ОТЗЫВ
официального оппонента
о диссертации Ионова Сергея Геннадьевича «Электронный транспорт и физико-химические свойства интеркалированных соединений графита и углеродных материалов на их основе», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Новые аллотропные формы углерода (фуллерены, монослоиные и многослойные углеродные нанотрубки, графен, углеродные нанолуковицы и др.) обладают широким спектром уникальных физико-химических свойств и находят применение в различных областях науки и техники. Накопленный опыт работы с ними показывает, что их свойства можно существенно трансформировать путем химической модификации, а в некоторых случаях, таким способом можно инициировать в них даже новые физические явления. Тем не менее, на сегодняшний день среди аллотропных форм углерода первенство по числу соединений, полученных путем их химической модификации, очевидно, принадлежит графиту. Сильная анизотропия связей в графите и его амфотерность делают возможным внедрение в ван-дер-ваальсовые щели между графенами широчайшего многообразия химических веществ. Образующиеся при этом новые химические соединения, интеркалированные соединения графита (ИСГ), как правило, являются синтетическими металлами. Этуем семейству металлов присущи экзотические свойства. В них обнаружены новые виды фазовых переходов между стадиями соединения, поверхностные волны зарядовой плотности, двумерные слои водорода с металлической проводимостью, сверхпроводимость, они могут быть двумерными проводниками с подвижностью электронов больших, чем в меди, двух и трехмерными проводящими магнитами и т.д. Благодаря этим особенностям ИСГ существенно обогатили наши представления о металлах и продолжают вызывать интерес среди физиков, химиков и материаловедов. Большой интерес вызывает у них и термосшитый графит, получаемый термической деструкцией гидролизованных ИСГ с рядом сильных кислот. Повышенное внимание к этому материалу обусловлено его интересными физико-химическими свойствами (большая удельная поверхность, высокая термическая и химическая стойкость, низкая теплопроводность, высокая пористость, большое аспектное отношение частиц и др.) и востребованными в практике свойствами получаемой из него графитовой фольги.

Несмотря на большое количество работ по синтезу и исследованию ИСГ с привлечением широкого набора физических методов, до работ Ионова С.Г. отсутствовало систематическое исследование энергетического спектра ИСГ акцепторного типа и его связи с...
с электропроводностью. Не существовало и физически непротиворечивой модели межслоевой электропроводности ИСГ акцепторного типа. Отсутствовало также понимание механизмов воздействия высоких давлений на свойства ИСГ, которое важно для широкого круга вопросов — от фундаментальных задач устойчивости, структурных фазовых превращений и их интерпретации, до технических и материаловедческих приложений. Что же касается графитовой фольги, то до работ Ионова С.Г. в научной литературе отсутствовали данные о ее физико-химических свойствах при плотностях \( p > 1.3 \text{ г/см}^3 \) и о зависимости этих свойств от характеристик исходного графита, условий синтеза, химического состава конечного продукта, режима его термообработки, плотности и текстуры. Все это указывает на актуальность диссертационной работы Ионова С.Г., направленной на установление соответствия между типом исходной графитовой матрицы, условиями синтеза, химическим составом, структурой и электрофизическими, механическими и физико-химическими свойствами ИСГ акцепторного типа и многофункциональных углеродных материалов, получаемых на их основе.

Для достижения поставленных целей автором были решены следующие основные задачи:

1. Разработаны методы и созданы установки для изучения реакций интеркалирования графита методами рентгенофазового анализа, электропроводности, калориметрии, потенциометрии in situ; разработаны методы измерения сопротивления химически активных ИСГ; усовершенствованы стандартные и разработаны новые методы синтеза моно- и гетерointеркалированных соединений графита; созданы лабораторные установки для получения гибкой графитовой фольги и композиционных углерод-углеродных материалов.

2. Экспериментально изучены квантовые осцилляции поперечного магнитосопротивления (эффект Шубникова-де Гааза), эффект Холла, температурная зависимость сопротивления в базисной плоскости и в направлении тригональной оси у моно- и гетерointеркалированных соединений графита, в том числе и при высоких давлениях.

3. Исследованы методами электропроводности, рентгенофазового анализа, дилатометрии структурные фазовые переходы типа двумерного плавления в слое интеркалята, в том числе и при высоких давлениях.

4. Изучены в широком интервале температур гальваномагнитные, электрофизические, теплофизические, механические, физико-химические свойства гибкой графитовой фольги и композиционных углерод-углеродных материалов на основе терморасширенного графита.

