

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Акционерного общества
«Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов

на основе графита

«НИИГрафит»

Маянов Е.П.

«20» июля 2016 г.

М.П.



ОТЗЫВ

ведущей организации АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит" на диссертацию Ионава Сергея Геннадьевича на тему «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

Актуальность избранной темы. Тема диссертационной работы Ионава С.Г. является весьма актуальной в связи с растущими потребностями промышленного использования интеркалированных соединений графита (ИСГ) в самых различных отраслях и материалах, включая электродные материалы в химических источниках тока с высокой плотностью энергии, одного из основных ингредиентов огнезащитных материалов, прекурсоров для получения графена и нанослоистых углеродных материалов, катализаторов различных химических реакций, монохроматоров для низкоэнергетических нейтронов, электрохимических устройств в оптических дисплеях, контейнеров для хранения высокоактивных веществ. Актуальность темы подтверждается растущим интересом научного сообщества к исследованиям, связанным с изучением энергетического спектра ИСГ и гетероинтеркалированных соединений (ГИСГ) акцепторного типа, его связью с электропроводностью. Систематизированные исследования зависимости физико-химических, электрофизических и механических свойств графитовой фольги на технологических стадиях ее получения от исходного графита до конечного продукта представляются несомненно актуальными как для определения оптимальных условий синтеза ИСГ и терморасширенный графит (ТРГ), так и для получения в дальнейшем плотной графитовой фольги с требуемой текстурой и физико-химическими характеристиками.

Цель работы состоит в решении классической задачи физики и химии твердого тела: установлении соответствия между дисперсностью, зольностью исходного графита, условиями синтеза, химическим составом, структурой и электрофизическими, механическими и физико-химическими свойствами ИСГ акцепторного типа, многофункциональных углеродных материалов на их основе.

Для достижения поставленной цели автором были поставлены и последовательно решены задачи исследования:

1. Разработка оригинальных методов и создание установок и методик по исследованию реакций интеркалирования физическими, физико-химическими и электрохимическими методами *in situ*; усовершенствование стандартных и разработка новых методов синтеза ИСГ и ТРГ; создание лабораторных установок по получению 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 «с» у ИСГ, в том числе при высоких давлениях.

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

4. Исследование в широком интервале температур гальваномагнитных, электрофизических, теплофизических, механических, физико-химических свойств ТРГ, графитовых фольг различной плотности и композиционных углерод-углеродных материалов на основе ТРГ.

Новизна исследования, результатов и выводов, полученных автором, заключается в том, что в настоящей работе впервые:

1. Исследованы гальваномагнитные и квантовые осцилляционные эффекты ИСГ акцепторного типа от первой до четвертой ступени с восемью интеркалятами. По зависимости экстремальных сечений поверхности Ферми (ПФ) от угла φ 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 φ . Определены параметры энергетического спектра, а также концентрации, подвижности и времена релаксации носителей заряда в ИСГ. По данным

квантовых осцилляционных эффектов даны рекомендации для разработки методов и условий получения квазиоднокристаллов ИСГ акцепторного типа низких ступеней и гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор.

2. 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, так и две. Установлено существенное влияние совнедренного галогена на концентрацию делокализованных дырок в интеркалированных соединениях графита галогенидов элементов. Показано, что у моноинтеркалированных соединениях графита высоких ступеней ($N \geq 4$) наблюдаются частоты осцилляций ШДГ от дырочной ПФ графита, что связано с экранировкой кулоновских потенциалов заряженных комплексов интеркалята дополнительными носителями заряда, появившимися в результате внедрения.

3. Синтезированы и структурно охарактеризованы квазиоднокристаллы гетероинтеркалированных соединений графита типа акцептор-акцептор в системах графит- $\text{CuCl}_2\text{-ICl}$ и графит- $\text{FeCl}_3\text{-ICl}$, на которых наблюдались осцилляции Шубникова-де Гааза.

