На правах рукописи

Гришанов Дмитрий Андреевич

Пероксогерманат и пероксотеллураты аммония: синтез, строение и применение для получения наноматериалов

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: **Приходченко Петр Валерьевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Официальные оппоненты: **Казин Павел Евгеньевич**, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Биляченко Алексей Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гидридов металлов ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Защита состоится **28 ноября 2018 года в 13 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета Д002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте: www.igic.ras.ru/

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д002.021.01 (ИОНХ РАН), кандидат химических наук А.Ю. Быков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Наноматериалы на основе соединений p-элементов представляют большой научный и практический интерес, при этом значительная часть работ в этой области ориентирована на получение композиционных материалов, в которых соединения p-элементов образуют тонкие пленки. Одним из важных направлений в разработке подходов к получению данных материалов является поиск новых прекурсоров, поскольку именно состав и свойства исходных соединений во многом определяют метод синтеза и характеристики получаемого материала. Недавно было показано, что водно-пероксидные растворы пероксокомплексов олова и сурьмы могут эффективно применяться в качестве исходных систем для формирования наноразмерных покрытий на основе соединений данных элементов на подложках различного состава и морфологии [1-3]. Однако применение данного подхода в реальных технологиях ограничено вследствие использования неустойчивых и/или токсичных органических оснований (например, тетраметиламмоний гидроксида) для получения исходных пероксокомплексов олова и сурьмы. Это обусловлено тем, что гидроксоокиси олова(IV) и сурьмы(V) растворяются только в сильных основаниях, а применение неорганической щелочи не позволяет в дальнейшем получать чистые оксиды (или сульфиды), не содержащие щелочных металлов. В отличие от олова(IV) и сурьмы(V), гидроксиды германия(IV) и теллура(VI) имеют более высокую растворимость в воде (и в более широком диапазоне pH) и растворяются в водном растворе аммиака. Также на примере солей щелочных металлов было показано, что, подобно другим p-элементам, германий(IV) и теллур(VI) в основных водных растворах образуют пероксокомплексы уже при относительно невысоких (3% масс.) концентрациях пероксида водорода в системе [4, 5]. В связи с этим выявление условий образования, получение и характеризация пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония и разработка методов их использования для получения наноматериалов представляются актуальными.

Цель работы

Цель работы заключается в разработке методов синтеза пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония, установлении особенностей их строения и свойств и разработке эффективных методов получения функциональных материалов с использованием пероксосоединений германия(IV) и теллура(VI) в качестве прекурсоров.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны водно-пероксидные растворы гидроксосоединений германия(IV) и теллура(VI), кристаллические пероксогерманат и пероксотеллураты аммония, композиционные материалы на основе оксида графена, полученные с использованием пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония в качестве прекурсоров.

Задачи

В соответствии с поставленной целью работы сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методов синтеза и получение кристаллических пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония. Исследование их структуры и свойств.
2. Разработка метода формирования тонких пленок пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония, а также совместное осаждение пероксокомплексов теллура(VI) и олова(IV) или теллура(VI) и сурьмы(V) на поверхности частичек оксида графена.
3. Получение композиционных материалов на основе оксида германия(IV) и восстановленного оксида графена.
4. Получение композиционных материалов на основе элементарного теллура, теллуридов олова(II) и сурьмы(III) и восстановленного оксида графена из пероксидсодержащих прекурсоров.
5. Исследование электрохимических характеристик полученных композиционных материалов на основе оксида германия(IV) и теллуридов олова(II), сурьмы(III) и оксида графена в качестве анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Научная новизна

1. Впервые получены кристаллические пероксогерманат и пероксотеллураты аммония, которые охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), термогравиметрии (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2. Впервые охарактеризована кристаллическая структура пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония. В случае пероксотеллуратов аммония – это первые примеры структурно охарактеризованных неорганических пероксосоединений теллура.

3. Впервые на примере пероксокомплексов теллура(VI) и олова(IV), а также теллура(VI) и сурьмы(V) показано, что можно совместно количественно осаждать данные соединения в виде тонких аморфных пленок на поверхности других материалов, в частности, частичек оксида графена, причем соотношение p-элементов в получаемой пленке можно регулировать, изменяя соотношение соответствующих пероксосоединений в исходном растворе.

4. Впервые с использованием пероксосоединений получены композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена и диоксида германия, элементарного германия, диоксида теллура, элементарного теллура, а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III).

5. Материалы на основе восстановленного оксида графена и оксида германия(IV), а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III), полученные с использованием соответствующих пероксокомплексов, впервые охарактеризованы в качестве анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы для получения композиционных материалов на основе оксида графена и соединений теллура и германия, которые, в свою очередь, являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Подходы, использованные в работе при изучении равновесий в водно-пероксидных растворах пероксогерманата и пероксотеллуратов, могут быть распространены на подобные системы при изучении равновесий в водно-пероксидных растворах других элементов.

Полученный с помощью разработанного метода из пероксогерманата аммония высокорастворимый аморфный диоксид германия может быть использован в качестве удобного прекурсора для получения широкого спектра соединений германия.

На защиту выносятся:

- Метод синтеза кристаллических пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония.
- Кристаллическая структура пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).
- Метод формирования тонких аморфных пленок на основе пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония на поверхности подложки, в частности, на поверхности частиц оксида графена, и их химические превращения в другие соединения германия и теллура в составе композиционного материала.
- Результаты исследования полученных наноматериалов на основе оксида германия(IV), теллуридов олова(II), сурьмы (III) и восстановленного оксида графена в качестве анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Личный вклад соискателя

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в выполнении экспериментальной работы по исследованию условий образования пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония и разработке методов их получения, синтезе монокристаллов пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония, пригодных для проведения РСА, а также в получении поликристаллических порошков соответствующих соединений, подготовке образцов для проведения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{125}Te и

КР исследований, обработке и анализе полученных спектральных данных, характеризации методами ДСК и РФА, разработке методов получения и синтезе композиционных материалов на основе оксида графена и соединений германия и теллура, обработке и анализе результатов электрохимических исследований полученных анодных материалов, подготовке материалов для публикации.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на VI, VII и VIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (г. Москва, Россия, 2016, 2017 и 2018); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, Россия, 2016); IV Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017 (г. Новосибирск, Россия, 2017); EICC-4 4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (г. Копенгаген, Дания, 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry» (г. Нижний Новгород, Россия, 2017); VI Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и фармации» (г. Чебоксары, Россия, 2017); Научной конференции грантодержателей РНФ (г. Москва, Россия, 2016).

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также в 11 тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Объем работы составляет 123 страницы и включает 47 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы и выбор объектов, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы обсуждаются известные к настоящему времени сведения о способах получения, строении, свойствах и методах исследования пероксокомплексов германия и теллура.

В экспериментальной части приведены методики получения оксида графена, гидроксосоединений теллура, олова, сурьмы и германия и соответствующих пероксидсодержащих прекурсоров, а также всех полученных в работе композиционных материалов. Описан синтез монокристаллов пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония. Приведены сведения о всех используемых в работе физико-химических методах исследования полученных образцов.

