

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

На правах рукописи



ПРИХОДЧЕНКО ПЕТР ВАЛЕРЬЕВИЧ

ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА И СУРЬМЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ
И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ХИМИЯ ВОДНО-ПЕРОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА(IV)	12
2. ГИДРОПЕРОКСОСТАНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	23
2.1. Синтез гексагидропероксостаннатов щелочных металлов	23
2.2. Строение гексагидропероксостаннатов щелочных металлов по данным спектральных и дифракционных методов исследования	25
2.3. Синтез и строение наночастиц олигомерного гидропероксостанната	39
3. ГИДРОКСО- И ГИДРОПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ(V)	51
3.1. Синтез и строение гидроксоантимонатов щелочных металлов	51
3.2. Синтез и строение пероксосоединений сурьмы(V)	62
4. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И/ИЛИ СУРЬМЫ ИЗ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ	70
5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСОГИДРАТАХ. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩЕГО ПРЕКУРСОРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПОДЛОЖКИ	77
6. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И СУРЬМЫ И ОКСИДА ГРАФЕНА И ПРОДУКТОВ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ	87
6.1. Получение наноматериалов на основе оксидов олова и оксида графена и продуктов их восстановления	87
6.2. Получение наноматериалов на основе оксидов сурьмы и оксида графена и продуктов их восстановления	98
7. НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И СУРЬМЫ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА	106
7.1. Наноматериалы на основе сульфида олова(IV) и восстановленного оксида графена	108
7.2. Наноматериалы на основе сульфида сурьмы(III) и восстановленного оксида графена	114
8. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ОКСИДОВ ИЛИ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА ИЛИ	

СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ "ПЕРОКСИДНЫМ" МЕТОДОМ, ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	122
8.1. Анодные материалы на основе восстановленного оксида графена и оксидов или сульфидов олова или сурьмы, полученные "пероксидным" методом, для литий-ионных аккумуляторов	124
8.1.1. Исследование материалов на основе восстановленного оксида графена и оксида олова в составе анодов в литий-ионных аккумуляторах	126
8.1.2. Исследование материалов на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) и сурьмы(III) в составе анодов в литий-ионных аккумуляторах	135
8.2. Анодные материалы на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) или сурьмы(III), полученные "пероксидным" методом, для натрий-ионных аккумуляторов	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
ВЫВОДЫ	163
Приложение А. Методики синтеза веществ и материалов	166
Приложение Б. Методики физико-химических исследований и оборудование	175
Приложение В. Кристаллические структуры пероксигидратов	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	205
БЛАГОДАРНОСТИ	237

ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы на основе соединений олова и сурьмы представляют большой научный и практический интерес. Так, диоксид олова находит широкое применение в качестве электродного материала в солнечных батареях [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], компонента в светоиспускающих диодах [12, 13, 14], жидкокристаллических дисплеях [15, 16, 17, 18], в транзисторах [19, 20] и так называемых «умных окнах» [21, 22, 23], а также является активным материалом в газовых сенсорах [24, 25, 26, 27, 28, 29]. Оксиды сурьмы используются в качестве ультрафиолетовых фильтров, ингибиторов пламени в составе пластиков и тканей [30, 31, 32, 33, 34]. Наиболее широко оксиды сурьмы применяются как допирующие агенты в составе допированного сурьмой диоксида олова [35, 36, 37, 38, 39] (antimony-doped tin oxide, АТО), обеспечивая хорошую проводимость данного материала. Среди наноматериалов, содержащих в своем составе соединения олова и сурьмы, значительную часть составляют композиты с наноразмерными покрытиями. В частности, в последний годы значительное число работ посвящено синтезу и исследованию свойств композиционных материалов, в которых диоксид олова образует тонкие пленки на поверхности частиц оксида графена. Данные материалы предлагается использовать в качестве перспективных материалов для литий- [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48] и натрий-ионных аккумуляторов [49], конденсаторов [50, 51, 52], газовых сенсоров [53, 54, 55], и для решения других прикладных задач [56, 57, 58].

Наблюдается устойчивый интерес исследователей к материалам на основе диоксида олова: по данным системы Web of Science, число публикаций за 2012 год, посвященных диоксиду олова и наноматериалам на его основе, превысило 1000, причем более четверти этих статей описывает создание и исследование тонких пленок SnO₂ (рис. 1).

В настоящее время для создания тонких пленок оксидов олова и/или сурьмы используются разнообразные методы синтеза, такие как

золь-гель метод [59, 60, 61], химическое парофазное осаждение (CVD-метод) [62, 63, 64], PVD-процесс [65, 66], ультразвуковая химия [67] и другие. Все используемые в настоящее время методы формирования покрытий на основе оксида олова или сурьмы можно условно подразделить на две большие группы - "мокрые" и "сухие", каждой из которых присущи свои преимущества и недостатки.

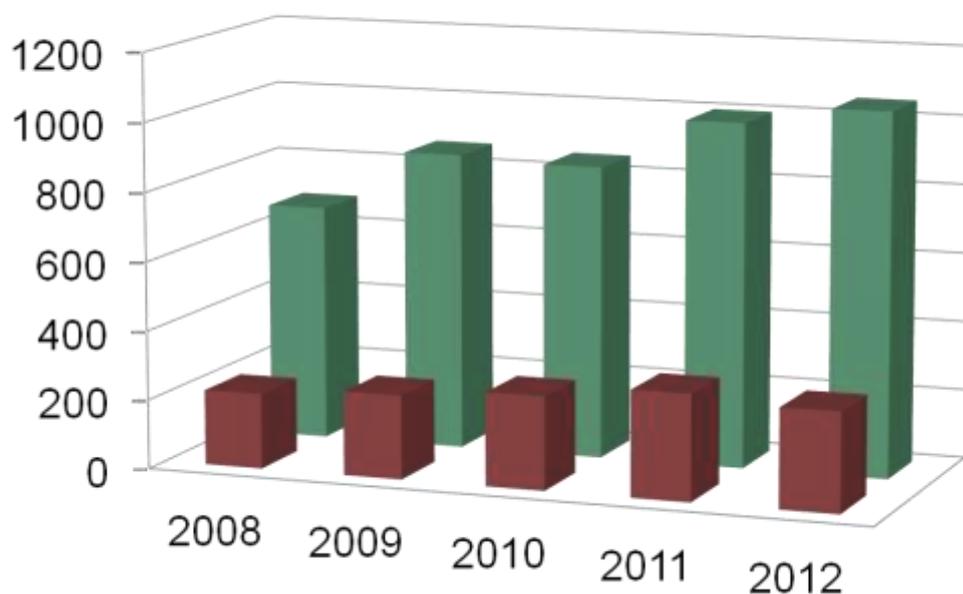


Рис. 1. Количество публикаций, посвященных диоксиду олова (зеленым цветом) и, в том числе, тонким пленкам на основе диоксида олова (коричневый цвет), по данным Web of Science за 2008-2012 года.