4. Под действием давления обнаружен структурный фазовый переход (вторая ступень \rightarrow третья ступень) у ИСГ монохлорида йода $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$. Определена барическая зависимость параметров энергетического спектра интеркалированных соединений графита $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$, $\text{C}_{9,8}\text{CuCl}_2$. Исследована зависимость температуры фазового перехода ($T_{\text{фп}}$) типа двумерного плавления в мономолекулярном слое монохлорида йода у $\text{C}_{16,3}\text{ICl}_{1,1}$ от давления. В интервале давлений от 75 до 200 МПа обнаружено аномальное поведение $T_{\text{фп}}$ от давления, что связано с уплотнением молекул в слое внедренного вещества при структурном фазовом переходе.

5. Методами электропроводности, рентгенофазового анализа (РФА), дилатометрии исследованы фазовые переходы типа двумерного плавления в слое интеркалята у ИСГ акцепторного типа. Показано, что при температуре фазового перехода ($T_{\text{фп}}$) 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 (α_{\parallel} и α_{\perp}), причем в направлении базисных плоскостей наблюдается отрицательное значение α_{\parallel} . Установлено, что $T_{\text{фп}}$ зависит от номера ступени

6. Получена зависимость электропроводности в базисной плоскости (σ_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 находится в интервале значений $(1\div 3,5) \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а максимальной электропроводностью обладает ИСГ монохлорида йода ($N=3$) $\text{C}_{24,6}\text{ICl}_{1,1}$: $4,4 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. 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 электросопротивления и наблюдаемую анизотропию ρ_c/ρ_a .

7. Комплексное исследование реакций интеркалирования с помощью оригинальных разработанных методик: рентгенофазового анализа, калориметрии, потенциометрии, электропроводности *in-situ* показало, что образование интеркалированных соединений в системе графит- H_2SO_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ идет по схеме $N \rightarrow N-1 \rightarrow \dots \rightarrow 2 \rightarrow 1$, т.е. от высших ступеней к низшим. 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.

8. Установлено, что у гибких графитовых фольг с различной степенью дефектности углеродной матрицы наблюдается логарифмическая зависимость сопротивления от температуры ($0,3 \text{ K} \leq T \leq 2,5 \text{ K}$), отрицательное магнетосопротивление в слабых магнитных полях.

9. Установлено, что прочность графитовой фольги при фиксированной плотности определяется: номером ступени гидролизуемого ИСГ, использованного для получения ТРГ; температурой термолитиза и скоростью нагрева частиц окисленного графита; содержанием примесей в исходном графите и его фракционным составом.

10. Показано, что в бинарных системах диэлектрик (стеарин, пек) – проводник (ТРГ) порог перколяции более чем в 20 раз ниже, чем в композитах на основе стеарин – природный мелкодисперсный графит. Определены критические индексы в скейлинговой модели исследованных гетерогенных систем.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в использовании полученных в диссертационной работе результатов для создания промышленной технологии окисленного графита, терморасширенного графита, гибкой графитовой фольги и широкой гаммы уплотнительных изделий на ее основе. Экспериментальные данные по механическим, теплофизическим характеристикам графитовой фольги используются при проектировании новых уплотненных узлов промышленного оборудования конструкторами ряда предприятий: НПО Унихимтек,

ФГУП ОКБ Гидропресс (г. Подольск), Центрального конструкторского бюро арматуростроения (г. Санкт-Петербург) и др.

Полученные результаты также могут быть использованы для:

-синтеза совершенных квазимонокристаллов моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных соединений графита акцепторного типа и синтетических металлов на основе ИСГ;

-целенаправленного получения низкоплотных углеродных материалов с заданными механическими, теплофизическими и электрофизическими свойствами;

-создания плоских гибких электрических нагревателей, экранов от электромагнитных излучений, 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;

Разработанные оригинальные установки для исследования реакций интеркалирования графита методами электропроводности, РФА in-situ могут быть использованы для изучения кинетики процесса внедрения и в другие слоистые неорганические матрицы. 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 мишеней из пиролитических графитов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений, списка цитируемой литературы, включающего 392 наименования, и изложена на 388 страницах машинописного текста, содержит 203 рисунка и 39 таблиц.

