

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Гришанова Дмитрия Андреевича
“Пероксогерманат и пероксотеллураты аммония: синтез, строение
и применение для получения наноматериалов”
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия
в Диссертационный Совет Д002.021.01

Характерной чертой развития химии наноматериалов является акцент на получении композиционных материалов, в которых соединения р-элементов образуют тонкие пленки. Ключевой фазой при получении таких материалов является выбор прекурсоров, способных обеспечить необходимые характеристики получаемых продуктов. Недавно было показано, что водно-пероксидные растворы пероксокомплексов олова и сурьмы эффективны для формирования наноразмерных покрытий на различных подложках. Использование в таких процессах соединений германия и теллура открывает дополнительные перспективы, связанные с: (а) отказом от использования неустойчивых и/или токсичных органических оснований, (б) высокой растворимостью гидроксидов германия(IV) и теллура(VI) в воде, (в) возможностью образования пероксокомплексов при невысоких концентрациях пероксида водорода. Таким образом, настоящая работа, связанная с исследованием химии пероксогерманатов и пероксотеллуратов (в контексте получения на их основе наноматериалов) является *актуальной*.

Научная новизна работы заключается в следующем: впервые получены и исследованы кристаллические пероксогерманат и пероксотеллураты аммония. Впервые показано (на примере пероксокомплексов теллура(VI) и олова(IV), а также теллура(VI) и сурьмы(V)), что возможно управляемое получение тонких аморфных пленок на основе этих соединений при осаждении на поверхность различных материалов, в частности - на оксид графена. Впервые с использованием пероксокоединений получены композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена и GeO_2 , элементарного германия, TeO_2 , элементарного теллура, а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III).

Практическая значимость результатов бесспорна, так как в работе продемонстрированы перспективы изготовления анодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов на основе полученных новых композиционных материалов и высокие электрохимические характеристики соответствующих аккумуляторов.

Диссертация построена традиционно. Она состоит из введения, в котором дается краткая характеристика области исследования, ставится задача работы и приводятся основные достижения диссертанта; обзора литературы; шести глав, посвященных обсуждению собственных результатов; экспериментальной части; выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 123 страницах и включает 47 рисунков и 8 таблиц. Список литературы включает 139 названий.

В обзоре литературы рассмотрено современное состояние исследований в области пероксокомплексов германия и теллура: методах синтеза, строении, свойствах. Проанализированы методы исследования этих объектов. Исчерпывающий анализ литературы показывает актуальность поставленных задач и необходимость проведения данного исследования.

В экспериментальной части приведены методики синтезов исходных веществ и материалов. Описаны методы и результаты физико-химических исследований (элементный анализ, термический анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, спектральные методы исследования, электрохимические исследования, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ).

Шесть глав посвящены непосредственно обсуждению полученных результатов.

Первая глава посвящена исследованиям пероксогерманата аммония. Автором проведена работа по разработке синтетических подходов к пероксогерманату аммония (исходя из GeCl_4) и предложены два альтернативных метода, один из которых был успешно использован для получения монокристаллов. По результатам рентгенодифракционных исследований была установлена гексаядерная структура $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu-\text{OO})_6(\mu-\text{O})_6(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, значительную роль в стабилизации которой играют многочисленные водородные связи (88 Н-связей на одну элементарную кристаллографическую ячейку). Результаты РФА подтверждают соответствие строения массы продукта строению монокристалла, использованного для РСА, а ТГА/ДСК исследования установили высокую термическую устойчивость пероксогерманата аммония.

Во второй главе представлены результаты исследования пероксотеллуратов аммония. Автору удалось выделить два кристаллических продукта $(\text{NH}_4)_4\text{Te}_2(\mu-\text{OO})_2(\mu-\text{O})\text{O}_4(\text{OH})_2$ и $(\text{NH}_4)_5\text{Te}_2(\mu-\text{OO})_2(\mu-\text{O})\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 1.28\text{H}_2\text{O} \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}_2$. По данным РСА (подтвержденным результатами РФА) оба соединения обладают биядерной структурой, остальные структурные параметры продуктов достаточно сильно различаются. Важно подчеркнуть, что эти соединения представляют собой первые примеры структурно охарактеризованных неорганических пероксосоединений теллура. Интересным нюансом этой части работы является изящное использование спектроскопии ЯМР на ядрах ^{125}Te , в частности,

позволившее выбрать оптимальную для синтеза пероксотеллуратов аммония концентрацию исходного раствора пероксида водорода.