Обсуждение результатов

1. Синтез и кристаллическая структура пероксогерманата аммония

Кристаллический пероксогерманат аммония $(NH_4)_6[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (**1**) выделен при 25 °C из водно-пероксидного раствора, полученного взаимодействием водного раствора гидроксида германия(IV) с пероксидом водорода (5% масс. в конечном растворе) и водным раствором аммиака. Полученное соединение представляет собой бесцветный кристаллический порошок, стабильный до 70 °C, плохо растворимый в воде и нерастворимый в большинстве органических растворителей.

Кристаллическая структура пероксокомплекса германия **1** охарактеризована впервые и по данным РСА состоит из двух кристаллографически независимых гексаядерных пероксидсодержащих

анионов $[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]^{6-}$, катионов аммония и молекул сольватированной воды. В пероксогерманат-анионе (рис. 1) соседние атомы Ge связаны одной μ-оксо- и одной μ-пероксо-группами, образуя пятичленные циклы. Все шесть атомов германия пероксогерманат-аниона обладают тригональным бипирамидальным координационным окружением: вершины заняты атомами кислорода пероксолигандов, в то время как атомы кислорода оксо- и гидроксогрупп лежат в экваториальной плоскости.

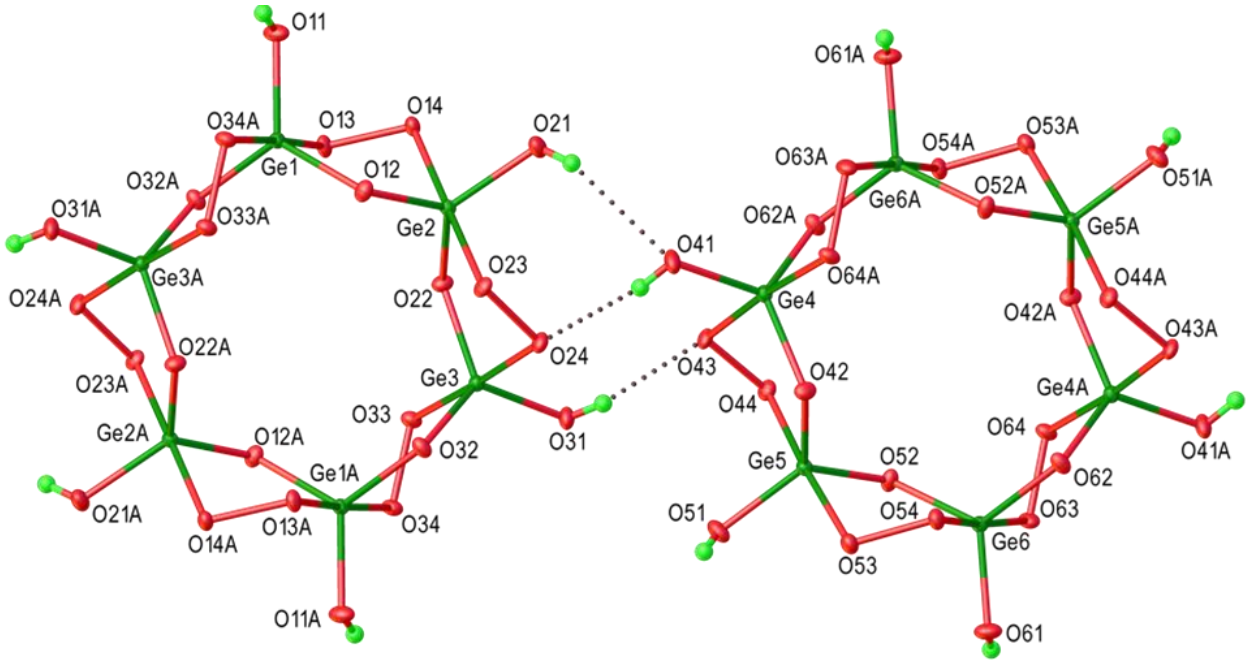

Рис. 1. *Строение пероксогерманат-аниона $[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]^{6-}$ в $(NH_4)_6[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$* ***(1).***

Структура пероксогерманата аммония **1** стабилизирована за счет большого числа водородных связей (88 Н-связей на одну кристаллографическую ячейку), которые образуют катионы аммония, молекулы воды и пероксогерманат-анионы.

Разработанный метод синтеза пероксогерманата аммония **1** позволяет получать продукт с высоким выходом (более 92%) прямым взаимодействием водного раствора тетрахлорида германия(IV), пероксида водорода и водного раствора аммиака, исключая стадию получения и выделения гидроксида германия(IV), при этом образующийся хлорид аммония удаляется многократным промыванием **1** водным раствором этанола (50% масс.).

2. Синтез и кристаллическая структура пероксотеллуратов аммония

Для определения условий образования пероксотеллуратов аммония проводили исследования водно-пероксидных растворов гидроксосоединений теллура(VI) методом ЯМР ^{125}Te. По данным ЯМР ^{125}Te спектроскопии гидроксотеллурат-анионы взаимодействуют с пероксидом водорода уже при небольших (>3% масс.) концентрациях последнего, при этом происходит координация пероксогрупп атомами Te(VI) и образуются симметричные (предположительно, димерные) пероксотеллурат-анионы, которым в спектре ЯМР ^{125}Te отвечает резонансный сигнал с хим. сдвигом 780 м.д. (рис. 2**б**). При этом указанный сигнал является основным в спектре в диапазоне концентраций пероксида водорода 3-6% масс. В связи с этим в дальнейшем для синтеза пероксотеллуратов аммония использовали исходные растворы с концентрацией пероксида водорода 5% масс.

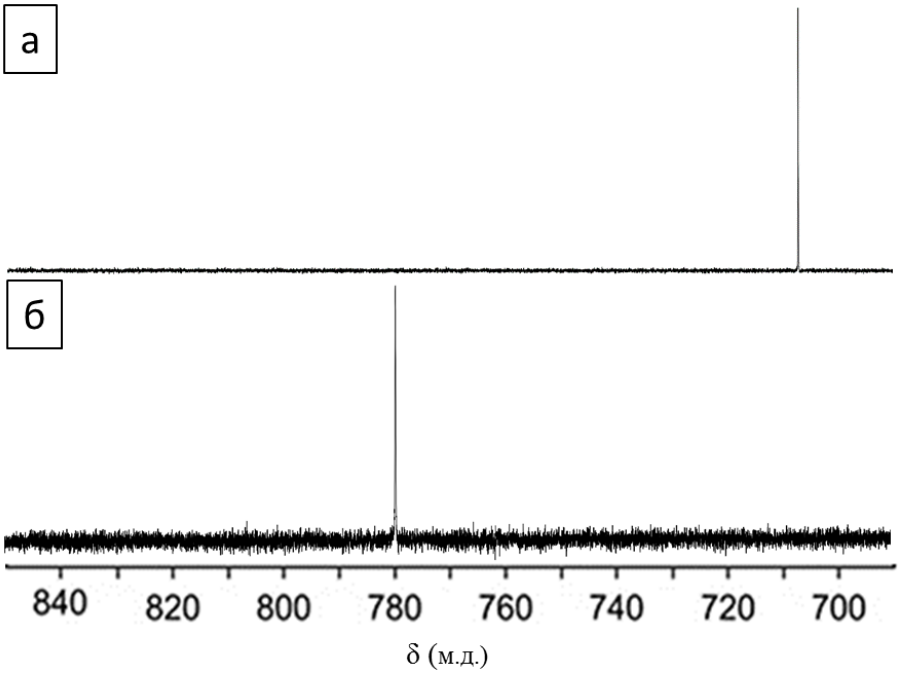

Рис. 2. *Спектры ЯМР ^{125}Te 1M раствора $Te(OH)_6$ в H_2O (**а**) и 0.25M раствора теллурата аммония в 5% H_2O_2 (**б**).*