Содержание работы

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, содержащий описание кристаллической структуры гексагонального и ромбоэдрического графита, турбостратных углеродных материалов, интеркалированных соединений графита донорного и акцепторного типа. Кратко описаны стандартные методы синтеза интеркалированных соединений графита: газофазный, жидкофазный и электрохимический. Рассмотрены модели строения интеркалированных соединений графита - классическая (Рюдорфа-Хофмана) и доменная (Дюма-Эрольда). Приведена таблица с периодами идентичности (I_c) кристаллической структуры в направлении

тригональной оси «с» для некоторых ИСГ акцепторного и донорного типа. $I_c = d_i + (N-1) \cdot d_0$, где d_i – толщина заполненного интеркалятом слоя, N – номер ступени, $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$ – расстояние между двумя ближайшими слоями атомов углерода в графите. Номер ступени (N) определяется порядком чередования слоев углерода и интеркалята и равен числу графенов между двумя слоями внедренного вещества. Описана зонная структура графита: модель Слончевского-Вейса-МакКлюра и модель энергетического спектра интеркалированных соединений графита акцепторного типа низких ступеней – модель Блиновского-Ригго. Рассмотрены электрофизические, теплофизические, механические свойства искусственных, природных графитов и интеркалированных соединений графита; описана теория электропроводности квазидвумерных графитов.

Во второй главе описаны методики синтеза образцов моноинтеркалированных и гетероинтеркалированных соединений графита, окисленного графита, терморасширенного графита, графитовых фольг и экспериментальные методики и установки, применяемые для решения поставленных задач.

Для синтеза ИСГ галогенидов элементов, протонных кислот, галогенов, применяли квазимонокристаллы высокоориентированных пиролитических графитов марки УПВ-1Т с углом разориентации кристаллитов по отношению к оси «с» $\alpha < 1^\circ$ и $1^\circ < \alpha < 3^\circ$, пиролитический углерод марки УПВ-1. Терморасширенный графит, графитовые фольги, композиционные материалы получали из природного графита различных месторождений.

Автором описаны новые и усовершенствованные установки, использованные для синтеза ИСГ, оригинальные методики исследования реакций интеркалирования методами РФА, калориметрии, потенциометрии, электропроводности *in-situ*. Гетероинтеркалированные соединения графита типа акцептор-акцептор первой ступени получали по специально разработанной двухстадийной методике через интеркалированные соединения графита хлорида меди или хлорида железа ($N \geq 2$), с последующим довнедрением монохлорида йода жидкофазным методом из расплава монохлорида йода. По данным РФА определены периоды идентичности (I_c) кристаллической структуры в направлении тригональной оси.

Применяемые методики изготовления и исследования образцов материалов, аппаратное оформление методов не вызывают возражений, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методикам получения и аналитического контроля углеродных материалов. Высокий уровень проведенных испытаний, воспроизводимость результатов, непротиворечивость полученных автором и опубликованных ранее данных подтверждает достоверность результатов исследования.

В третьей главе представлены результаты исследования энергетического спектра

носителей заряда интеркалированных соединений графита акцепторного типа. Изучены гальваномагнитные и квантовые осцилляционные эффекты у моноинтеркалированных соединений графита акцепторного типа первой, второй, третьей четвертой ступеней. Показано, что у всех исследованных ИСГ первой ступени коэффициент Холла (R_H) имеет положительный знак во всем исследованном интервале температур и не зависит от величины индукции магнитного поля. Осцилляции Шубникова-де Гааза имеют монохроматический характер, что свидетельствует о существовании одной группы носителей заряда (дырок).

Определены топологические особенности поверхности Ферми у ИСГ первых и вторых ступеней. Показано, что форма поверхности Ферми у всех соединений близка к цилиндрической. Определены значения коэффициента Холла, частоты осцилляций ШдГ, экстремальные сечения поверхности Ферми, концентраций и эффективные массы дырок.

