

УТВЕРЖДАЮ

ДИРЕКТОР

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН»

чл.-корр. РАН В.П. Федин

2018 г



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию **Гришанова Дмитрия Андреевича** «Пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония: синтез, строение и применение для получения наноматериалов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация Д.А. Гришанова посвящена изучению водно-пероксидных растворов гидроксокомплексов Ge(IV) и Te(IV), из которых были впервые выделены кристаллические пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония. Эти пероксокомплексы были использованы для получения композиционных материалов на основе диоксида германия, элементарного теллура, теллуридов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена. Такие наноматериалы являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Диссертация изложена на 123 страницах, состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы (139 источников), 47 рисунков и 8 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Актуальность темы вызвана как необходимостью расширения работ в малоизученной химии пероксокомплексов непереходных элементов. Ранее систематические работы в этой области пролили свет на возможность получения пероксостаннатов, пероксогерманатов и пероксотеллуратов. Пероксокомплексы могут эффективно применяться в качестве исходных систем для формирования наноразмерных покрытий на подложках различного состава и морфологии. Удобной формой являются аммонийные соли пероксокомплексов, способные количественно давать при термическом разложении соответствующие оксиды в чистом виде. Поэтому выбор водно-аммиачных растворов для получения пероксокомплексов вполне оправдан. Одним из перспективных

направлений создания новых анодных материалов является разработка материалов на основе GeO_2 , который обладает высокой удельной электрохимической ёмкостью, химической устойчивостью и стабильностью при длительном циклировании. Материалы на основе теллуридов (теллуриды) могут быть использованы в качестве анодных материалов в составе электродов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Поэтому задача получения таких наноматериалов, исходя из пероксокомплексов германия и теллура, вполне обоснована и актуальна.

В обзоре литературы рассматриваются все известные работы по пероксопроизводным германия и теллура. Рассмотрены методы их получения, строение, устойчивость. В КБСД имеются данные о 10 структурно охарактеризованных пероксокомплексах германия, все они содержат органические лиганды или прямую связь Ge-C. Помимо этого, имеется лишь три примера неорганических пероксокомплексов германия. Совершенно очевидно, что эта область остается малоизученной, и круг неорганических пероксогерманатов может быть расширен. Еще более пустынна химия пероксотеллуридов. Структурно охарактеризован лишь один (органический) пероксотеллурид, и есть косвенные данные об образовании пероксотеллуридов в растворе теллурида цезия. Вывод о желательности более подробного изучения пероксогерманатов и пероксотеллуридов напрашивается сам собой. Этот полностью обоснованный вывод и предопределил направление экспериментальной работы диссертанта.

В результате работы получен и структурно охарактеризован ряд новых ключевых пероксокомплексов германия и теллура. Среди новых соединений – первые примеры структурно охарактеризованных неорганических пероксо соединений теллура. Исходя из пероксогерманата аммония, разработан простой и удобный метод получения высокорастворимой формы диоксида германия. Растворимость в воде достигает 100 г/л; это уникальный случай для оксида постпереходного элемента (если не считать типичные неметаллы). Использование аммонийных солей пероксокомплексов в качестве предшественников позволило, путем простой термической или химической обработки, получить ряд уникальных наноматериалов на основе восстановленного оксида графена и диоксида германия, элементарного германия, диоксида теллура, элементарного теллура, теллуридов олова и сурьмы. «Пероксидный» метод формирования тонких пленок является отличной альтернативой другим методам (солювентотермальным, физическим), поскольку прост в исполнении и экологически безопасен. Кроме того, термическое разложение нанесенных пероксокомплексов не требует высоких температур и проходит без выделения токсичных продуктов. Присутствие аммония как противоиона позволяет избежать присутствия других металлов. Поэтому часть работы, посвященную получению и изучению перечисленных наноматериалов, следует признать очень удачной. Наконец – *finis coronat opus!* - полученные композиционные материалы исследованы в составе анодных материалов литий-ионных аккумуляторов (оксид графена – диоксид германия; оксид графена – германий), а композиты с теллуридами олова и сурьмы – в составе анодов литий-

и натрий-ионных аккумуляторов. Все они показали относительно высокие значения удельной электрохимической емкости, кулоновской эффективности циклирования и скоростных характеристик. Таким образом, они являются перспективными анодными материалами для соответствующих аккумуляторов. Полученные в работе результаты являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными. Основные результаты работы доложены на 11 российских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано шесть статьи в международных журналах из списка Web of Science и Scopus, включая журналы первого квартиля.

Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации.