Золь-гель метод, который следует отнести к "мокрым" методам получения оксидных покрытий, давно известен как эффективный метод синтеза неорганических материалов (оксидов) как в виде наноразмерных покрытий, так и порошков. В его основе лежит применение коллоидных растворов исходных реагентов в качестве прекурсоров, последующее образование геля и термическая обработка материала с целью формирования кристаллической фазы. Использование коллоидного

раствора позволяет более свободно смешивать компоненты и изменять их соотношение, кроме того, наноразмерность частиц золя и его последующая обработка позволяют получать разнообразные по свойствам материалы.

Золь-гель метод широко применяется для формирования наноразмерных покрытий на основе оксида олова, в том числе допированного различными элементами (Sb, F, In, B, Zn и др.). В качестве прекурсора зачастую используют хлориды [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74] и оксалаты [75, 76] олова (II, IV). Таким образом, осаждение практически всегда осуществляется из кислой среды, а затем материал подвергают термической обработке, что позволяет получать оксидные покрытия различной морфологии и толщины от 2-5 нм до 1-5 мкм. Кристаллическая фаза диоксида олова формируется при нагревании до 400-500°C. В качестве прекурсоров также используют алкоголяты олова. Полученный в результате гидролиза и конденсации гель наносят на поверхность субстрата и подвергают термической обработке, в результате чего формируется кристаллическая фаза оксида олова [77, 78, 79, 80].

Техническое оформление золь-гель метода не требует дорогостоящего оборудования и позволяет получить равномерное наноразмерное покрытие на подложках сложной формы и размером частиц от 10 нм. К недостаткам данного метода следует отнести низкие значения pH прекурсоров, что ограничивает круг материалов, используемых в качестве подложки, а также необходимость специальных мер для регулирования скорости гидролиза прекурсора. Один из приемов, позволяющих контролировать скорость гидролиза прекурсора, заключается в добавлении в исходный раствор соединения (capping agent), которое образует устойчивые комплексы с атомами олова и/или сурьмы; в дальнейшем остаточные количества лиганда удаляют в ходе термической обработки. Гидроксокомплексы олова и сурьмы, образующиеся при высоких значениях pH, устойчивы, поэтому в этих условиях органические лиганды неэффективны для регулирования скорости гидролиза, и основные растворы соединений олова и сурьмы до последнего времени не

применялись в качестве прекурсоров соответствующих наноразмерных покрытий.

Одним из примеров золь-гель метода являются процедура "dip-coating" - погружение подложки в раствор, содержащий соответствующий прекурсор, причем процесс гидролиза определяется составом и концентрацией исходного соединения, выбором растворителя и скоростью извлечения подложки из раствора [81, 82, 83, 84].

Известный метод Печини также является частным случаем золь-гель процесса [85]. Его отличительной особенностью является использование гидроксокарбоновых кислот, которые способны образовывать хелатные комплексы со многими катионами и вступать в реакцию поликонденсации (этерификации) с многоатомными спиртами, что позволяет контролировать скорость гидролиза и, соответственно, морфологию конечного продукта. Чаще всего в таких процессах используются лимонная кислота и этиленгликоль. Реакция этерификации начинается при температуре немногим выше 100°C и заканчивается с образованием полимерного геля при температурах около 200°C . Дальнейший термолиз геля позволяет избавиться от органической компоненты и получить желаемую фазу [86]. Метод Печини обладает высокой степенью универсальности и позволяет получать различные типы оксидных материалов, однако в результате неизбежно происходит загрязнение продукта углеродсодержащими соединениям, главным образом карбонатами, что зачастую негативно влияет на конечные свойства материала. Преимущества метода Печини состоят в том, что он позволяет приготовить сложные составы, обеспечивает хорошую однородность благодаря смешению исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, а также позволяет контролировать стехиометрию в синтезируемых образцах и морфологию продукта. Методом Печини обычно получают сложнооксидные материалы с размером частиц порядка сотен нанометров [87, 88].

К группе "сухих" методов получения наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы относятся разнообразные способы конденсации из газовой фазы, которые, в свою очередь, можно поделить на два подраздела. Во-первых, это методы в основе которых лежит формирование твердого продукта в результате химической реакции исходных реагентов в газовой фазе с последующим осаждением или при взаимодействии непосредственно с подложкой (химическое парофазное осаждение, CVD-метод). Среди данных методов следует отметить электрохимическое осаждение [89, 90, 91], эпитаксиальное наращивание [92, 93, 94, 95], термическое окисление [96, 97], гидролиз в пламени [98, 99], распылительный пиролиз [100, 101, 102, 103, 104, 105, 106] и другие. Кроме того, к "сухим" методам следует отнести методы физической конденсации (физическая конденсация из газовой фазы (PVD): импульсное лазерное испарение и осаждение [107, 108, 109, 110] и другие, для которых общим признаком является отсутствие какой-либо химической реакции в процессе формирования покрытия на поверхности субстрата.

К недостаткам "сухих" методов можно отнести загрязнение покрытия материалом камеры распыления, необходимость тщательной очистки больших объемов газа от примесей CO_2 во избежание образования карбонатов. Как правило, "сухие" методы используют для нанесения покрытий на объекты сравнительной большой площади и они плохо применимы для создания тонких оксидных пленок на микро- или наноразмерных материалах.