Показана особенность осцилляций ШдГ у ИСГ хлорида алюминия - изменение их частоты для образцов первой ступени. По данным РФА период идентичности не изменяется, а по данным химического анализа происходит частичная потеря избыточного хлора. Отмечено, что при замене избыточного хлора на бром частота осцилляций у $C_{9,5}AlCl_3Br_{0,6}$ возрастает более чем в 30 раз по сравнению с $C_{9,3}AlCl_{3,4}$, позволяет автору сделать вывод о важной роли совнедренного галогена на степень переноса заряда в ИСГ и концентрацию делокализованных дырок в ИСГ.

Фурье-анализ осцилляций ШдГ ИСГ второй ступени $C_{18,6}AlCl_{3,4}$ показал наличие двух близких частот (338 Тл и 408 Тл) с различными амплитудами, что может свидетельствовать о появлении гофрировки цилиндрической ПФ, связанной с квазидвумерностью движения дырок у этого соединения. Мини зоны в ИСГ акцепторного типа могут возникать в «графитоподобных» областях, представляющих собой границы доменов между кластерами внедренного вещества.

У всех исследованных автором ИСГ первой и второй ступени концентрации дырок, рассчитанные из данных эффектов Холла и Шубникова-де Гааза, в пределах ошибки измерений хорошо совпадают. Это свидетельствует о высоком качестве полученных образцов, правильности определения топологии ПФ и структурных параметров интеркалированных соединений графита, корректности проведенных гальваномагнитных измерений.

В четвертой главе диссертационной работы изложены результаты исследования электрофизических свойств ИСГ и ГИСГ акцепторного типа в широком интервале температур, в том числе и при фазовых переходах типа двумерного плавления. У всех исследованных моно- и гетеро-ИСГ температурная зависимость сопротивления в базисной

плоскости имеет четко выраженный металлический характер.

Показано, что в системе графит-ICl наблюдается хорошая корреляция между электропроводностью и концентрацией носителей заряда. 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. Удельная электропроводность ИСГ одного и того же стехиометрического состава зависит от свойств исходного графита, химической природы интеркалята, номера ступени, условий синтеза ИСГ.

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 слабым электрон-фононным взаимодействием.

Исследована кинетика реакции интеркалирования в системе графит- $H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ методами РФА и электропроводности *in situ*.

Установлено, что у ИСГ с сильными акцепторами электронов происходит гофрировка графенового слоя и возникает новый потенциальный рельеф, в котором находятся структурные единицы интеркалята, что приводит к сильному размытию $T_{фл}$ и образованию интеркалято-клатратных соединений. Структурные единицы слоя (молекулы, заряженные комплексы) находятся в межслоевом пространстве графита в «клетках», образованных в результате переокисления графитовой матрицы (C=O, C-OH и др.). В этом случае $T_{фл}$ выше у ИСГ низких ступеней, в то время как у обычных слоистых клатратных соединений $T_{фл}$ растет с увеличением номера ступени.

Исследована зависимость КЛТР от температуры для графита и ИСГ $C_{16}ICl$, изменение периода идентичности структуры ИСГ при ФП.

Показано, что температурная зависимость удельного электросопротивления в направлении тригональной оси «с» у ИСГ акцепторного типа у всех исследованных ИСГ имеет четко выраженный металлический характер.

Пятая глава посвящена изучению электрофизических, механических и физико-химических свойств ТРГ; графитовых фольг, 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 графита (степень расширения, насыпная плотность, удельная поверхность) при термодеструкции гидролизированных ИСГ, полученных в системах: графит- H_2SO_4 - $[\text{O}_x]$, где $[\text{O}_x]$ – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; SO_3 ; анодное окисление), графит- HNO_3 , в первую очередь определяется номером ступени ИСГ, температурой термоудара и скоростью нагрева частиц окисленного графита.