По тексту диссертации можно сформулировать следующие замечания:

- 1) На с. 23 обсуждается образование органического пероксопроизводного теллура (VI) из $\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ и пероксида водорода. Утверждается, что на первой стадии роль пероксида водорода сводится к депротонированию гидроксильных групп с замыканием хелатных циклов и образованием промежуточно продукта 7б. На самом деле образование этого продукта уже предполагает двухэлектронное окисление теллура, поэтому роль пероксида здесь, по-видимому, сводится к прямому гидроксильрованию $\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ до $(\text{HO})_2\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, а замыкание цикла связано с замещением гидроксильной группы на алкоксидную на одной из последующих стадий.
- 2) В формуле аддукта диарилтеллурдиоксида (с. 25, рис. 11) очевидно, опечатка, на одну молекулу диоксида приходится не 3, а одна молекула кристаллизационной воды, именно так соединение сформулировано в оригинальной работе.
- 3) В таблице 6 не указано, имеется ли в виду массовое или атомное соотношение элементов. Вообще таблица требует пояснения. Не очень понятен четвертый столбец с кристаллическим и аморфным диоксидом германия, где величины содержания германия и кислорода отличаются друг от друга на порядок. Почему при прокаливании от температуры 80° до 650°C содержание германия в образце растет, а затем, при нагревании до 900°C – резко падает?

Эти замечания не снижают очень хорошего впечатления от высокого уровня работы диссертанта.

Таким образом, диссертация Гришанова Дмитрия Андреевича соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»).

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв был заслушан и утвержден на семинаре Отдела химии координационных кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН 26 октября 2018 г. (протокол 215).

Отзыв составил:

Г.н.с. лаборатории синтеза комплексных соединений,

Д.х.н., профессор РАН Соколов Максим Наильевич

630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3,

Тел. +7 (383) 330-9490

E-mail: caesar@niic.nsc.ru

Подпись	Соколова М.Н.
заверяю	Герасимова А.
Ученый секретарь ИНХ СО РАН	
"26" 10	2018 г.

Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН
Почтовый индекс, адрес организации	630090, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, д. 3
Веб-сайт	http://www.niic.nsc.ru/
Телефон	+7 (383) 330-94-90
Адрес электронной почты	niic@niic.nsc.ru
Список основных публикаций работников подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1 Adonin, S. A.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. Polynuclear Halide Complexes of Bi(III): From Structural Diversity to the New Properties. <i>Coord. Chem. Rev.</i> 2016, 312, 1–21. 2 Mikhailov, M. A.; Brylev, K. A.; Abramov, P. A.; Sakuda, E.; Akagi, S.; Ito, A.; Kitamura, N.; Sokolov, M. N. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of {Mo₆I₈}⁴⁺ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands. <i>Inorg. Chem.</i> 2016, 55 (17), 8437–8445. 3 Adonin, S. A.; Gorokh, I. D.; Samsonenko, D. G.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. Bi(III) Polybromides: A New Chapter in Coordination Chemistry of Bismuth. <i>Chem. Commun.</i> 2016, 52 (28), 5061–5063. 4 Recatalá, D.; Llusar, R.; Gushchin, A. L.; Kozlova, E. A.; Laricheva, Y. A.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Gómez, R.; Lana-Villarreal, T. Photogeneration of Hydrogen from Water by Hybrid Molybdenum Sulfide Clusters Immobilized on Titania. <i>ChemSusChem</i> 2015, 8 (1), 148–157. 5 Beltrán, A.; Mikhailov, M.; Sokolov, M. N.; Pérez-Laguna, V.; Rezusta, A.; Revillo, M. J.; Galindo, F. A Photobleaching Resistant Polymer Supported

	<p>Hexanuclear Molybdenum Iodide Cluster for Photocatalytic Oxygenations and Photodynamic Inactivation of: <i>Staphylococcus Aureus</i>. <i>J. Mater. Chem. B</i> 2016, 4 (36), 5975–5979.</p> <p>6 Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Virovets, A. V.; Floquet, S.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Cadot, E.; Vicent, C.; Fedin, V. P. Grafting $\{Cp^*Rh\}^{2+}$ on the Surface of Nb and Ta Lindqvist-Type POM. <i>Dalt. Trans.</i> 2015, 44 (5), 2234–2239.</p> <p>7 Moussawi, M. A.; Leclerc-Laronze, N.; Floquet, S.; Abramov, P. A.; Sokolov, M. N.; Cordier, S.; Ponchel, A.; Monflier, E.; Bricout, H.; Landy, D.; Haouas, M.; Marrot, J.; Cadot, E. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ-Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017, 139 (36), 12793–12803.</p>
--	--

Директор ФГБУН ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН
 член-корреспондент РАН, д.х.н., проф.

Федин В.П.

« 15 » октября 2018 г.



(Handwritten signature in blue ink)