Несмотря на большой набор известных методов формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы, существует ряд нерешенных проблем, например, известные методы нанесения тонких пленок оксидов олова и сурьмы неприменимы для микро- или наноразмерных кислотонеустойчивых материалов, требуют добавления в исходные системы органических лигандов и высокотемпературной обработки. Таким образом, поиск и разработка новых подходов и методов формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова или

сурьмы на поверхности различных подложек является актуальной задачей современной неорганической химии.

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 последнее время для получения материалов на основе соединений переходных элементов IV-VI групп предложено использовать соответствующие пероксокомплексы [111], которые были достаточно подробно охарактеризованы ранее. Возможность использования пероксосоединений олова и сурьмы в качестве прекурсоров наноматериалов до недавнего времени не рассматривалась, поскольку указанные соединения не были подробно исследованы.

Следует отметить, что наибольшее число структурно охарактеризованных координационных пероксосоединений приходится на соединения переходных металлов, однако большую часть среди них представляют пероксокомплексы (с лигандом $O-O^{2-}$) и только 14 соединений [112, 113], содержащих гидропероксолиганды (OOH^-). Пероксокомплексы непереходных элементов исследованы в меньшей степени. Помимо пероксокарбонатов, пероксодисульфатов и пероксодифосфатов, известны лишь 20 структурно охарактеризованных координационных пероксосоединения p-элементов, в том числе, опубликованы данные рентгеноструктурного анализа для пероксомостиковых соединений бора [114], кремния [115], галлия [116, 117, 118], германия [119, 120, 121], олова [122, 123, 124], сурьмы [125, 126, 127], теллура [128] и висмута [129]. Однако, до последнего времени отсутствовали сведения о структурных исследованиях гидропероксокомплексов непереходных элементов, поэтому представленные в данной работе результаты представляют интерес, как первые и единственные на сегодняшний день структурные данные для соединений p-элементов с координированными гидропероксолигандами. Кроме того, гексагидропероксостаннаты остаются до сих пор

единственными известными гомолептическими гидропероксокомплексами, в которых координационная сфера атома образована исключительно гидропероксолигандами. Водно-пероксидные растворы гидроксосоединений олова(IV) известны с 40-х годов прошлого века, когда было обнаружено, что данные системы являются эффективными стабилизаторами пероксида водорода [130], [131], [132], однако исследование взаимодействия пероксида водорода и соединений олова и сурьмы было организовано лишь спустя несколько десятилетий в 1980-х годах в лаборатории окислителей ИОНХ РАН член-корр. РАН Е.Г. Ипполитовым. Данная работа является продолжением работ Ипполитова Е.Г. и Т.А. Трипольской [133, 134, 135] и представляется актуальной, в том числе, и как фундаментальное исследование условий образования, строения и свойств пероксосоединений олова и сурьмы.

Цель работы заключается в создании подходов к синтезу пероксосоединений олова и сурьмы, установлении особенностей их строения и свойств и разработке эффективных методов применения данных соединений для получения наноматериалов.

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование равновесия в водно-пероксидных растворах соединений олова методом ЯМР (^{119}Sn , ^{17}O) и определение условий образования пероксокомплексов (рН, концентрация пероксида водорода).
2. Разработка методов синтеза гидропероксостаннатов щелочных металлов и определение их состава и особенностей строения различными химическими и физическими методами.
3. Исследование механизма образования и стабилизации золя пероксостанната.
4. Разработка синтеза и определение особенностей строения гидроксо- и пероксосоединений сурьмы(V).

5. Разработка метода формирования наноразмерных покрытий пероксостанната и пероксоантимоната на поверхности подложек различной природы.

6. Исследование водородных связей с участием молекулы пероксида водорода в кристаллических пероксогидратах и определение вероятной роли водородных связей в процессе формирования тонких пленок из растворов пероксосоединений олова и сурьмы.

7. Получение композиционных наноматериалов на основе оксидов олова и сурьмы и оксида графена и продуктов их восстановления.

8. Получение композиционных материалов на основе сульфидов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена из пероксидсодержащих прекурсоров.

9. Исследование электрохимических характеристик полученных композиционных материалов на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы и оксида графена в качестве анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Объектами исследования являются водно-пероксидные системы соединений олова(IV) и сурьмы(V), твердые гидроксо и гидропероксостаннаты и антимонаты, пероксогидраты органических и неорганических соединений, композитные материалы, полученные с использованием пероксосоединений олова и сурьмы.

1. ХИМИЯ ВОДНО-ПЕРОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА(IV)

Как было отмечено выше, водно-пероксидные системы соединений олова(IV) давно известны как эффективные стабилизаторы пероксида водорода. Тем не менее, в течение долгого времени образование пероксосоединений олова не предполагалось и впервые систематическое исследование взаимодействия соединений олова(IV) с пероксидом водорода было начато Ипполитовым Е.Г. в 1980-х годах. В частности, в работе [134] методом ЯМР ^{19}F было показано, что в водно-пероксидных растворах гидроксопентафторостанната аммония пероксид водорода взаимодействует с координационной сферой олова(IV). Из анализа мультиплетности сигналов ЯМР ^{19}F было сделано заключение, что в системе предпочтительно образуются комплексы с монодентантно координированными лигандами, причем наиболее вероятными замещающими лигандами выступают гидропероксолиганды, которые в щелочной среде образуют гидропероксокомплексы, а в кислых растворах равновесие сдвигается в сторону образования фторокомплексов.

Нами продолжены исследования водно-пероксидных систем соединений олова (IV) методом ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O : было исследовано взаимодействие пероксида водорода с оловом(IV) в кислой и основной среде (системы $\text{SnCl}_4\text{-MeOH-H}_2\text{O}_2$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2$, соответственно). ЯМР спектры зарегистрированы к.х.н. Г.А. Киракосян, д.ф.-м.н., проф. В.П. Тарасовым (ИОНХ РАН), д.х.н. М.А. Федотовым и к.ф.-м.н. Д.Ф. Хабибулиным (ИК СО РАН, Новосибирск).

