

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**Приходченко Петра Валерьевича на тему: «ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ
ОЛОВА И СУРЬМЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ»,**

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Оксиды олова и сурьмы находят широкое применение в целом спектре устройств и материалов преимущественно в виде тонких пленок на различных подложках. При этом известные методы формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы имеют ряд ограничений. Например, до последнего времени в качестве прекурсоров в подавляющем большинстве случаев использовались галогенидные или аллокси-производные, что не позволяло применять методы «мокрой» химии для формирования тонких пленок оксидов олова и сурьмы на кислотонеустойчивых подложках, а также приводило к необходимости высокотемпературной обработки получаемого композита. Поэтому внимание значительного числа исследователей направлено на разработку новых методов создания наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы. В этой связи, перокксосоединения представляются перспективными прекурсорами, поскольку разлагаются при относительно невысоких температурах с образованием соответствующих оксидов или солей, кислорода и воды. Однако перокксосоединения олова и сурьмы до последнего времени не были исследованы и охарактеризованы.

С учётом всего выше указанного тему диссертации, представленную к защите Приходченко П.В., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Приходченко П.В. изложена на 238 страницах и состоит из введения, 8 глав, заключения, выводов, трех приложений и списка цитируемой литературы (303 наименования). Диссертация включает 15 таблиц, 106 рисунков, 12 уравнений и 6 схем.

В *введении* кратко описаны известные на сегодняшний день способы получения тонких пленок диоксида олова, показаны основные проблемы в этой области и сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В главе 1 описаны результаты исследования методом ЯМР (^{17}O , ^{119}Sn) равновесий в водно-пероксидных растворах соединений олова(IV) в кислой и основной средах.

В главе 2 представлены подходы к синтезу гидропероксостаннатов щелочных металлов и результаты исследования их строения различными физическими и химическими методами.

В главе 3 описаны синтез и строение гидроксо- и гидропероксоантимонатов щелочных металлов.

В главе 4 кратко представлен разработанный автором метод получения тонких пленок оксидов олова и/или сурьмы из пероксидодержащих прекурсоров, перечислены преимущества данного метода по сравнению с другими методами "мокрой" химии.

В главе 5 изложены результаты исследования водородных связей с участием перок-

сида водорода в кристаллических пероксогидратах и предложен механизм взаимодействия пероксидсодержащего прекурсора с поверхностью подложки при получении тонких пленок оксидов олова или сурьмы «пероксидным» методом.

В главе 6 представлены результаты полученных автором из пероксидных прекурсоров композитных материалов на основе оксидов олова или сурьмы и оксида графена, а также продуктов их восстановления.

В главе 7 приведены результаты исследования композиционных материалов на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) сурьмы(III), полученных из пероксосстанннатов и пероксоантимонатов, соответственно.

В главе 8 подробно описаны результаты электрохимического исследования полученных в данной работе композитов на основе оксидов или сульфидов олова или сурьмы и оксида графена в качестве анодных материалов в составе литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

В *заключении* проведено обобщение полученных результатов и проанализирована перспектива их использования для получения новых перспективных наноматериалов.

Основные итоги диссертационной работы Приходченко П.В. сводятся к следующему:

- Разработаны подходы к синтезу гидропероксокомплексов олова и сурьмы, получены из водно-пероксидных растворов устойчивые пероксостанннаты и пероксоантимонаты щелочных металлов;
- Охарактеризовано строение полученных пероксокоединений олова и сурьмы, установлено их координационное строение. На примере гидропероксостанннатов щелочных металлов впервые доказана возможность существования гомолептических октаэдрических гидропероксокомплексов;
- Разработан метод получения тонких пленок оксидов олова и/или сурьмы, который заключается в осаждении на поверхность подложки пероксостанннатов и/или пероксоантимонатов, соответственно, с последующей термообработкой. Продемонстрированы преимущества данного метода по сравнению с известными способами получения аналогичных наноразмерных покрытий;
- Исследованы закономерности образования водородных связей молекулами пероксида водорода в кристаллических пероксогидратах, показана определяющая роль протонодонорных водородных связей пероксида водорода в формировании кристаллических структур пероксогидратов. Предложен механизм взаимодействия золя пероксостаннната или пероксоантимоната с поверхностью подложки, который основан на образовании водородных связей координированными с атомом металла гидропероксогруппами и кислородсодержащими группами на поверхности субстрата;
- С использованием разработанного «пероксидного» метода получены композиционные материалы, в которых оксиды или сульфиды олова или сурьмы образуют тонкие пленки на поверхности оксида графена, охарактеризованы продукты их восстановления. Материалы на основе оксидов и сульфидов сурьмы и восстановленного оксида графена получены впервые;
- Электрохимическими методами охарактеризованы полученные в данной работе композиционные материалы на основе оксида графена и оксидов или сульфидов олова или сурьмы в качестве анодных материалов в составе литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Показано, что использование пероксостанннатов или пероксоантимонатов в качестве прекурсоров позволяет получать перспективные анодные материалы для аккумуляторов нового поколения.

В целом, сформулированные положения, выносимые назащиту, научная новизна ра-

боты, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для получения новых композиционных наноматериалов на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы, в том числе, для получения анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Приведённые в диссертационной работе сведения о химии пероксида водорода и пероксокомплексов олова и сурьмы будут востребованы в лабораторных и технологических процессах с участием пероксида водорода.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, прекрасно читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации констатировано, что оксиды олова и сурьмы имеют потенциальное применение в качестве газовых сенсоров. На чём основан химизм этой сенсорики и каков аналитический сигнал, на котором основано детектирование того или иного газа?
2. В работе предложен метод генерирования перекиси водорода в безводных условиях (например, в этилацетате). Имеет ли этот синтез практическое применение для проведения реакций с тем или иным химическим соединением в безводных средах? Обычно окислительный потенциал H_2O_2 существенно зависит от кислотности среды. Будет ли меняться способность безводной перекиси водорода в том случае, если в систему вводятся следы воды?
3. Перекись водорода характеризуется более сильными кислотными свойствами, чем вода и, соответственно, гидропероксо-анион менее основен, чем гидроксильный. В то же время в работе показано, что менее основный анион HOO^- вытесняет гидроксил из комплексов. С чем это связано? Почему в работе нет ни слова об альфа-эффекте применительно к изученным процессам с участием пероксидов?
4. В работе генерирована шестиосновная кислота $Sn(OOH)_6^{2-}$. Каковы кислотные свойства этого аниона? Почему гидроксокомплексы олова легко полимеризуются, образуя оксомостиковые соединения, тогда как $Sn(OOH)_6^{2-}$ существует в виде мономера? Как ведёт себя $Sn(OOH)_6^{2-}$ в присутствии сильного стерически затруднённого основания?
5. Является ли выбор пероксидов олова и сурьмы случайным или при постановке работы предполагалось, что легирование SnO_2 небольшими добавками сурьмы столь сильно меняет проводимость широкозонного проводника, что они становятся материалами обладающими едва ли не металлической проводимостью?
6. В работе получены тонкие плёнки оксида олова. Какой диапазон подложек может быть использован и какие существуют требования к разного вида подложкам для подобного нанесения?

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, ее выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают. Автограферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 41 статьях в отечественных и зарубежных изданиях (40 из них опубликованы в изданиях, рекомендованных к опубликованию ВАК РФ), главе в книге и в двух одобренных заявках на патенты США.

Диссертационная работа Приходченко П.В. соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (области исследования 1–7). Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Приход-

ченко Пётр Валерьевич, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,
член-корреспондент РАН,
заведующий кафедрой физической органической химии
Санкт-Петербургского государственного
университета

Кукушкин В. Ю.

5 мая 2014 г., Санкт-Петербург



Подпись В. Ю. Кукушкина заверяю.

без енергии по соударству заверенность работ В.Ю.

5 мая 2014 г.

e-mail: kukushkin@VK2100.spb.edu

Тел.: +7-812-428-68-90