

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 синтезу и изучению свойств моно- и гетеро- интеркалированных соединений графита (ИСГ) акцепторного типа и низкоплотных углеродных материалов (НУМ) на их основе. Интерес к слоистым соединениям на основе графита вполне объясним, в особенности в последнее время в связи с получением графена и открытием его уникальных свойств. ИСГ – одна из стадий получения оксида графена, из которого в многочисленных исследованиях получают чешуйки графена различного строения и функциональности. В то же время ИСГ как материал открывают новые возможности для поиска новых синтетических металлов с электропроводностью при комнатной температуре на уровне меди при существенно меньшей плотности; исследование особенностей энергетического спектра низкоразмерных электронных систем; изучение фазовых переходов (ФП): типа двумерного плавления, порядок-беспорядок, сверхпроводящих, магнитных, волн зарядовой плотности, структурных превращений под действием давления и др. – далеко не полный перечень тех вопросов, которые делают всестороннее исследование ИСГ вполне актуальной задачей. Своеобразие физических и химических свойств ИСГ позволяет найти им практическое применение в качестве электродных материалов в химических источниках тока с высокой плотностью энергии; одного из основных ингредиентов пассивных огнезащитных материалов; прекурсоров для получения графена и нанослоистых углеродных материалов, поэтому **роль результатов** диссертационной работы Ионова С.Г. для решения прикладных задач также не вызывает сомнений.

Цель работы, сформулированная в диссертации, относится к области исследований, лежащих на стыке физики и химии твердого тела и химического материаловедения: установление 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 – вот перечень основных направлений работы.

Диссертация несомненно имеет большую **практическую значимость**, так как полученные в работе результаты использованы автором для: создания промышленной технологии окисленного графита (ОГ), терморасширенного графита (ТРГ), гибкой графитовой фольги (ГФ) и широкой гаммы уплотнительных изделий на ее основе. Полученные экспериментальные результаты по механическим, теплофизическим характеристикам ГФ используются при проектировании новых уплотненных узлов промышленного оборудования конструкторами НПО Унихимтек.

Полученные результаты могут быть также использованы в дальнейшем для: целенаправленного получения НУМ с заданными механическими, теплофизическими и электрофизическими свойствами; создания плоских гибких электрических нагревателей, экранов от электромагнитных излучений, фазовых энергосберегающих материалов, низкоимпедансных углеродсодержащих композиционных материалов для защиты электронных систем от мощных электромагнитных импульсов и для уменьшения эффективной отражающей поверхности летательных аппаратов и кораблей. Лазерной абляцией ГФ с различной степенью дефектности углеродной матрицы возможно получать широкий набор наноуглеродных кластеров, причем при энергиях существенно более низких, чем в случае использования мишеней из пиролитических графитов.

Научные результаты, полученные в работе С.Г.Ионова, 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.

Результаты, полученные в диссертации Ионова С.Г. могут быть рекомендованы к использованию в научных исследованиях и учебных курсах МГУ им. М.В. Ломоносова, НГУ, Санкт-Петербургского государственного университета, МФТИ, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, НИЦ «Курчатовский институт», НИИГрафит, РКК Энергия имени С.П.Королева, ОАО НПО Композит, ИХТТ УрО РАН, ОАО «ВПК», НПО Машиностроения» и др.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались более чем на пятидесяти всесоюзных, российских, международных конференциях.

По теме диссертации опубликовано 59 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов докторских диссертаций, в 85 трудах и тезисах докладов конференций, Автор получил 7 авторских свидетельств СССР, 25 патентов РФ и 2 международных патента.

В автореферате приведен частичный список работ, полный список публикаций приведен в диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений, списка цитируемой литературы, включающего 392 наименования, и изложена на 388 страницах машинописного текста, в том числе 203 рисунка и 39 таблиц; работа хорошо и тщательно оформлена, имеет небольшое число опечаток.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации, выбор объектов и экспериментальных методов исследования. Формулируются цель и конкретные задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, отмечен личный вклад автора в цикле исследований, составляющих диссертационную работу, приведены основные всесоюзные, российские и международные совещания, семинары, конференции на которых докладывались материалы диссертации, рассмотрены особенности терминологии объектов исследования диссертации.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором описана кристаллическая структура гексагонального и ромбоэдрического графита, турбостратных углеродных материалов, ИСГ донорного и акцепторного типов. 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 электропроводности квазидвумерных графитов (КДГ). Кратко описаны стандартные методы синтеза ИСГ: газофазный, жидкофазный и электрохимический. Помимо важности для дальнейшего изложения приведенный выше материал – вполне готовая современная лекция о графите в курсе Неорганической химии.