В ходе исследований методом ЯМР ^{119}Sn системы тетрагидрид олова – метанол – пероксид водорода установлено, что при добавлении безводного пероксида водорода к раствору SnCl_4 в метаноле (MeOH) не происходит замещения лигандов в исходном комплексе $\text{SnCl}_4(\text{MeOH})_2$: спектр ЯМР ^{119}Sn с единственным интенсивным сигналом с химическим сдвигом -599 м.д. остается неизменным (рис. 2). Однако вода легко вытесняет молекулы метанола из координационной сферы атомов

олова(IV) с образованием комплекса $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и последующим гидролизом тетрахлорида олова.

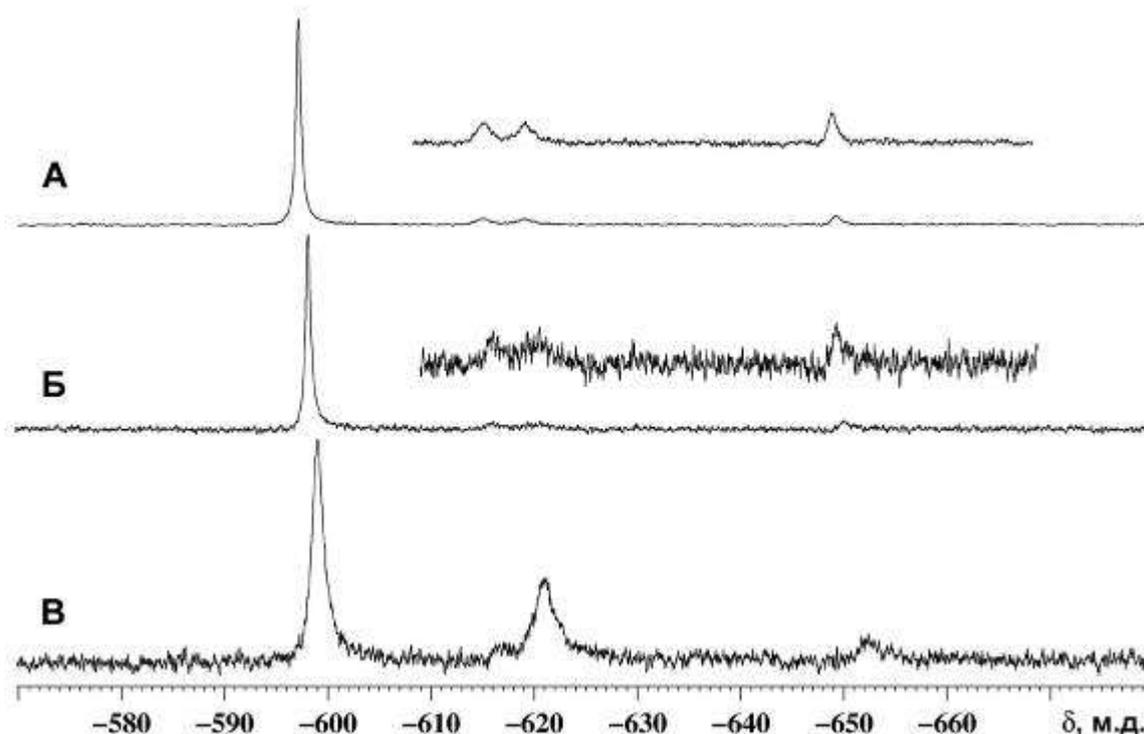


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{119}Sn 1M раствора тетрахлорида олова в метаноле до (А) и после добавления безводного пероксида водорода (Б) и воды (В) в соотношении 1:1 к SnCl_4 , соответственно.

При выдерживании в течение двух недель 0.5M раствора безводного тетрахлорида олова в концентрированном (98.5% масс.) пероксиде водорода в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 наблюдается образование крупных кристаллов пентагидрата хлорида олова $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, т.е. даже в присутствии многократного избытка пероксида водорода предпочтительным остается взаимодействие молекул воды и атомов олова(IV). Фактически, тетрахлорид олова выступает в роли "осушителя" пероксида водорода, что подтверждает отсутствие координации пероксида водорода с атомами олова(IV) в кислой среде в присутствии воды. Действительно, только в спектре ЯМР ^{119}Sn не содержащего воду раствора тетрахлорида олова в 100% пероксиде водорода регистрируется сигнал с

химическим сдвигом -587 м.д., который может быть отнесен к пероксидному комплексу олова $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ (рис. 3).

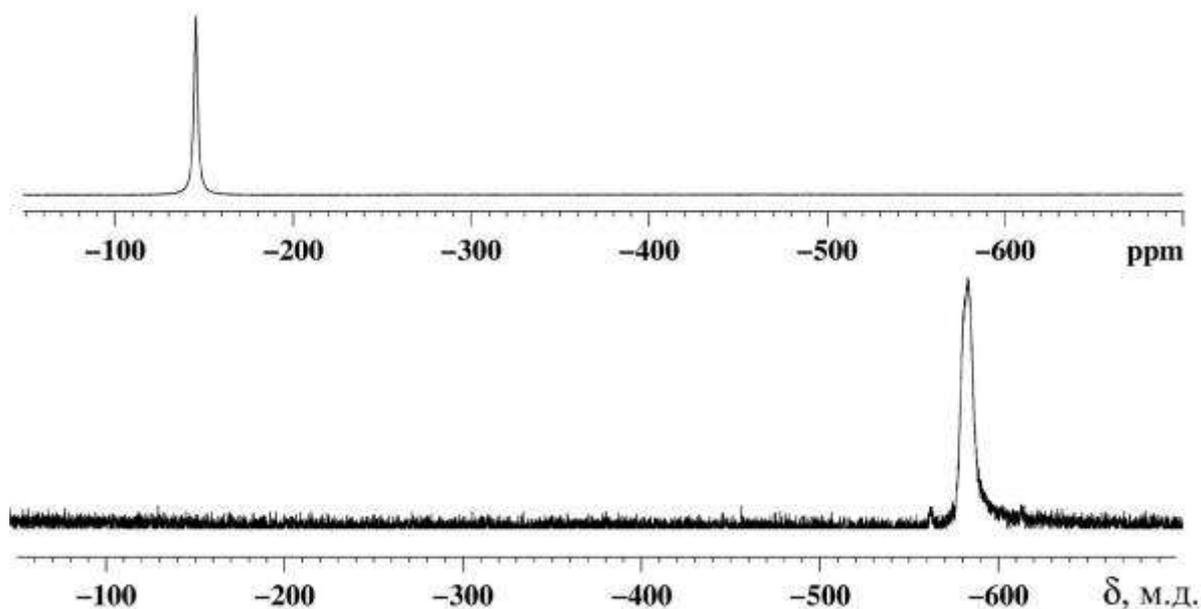


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{119}Sn тетраоксида олова (А) и 2М раствора тетраоксида олова в 100% пероксиде водорода (Б).