В третьей главе представлены результаты по получению высокорастворимого аморфного диоксида германия термическим разложением пероксогерманата аммония. Диссертанту удалось показать, что синтезируемый таким образом GeO_2 обладает важной особенностью - высокой растворимостью в воде (до 100 г/л) в течение короткого промежутка времени (1-2 секунд). Достигаемая в момент растворения концентрация оксида германия(IV) более чем на порядок превосходит максимальную величину растворимости GeO_2 , описанную в литературе. Полученные результаты представляют несомненный интерес.

В четвертой главе представлен синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида графена и оксида германия(IV). Несомненной удачей автора является разработка метода количественного получения тонкой пленки пероксогерманата аммония на поверхности частиц оксида графена путем добавления избытка «антирастворителя». Термолиз продукта в вакууме при различных температурах позволил получить ряд композиционных материалов. Установлено, что повышение температуры обработки приводит к формированию фазы оксида германия(IV) (затем - элементарного германия) и восстановлению оксида графена.

В пятой главе представлен синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида графена и соединений теллура. Диссертантом предложены интересные решения по получению ряда композиционных материалов исходя из пероксотеллурата аммония (как за счет чисто термической обработки, так и при привлечении химического восстанавливающего агента (гидразина)). Привлекательной особенностью этой части работы стоит считать возможность управления (а) толщиной осаждаемой пленки, (б) степенью окисления теллура в термообработанном продукте, (в) размером кристаллитов нанокристаллического Te . Перспективным для дальнейших исследований является показанная возможность получения гибридных систем на поверхности частиц оксида графена: пероксотеллурата/пероксоантимоната и пероксотеллурата/пероксостанната. Химическое восстановление этих систем позволило получить (с возможностью контроля над составом) композиты на основе теллурида сурьмы и олова.

В шестой главе обсуждаются результаты исследования композитов на основе оксида графена и оксида германия(IV) (а также композитов на основе оксида графена и теллуридов олова(II) и сурьмы(III)) в составе анодных материалов ионных аккумуляторов. Выполненные исследования демонстрируют хорошие электрохимические характеристики. Важным нюансом этого этапа работы было изучение поведения теллурида олова(II), синтезированного без добавления дисперсии оксида графена. Автору удалось показать,

что соответствующий материал обладает меньшими значениями емкости, которые быстро снижаются при циклировании, и плохими скоростными характеристиками. Это указывает на значительный потенциал дальнейшего использования материалов на основе восстановленного оксида графена, особенно включающих соединения теллура – характеризующихся высокой теоретической удельной объемной емкостью (важным преимуществом в контексте электрического транспорта и создания портативной электроники).

По работе имеются следующие замечания

В разделе 4.2.2. описывается явление изоморфного замещения пероксида водорода молекулами воды в структуре пероксотеллурата аммония $(\text{NH}_4)_5\text{Te}_2(\mu-\text{OO})_2(\mu-\text{O})\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 1.28\text{H}_2\text{O} \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}_2$. При этом известно, что пероксид водорода образует более прочные водородные связи по сравнению с водой. Вообще говоря, это явление вполне может рассматриваться как движущая сила образования комплексов, описываемых в диссертации. В этой связи было бы целесообразно более развернутое сравнение воды и пероксида (как лигандов) и причин/закономерностей подобного изоморфного замещения.

В разделе 4.4. автор приводит сведения, что «пероксидный» метод применялся при использовании двух типов «антирастворителя» (этанол и метанол). Однако экспериментальная часть не содержит описания процесса при участии метанола. Есть ли отличия в действии этих типов осадителей?

В разделе 4.5. рассмотрены структуры пероксосольваты 2-аминоникотиновой кислоты и N-оксида лидокаина (демонстрирующие уникальную самосборку пероксидных фрагментов в составе крупных кластеров). Однако в дальнейшем тексте эти продукты не обсуждаются. Было бы полезно привести соображения перспектив использования этих (и подобных) соединений в контексте задач диссертации.

В тексте диссертации можно отметить некоторое количество опечаток.

Вышеуказанные замечания не снижают положительной оценки представленной диссертации. Диссертационное исследование выполнено на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием современных физических методов для идентификации полученных соединений и достоверность полученных результатов сомнений не вызывает.

Таким образом, диссертационная работа Гришанова Дмитрия Андреевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача неорганической химии, связанная с синтезом пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония, которые могут быть эффективно использованы в качестве исходных соединений

для получения новых функциональных наноматериалов на основе соединений германия и теллура.

Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в ведущих международных и российских химических журналах, часть его представлялась на всероссийских и международных конференциях. Считаю, что диссертационная работа Гришанова Д.А. отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученый степеней» (постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а диссертант Гришанов Дмитрий Андреевич достоин присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник
Лаборатории гидридов металлов
Федерального государственного учреждения науки
Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
кандидат хим. наук

29 октября 2018 г.

“Отзыв удостоверяю”
Начальник отдела кадров

А.Н. Биляченко

И.С. Овченкова



Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе Гришанова Дмитрия Андреевича на тему
**«Пероксогерманат и пероксотеллураты аммония: синтез, строение и
 применение для получения наноматериалов»** представленной на соискание
 ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

| | |
|--|---|
| Фамилия Имя Отчество оппонента | Биляченко Алексей Николаевич |
| Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация | 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения |
| Ученая степень и отрасль науки | Кандидат химических наук |
| Ученое звание | — |
| Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук |
| Подразделение | Лаборатория гидридов металлов |
| Занимаемая должность | Старший научный сотрудник |
| Почтовый индекс, адрес | 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28 |
| Телефон | +7-(499)-135-93-69 |
| Адрес электронной почты | bilyachenko@ineos.ac.ru |
| Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) | <ol style="list-style-type: none"> 1. A. N. Bilyachenko, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, L. S. Shul'pina, A. N. Kulakova, X. Bantreil, F. Lamaty, M. M. Levitsky, E. I. Gutsul, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin. Heptanuclear Fe₅Cu₂-Phenylgermsesquioxane containing 2,2-Bipyridine: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Oxidation of CH Compounds // Inorg. Chem. 2018, V. 57, P. 528–534. 2. A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, V. N. Khrustalev, Y. V. Zubavichus, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin. Mild and Regioselective Hydroxylation of Methyl Group in Neocuproine: Approach to an N,O-Ligated Cu₆ Cage Phenylsilsesquioxane // Organometallics, 2018, V. 37, P. 168–171. 3. M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko, G. B. Shul'pin. Oxidation of C–H compounds with peroxides catalyzed by polynuclear transition metal complexes in Si- or Ge-sesquioxane frameworks // J. Organomet. Chem. 2017. V. 849–850, P. 201–218. 4. A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, M. S. Dronova, Alexander Korlyukov, Anna Vologzhanina, Marina Es'kova, Jérôme Long, Joulia Larionova, Yannick |

- Guari, Pavel Dorovatovskii, E. S. Shubina, M. M. Levitsky. Family of Polynuclear Nickel Cagelike Phenylsilsesquioxanes; Features of Periodic Networks and Magnetic Properties // Inorg. Chem. 2017. V. 56, P. 12751-12763.
5. A. N. Kulakova, A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, V. N. Khrustalev, A. A. Korlyukov, Y. V. Zubavichus, P. V. Dorovatovskii, F. Lamaty, X. Bantreil, B. Villemejeanne, J. Martinez, L. S. Shul'pina, E. S. Shubina, E. I. Gutsul, I. A. Mikhailov, N. S. Ikonnikov, U. S. Tsareva, G. B. Shul'pin. $\text{Si}_{10}\text{Cu}_6\text{N}_4$ Cage Hexacoppersilsesquioxanes Containing N-Ligands: Synthesis, Structure, and High Catalytic Activity in Peroxide Oxidations // Inorg. Chem. 2017. V. 56, P. 15026–15040.
6. A. N. Bilyachenko, M. M. Levitsky, A. I. Yalymov, A.A. Korlyukov, V.N. Khrustalev, A.V. Vologzhanina, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, A.E. Trigub, P.V. Dorovatovsky, X. Bantreil, F. Lamaty, J. Long, J. Larionova, I. E. Golub, E. S. Shubina, G. B. Shul'pin. Cage-like Fe_xNa-Germesquioxanes: Structure, Magnetism, and Catalytic Activity // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 15360-15363.
7. A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Yalymov, F. Lamaty, X. Bantreil, J. Martinez, C. Bizet, L. S. Shul'pina, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, M. M. Levitsky, E. S. Shubina, A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin. Cage-like Copper(II) Silsesquioxanes: Transmetalation Reactions and Structural, Quantum Chemical, and Catalytic Studies // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 8758-8770.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.

Гулакова Е.Н.