Для проведения вышеупомянутых исследований в работе были синтезированы моно-ИСГ акцепторного типа различных ступеней с галогенидами элементов, сильными протонными кислотами, галогенами, интергалоидами, гетеро-ИСГ типа акцептор-акцептор, получены гибкие графитовые фольги плотностью (0.2 г/см\(^3\) \( \leq p \leq 1.8 \text{ г/см}^3 \)), нанослоистые и
композиционные углеродные материалы. Здесь следует отметить, что принципиально важная задача синтеза квазимонокристаллов ИСГ и гетеро-ИСГ для прецизионных исследований была решена автором на очень высоком уровне – путем контроля качества продукта реакции по данным квантовых осцилляционных эффектов.

Исследования были осуществлены широким набором взаимодополняющих физических методов, основными из которых были: рентгеновский анализ; оптическая, электронная растровая и атомно-силовая микроскопии; спектроскопия комбинационного рассеяния; гальваномагнитные эффекты (эффекты Холла, поперечного магнитосопротивления); эффект Шубникова-де Гааза; бесконтактный и четверехзондовый методы измерения сопротивления. В ряде опытов образцы подвергались также механическим испытаниям для определения модуля Юнга, коэффициента Пуассона, прочности на разрыв, сжимаемости, восстанавливаемости, упругости; применялись также различные термоаналитические методы.

В результате весьма непростых синтезов различных ИСГ и их производных, а также последующего изучения их свойств набором методов, в том числе в нетривиальных физических условиях, автором были получены уникальные и хорошо согласующиеся между собой данные, достоверность которых не вызывает сомнений.

Новыми и наиболее значимыми результатами его исследований являются:

1. Исследования гальваномагнитных и квантовых осцилляционных эффектов в различных моно-ИСГ акцепторного типа 1-4 ступени, в результате которых была установлена форма их поверхности Ферми и обнаружено резкое уменьшение амплитуд квантовых осцилляций Шубникова-де Гааза при возрастании угла между осью «c» и магнитным полем в ИСГ второй ступени. Определение параметров энергетического спектра носителей тока у ИСГ акцепторного типа: экстремальные сечения поверхности Ферми, эффективные массы, концентрации, подвижности, времени релаксации дырок, температуры Дингла.

Использование данных квантовых осцилляционных эффектов для разработки методов оптимального синтеза квазимонокристаллов ИСГ акцепторного типа низших ступеней и гетеро-ИСГ типа акцептор-акцептор.

2. Выявление групп носителей тока в ИСГ низших ступеней и обнаружение зависимости их числа в ИСГ 2-ой ступени от химической природы интеркалята. Обнаружение значительного влияния совмещенного галогена на концентрацию делокализованных дырок в ИСГ галогенидов элементов. Наблюдение в моно-ИСГ высоких ступеней частот осцилляций Шубникова-де Гаазы близких к дырочной поверхности Ферми исходного графита.