Спектры ЯМР ^{119}Sn 1М растворов гексагидроксостанната калия $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ в воде и 1%, 18% и 70% пероксиде водорода представлены на рис. 4. (кривые А – Г, соответственно). Единственный сигнал в спектре водного раствора гексагидроксостанната калия (рис. 4, кривая А) с химическим сдвигом -590.5 м.д. отвечает гексагидроксостаннат-иону $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. При взаимодействии гидроксостанната с пероксидом водорода происходит последовательное замещение координированных с атомом олова(IV) гидроксогрупп гидропероксогруппами по уравнению (1):



Конечным продуктом данной реакции является гексагидропероксостаннат-ион $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$, которому в спектре ЯМР ^{119}Sn отвечает сигнал с химическим сдвигом в области -660 м.д. (сигнал *ж* на кривых Г и Д, рис. 4). Промежуточными продуктами реакции замещения гидроксогрупп в координационной сфере олова(IV) являются смешанные гидроксо(гидропероксо)станнат-анионы, которые в спектрах ЯМР ^{119}Sn проявляются в виде дополнительных сигналов в диапазоне

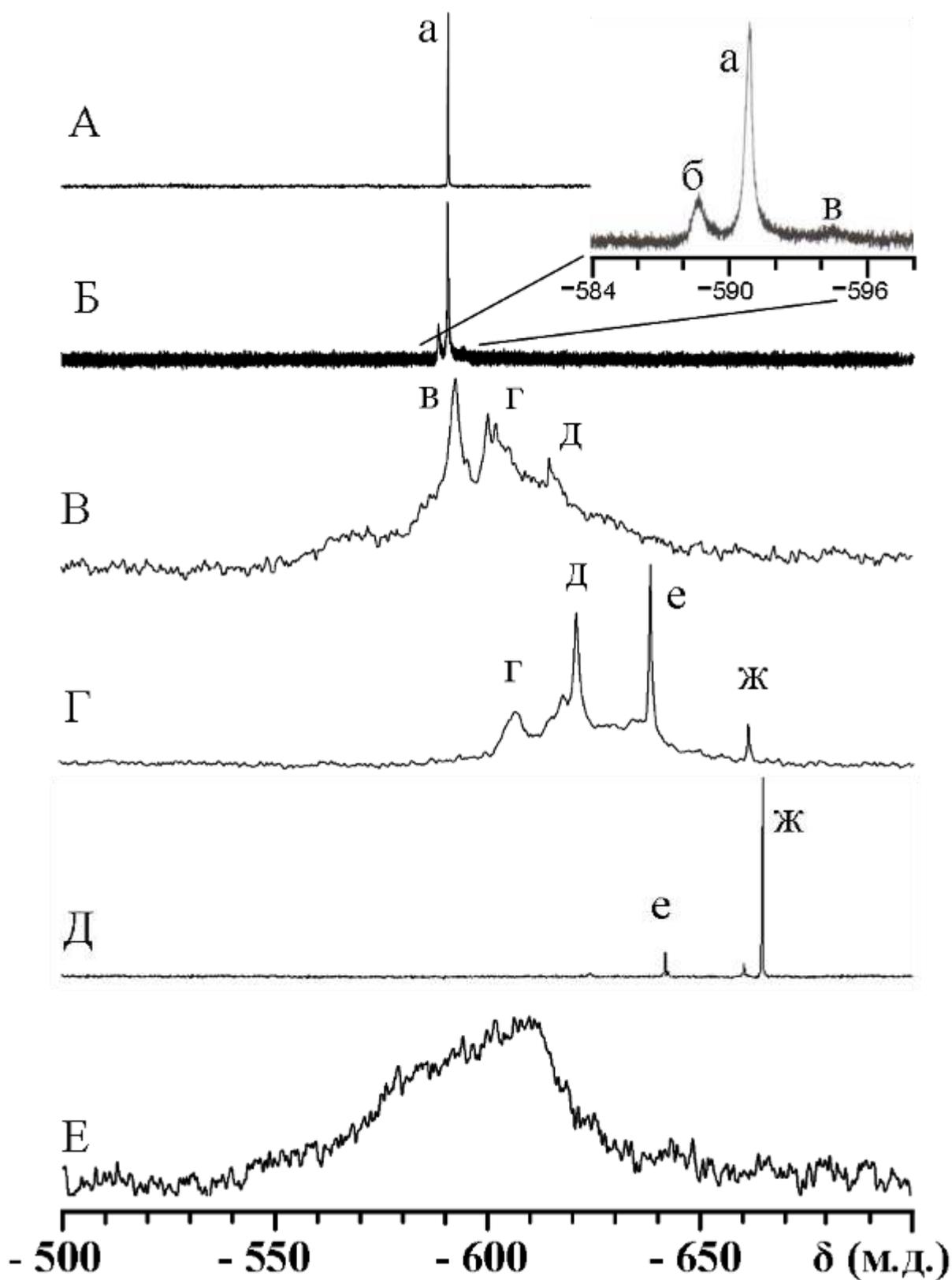


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{119}Sn 1М растворов $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ в H_2O и 1%, 18% и 70% H_2O_2 (кривые А – Г, соответственно), 1М раствора $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ в 96% H_2O_2 (кривая Д) и олигомерного гидроксостанната в H_2O (кривая Е).