Пероксотеллураты аммония $(NH_4)_4Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_4(OH)_2$ (**2**) и $(NH_4)_5Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_5(OH)\cdot 1.28H_2O\cdot 0.72H_2O_2$ (**3**) выделены при охлаждении до 4 °C растворов, полученных взаимодействием водного раствора теллуровой кислоты с пероксидом водорода (5% масс. в конечном растворе) и водным раствором аммиака. Полученные соединения **2** и **3** представляют собой

призматические и игольчатые кристаллы соответственно, которые кристаллизуются из исходного раствора одновременно. Далее с использованием метода затравки были получены отдельные фазы пероксотеллуратов аммония **2** и **3**, чистоту которых подтверждали методом рентгенофазового анализа и элементным анализом. Соединения **2** и **3** стабильны при нагревании до 148 °C и 70 °C соответственно, растворимы в воде и пероксиде водорода и не растворимы в большинстве органических растворителей.

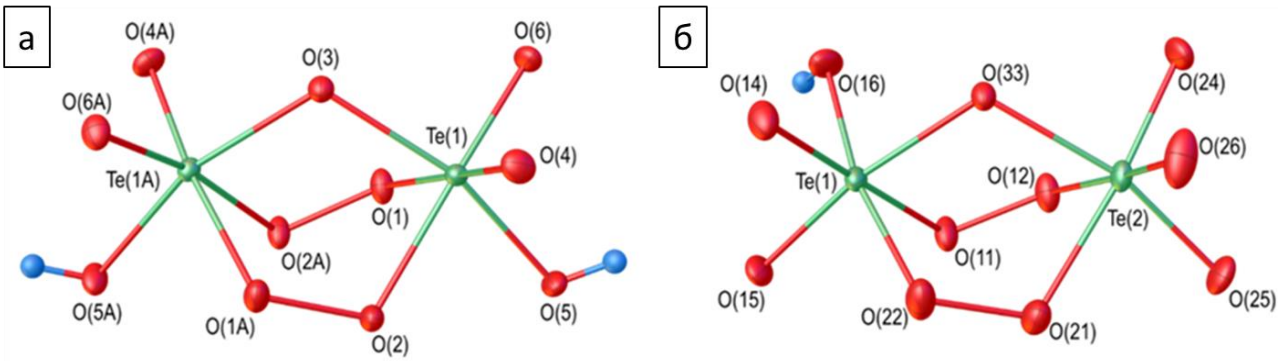

Рис. 3. *Строение биядерного симметричного аниона* $[Te_2O_{11}H_2]^{4-}$ ***(а)*** *в структуре* $(NH_4)_4Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_4(OH)_2$ ***(2)*** *и несимметричного аниона* $[Te_2O_{11}H]^{5-}$ ***(б)*** *в структуре* $(NH_4)_5Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_5(OH)\cdot 1.28H_2O\cdot 0.72H_2O_2$ ***(3)***.

По данным РСА кристаллическая структура пероксотеллурата аммония **2** состоит из катионов аммония и биядерного симметричного пероксотеллурат-аниона $[Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_4(OH)_2]^{4-}$ с одной μ-оксо- и двумя μ-пероксо-группами (рис. 3**а**). Анион лежит на оси симметрии второго порядка, атомы теллура(VI) характеризуются слегка искаженным октаэдрическим окружением.

Кристаллическая структура пероксотеллурата аммония **3** состоит из несимметричного пероксотеллурат-аниона $[Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_5(OH)]^{5-}$ (рис. 3**б**), который, как и анион в соединении **2**, содержит одну μ-оксо- и две μ-пероксо-группы, катионов аммония, а также сольватных молекул воды и пероксида водорода.

Несмотря на различия в составе, основные геометрические характеристики пероксотеллурат-анионов в **2** и **3** близки друг к другу.

3. Получение высокорастворимого аморфного диоксида германия

В данной главе описан новый метод получения аморфного оксида германия(IV) с высоким выходом, который обладает высокой растворимостью в воде (более 100 г/л) и может быть использован как исходное соединение для получения других соединений германия. Метод синтеза заключается в термическом разложении пероксогерманата аммония **1** при 300 °C в течение 10 минут.

По данным РФА пероксогерманат аммония **1** представляет собой хорошо закристаллизованный образец (рис. 4**а**), который в результате термической обработки становится рентгеноаморфным (рис. 4**б**).

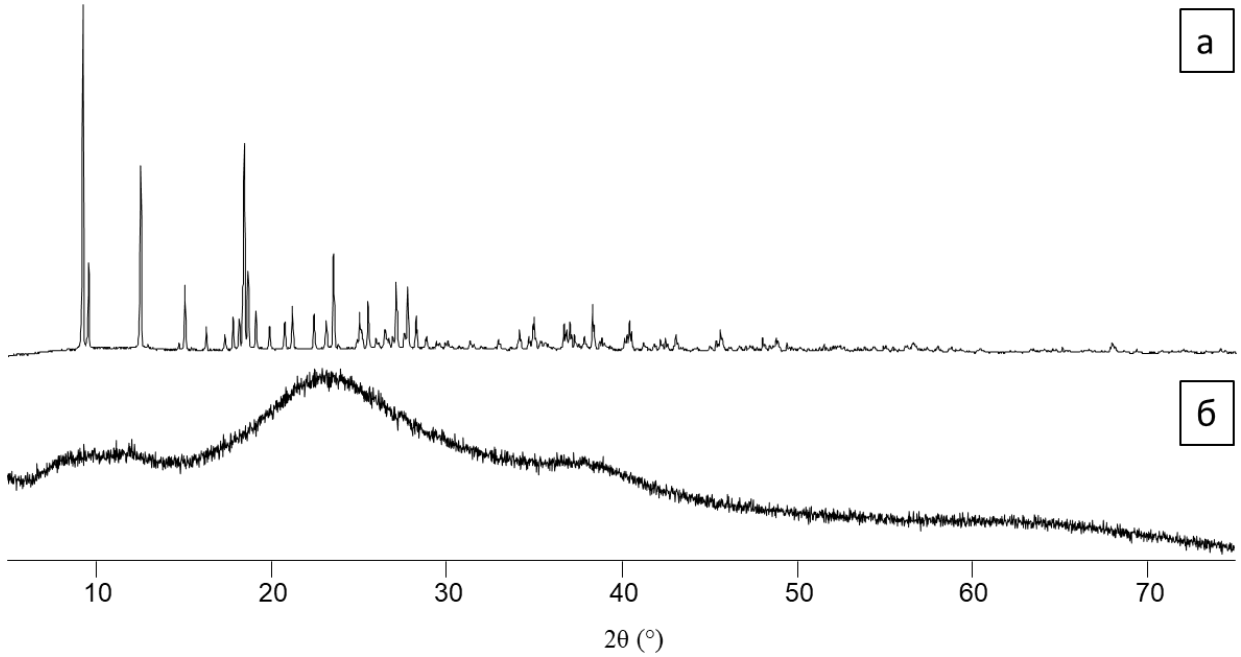

Рис. 4. *Результаты РФА пероксогерманата аммония* $(NH_4)_6[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$ *(**1**) до (**а**) и после прогрева при 300 °C (**б**).*

На изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлена морфология исходных кристаллов пероксогерманата аммония (рис. 5**а**). В процессе термообработки кристаллы разрушаются с образованием макропористых частиц оксида германия(IV) (рис. 5**б, в**). Элементный состав конечного продукта подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (рис. 5**г**).

