

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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.

Настоящая диссертационная работа связана с важной проблемой создания новых функциональных материалов с улучшенными свойствами и имеет целью разработку методов синтеза неорганических пероксидных соединений германия и теллура и использование подобных соединений для получения наноматериалов, в том числе высокоэффективных материалов для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Пероксидные растворы соединений некоторых р-элементов 14-16 групп Периодической системы представляются весьма перспективными прекурсорами для получения тонких пленок и ультрадисперсных материалов на их основе для ряда материалов, применяемых в частности в электрохимических источниках тока. Вместе с этим неорганические пероксокомплексы германия и теллура очень мало изучены. Только совсем недавно были получены первые кристаллические пероксогерманаты, тогда как для теллура сведения о подобных соединениях полностью отсутствовали. Все это определяет высокую **актуальность** представленной диссертационной работы.

В своей работе автор поставил и решил серьезные научные задачи, связанные с разработкой методов синтеза новых соединений, прекурсорных систем и конечных электрохимических материалов с высокими функциональными параметрами. При выполнении исследования Гришанов Д. А. применял современные подходы и методологию, используемую в неорганической химии, в совокупности с рядом взаимодополняющих инструментальных методов исследования, включающих рентгеновскую дифракцию порошков и монокристаллов, элементный химический анализ,

сканирующую и просвечивающую электронную микроскопии, рентгеноспектральный микроанализ, КР и рентгенофотоэлектронную спектроскопию, ядерный магнитный резонанс и электрохимические измерения. Все это позволило автору глубоко изучить процессы, происходящие в пероксидсодержащих растворах, выделить в индивидуальном виде и четко идентифицировать новые химические соединения, получить нанокомпозиционные материалы и продемонстрировать их успешное применение в качестве анодов электрохимических аккумуляторов.

Диссертация изложена на 123 страницах, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы; содержит 8 таблиц, 47 рисунков и 139 литературных ссылок.

В введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, выделена новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре описано состояние исследований по пероксокомплексам германия и теллура, включая комплексы с органическими лигандами и элементоорганические соединения. На основании обзора сделан обоснованный вывод о малой изученности этой области, особенно касающейся исходных неорганических веществ и прекурсорных систем, перспективных для получения тонких пленок и нанокомпозиционных материалов на основе соединений выбранных химических элементов.

В экспериментальной части подробно описан синтез новых соединений, промежуточных и конечных функциональных материалов. Приведены сведения о физико-химических методах исследования образцов, а также детально представлены результаты рентгеноструктурного анализа новых соединений. В разделе «Обсуждение результатов» последовательно и систематично описаны условия синтеза соединений, их идентификация, кристаллическая структура и термические свойства, обсуждены особенности получения и функциональные

характеристики композиционных материалов, в том числе анодных материалов. В разделе «Выводы» представлены общие результаты и выводы по работе.

Работа имеет существенные элементы **новизны**. Впервые синтезированы кристаллические пероксогерманат и пероксотеллураты аммония, определены их кристаллические структуры и изучены термические свойства. Особо следует отметить новый способ получения аморфного диоксида германия с очень высокой растворимостью в воде, более чем на порядок превышающей ранее достигнутые величины. Впервые показана возможность совместного количественного осаждения пероксокомплексов теллура, олова и сурьмы в виде тонких аморфных пленок на оксиде графена. Впервые получены композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена с поверхностью, покрытой высокодисперсными частицами диоксидов германия и теллура, элементарных германия и теллура, теллуридов олова и сурьмы. При этом некоторые из полученных материалов были впервые испытаны в качестве анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Результаты работы имеют большое **научное и практическое значение**. Новые сведения по водно-пероксидным растворам и условиям образования кристаллических пероксокомплексов могут быть полезны при изучении пероксидных комплексов других химических элементов. Новые методы формирования тонких аморфных пленок с последующей их трансформацией в высокодисперсные частицы функциональных соединений могут быть использованы для получения композиционных функциональных материалов, в том числе для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Вместе с тем, к работе имеются замечания, большинство которых носят дискуссионный или рекомендательный характер.

1. Обзор литературы сосредоточен в основном на кристаллических соединениях германия и теллура, содержащих пероксидные фрагменты, и в большинстве своем органические лиганды. Было бы целесообразным рассмотреть неорганические пероксиды близких по свойствам р-элементов, чтобы провести более глубокий сравнительный анализ, в том числе кристаллических структур.

Так как в диссертации изучаются методы формирования пленок, в обзоре было бы также полезным рассмотреть подобные методы.