3. Синтез, структурная характеристика и наблюдение осцилляций Шубникова-де-Гааз в квазимонокристаллах гетеро-ИСГ (графит-CuCl2-ICI и графит-FeCl3-ICI). Обнаружение у в
гетеро-ИСГ ($C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$ и $C_{10}CuCl_2(ICI)_{0.6}$) нескольких групп дырокных носителей тока со слабо-гофрированными цилиндрическими поверхностями Ферми.
4. Обнаружение под действием давления структурного фазового перехода (вторая ступень→третья ступень) в ИСГ монохлорида йода. Определение барической зависимости параметров энергетического спектра в ряде ИСГ ($C_{16,3}IICI_{1.1}$, $C_{9.8}CuCl_2$, $C_{16}CuCl_2(ICI)_{0.6}$).
5. Изучение набором физических методов фазовых переходов типа порядок-беспорядок в слое интеркалята в акцентированных ИСГ $C_{9.2}AlCl_3$, $C_{24}SbCl_5$, $C_{58}IICI_{1.1}$ ($1 \leq N \leq 5$), $C_{16}Br_2$, $C_{60}H_2SO_4$ ($1 \leq N \leq 5$), $C_{19}CuCl_2(ICI)_{0.6}$, $C_{15}CuCl_2(ICI)_{1.2}$ и $C_{12}FeCl_3(ICI)_{0.75}$, в результате которого были обнаружены скачкообразное изменение при фазовом переходе 1) электропроводности в направлении оси «e», 2) температурного коэффициента сопротивления вдоль базисной плоскости, 3) межплоскостного расстояния в слое интеркалята, 4) коэффициентов линейного теплового расширения. Объяснение наблюдаемого в изученных ИСГ отрицательного значения коэффициента линейного теплового расширения вдоль слоев графита в рамках теории мембранного эффекта И.М. Лифшица. Данные о зависимости температуры фазового перехода порядок-беспорядок в слоях интеркалята от давления и номера ступени, а в гетеро-ИСГ также от природы другой подрешетки интеркалята.
6. Данные об электропроводности синтезированных ИСГ в плоскости слоев графита и о её зависимости от характеристики матрицы, условий синтеза, структуры, химического состава, концентрации, подвижности, длины свободного пробега и времени релаксации носителей тока. Объяснение значительного приращения указанной электропроводности при интеркаляции. Механизм электропроводности ИСГ акцентированного типа в направлении тригональной оси, предложенный для объяснения металлического характера её температурной зависимости и гигантской анизотропии электропроводности.
7. Данные in-situ исследований реакций интеркалирования методами РФА, калориметрии, потенциометрии, электропроводности, из которых следует, что образование ИСГ в системе графит-$H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ идет от высших ступеней к низшим через одну ступень. Факт перекисления графитовой матрицы после образования первой ступени, приводящее к нарушению плоскостности углеродных слоев, а с течением времени и к ее полной аморфизации.
8. Обнаружение у гибкой графитовой фольги с различной степенью дефектности углеродной матрицы логарифмической зависимости сопротивления от температуры (0,2 K ≤ T ≤ 2,5 K), отрицательного магнитосопротивления в слабых магнитных полях, гальваномагнитных свойств ГФ и демонстрация возможности объяснения этих свойств в рамках теории квантовых поправок к проводимости для двумерного случая за диффузонным пределом. Вывод о существовании в гибких графитовых фольг носителей заряда двух знаков, опирающийся на экспериментально выявленную инверсию коэффициента Холла. Результаты
расчетов подвижности и концентрации носителей тока в графитовой фольге в зависимости от степени дефектности углеродной матрицы.

9. Определение факторов, влияющих на прочность графитовой фольги с фиксированной плотностью (номер ступени гидролизованного ИСГ, используемого для получения терморасширенного графита, температура вспенивания и скорость нагрева частиц окисленного графита, а также содержание примесей в исходном графите и его фракционный состав). Демонстрация возможности существенного повышения прочности, упругости, термической и химической стойкости, и одновременно понижения удельного электросопротивления, газопроницаемости и удельной поверхности графитовой фольги на основе терморасширенного графита путем незначительного (≈ 3-4%) её пироуплотнения. Описание сопротивления гибкой графитовой фольги и композиционных углерод-углеродных материалов на их основе в интервале температур от 4,2 до 300 K в терминах теории электрофизических свойств квазидвумерных графитов.

10. Обнаружение на порядок более низкого порога переколяции в бинарных системах дисплексик (стеарин, пек) – проводник (терморасширенный графит), чем в композитах на основе стеарина – природный мелкодисперсный графит. Определение значений критических индексов в ейлинговской модели изученных гетерогенных систем.

Практическая значимость работы впечатляет и заключается в следующем.

Результаты исследований Ионова С.Г. использованы для: 1) создания промышленной технологии окисленного графита, терморасширенного графита, гибкой графитовой фольги и широкой гаммы уплотнительных изделий на ее основе. Экспериментальные данные по механическим (сжимаемость, восстанавливающая упругость, модуль Юнга, коэффициент Пуассона), теплофизическим характеристикам графитовой фольги (теплоемкость, теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения) используются при расчетах новых уплотненных узлов насосов и запорной арматуры конструкторами НПО Унихимтек, ФГУП ОКБ Гидропресс (г. Подольск), Центральным конструкторским бюро арматуру-строения (г. Санкт-Петербург), ПКБ "Автоматика" (г. Санкт-Петербург) и др.