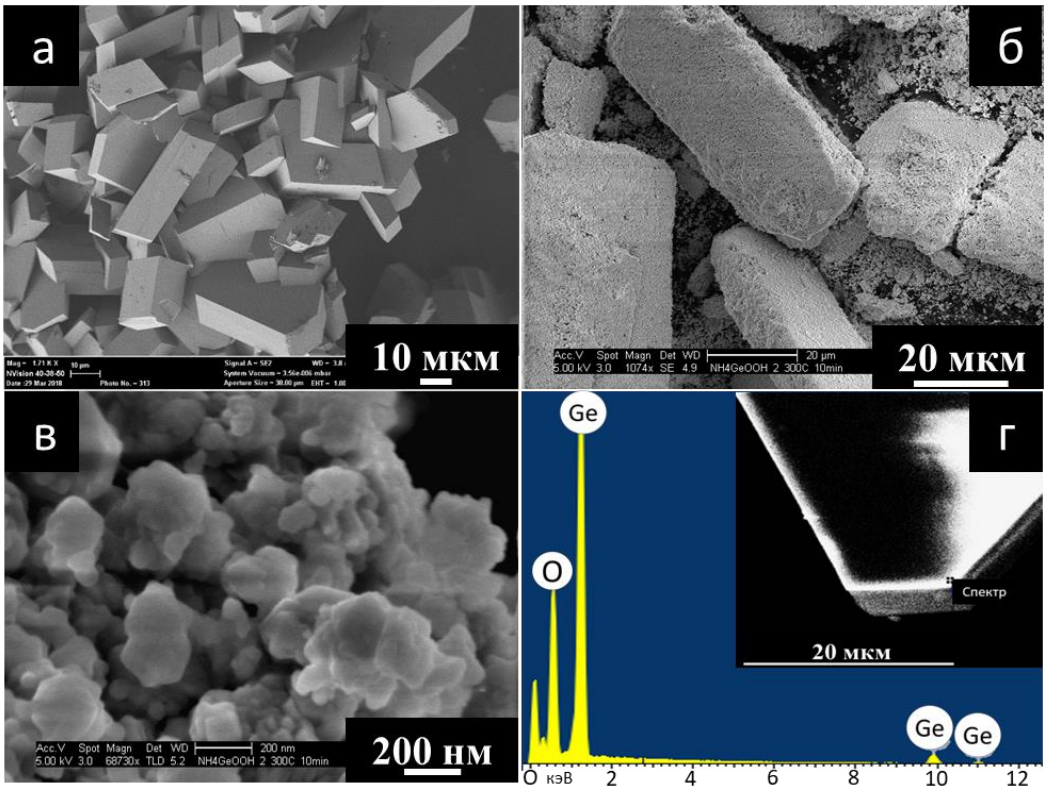

Рис. 5. *Изображения СЭМ кристаллов пероксогерманата аммония $(NH_4)_6[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$ до (**а**) и после прогрева при 300 °С (**б, в**). EDX-спектр аморфного диоксида германия (**г**).*

4. Синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида графена и оксида германия(IV)

В данной главе описаны синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида графена (GO) и диоксида германия с использованием пероксогерманата аммония в качестве исходного соединения. Получение тонкой пленки пероксогерманата на поверхности частиц GO, предварительно диспергированных в исходном водно-пероксидном растворе, осуществляли путем добавления избытка «антирастворителя» (этанол). В результате этого происходило полное осаждение пероксокомплекса германия(IV) на поверхность частиц GO. Полученный материал отфильтровывали, промывали органическими растворителями (этанолом, диэтиловым эфиром) и сушили в вакуум-эксикаторе.

По данным сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) (рис. 6**а**) в полученном материале (GO-NH_4GeOOH-RT) пероксосоединение германия(IV) образует тонкое равномерное покрытие на поверхности частиц GO.