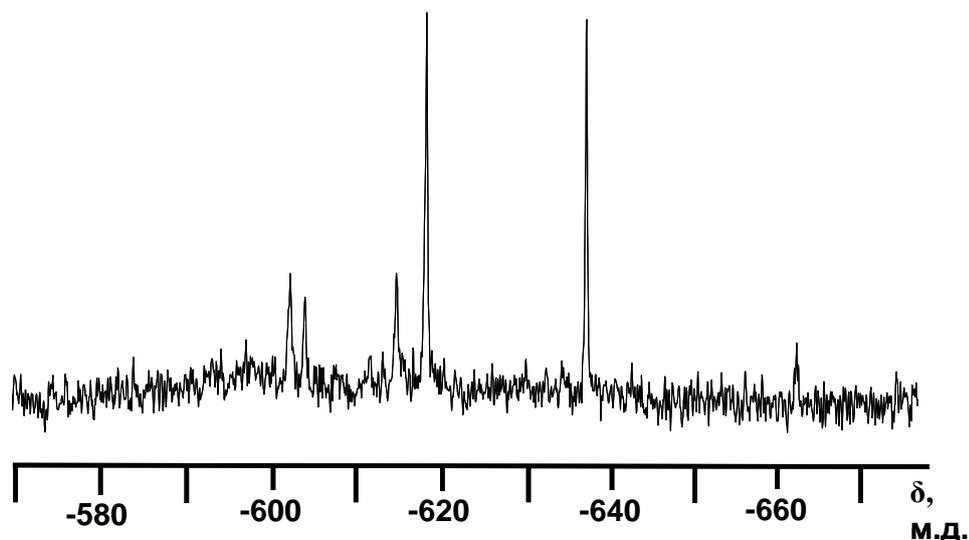
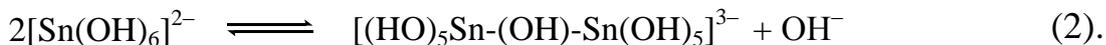


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{119}Sn системы $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ с соотношением $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}] = 1/2$ ($T=263\text{K}$).

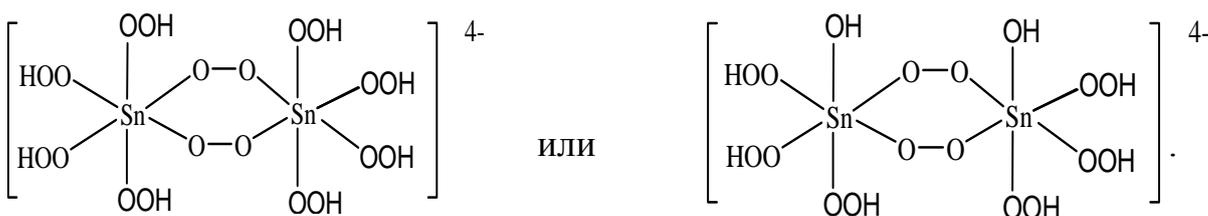
В спектрах ЯМР ^{119}Sn растворов гидроксостанната с концентрацией пероксида водорода 5÷25% помимо острых резонансных сигналов мооядерных форм появляется широкий резонансный сигнал, который, вероятно, следует отнести к полиядерным формам олова(IV). Обсуждаемый широкий сигнал в спектре регистрируется в диапазоне химических сдвигов $-580\div-630$ м.д. В этом же спектре помимо широкого сигнала полиядерных форм регистрируются относительно узкие сигналы (рис. 4, сигналы *в – д*, кривая **B**), которые, вероятно, относятся к анионам олова(IV) меньшей ядерности (и/или «периферийным» атомам в составе олигомера) с гетеролигандным (гидроксо/гидропероксо) координационным окружением. Параметры указанного широкого резонансного сигнала (положение и форма линии) в спектре ЯМР ^{119}Sn водно-пероксидного раствора (рис. 4, кривая **B**) близки к таковым для сигнала спектра ЯМР ^{119}Sn не содержащего пероксид водорода раствора гидроксомостиковых олигомеров олова(IV) (рис. 4, кривая **E**). Данные наблюдения, а также дальнейшие спектральные исследования твердых образцов соединений олова(IV), выделенных из данной системы, позволяют сделать вывод о том, что олигомеризация станната обусловлена

понижением pH при добавлении в систему пероксида водорода и осуществляется за счет образования гидроксомостиковых структур олова(IV) по уравнению (2):



Такой процесс описан ранее для водных растворов соединений олова(IV), не содержащих пероксид водорода [139, 140], причем образование гидроксомостиковых структур доказано рентгеноструктурным анализом [141]. В данной системе процесс поликонденсации гидроксостанната осуществляется за счет кислотных свойств пероксида водорода. Действительно, при увеличении концентрации пероксида водорода с 0 до 20% в водно-пероксидных растворах гидроксостанната с концентрацией по олову 1M происходит постепенное снижение pH с исходного значения 12.6 до значения 8.4. При дальнейшем возрастании концентрации пероксида водорода в данной системе концентрация олигомерных форм олова(IV) уменьшается за счет последовательного замещения гидроксогрупп, координированных с атомом олова(IV), гидропероксогруппами с образованием моноядерных гидропероксостаннат-анионов.

При больших концентрациях пероксида водорода в изучаемой системе в спектре ЯМР ^{119}Sn регистрируется несколько малоинтенсивных сигналов (рис. 6). Для раствора с соотношением $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}] = 2/1$ их хим. сдвиги составляют -625; -639; -656 м.д. Уменьшение концентрации по олову в системе при сохранении соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$ приводит к уменьшению интенсивности указанных сигналов вплоть до исчезновения некоторых из них (рис. 6). По-видимому, данные сигналы отвечают димерным анионам с пероксомостиками:



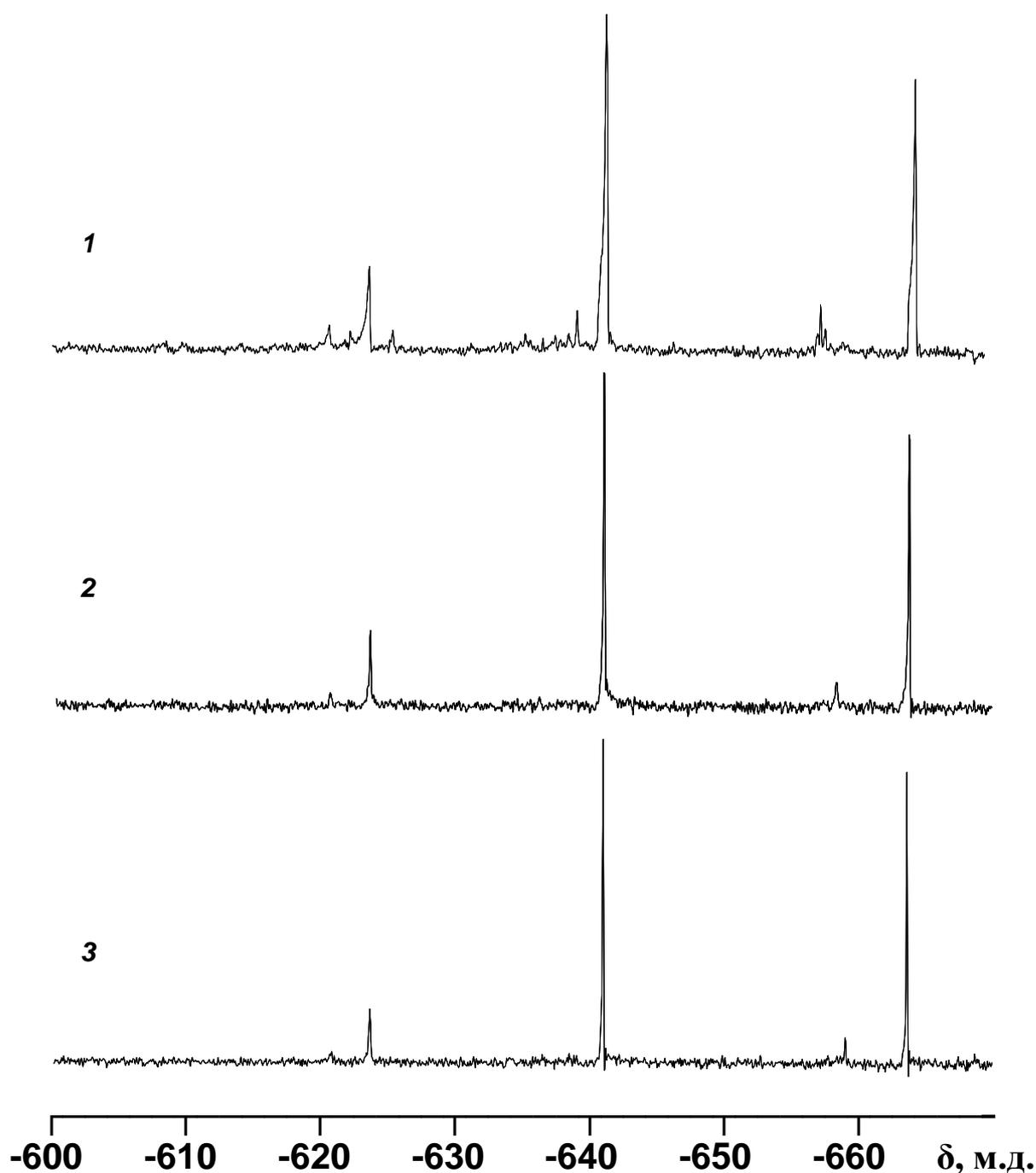


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{119}Sn растворов $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2\text{-Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ с соотношением $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}] = 2/1$ и различной концентрацией по олову: - 1) 0.7M; 2) 0.5M; 3) 0.2M.

Результаты исследования водно-пероксидных растворов гидроксоантата методом ^{17}O подтверждают замещение гидроксолигандов гидропероксогруппами в координационной сфере атомов олова (IV).

