

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента на диссертационную работу**  
**Приходченко Петра Валерьевича**  
**«Перокксосоединения олова и сурьмы: синтез, строение и применение**  
**для получения наноматериалов»,**  
**представленную на соискание ученой степени доктора химических наук**  
**по специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Координационные и элементоорганические соединения олова и сурьмы играют огромную роль в различных областях: они применяются в качестве лекарственных средств и катализаторов, и протекание многих промышленно важных химических процессов связано с превращениями в координационном окружении этих элементов. Среди наноматериалов, содержащих в своем составе соединения олова и сурьмы, значительную часть составляют композиты с наноразмерными покрытиями. В литературе описаны различные способы получения тонких пленок на основе оксидов олова и сурьмы, однако они обладают рядом существенных ограничений и недостатков. Одним из важных направлений в разработке методов получения наноматериалов является поиск новых прекурсоров, поскольку именно состав и свойства прекурсора во многом определяют характеристики получаемого материала. В связи с этим диссертационная работа **Приходченко П.В.**, посвященная созданию подходов к синтезу перокксосоединений олова и сурьмы, установлению особенностей их строения и свойств, а также разработке эффективных методов применения данных соединений для получения наноматериалов, **является актуальной**. Следует отметить, что представленная работа является развитием начатого в лаборатории окислителей ИОНХ РАН Е.Г. Ипполитовым и Т.А. Трипольской изучения перокксостанната натрия и пероксоантимонатов натрия, калия и бария и представляется **актуальной** как в качестве фундаментального исследования строения и свойств перокксосоединений олова и сурьмы, так и для решения важных прикладных задач получения новых наноматериалов.

**Научная новизна и практическая значимость—работы заключается в следующем:** Разработаны подходы к синтезу и получены устойчивые перокксосоединения олова и сурьмы, определено их строение и свойства. Разработан новый оригинальный метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы, который основан на использовании водно-пероксидных растворов перокксостанната и пероксоантимонатов в качестве прекурсоров. Предложенный "пероксидный" метод позволяет получать широкий спектр композитных наноматериалов, в которых наночастицы оксидов или сульфидов олова и/или сурьмы образуют тонкие пленки на поверхности подложек различного состава и морфологии том числе, на частицах оксида

графена и кислотонеустойчивых материалах. Практическая значимость работы безусловна, так как полученные сведения о химии пероксида водорода и пероксокомплексов олова будут востребованы в лабораторных и технологических процессах с участием пероксида водорода, в том числе, пероксида водорода, стабилизированного стannатами. Методические подходы, использованные в данной работе при изучении равновесий в водно-пероксидных системах олова и сурьмы, могут быть применены для исследования водно-пероксидных систем других элементов. Предложенный метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы открывает новые возможности для получения широкого спектра наноматериалов, в том числе новых анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

**Диссертация** состоит из введения, в котором дается краткая характеристика области исследования автора, формулируется цель и ставятся задачи работы, восьми глав, в которых представлены результаты и их обсуждение, заключения, выводов, приложений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на **238** страницах машинописного текста, включает **15** таблиц, **6** схем и **106** рисунков.

**В первой главе**, представлены результаты исследования систем водно-пероксидных растворов соединений олова(IV) ( $\text{SnCl}_4\text{-MeOH-H}_2\text{O}_2$  и  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2$ ), методом ЯМР  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{17}\text{O}$ , что позволило установить закономерности образования гидропероксокомплексов, выявить условия конкуренции между  $\text{OH}^-$  и  $\text{OOH}^-$  лигандами и найти оптимальные условия замещения гидроксолигандов гидропероксогруппами в координационной сфере атомов Sn(IV).

**Во второй главе** описаны подходы к синтезу гидропероксостаннатов, которые плавно вытекают из результатов, полученных при изучении равновесий, а также результаты исследования строения гидропероксостаннатов щелочных металлов. Автором использован весь имеющийся набор физических и физико-химических методов исследования, в том числе, методы химического анализа, термогравиметрии, рентгенографии порошка, колебательной, мессбауэровской и рентгенофотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии, ЯМР порошков на ядрах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ , спектроскопии EXAFS. Гидропероксостаннаты рубидия и цезия были также охарактеризованы и методом PCA. Следует отметить, в структуре  $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$  слабо искаженный координационный октаэдр атома олова(IV) образован шестью монодентатно координированными гидропероксогруппами, каждая из которых участвует в образовании водородной связи, как донор и акцептор протона, приводя к супрамолекулярным композициям.

**В третьей главе** представлены сведения о синтезе и строении гидроксо- и гидропероксосоединений сурьмы(V). Находкой автора является использование, наряду с другими методами, спектроскопии КР для идентификации полученных соединений, показано, что положение спектральных линий  $\nu(\text{O}-\text{O})$  чувствительно к координации пероксогрупп атомом металла и смещено в низкочастотную область по сравнению со свободным пероксидом.

**В четвертой главе** описан метод получения тонких пленок на основе оксидов олова и/или сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров, который заключается в использовании водно-пероксидных растворов гидроксосоединений олова(IV) и/или сурьмы(V) в качестве исходных систем (прекурсоров) для получения наноразмерных оксидных покрытий. Следует отметить, что предложенный автором "пероксидный" метод является достаточно простым и изящным и позволяет также получать оксидные и сульфидные покрытия смешанного состава, содержащие олово и сурьму в различном соотношении, и тонкие пленки оксидов и сульфидов олова и сурьмы, допированные литием, натрием или другими элементами.