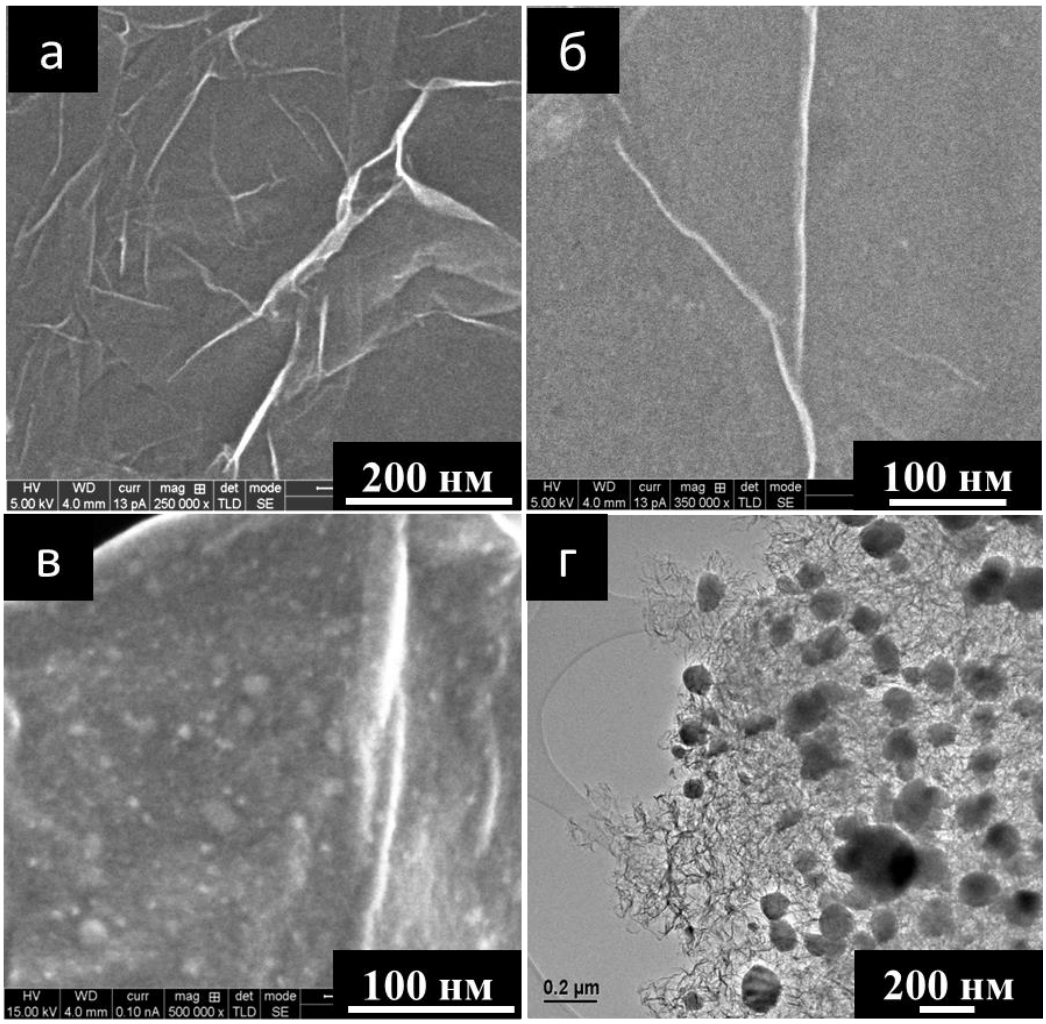

Рис. 6. *Изображения СПЭМ частиц оксида графена с покрытием пероксогерманата аммония GO-NH_4GeOOH-RT до (**а**) и после восстановления в вакууме при 200 °C (**б**), 650 °C (**в**), 900 °C (**г**).*

По данным рентгенографии порошка материал GO-NH_4GeOOH-RT, не подвергнутый термообработке, не содержит кристаллических фаз (рис. 7**а**). В результате термической обработки в вакууме при 200 °C происходит разложение пероксидсодержащего комплекса и формируется пленка аморфного оксида германия(IV) (рис. 6**б**, 7**б**), который в ходе дальнейшей термообработки при 650 °C кристаллизуется с образованием наночастиц оксида германия(IV) со средним размером около 50 нм (рис. 6**в**, 7**в**)**.** Термическая обработка материала при 900 °C приводит к образованию фазы элементарного германия (рис. 6**г**, **7г**).

Преимуществом данного метода является простота выполнения синтеза, который не требует специального оборудования и существенных временных затрат, при этом обеспечивается количественный выход продукта по германию.

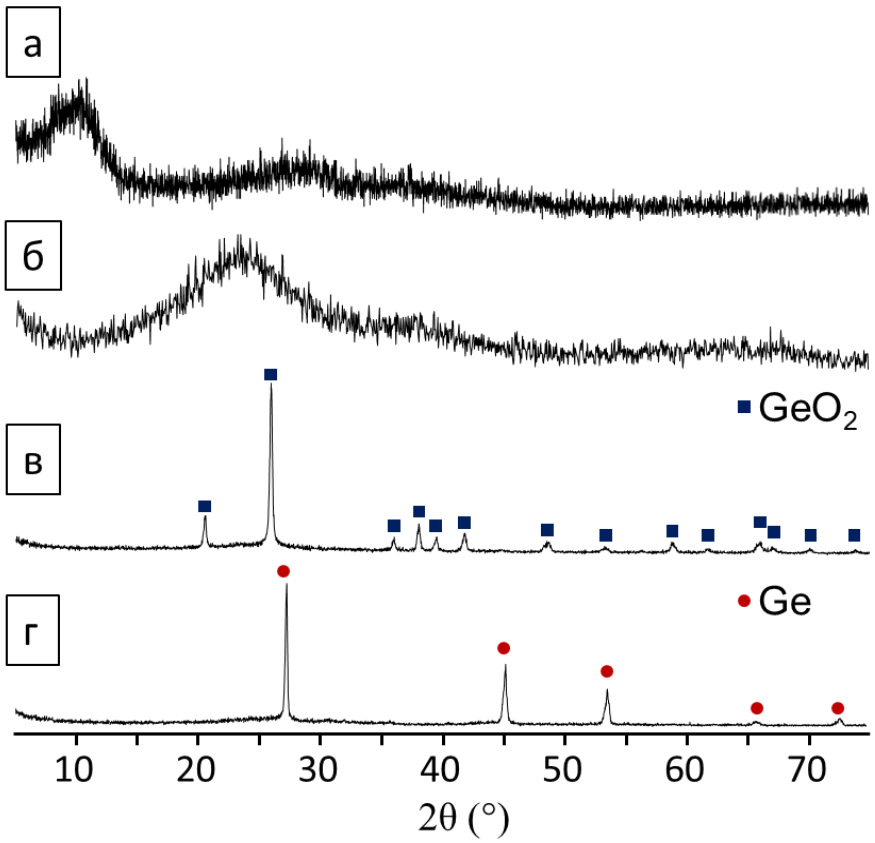

Рис. 7. *Рентгенограммы оксида графена, покрытого пероксогерманатом аммония GO-NH_4GeOOH-RT до* ***(а)*** *и после температурной обработки в вакууме при 200 °C* ***(б)****, 650 °C* ***(в)****, 900 °C (г).*

5. Синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида графена и соединений теллура (включая элементарный теллур)

Добавление избытка этанола к дисперсии GO в водно-пероксидном растворе пероксотеллурата аммония позволяет получить композиционный наноматериал, в котором пероксотеллурат образует равномерное тонкое аморфное покрытие на поверхности частиц GO. Изображение СПЭМ образца полученного материала (GO-NH_4TeOOH-RT) показывает равномерное осаждение прекурсора на поверхности подложки и отсутствие крупных частиц и агломератов (рис. 8**а**). В зависимости от условий восстановления можно получать материалы различного состава и морфологии. Так, в результате термической обработки в вакууме можно получать композиционные материалы rGO-TeO_2 (рис. 8**б**) или rGO-Te (рис. 8**в**). При восстановлении материала гидразином в изопропаноле образуются нанокристаллические «палочки» элементарного теллура на поверхности восстановленного оксида графена (рис. 8**г**). РФА подтверждает образование соответствующих фаз.