Полученные автором результаты могут быть использованы также для: 1) синтеза совершенных квазимонокристаллов моно- и гетеро-ИСГ акцепторного типа и новых синтетических металлов на основе ИСГ; 2) целенаправленного получения низколегированных углеродных материалов с заданными механическими, теплофизическими и электрофизическими свойствами; 3) создания плоских гибких электрических нагревателей, экранов от электромагнитного излучения, электроконтактных и градиентных антистатических материалов, биполярных пластин и газодиффузионных слоев для водородно-воздушных топливных элементов, обкладок суперконденсаторов, 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; 4) разработанные оригинальные установки для in-situ исследований реакций интеркалирования графита методами электропроводности и рентгенофазового анализа могут быть использованы для изучения кинетики процесса внедрения и в другие слои неорганические матрицы. 5) лазерной абляцией графитовой фольги с различной степенью дефектности углеродной матрицы возможно получать широкий набор наноуглеродных кластеров, причем при энергиях существенно более низких, чем в случае использования мишени из пиролитических графитов.

Важно также отметить, что научные результаты данной работы уже включены в лекции спецкурсов «Введение в специальность», «Химия и физика твердого тела в современном материаловедении» на кафедре химической технологии новых материалов (Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова).

Диссертационная работа изложена на 388 страницах машинописного текста, включая введение, 5 глав, заключение, список литературы из 392 наименований и приложения. Собственные экспериментальные и расчетные данные, а также поясняющий материал представлены на 203 рисунках и 39 таблицах. Диссертация хорошо иллюстрирована и читается с интересом, поскольку написана человеком, хорошо разбирающимся не только в теме исследований, но также в истории и в современном состоянии всей углеродной науки.

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов и экспериментальных методов исследований, сформулированы цели и задачи работы, её научная новизна и значимость.

Первая глава представляет собой литературный обзор, где представлены основные экспериментальные данные и теоретические представления о структуре и электронном строении графитов и их интеркалированных соединений. Рассмотрены некоторые свойства искусственных и природных графитов, а также их интеркалированных соединений. Приводится теория электропроводности квазидвумерных графитов. Дается краткое описание различных методов синтеза ИСГ.

Вторая глава содержит описание методик синтеза моно- и гетеро-ИСГ, окисленного графита, терморасширенного графита, графитовой фольги, а также использованных в исследованиях экспериментальных методик и установок.

В третьей главе представлены результаты исследований энергетического спектра носителей заряда в ИСГ акцепторного типа. Изучены гальваниомагнитные и квантовые осцилляционные эффекты в различных ИСГ 1-4 ступени. Детально проанализированы особенности осцилляций Шубникова-де-Гааза в изученных соединениях. Изучена и
объяснена барическая зависимость температуры фазового перехода типа двумерного плавления слоев интеркалята в ИСГ с монохлоридом йода второй ступени.

В четвертой главе приведены и, в основном, объяснены результаты исследований электрофизических свойств моно- и гетеро-ИСГ акцепторного типа в широком интервале температур, в том числе при двумерном плавлении подсистеме интеркалята. Предложена модель для объяснения скачка электропроводности вдоль оси "с". Выявлен общий характер распределения заряда в слоистых соединениях разной природы. По результатам комплексных исследований электропроводности ИСГ в базисной плоскости выделены основные факторы, определяющие её значение при комнатной температуре. Приводятся результаты изучения кинетики реакции интеркалирования графита методами РФА и электропроводности in situ. Предложено объяснение качественно одинакового вида температурной зависимости электропроводности вдоль и перпендикулярно углеродным слоям в акцепторных ИСГ.

В пятой главе представлены результаты исследований электрофизических, механических и физико-химических свойств терморастворенного графита, графитовой фольги и композиционных углерод-углеродных материалов.

Результаты диссертационных исследований обобщены в 11-ти хорошо аргументированных выводах. Выносимые на защиту научные положения базируются на уникальном экспериментальном материале и имеют высокую степень обоснованности. Они подтверждаются выбором апробированных и разработанных оригинальных экспериментальных методик, использованием уникального оборудования, большим объемом экспериментальных данных и требовательным отношением к их воспроизводимости, применением для интерпретации данных современных теоретических подходов и моделей.

Основные результаты диссертационных исследований и все положения, выносимые на защиту, отражены в многочисленных публикациях, в том числе в 59 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов докторских диссертаций, 7 авторских свидетельствах СССР, 25 патентах РФ и 2 зарубежных патентах, а также в 85 трудах и тезисах докладов конференций и совещаний различного уровня. Они хорошо известны специалистам, работающим в области углеродной науки, как по публикациям, так и по выступлениям на российских и международных конференциях. Содержание автореферата полно и правильно отражает основные положения диссертации.