**В пятой главе** изложены результаты исследования водородных связей с участием молекул пероксида водорода в кристаллических пероксогидратах, и обсуждаются особенности взаимодействия пероксидсодержащего прекурсора с поверхностью подложки. Надо отметить, что автором проделан огромный объем работы, связанный с синтезом большого количества кристаллических пероксогидратов аминокислот (в первые получены более 20 новых пероксогидратов органических и неорганических соединений), исследование их свойств а также анализ и рентгеноструктурных данных и результатов квантово-химических расчетов. Полученные в работе данные позволили впервые провести сравнительный анализ геометрических параметров водородных связей с участием молекул пероксида водорода в пероксогидратах аминокислот, который свидетельствует о большей прочности водородных связей, в которых молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  является протонодонором, по сравнению с аналогичными взаимодействиями с участием молекул воды в гидратах  $\alpha$ -аминокислот. Показано, что водородные связи пероксида водорода являются определяющими при формировании структур пероксогидратов органических соединений и могут обеспечивать преимущественное осаждение золя пероксосоединений олова и сурьмы на поверхности подложки.

**В шестой главе** описаны синтез и результаты исследования наноматериалов на основе оксидов олова и сурьмы и оксида графена и продуктов их восстановления. "Пероксидный" метод позволяет получать тонкие пленки оксидов или сульфидов олова или сурьмы как на неорганических подложках, так и на материалах органического

состава, например на частицах оксида графена (GO). В полученном композитном материале пероксостаннат-оксид графена по данным СПЭМ наночастицы пероксокомплексов олова(IV) образуют сплошное равномерное покрытие на поверхности частиц оксида графена. Хорошая морфология покрытия достигается и в случае пероксоантимоната. Температурная обработка материалов пероксостаннат-оксид графена и пероксоантимонат-оксид графена приводит к восстановлению оксида графена и кристаллизации оксидов на поверхности частиц восстановленного оксида графена, причем при нагревании образцов вакууме при высокой температуре происходит частичное восстановление оксидов. Например, по данным РФА в условиях вакуума кристаллизация оксида сурьмы(III) в исходном образце *GO-SbOOH* происходит уже при температуре 300°C, а при 650°C образуются кристаллы элементарной сурьмы.

**В седьмой главе** описаны синтез и результаты исследования наноматериалов на основе сульфидов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена. Наличие пероксида в составе покрытия открывает дополнительные возможности для последующей химической модификации композиционного материала. Обработка сероводородом и последующее нагревание в вакууме позволили получить тонкие однородные пленки соответствующих сульфидов на поверхности частиц восстановленного оксида графена. Следует отметить, что композит на основе сульфида сурьмы и восстановленного оксида графена получен и охарактеризован впервые. Исследования проводились методами электронной и рентгеновской дифракции.

**В восьмой главе** изложены результаты электрохимического исследования анодных материалов на основе восстановленного оксида графена и оксидов или сульфидов олова или сурьмы, полученных "пероксидным" методом для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Показано, что использование пероксидсодержащих прекурсоров позволяет получать композиционные наноматериалы на основе восстановленного оксида графена и оксидов и сульфидов олова и сурьмы, которые являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов и обладают улучшенными электрохимическими характеристиками.

По работе имеются следующие замечания, которые не носят принципиального характера.

1. Терминология при описании водородных связей. Это замечание относится ко всей работе, так как не существует протонодонорных и протоноакцепторных водородных связей. Употребление такой терминологии неверно. Гидроперекись как и вода являются бифункциональными соединениями и могут образовывать водородную связь как протонодонор (кислота за счет кислого атома водорода) так и протоноакцептор (основание) за счет кислорода с неподеленными парами электронов. Не понятно, почему

при обсуждении водородных связей автор практически не использует расстояния Н...А , то-есть непосредственно водородной связи. Это приводит к тому, что таблица 8 достаточно сложна для восприятия.

2. В качестве недостатка предлагаемого метода получения тонких пленок оксидов олова и сурьмы можно отметить токсичность тетраметиламмониевых солей, которые используются в качестве исходных соединений. Можно ли заменить гидроксид тетраметиламмония на гидроксиды щелочных металлов? Как это влияет на состав получаемых пленок?

Указанные при обсуждении работы недостатки не снижают высокой оценки представленной диссертации. Исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием полного арсенала физических и физико-химических методов исследования и достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. В работе Приходченко П.В. решена важная научная проблема неорганической химии, связанная с поиском новых возможностей получения перспективных наноматериалов широкого спектра применения. Им разработан общий комплексный подход к получению новых функциональных материалов.

Диссертация Приходченко П.В. является законченной научно-исследовательской работой, вносит существенный вклад в развитие неорганической химии, так как автором созданы фундаментальные основы получения композитных материалов на основе соединений олова и сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров. Результаты исследования открывают огромные перспективы для решения фундаментальных и прикладных задач физической химии, химии элементоорганических соединений, координационной химии, биохимии и ведет к созданию новых наноматериалов.

Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации. Диссертация логично построена, представлен весь необходимый материал. Основное содержание диссертации опубликовано в российских и международных журналах с высоким индексом цитирования (41 статья, глава в книге, 2 одобренных заявки на патент). Результаты работы представлены на международных конференциях.

Диссертационная работа Приходченко П.В. соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (области исследования 1–7). В целом считаю, что диссертационная работа Приходченко П.В. по актуальности, ценности полученных результатов, научной новизне, практической значимости, объему 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, Приходченко Пётр Валерьевич, заслуживает

присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 –  
*неорганическая химия.*

Доктор химических наук, профессор,  
заведующая лабораторией  
гидридов металлов Института  
элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН

*Шубина*

Шубина Елена Соломоновна

(8(499)135-18-71, e-mail: shu@ineos.ac.ru)



ПОДПИСЬ  
УДОСТОВЕРЯЮ  
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН

*Сертификат  
подтверждает*