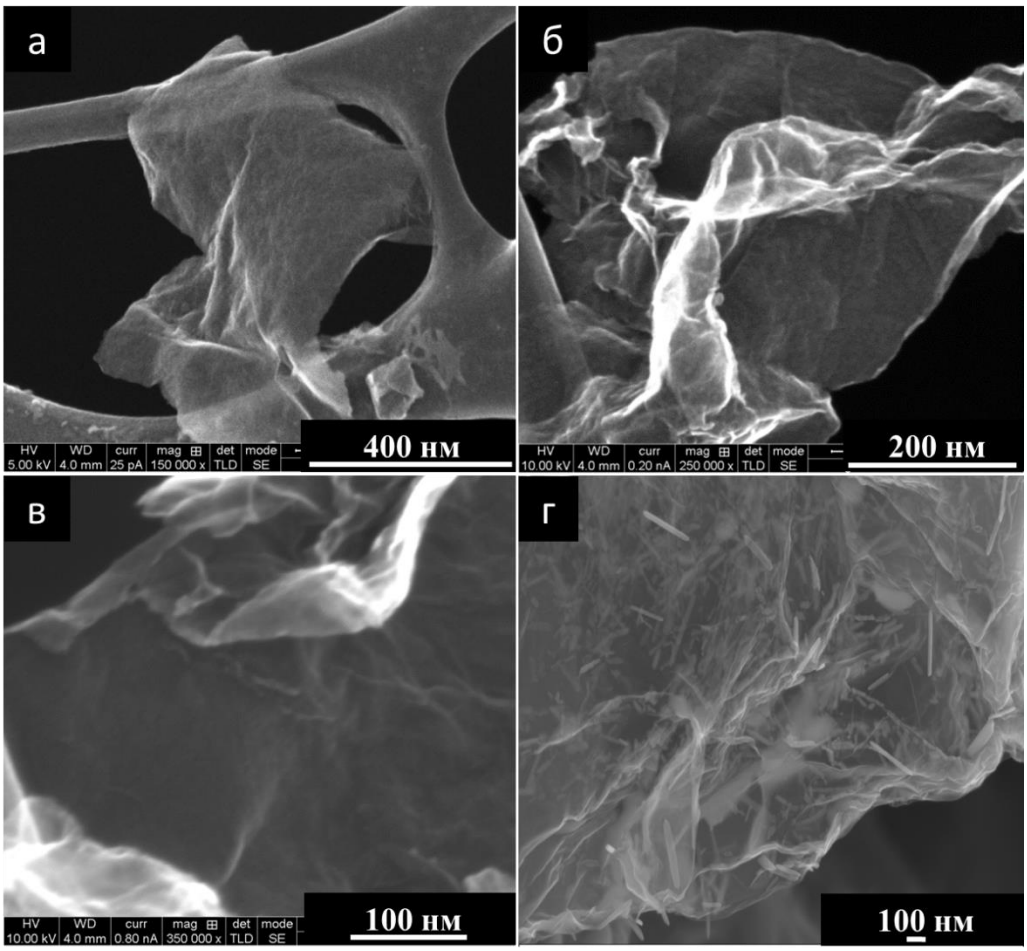

Рис.8. *Изображения СПЭМ частиц оксида графена с покрытием пероксотеллурата аммония GO-NH_4TeOOH-RT* ***(а)****, rGO-TeO_2* ***(б)*** *и rGO-Te* ***(в)*** *(после восстановления в вакууме), rGO-Te (после восстановления гидразином)* ***(г)****.*

Материалы на основе восстановленного оксида графена и теллуридов олова(II) и сурьмы(III) получены с использованием пероксотеллурата аммония и пероксосоединений олова(IV) или сурьмы(V) в качестве исходных соединений. Так как пероксокомплексы теллура(VI), сурьмы(V) и олова(IV) образуются при аналогичных условиях, можно проводить совместное количественное осаждение указанных соединений в виде равномерной тонкой пленки на поверхности частиц GO, предварительно диспергированных в исходной системе, простым добавлением "антирастворителя" (этанол). При этом происходит равномерное осаждение пероксокомплексов на поверхности диспергированного материала. Полученный таким образом композиционный материал отфильтровывали, промывали и сушили в вакуум-эксикаторе. Затем материал диспергировали в глицерине и проводили восстановление гидразином при кипячении с обратным холодильником в течение 30 минут.

По данным СЭМ в полученном материале пероксокомплексы теллура и сурьмы (рис. 9**а**) или олова (рис. 9**в**) на поверхности частиц оксида графена образуют сплошное равномерное покрытие. После восстановления морфология материала сильно меняется, и на изображениях СЭМ можно наблюдать образование относительно крупных кристаллических частиц теллурида сурьмы(III) (рис. 9**б**) и теллурида олова(II) (рис. 9**г**).

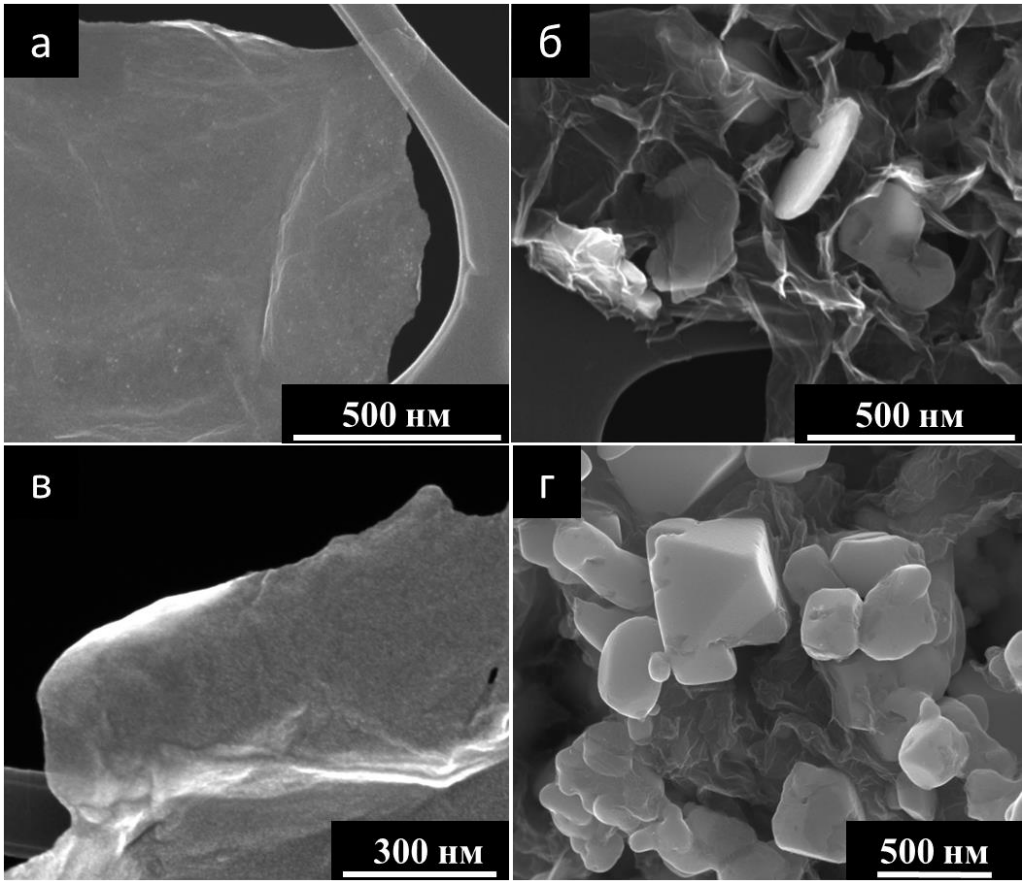

Рис.9. *Изображения СЭМ частиц оксида графена с покрытием пероксокомплексов теллура и сурьмы до (**а**) и после восстановления (**б**), пероксокомплексов теллура и олова до (**в**) и после восстановления (**г**).*

По данным РФА (рис. 10**а**, **в**) материалы на основе GO и смеси пероксокомплексов теллура(VI) и сурьмы(V) или олова(IV) представляют собой рентгеноаморфные порошки, в которых в результате восстановления гидразином в кипящем глицерине образуются кристаллические фазы теллуридов сурьмы(III) и олова(II) соответственно (рис. 10**б**, **г**).