Отмечая высокий научный уровень исследований Ионова С.Г., следует указать на ряд недостатков, которые все же имеются в работе.

1. Из текста пятого пункта основных достижений не ясно, являются ли приведенные там результаты пьонерскими только для изученных соискателем соединений или они являются таковыми для всего семейства ИСГ. Если автор имеет в виду первое, тогда я с ним


Далее, в начале этого же раздела автор, рассматривая природу электропроводности вдоль оси «с», жестко заявляет, что существование в ИСГ акцепторного типа двух независимых групп носителей заряда с различными параметрами энергетического спектра и
механизмами электрон-фононного рассеяния ничем не обосновано. С другой стороны, в конце раздела, он пишет, что в графите, с учетом эллипсоидальной формы поверхности Ферми и меньшего межслоевого расстояния, возможно существование нескольких параллельных проводящих каналов. Но ведь по его же словам (см. стр. 18, 148 и 256) в изученных им ИСГ поверхность Ферми «...является цилиндрической или достаточно близкой к ней по форме...», т.е. её можно считать цилиндрической только в пределах точности эксперимента. Поэтому здесь было бы правильней говорить о доминирующем в акцепторных ИСГ механизме переноса заряда вдоль рассматриваемого направления, тем более, что отсутствие вклада в эту электропроводность других механизмов переноса заряда автор не исключил экспериментально. Не обсуждается также вопрос о степени влияния гофрировки поверхности Ферми в ИСГ на электропроводность вдоль оси «c».

Имеются и несколько замечаний по оформлению диссертации:

4.1. В тексте диссертации нет ссылок на рис. 90 и 91.
4.2. Номера формул и ссылок на них в тексте диссертации, начиная с формулы 121, отличаются на два.
4.3. Ряд сокращений вводится по нескольку раз (например, ИСГ – 3 раза (стр. 11, 101 и 304), ОГ – 3 раза (стр. 101 и 230; причем, на стр. 101 повтор через две строки), ГФ – 4 раза (стр. 13, 15, 102, 304), ТРГ- 5 раз (стр. 13, 101, 229, 295, 304). Причем и после введения сокращенных названий указанных материалов в тексте многократно используются их несокращенные названия;
4.4. На рис. 43 приведены численные значения величин около координатных осей, но на самих осей нет шкал (насечек).
4.5. На стр. 156 (второй абзац) данные по угловой зависимости частот Шубникова-де-Гааза отнесены к рис. 83, но там их нет, видимо, они представлены на рис. 80.
4.6. В табл. 19 (стр. 189) не внесено значение электропроводности меди, хотя ячейка для нее и рядом ссылка на литературный источник имеются.
4.7. В табл. 23 (стр. 207) отличаются обозначения температуры фазового перехода в трехмерных образцах в названии таблицы (T_3d) и в ней самой (T_3d).
4.8. В подписи к рис. 122 не пояснено, какие из приведенных на графике экспериментальных данных относятся к графиту, а какие к ИСГ.
4.9. Литературная ссылка 143 повторяется под номером 298.
4.10. Рис. 109 можно было и не приводить, так как он фактически повторяет рис. 67, за исключением добавленного изображения небольшой полоски графита.

Отмеченные недостатки не ставят под сомнение главные результаты и основные защищаемые положения работы. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и, в целом, заслуживает самой высокой оценки.

-9-
Диссертация Ионова С.Г. представляет научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, которые можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в физике конденсированного состояния. Полученные новые знания о строении и свойствах моно- и гетерointеркалированных соединений графита и углеродных материалов на их основе будут содействовать формулировке принципиально новых задач физики твердого тела. Практическая значимость новых знаний уже доказана их реализованными приложениями.

Диссертационная работа Ионова С.Г. отвечает критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 и соискатель, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Зиятдинов Альберт Муктасимович
Адрес: 690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, 159
E-mail: ziatdinov@ish.dvo.ru
Телефон: (423)2215246
Организация: ФГБУН «Институт химии ДВО РАН»
Должность: Заведующий лабораторией электронных физических методов исследований

Доктор физико-математических наук, зав. лаб. 20 июля 2016 г. Зиятдинов А.М.

Подпись Зиятдинова Альберта Муктасимовича

ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь Института химии ДВО РАН, к.х.н. 20 июля 2016 г. Маринин Д.В.