Автором установлено, что высокое аспектное отношение частиц терморасширенного графита позволяет получать материалы с низким порогом перколяции по электропроводности и теплопроводности. Рентгеноструктурный анализ графитовой фольги показал, что угол разориентации (Θ) графитовых кристаллитов в ГФ уменьшается на 20 % при увеличении плотности от $0,6 \text{ г/см}^3$ до $1,1 \text{ г/см}^3$, а далее при повышении плотности до $1,8 \text{ г/см}^3$ остается практически постоянным ($\Theta=14^\circ$). Текстурирование и одновременное уменьшение пористости графитовой фольги приводит к сильной анизотропии электросопротивления (ρ_c/ρ_a), которая линейно растет с увеличением плотности материала от 43 при $\rho=0,7 \text{ г/см}^3$ до 365 при $\rho=1,8 \text{ г/см}^3$. При этом удельное сопротивление вдоль оси прокатки (ρ_a) уменьшается с повышением плотности графитовой фольги, а в перпендикулярном направлении (ρ_c) – увеличивается.

Температурная зависимость удельного сопротивления исходной ГФ имеет полупроводниковый характер и идеально описывается в рамках теории электропроводности квазидвумерных графитов (КДГ) линейным законом дисперсии носителей заряда и учитывает влияние рассеяния электронов слоевыми дефектами на размытие плотности состояния вблизи конической точки энергетического спектра.

Исследованы электрофизические и магнетотранспортные свойства ряда графитовых фольг, обработанных при температурах 2400 К, 2700 К, 3100 К, при низких температурах ($T > 0,3 \text{ К}$) в магнитных полях до 8 Тл. Все графитовые фольги показали атрибуты эффекта слабой локализации носителей заряда: логарифмическую зависимость сопротивления от температуры ($T < 2,5 \text{ К}$) и отрицательное магнетосопротивление в слабых магнитных полях. $B < 0,5 \text{ Тл}$.

Установлено, что прочность графитовой фольги возрастает с увеличением латеральных размеров частиц исходного природного графита и линейно уменьшается с увеличением концентрации минеральных примесей (зольность).

В данной работе впервые исследованы механические свойства графитовой фольги в диапазоне значений плотности ($0,2 - 1,8 \text{ г/см}^3$) (предел прочности, модуль Юнга при растяжении, работа разрушения, сжимаемость, упругость и др.). В области низкой плотности ($0,6 - 1,2 \text{ г/см}^3$) экспериментальные результаты качественно и количественно

совпадают с имеющимися в литературе. Показано, что линейные зависимости предела прочности при растяжении и модуля Юнга от плотности графитовой фольги при плотности выше $1,3 \text{ г/см}^3$ меняют угол наклона. Для объяснения полученных результатов предложена феноменологическая модель, в которой структурной единицей графитовой фольги являются частицы ТРГ, латеральные размеры которых такие же, как у исходной частицы природного графита, а толщина может меняться в широких пределах (20-50) нм.

Установлено, что температурная зависимость удельной теплоемкости графитовых фольг разной плотности и полученных на основе различных окисленных графитов, описывается уравнением Майера-Келли, что свидетельствует об идентичности спектральной плотности фононов в диапазоне температур (300 – 700) К у всех исследованных графитов и ГФ.

Коэффициент теплопроводности графитовой фольги сильно зависит от плотности и существенно различен вдоль оси прокатки ($\lambda \sim 375 \text{ Вт/(м К)}$) и в перпендикулярном направлении ГФ ($\lambda \sim 20 \text{ Вт/(м К)}$). Температурная зависимость $\lambda(T)$ ГФ характерна для всех графитоподобных материалов и связана с доминирующим влиянием уменьшения длины свободного пробега фононов над увеличением теплоемкости с ростом температуры.

Показано, что незначительное пироуплотнение ГФ (~3 масс.%) путем пиролиза различных углеводородов приводит к существенному росту прочности (в 2-3 раза), падению удельного электрического сопротивления, увеличивает термическую и химическую стойкости, уменьшает газопроницаемость и удельную поверхность. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления модифицированных ГФ имеет полупроводниковый характер и идеально описывается в рамках теории электропроводности КДГ.