К преимуществам данного метода синтеза материалов на основе теллуридов сурьмы(III) и олова(II) относятся простота выполнения синтеза (не требуется специальное оборудование), отсутствие в исходной системе высокотоксичных

теллуридов (исходные соединения теллура(VI) значительно менее токсичны), а также возможность регулирования состава и морфологии конечного продукта.

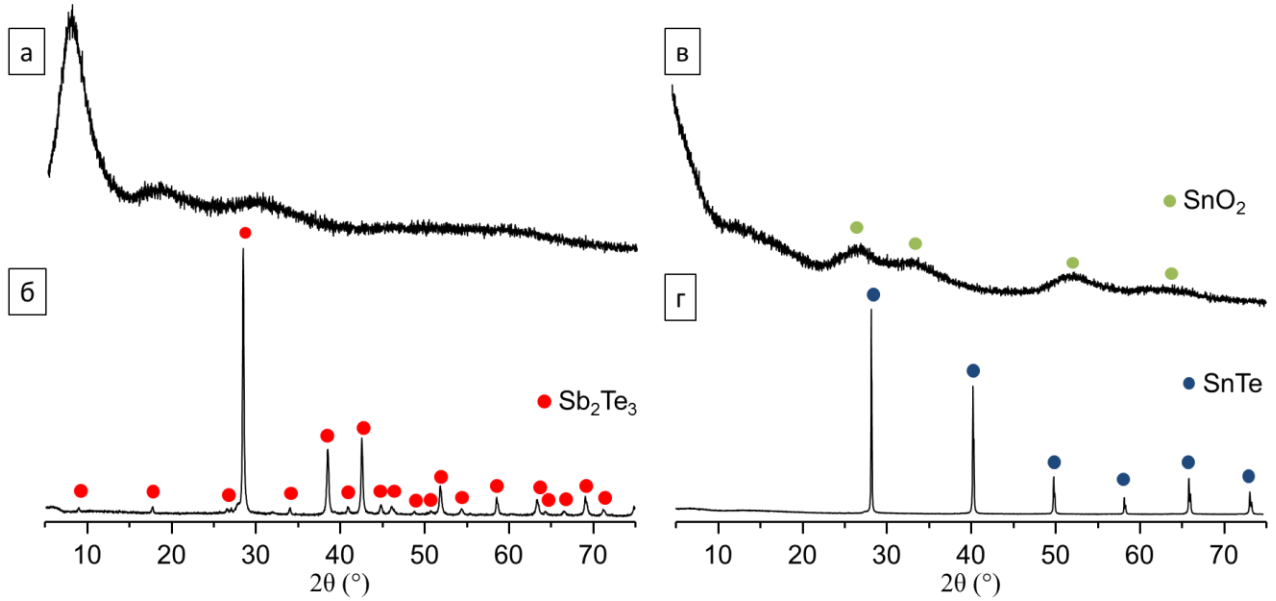

Рис.10. *Рентгенограммы порошков оксида графена, покрытого пероксокомплексами теллура и сурьмы до (**а**) и после восстановления (**б**); пероксокомплексами теллура и олова до (**в**) и после восстановления (**г**).*

В данной главе также обсуждается вероятный механизм взаимодействия пероксокомплексов германия(IV) и теллура(VI) с поверхностью частиц GO за счет формирования прочных водородных связей с участием гидропероксогрупп, координированных атомами соответствующего p-элемента, и кислородсодержащих групп на поверхности диспергированных частиц GO.

6. Анодные материалы на основе восстановленного оксида графена и соединений германия и теллура, полученные «пероксидным» методом, для литий- и натрий-ионных аккумуляторов

Полученные композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена, оксида германия(IV) и элементарного германия (rGO-GeO_2, rGO-Ge) исследованы в составе анодных материалов литий-ионных аккумуляторов, а композиты на основе восстановленного оксида графена и теллуридов олова(II) (rGO-SnTe) и сурьмы(III) (rGO-Sb_2Te_3) – в составе анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Некоторые электрохимические характеристики, полученные в ходе данных исследований, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Электрохимические характеристики анодных материалов, полученные в ходе исследований.

Тип аккуму-лятора	Материал ($T_{обработки,}$ °C)	ω(C), % масс.	Теор. емкость неорганической фазы, мАч/г	Параметры циклирования 2-го цикла		Средняя кулоновская эффективность циклирования (циклы) %
				Ток заряда, мА/г	Емкость, мАч/г	
Li/Li^+	rGO-GeO_2 (80) amorphous	19	960	100	1085	
				250	960	99.7 (2-50)
				500	828	
				1000	701	
				1500	622	
				2000	545	
	rGO-GeO_2 (650)	13	960	100	1317	
				250	1190	99.7 (2-50)
				500	1077	
				1000	948	
				1500	839	
				2000	747	
	rGO-Ge (900)	58	1384	100	600	99.8 (2-50)
	rGO-SnTe	18	696	100	658	98.6 (2-50)
				200	642	
				500	594	
				1000	527	
				2000	448	
	rGO-Sb_2Te_3	16	514	100	511	99.2 (2-80)
				200	448	
				500	373	
				1000	342	
				2000	286	
Na/Na^+	rGO-SnTe	18	696	100	283	98.2 (2-100)
				200	255	
				500	220	
				1000	194	
				2000	165	
	rGO-Sb_2Te_3	16	514	100	375	98.5 (2-140)
				200	356	
				500	331	
				1000	303	
				2000	262	

Все полученные материалы показывают относительно высокие значения удельной электрохимической емкости, кулоновской эффективности циклирования и обладают хорошими скоростными характеристиками.

Таким образом, полученные композиты являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония из соответствующих основных водно-пероксидных систем германия(IV) и теллура(VI). Предложен метод прямого синтеза пероксогерманата аммония из водно-пероксидного раствора тетрахлорида германия с высоким выходом.
2. Впервые выделен и охарактеризован кристаллический пероксогерманат аммония $(NH_4)_6[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (**1**). По данным РСА кристаллическая структура пероксогерманата аммония состоит из анионов $[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]^{6-}$, в которых соседние атомы Ge связаны одной μ-оксо и одной μ-пероксо-группами, катионов аммония и молекул сольватированной воды и стабилизирована за счет большого количества водородных связей.
3. Впервые выделены и охарактеризованы кристаллические пероксотеллураты аммония $(NH_4)_4Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_4(OH)_2$ (**2**) и $(NH_4)_5Te_2(\mu\text{-}OO)_2(\mu\text{-}O)O_5(OH)\cdot 1.28H_2O\cdot 0.72H_2O_2$ (**3**). По данным РСА кристаллические структуры **2** и **3** содержат близкие по геометрическим параметрам пероксотеллурат-анионы с одной μ-оксо и двумя μ-пероксо-группами.
4. Разработан метод синтеза композиционных материалов на основе оксида графена и соответствующих пероксосоединений с использованием водно-пероксидных растворов пероксогерманата или пероксотеллурата аммония в качестве прекурсоров. Показано, что термическая и/или химическая обработка полученных пероксидсодержащих композитов позволяет получать наноматериалы на основе восстановленного оксида графена и оксида германия(IV), элементарного германия(0), оксида теллура(IV), элементарного теллура(0), а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III).