Название второй главы выглядит необычно: «Методики измерений и синтез ...», в «химических» работах обычно принято сначала излагать синтез объектов, а затем уже говорить о методах их исследования; вероятно, у автора были свои резоны. В главе описаны методики синтеза образцов моно-ИСГ и гетеро-ИСГ, ОГ, ТРГ, ГФ и экспериментальные методики и установки, применяемые для решения поставленных задач. Описаны новые и усовершенствованные установки, используемые для синтеза ИСГ, оригинальные методики исследования реакций интеркалирования методами РФА: например непрерывный РФА

мониторинг интеркалирования конц. H_2SO_4 ; измерение калориметрии, потенциометрии, электропроводности *in-situ*. Эта часть работы заслуживает особой оценки; она свидетельствует о незаурядных экспериментаторских способностях автора, его стремлении, несмотря на любые трудности, создать условия для получения информации, необходимой для глубокого понимания происходящих процессов.

В работе приведены многочисленные данные химического анализа и периоды идентичности кристаллической структуры в направлении тригональной оси «с», температурные режимы, времена синтеза всех исследованных образцов ИСГ акцепторного типа.

Описаны установка для гальваномагнитных исследований в стационарных магнитных полях до 10Тл, различные методики измерения электропроводности ИСГ и НУМ при комнатной и низких температурах, а также ряд рутинных измерений.

ГФ различной плотности получалась на разработанной и созданной в работе лабораторной линии путем холодной прокатки ТРГ без связующего.

В третьей главе представлены результаты исследования энергетического спектра носителей заряда ИСГ акцепторного типа. Изучены гальваномагнитные и квантовые осцилляционные эффекты у ИСГ акцепторного типа первой ступени: $\text{C}_{9,3}\text{AlCl}_{3,4}$, $\text{C}_{9,5}\text{AlCl}_3\text{Br}_{0,6}$, $\text{C}_8\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{5,5}\text{HNO}_3$; второй ступени: $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$, $\text{C}_{16,1}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{12}\text{FeCl}_3$, $\text{C}_{18,6}\text{AlCl}_3$, $\text{C}_{27}\text{ICl}_3$, $\text{C}_{16}\text{ICl}_{0,8}$, $\text{C}_{11,1}\text{HNO}_3$; третьей ступени: $\text{C}_{24,8}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{16,5}\text{HNO}_3$; четвертой ступени: $\text{C}_{32,8}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{32}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{C}_{22}\text{HNO}_3$.

Показано, что у всех исследованных ИСГ первой ступени коэффициент Холла имеет положительный знак во всем исследованном интервале температур и не зависит от величины индукции магнитного поля, что свидетельствует о существовании одной группы носителей заряда (дырок). У всех исследованных ИСГ первой и второй ступени рассчитанные концентрации дырок в пределах ошибки измерений хорошо совпадают. Это свидетельствует о высоком качестве полученных образцов, правильности определения топологии поверхности Ферми и структурных параметров ИСГ, корректности проведенных гальваномагнитных измерений.

В четвертой главе изложены результаты исследования электрофизических свойств ИСГ и ГИСГ акцепторного типа в широком интервале температур, в том числе и при фазовых переходах типа двумерного плавления.

Показано, что в системе графит-ICl наблюдается хорошая корреляция между электропроводностью (σ_a) и концентрацией носителей заряда (n). У

ИСГ акцепторного типа зависимость σ_a от n определяется химической природой интеркалята и в случае слабых акцепторов электронов максимальной электропроводностью обладают соединения второй или третьей ступеней (N). Используя экспериментально определенные значения электропроводности, оценены длины свободного пробега, подвижности и времена релаксации носителей заряда и рассчитана эффективная электропроводность у ИСГ акцепторного типа.

Исследование кинетики реакции интеркалирования в системе графит- $H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ методами РФА и электропроводности *in situ* показало, что образование бисульфата графита (БГ) идет от высших ступеней к низшим по схеме $N \rightarrow (N-1) \rightarrow \dots \rightarrow 1$. Показано, что наблюдается хорошая корреляция между величинами удельного сопротивления, измеренного бесконтактным индукционным методом и четырехзондовым методом. Рост относительного сопротивления после образования соединения первой ступени ($N=1$) связан с появлением дополнительных дефектов, вследствие образования ковалентных связей $C-O$, $C=O$, $C-OH$ и др., что в конечном итоге приводит к полной аморфизации графитовой матрицы при дальнейшем окислении.