В выводах диссертационной работы отражены основные результаты проведенных исследований, установленные общие закономерности зависимости физических и физико-химических свойств интеркалированных соединений графита (ИСГ) акцепторного типа, терморасширенного графита (ТРГ), графитовых фольг (ГФ) от дисперсности, зольности исходного графита, условий и методов синтеза, химического состава и структуры, позволяющие создавать многофункциональные углеродные материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Представленные в теоретической и практической части положения диссертации отражают **степень достоверности результатов проведенных исследований**. Проведенные научные исследования можно характеризовать как научно обоснованные

разработки, обеспечивающие решение важных научных и прикладных задач.

Полученные в работе результаты использованы при создании промышленных технологий ОГ, ГФ, и широкой гаммы многофункциональных углеродных материалов на основе ИСГ. Полученные экспериментальные данные по механическим (сжимаемость, восстанавливаемость, модуль Юнга, коэффициент Пуассона), теплофизическим (теплоемкость, теплопроводность, коэффициент линейного термического расширения) характеристикам ГФ используются конструкторами, технологами НПО Унихимтек при проектировании новых уплотненных узлов промышленного оборудования.

В качестве замечаний по тексту диссертации можно указать следующие:

1. В формулировке, цели работы, данной автором диссертации, слова «...установление соответствия...» в данном контексте представляются несколько неудачными, т.к. речь в работе идет скорее об установлении взаимосвязей и общих физико-химических закономерностей процессов получения ИСГ, ТРГ, графитовых фольг (ГФ) от свойств исходного сырья (графита), условий синтеза ИСГ, характера и свойств промежуточных продуктов.
2. Автор утверждает, что «...взаимодействие частиц ТРГ между собой обусловлено межмолекулярными силами, которые становятся заметными при сближении поверхностей ТРГ на межатомные расстояния» (стр. 233, первый абзац). Ссылаясь на работу [317], автор делает предположения, что при небольших расстояниях площадь контакта линейно растет с увеличением нормального усилия на контактирующие поверхности (стр. 238, последний абзац). Далее предлагается представить зависимость прочности графитовой фольги при растяжении по формуле, в которой использована удельная поверхностная сила Ван-дер-Ваальсового взаимодействия частиц ТРГ в месте их реального контакта.

Высказанное предположение, построенное, в основном, на данных работы [317], вызывает сомнение, с учетом того, что понятие Ван-дер-Ваальсовых сил было введено для сил межмолекулярного взаимодействия в газах.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки рассматриваемой работы.

Автореферат и диссертация достаточно хорошо оформлены. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Результаты работы полностью отражены в статьях, в том числе, в научных изданиях из списка, рекомендованного ВАК, авторских свидетельствах СССР и патентах РФ, в материалах научно-технических и научно-практических конференций, в том числе, международных.

Полученные результаты могут быть использованы и развиты в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Казанском государственном технологическом университете, Тамбовском государственном техническом университете, с ними следует ознакомить АО «НИИГрафит», ИНХС РАН, ИОХ РАН, РНЦ «Курчатовский институт».

Материалы диссертации и отзыв на нее были заслушаны и одобрены на объединенном заседании секций «Конструкционные графиты» и «Композиционные материалы и армирующие компоненты: получение, свойства» Научно-технического совета АО «НИИГрафит» (протокол № 25 от 05.07.2016 г.).

В целом по актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа Ионов С.Г. полностью удовлетворяет требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Ионов Сергей Геннадьевич, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Начальник Управления
научно-технического развития
АО «НИИГрафит», д.т.н.

Бейлина Наталья Юрьевна

Подпись Бейлиной Н. Ю. заверяю

Ученый секретарь, к.т.н.

Фирсова Татьяна Данииловна



Россия, 111524, г. Москва, Электродная ул. д.2. **Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»** Тел.: +7 (495) 665-70-03, Тел./Факс: +7 (495) 672-72-77
<http://www.niigrafit.ru>, e-mail: niigrafit@niigrafit.org