5. Разработан новый метод получения высокорастворимой формы оксида германия(IV) термическим разложением пероксогерманата аммония при 300 °C в течение 10 минут. Полученный аморфный оксид германия(IV) обладает высокой растворимостью в воде (>100 г/л) и может быть использован в качестве исходного реагента для получения различных соединений германия.
6. Показано, что наноматериалы на основе оксида германия(IV) и теллуридов олова(II), сурьмы(III) и восстановленного оксида графена, полученные из пероксидсодержащих прекурсоров, являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A.V., **Grishanov D.A.**, Prikhodchenko P.V., Lev O. Peroxide coordination of tellurium in aqueous solutions // Chem. - Eur. J. 2016. V. 22. P. 2980–2986.
2. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., **Grishanov D.A.**, Yu D.Y.W., Gun J., Sladkevich S., Lev O., Prikhodchenko P.V. GeO_2 Thin film deposition on graphene oxide by the hydrogen peroxide route: evaluation for lithium-ion battery anode // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 9152-9160.
3. **Grishanov D.A.**, Navasardyan M.A., Medvedev A.G., Lev O., Prikhodchenko P.V., Churakov A.V. Hydrogen peroxide insular dodecameric and pentameric clusters in peroxosolvate structures // Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 48. P. 15365–15374.
4. Михайлов А.А., Медведев А.Г., **Гришанов Д.А.**, Трипольская Т.А., Мельник Е.А., Приходченко П.В., Лев О. Композит на основе германата натрия и восстановленного оксида графена: синтез из пероксогерманата и применение в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов // Журн. неорг. хим. 2017. Т. 62. № 12. С. 1620-1628.
5. **Grishanov D.A.**, Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Gun J., Prikhodchenko P.V., Xu Z.J., Nagasubramanian A., Srinivasan M., Lev O. Graphene oxide-supported *β*-tin telluride composite for sodium- and lithium-ion battery anodes // Energy Technol. 2018. V. 6. P. 127–133.
6. **Grishanov D.A.**, Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Gun J., Nagasubramanian A., Srinivasan M., Lev O., Prikhodchenko P.V. Synthesis of high volumetric capacity graphene oxide-supported tellurantimony Na- and Li-ion battery anodes by hydrogen peroxide sol gel processing // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 512. P. 165–171.

7. **Гришанов Д.А.**, Михайлов А.А., Медведев А.Г., Чураков А.В., Трипольская Т.А., Приходченко П.В., Лев О. Пероксотеллураты аммония: синтез, строение, свойства и применение для получения композиционных наноматериалов // Тезисы докладов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН. г. Москва. 12-15 апреля 2016. С. 68-69.

8. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., **Grishanov D.A.**, Vener M.V., Churakov A.V., Tripol'skaya T.A., Prikhodchenko P.V., Lev O. Synthesis and structure of peroxogermanates and application for nanomaterials preparation // Тезисы докладов XX Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. г. Екатеринбург. 26-30 сентября 2016. Т.2а. С. 141.

9. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A.V., **Grishanov D.A.**, Tripol'skaya T.A., Prikhodchenko P.V., Lev O. Ammonium peroxotellurates: synthesis, characterization, properties and application for preparation of composite nanomaterials // Тезисы докладов XX Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. г. Екатеринбург. 26-30 сентября 2016. Т.2а. С. 142.

10. Медведев А.Г., Приходченко П.В., Трипольская Т.А., Михайлов А.А., Мельник Е.А., Попов В.С., **Гришанов Д.А.** Электроды нового поколения для литий- и натрий-ионных аккумуляторов: гибридные наноматериалы на основе восстановленного оксида графена и теллурида олова // Научная конференция грантодержателей РНФ "Фундаментальные химические исследования XXI-го века". г. Москва. 20-24 ноября 2016. С. 465-466.

11. **Гришанов Д.А.**, Михайлов А.А., Медведев А.Г., Чураков А.В., Трипольская Т.А., Приходченко П.В., Лев О. Композиты на основе теллуридов олова, сурьмы и восстановленного оксида графена: синтез, морфология и электрохимические свойства в составе анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов // Тезисы докладов VII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН. г. Москва. 11-14 апреля 2017. С. 61-62.

12. **Гришанов Д.А.**, Михайлов А.А., Медведев А.Г., Чураков А.В., Трипольская Т.А., Приходченко П.В., Лев О. Композит на основе теллурида олова и восстановленного оксида графена: синтез, морфология и электрохимические свойства в составе анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов // Тезисы докладов IV Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017. г. Новосибирск. 21-26 мая 2017. С. 45.

13. Medvedev A.G., **Grishanov D.A.**, Mikhaylov A.A., Prikhodchenko P.V. Lev O. *β*-SnTe@reduced graphene oxide composite for Na- and Li-ion battery anodes // EICC-4 4th EuCheMS Inorganic Chemistry Conference. Copenhagen, Denmark. July 2-5 2017. P. C_9_BM.

14. **Grishanov D.A.**, Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Tripol'skaya T.A., Mel'nik E.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. Coordination perocomplex of germanium for GeO_2 thin film deposition on graphene oxide // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. 4th Conference-School for Young Researchers "Physicochemical Methods in Coordination Chemistry". N. Novgorod, Russia. October 2-6 2017. P. Y-22.

15. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., **Grishanov D.A.**, Tripol'skaya T.A., Mel'nik E.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. Ammonium peroxotellurates. Synthesis, structure and applications // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. 4th Conference-School for Young Researchers "Physicochemical Methods in Coordination Chemistry". N. Novgorod, Russia. October 2-6 2017. P. O-8.

16. **Гришанов Д.А.**, Медведев А.Г., Михайлов А.А., Трипольская Т.А., Чураков А.В., Приходченко П.В. Синтез и кристаллическая структура новых аддуктов пероксида водорода // Современные проблемы химической науки и фармации. Сборник материалов VI Всероссийской конференции с международным участием. г. Чебоксары 23-24 ноября 2017. С. 20-21.

17. **Гришанов Д.А.**, Михайлов А.А., Медведев А.Г., Трипольская Т.А., Приходченко П.В., Лев О. Пероксогерманат аммония: синтез, строение, свойства и применение для получения композиционных наноматериалов // Тезисы докладов VIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН. г. Москва. 10-13 апреля 2018. С. 36-37.

Список цитируемой литературы

1. Sladkevich S., Mikhaylov A.A., Prikhodchenko P.V., et. al. Antimony tin oxide (ATO) nanoparticle formation from H_2O_2 solutions: a new generic film coating from basic solutions // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9110–9112.

2. Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., et. al. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 485601-485609.

3. Yu D.Y.W., Prikhodchenko P.V., Mason C.W., et. al. High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2922.

4. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., et. al. Potassium, cesium, and ammonium peroxogermanates with inorganic hexanuclear peroxo bridged germanium anion isolated from aqueous solution // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8058-8065.

5. Устинова Е.А., Приходченко П.В., Федотов М.А. Равновесие в водноперoксидных растворах теллурата цезия по данным ЯМР ^{125}Te спектроскопии // Журн. неорг. хим. 2006. Т. 51. № 4. С. 662-666.