Комплексное исследование гальваномагнитных, осцилляционных эффектов, температурной зависимости электросопротивления у моно- и гетеро-ИСГ акцепторного типа позволило автору сделать вывод о том, что высокая электропроводность этих соединений в базисной плоскости при комнатной температуре связана с существенным увеличением концентрации свободных носителей заряда по сравнению с исходным графитом, высокой подвижностью дырок и достаточно слабым электрон-фононным взаимодействием.

Методами электропроводности, РФА, дилатометрии исследованы ФП типа двумерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа: различных ступеней: сделан вывод о слоистой мультислоистой структуре внедренного вещества у ИСГ со слабыми акцепторами и крипато-интеркалято-клатратной структуре ИСГ с сильными акцепторами электронов.

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

Показано, что степень диспергирования графитовой матрицы при

термодеструкции гидролизированных ИСГ, в первую очередь определяется номером ступени ИСГ, температурой термоудара и скоростью нагрева частиц окисленного графита.

Выявлены параметры, влияющие на прочность ГФ при фиксированной плотности и предложена феноменологическая модель, объясняющая такую зависимость механических свойств ГФ от плотности.

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. Установлено, что температурная зависимость удельного электрического сопротивления модифицированных ГФ имеет полупроводниковый характер.

Предложены два способа модифицирования ГФ оксидом бора с целью повышения её термостойкости. Установлено, что введение антипиреновой добавки повышает термическую стабильность ГФ на воздухе: температура начала окисления возрастает на ~150 К и увеличивает прочность ГФ при растяжении.

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

Из-за естественной краткости отзыва переречислить в нём все приведённые в работе результаты не представляется возможным.

Всякая интересная, насыщенная информацией хорошая работа всегда вызывает ряд вопросов и замечаний.

1. О переходах ИСГ одной ступени в другую под разного рода воздействиях. Их называют «фазовыми переходами».

Правильно ли это? Ведь при переходе ИСГ одной ступени в другую резко меняется состав ?

И ещё: куда девается избыток интеркалята при переходах из низших ступеней в высшие? Упоминание о нём в работе не удаётся обнаружить.

2. С химической точки зрения значительный интерес представляет обнаруженное автором замещение одного интеркалята другим в структуре ИСГ. Реакции замещения –

классический предмет исследования в разных разделах химии. К сожалению, в работе этой находке уделено слишком мало внимания; в частности, не ясно, куда девается замещаемый интеркалят?

3. В работе много количественных оценок самых разных физических параметров. В то же время, через всю диссертацию проходит деление акцепторов на «сильные» и «слабые» без каких-либо попыток дать количественную оценку «силы» используемых акцепторов, хотя такие данные легко доступны, например, окислительно-восстановительные потенциалы и т.п.
4. В работе исследовано большое число факторов, влияющих на образование ИСГ. Но не удаётся найти ответ на вопрос – как влияет дисперсность графита на протекание процесса интеркалирования?
5. Диссертация написана хорошим научным языком. Тем большее недоумение вызывает такой малограмотный деэпричастный оборот: «Используя терминологию супрамолекулярной химии интеркалированные соединения с серной кислотой образуют крипато-интеркалято-клатратные соединения». Не ясно, что даёт эта терминология для понимания существа этих непростых объектов.
6. Почему электропроводность фольги зависит от прекурсора? Прошло несколько стадий : гидролиз, термоудар, промывание, сушка, прессование, от исходного интеркалята в фольге давно ничего не осталось, а свойства разные?

Сделанные по результатам работы выводы соответствуют защищаемым положениям.

Диссертация и автореферат достаточно аккуратно оформлены. Автореферат полно и адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа С.Г.Ионова представляет собой целенаправленное, логически законченное научное исследование, выполненное на высоком современном научном и экспериментальном уровнях, являющееся естественным итогом многолетнего труда и содержащее оригинальные и важные научные результаты и соответствует паспорту специальности 01.04.07-физика конденсированного состояния.

По своей актуальности, объему и научной значимости диссертационная работа Ионова Сергея Геннадьевича отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник
лаборатории химии обменных кластеров
ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
доктор химических наук, профессор



Губин С. П.

25 июля 2016 г.

Сергей Павлович Губин, доктор химических наук,
специальность 02.00.08- химия элементоорганических соединений
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31
тел.: 8(495) 954- 71- 36, E-mail:gubin@igic.ras.ru gubin@igic.ras.ru

