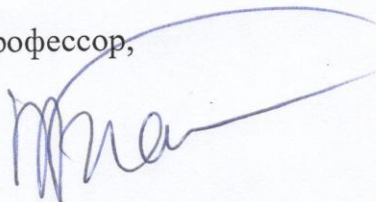
Научные результаты, полученные в работе, **используются в лекциях** спецкурсов «Введение в специальность», «Химия и физика твердого тела в современном материаловедении» на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**В заключении** можно отметить, что полученные в диссертационной работе Ионова С.Г. результаты послужили основой для создания нового направления – фермиология ИСГ и вносят существенный вклад в развитие физических представлений о транспортных свойствах носителей заряда, особенностях электрон-фононного, фонон-фононного взаимодействия в слоистых кристаллах, могут служить научной основой для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в области физики и химии низкоразмерных систем, а также использоваться для создания многофункциональных углеродных материалов на основе ИСГ.

В связи с вышеизложенным, можно с уверенностью констатировать, что диссертационная работа С. Г. Ионова представляет собой законченное

исследование, выполненное на высоком научном уровне, содержит важные научные и прикладные результаты, часть из которых уже и в настоящее время находит применение в современном производстве с выходом на мировой рынок. По своей актуальности, объему, научной и практической значимости диссертационная работа Ионова С.Г отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ N° 842 от 24.09.2013), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07- физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
Доктор физико-математических наук, профессор,  
директор ФГБНУ ТИСНУМ



Бланк В.Д.

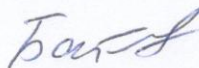
29 июля 2016 г.

Бланк Владимир Давыдович,  
доктор физико-математических наук,  
Специальность : 01.04.07 - физика конденсированного состояния  
Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение «Технологический институт  
сверхтвердых и новых углеродных материалов»  
Адрес: 142190, город Москва, город Троицк, улица Центральная, дом 7а  
телефон: (499) 272-23-13, e-mail: info@tisnum.ru; http://www.tisncm.ru

Подпись доктора физико-математических наук, профессора  
Бланка Владимира Давыдовича  
Заверяю

Ученый секретарь ФГБНУ ТИСНУМ

к.т.н.



Батов Д.В.