2. В экспериментальной части в описании метода синтеза монокристаллов не приведены размеры получаемых монокристаллов.
3. В работе сообщается об определении состава пероксидных и некоторых других соединений германия и теллура с использованием метода рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа. Однако, для ряда образцов помимо германия или теллура, остальные атомы относятся к легким химическим элементам (азот, кислород, углерод, фтор), точность измерения концентрации которых очень низка, и обычно такие элементы не анализируются данным методом.
4. Стр. 45, Таблицы 3 и 4. «Длины связей и углы пероксогерманата...». Название представляется неудачным – лучше было бы написать, например, «межатомные расстояния и валентные углы в кристаллической структуре пероксогерманата...».
5. На приведенных микрофотографиях (рис. 28г и 31е), полученных в просвечивающем электронном микроскопе, не понятно, как выглядят декларируемые наночастицы. Для более четкой идентификации следовало бы привести изображения с большим увеличением и с указанием, какой фрагмент на фотографии представляет наблюдаемую частицу.

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, представляющей собой законченное научное исследование. Сделанные выводы полностью научно обоснованы и представляют собой обобщение тщательно выполненных экспериментов с квалифицированным применением инструментальных методов исследования. Результаты работы представлены в 6 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК. Работа прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях (11 тезисов докладов). Опубликованные материалы содержат основные научные результаты диссертации. Автореферат диссертации достаточно полно отражает ее содержание. Можно констатировать,

что диссертационная работа представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача синтеза новых пероксидных комплексов германия и теллура и использования подобных пероксидных систем для получения функциональных материалов.

По своей научной новизне, актуальности и практической значимости диссертационная работа отвечает всем требованиям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), а ее автор Гришанов Дмитрий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

06.11.2018

Официальный оппонент

Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии
Химического факультета Московского государственного университета имени
М. В. Ломоносова

Казин

Казин Павел Евгеньевич

Почтовый адрес:

119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ

Телефон: мобильный +7 915 252 85 15

Рабочий +7 495 939 34 40

Электронная почта: kazin@inorg.chem.msu.ru

Подпись Казина Павла Евгеньевича заверяю
и. о. декана Химического факультета МГУ,
профессор, чл.-корр. РАН



Калмыков С.Н.

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	Казин Павел Евгеньевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.21 – химия твердого тела
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет
Подразделение	Кафедра неорганической химии
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3
Телефон	+7 (495) 939-34-40
Адрес электронной почты	kazin@inorg.chem.msu.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"> P.E. Kazin, M.A. Zykin, V.V. Utochnikova, O.V. Magdysyuk, A.V. Vasiliev, Y.V. Zubavichus, W. Schnelle, C. Felser, M. Jansen. “Isolated” DyO⁺ Embedded in a Ceramic Apatite Matrix Featuring Single-Molecule Magnet Behavior with a High Energy Barrier for Magnetization Relaxation // Angew. Chem. Int. Ed. 2017, Vol. 56, P 13416-13420. P.E. Kazin, M.A. Zykin, L.A. Trusov, A.A. Eliseev, O.V. Magdysyuk, R.E. Dinnebier, R.K. Kremer, C. Felser, M. Jansen. A Co-based single-molecule magnet confined in a barium phosphate apatite matrix with a high energy barrier for magnetization relaxation // Chem. Comm. 2017, Vol. 53, P 5416-5419. B.E. Prasad, P. Kazin, A.C. Komarek, C. Felser, M. Jansen. β-Ag₃RuO₄, a Ruthenate(V) Featuring Spin Tetramers on a Two-Dimensional Trigonal Lattice // Angew. Chem. Int. Ed. 2016, Vol. 55, P 4467-4471. P.E. Kazin, M.A. Pogosova, L.A. Trusov, I.V. Kolesnik, O.V. Magdysyuk, R.E. Dinnebier Crystal structure details of La- and Bi-substituted

- hydroxyapatites: Evidence for LaO⁺ and BiO⁺ with a very short metal-oxygen bond // J. Solid State Chem. 2016, Vol. 237, P. 349-357.
5. L.A. Trusov, A.V. Vasiliev, M.R. Lukatskaya, D.D. Zaytsev, M. Jansen, P.E. Kazin. Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles // Chem. Comm. 2014, Vol. 50, P. 14581-14584.
 6. P.E. Kazin, M.A. Zykin, W. Schnelle, C. Felser, M. Jansen. Rich diversity of single-ion magnet features in the linear OCu^{III}O⁻ ion confined in the hexagonal channels of alkaline-earth phosphate apatites // Chem. Comm. 2014, Vol. 50, P.9325-9328.
 7. S.E. Kushnir, D.S. Koshkodaev, P.E. Kazin, D.M. Zuev, D.D. Zaytsev, M. Jansen. Rapid formation of a monolayer of oriented hard-magnetic strontium hexaferrite nanoparticles on a solid substrate // Adv. Eng. Mater. 2014, Vol. 16, P. 884-888.

Ученый секретарь Химического факультета МГУ имени
М.В. Ломоносова, к.х.н.

Зверева Н.Л.