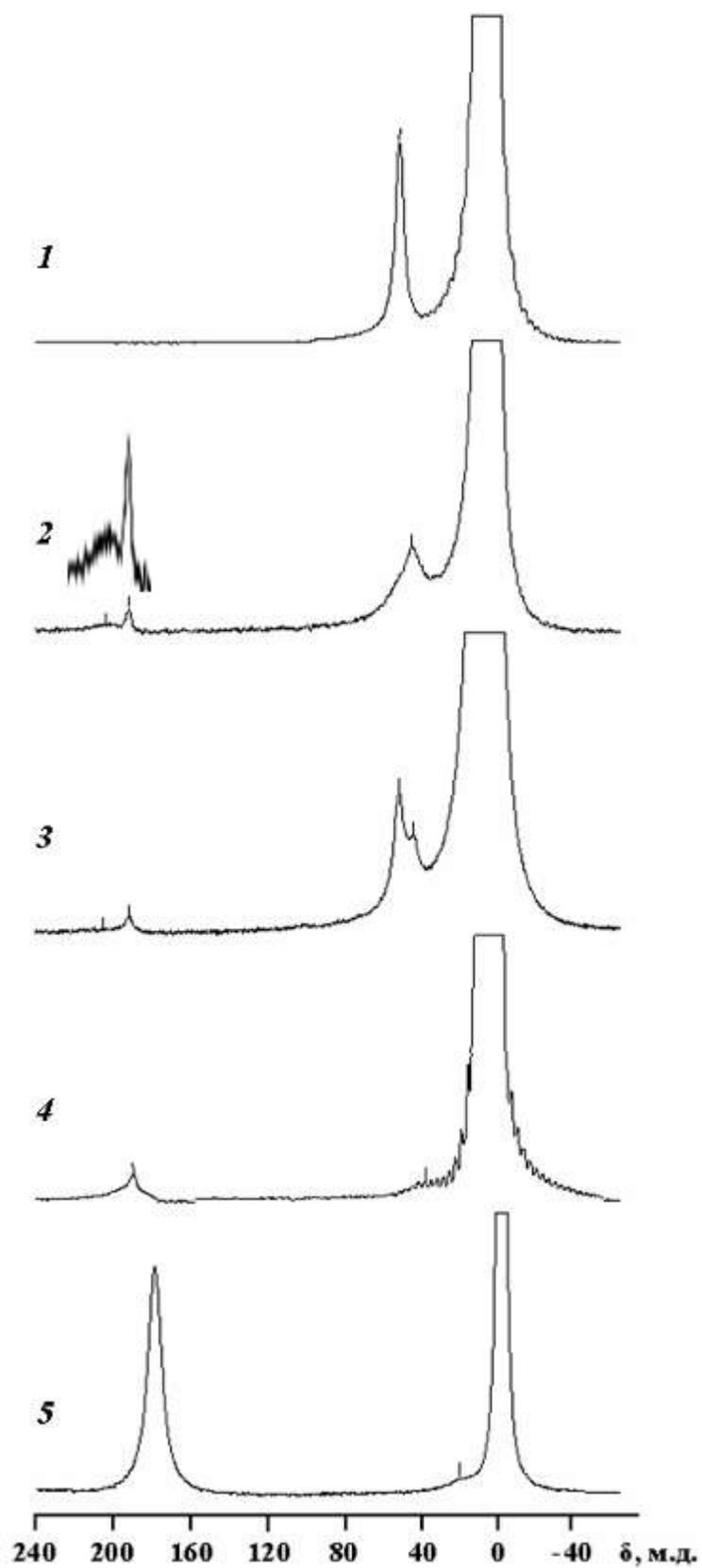


Рис. 7. Спектры ЯМР ^{17}O системы $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2\text{-Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ с различным соотношением $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$: (1) 0 ($T=293\text{K}$), (2) 1/100 ($T=293\text{K}$), (3) 1/100 ($T=278\text{K}$), (4) 1/25 ($T=293\text{K}$), (5) 1/2 ($T=293\text{K}$).

В спектре ЯМР ^{17}O водного раствора гексагидроксостанната рубидия $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ помимо сигнала, отвечающего атомам кислорода воды, наблюдается резонансный сигнал с химическим сдвигом $\delta = 47$ м.д., относящийся к атомам кислорода координированных с атомом олова(IV) гидроксогрупп (рис. 7, 1). При добавлении к исследуемому раствору пероксида водорода указанный сигнал уширяется и смещается в сильное поле (рис. 7, 2), а при понижении температуры измерения спектра наблюдается его расщепление на два сигнала с химическими сдвигами 47 и 40 м.д. соответственно (рис. 7, 3). Последний сигнал можно отнести к атомам кислорода гидроксогрупп в анионе $[\text{Sn}(\text{OOH})(\text{OH})_5]^{2-}$ или олигомерных формах олова(IV). При этом в области более слабого поля наблюдаются широкий сигнал ($\delta=202$ м.д.), который вероятно является результатом обмена координированных пероксогрупп, свободного и депротонированного в данных условиях (рН выше 9) пероксида водорода (рис. 7, 2). Узкий сигнал с химическим сдвигом $\delta=190$ м.д., по-видимому, следует отнести к атомам кислорода примесного карбонат-аниона. При высоких концентрациях пероксида водорода в системе (>60%) сигнал, отвечающий координированным с атомами олова(IV) гидроксогруппам, в спектре ЯМР ^{17}O не наблюдается. Более подробно результаты и детали экспериментов, обсуждаемые в данной главе, описаны в работах [142, 143, 144, 145, 146, 147].

Таким образом, в кислых средах пероксид водорода является слабым лигандом по отношению к атомам олова(IV) и при наличии воды в системе не образует пероксокомплексов. Ранее аналогичные наблюдения были сделаны для порфирина галлия: пероксид водорода не замещает в координационной сфере галлия даже такой слабый лиганд, как перхлорат [148]. По-видимому, низкая координационная активность пероксида водорода по отношению к ионам металлов в кислых средах является общей закономерностью. Напротив, в основных средах гидроксо соединений олова(IV) происходит депротонирование пероксида водорода и замещение гидроксолигандов с образованием

гидропероксокомплексов. Помимо координации гидропероксолигандов с образованием гидропероксостаннат-анионов в водно-пероксидных растворах гидроксокомплексов олова(IV) при концентрации пероксида водорода 5-25% протекает процесс поликонденсации гидроксостаннат-анионов, который приводит к образованию устойчивых гидроксо-мостиковых олигомеров олова(IV) с концевыми гидропероксолиганадами, причем их образование и стабилизация осуществляются за счет кислотных и координационных свойств пероксида водорода.

2. ГИДРОПЕРОКСОСТАНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Синтез гексагидропероксостаннатов щелочных металлов

Кристаллические гексагидропероксостаннаты натрия, калия, рубидия и цезия выделены при охлаждении до 4°C в эксикаторе над P₂O₅ растворов, полученных взаимодействием гидроксостаннатов соответствующих щелочных металлов с концентрированным (более 90%) пероксидом водорода. Полученные соединения представляют собой бесцветные поликристаллические порошки, стабильные до 100°C (при более высоких температурах разлагаются со взрывом), растворимые в воде и пероксиде водорода и нерастворимые в стандартных органических растворителях.

Экспериментально было установлено, что содержание активного кислорода в продукте синтеза, соответствующее чистому гексагидропероксостаннату, достигается только при соблюдении двух условий: максимальной концентрации используемого в синтезе пероксида водорода и медленной, кристаллизации продукта из реакционной среды. Первое условие легко объяснить тем, что повышение концентрации пероксида водорода в реакционной системе обеспечивает смещение равновесия в реакции замещения гидроксолигандов в исходных гидроксостаннатах на гидропероксогруппы в сторону образования конечного продукта. Необходимость "естественной" кристаллизации гидропероксостаннатов, очевидно, вызвана наличием в реакционной системе смешанных гидроксо(гидропероксо)станнат-анионов, которые также могут быть выделены из раствора, например, в случае принудительного осаждения продукта путем добавления этанола.

Таким образом, пероксид водорода одновременно выступает в роли и растворителя, и реагента, и его количественное соотношение с исходным гидроксостаннатом является важным фактором выделения чистого вещества с высоким выходом. Поскольку гидропероксостаннаты растворимы в пероксиде водорода, нужно вводить в реакционную систему такое количество исходного гидроксокомплекса олова(IV), чтобы

обеспечить концентрацию продукта реакции, достаточную для его кристаллизации. Предлагаемые нами соотношения реагентов, представленные в таблице 2, позволяют добиваться практически полной кристаллизации продукта при выдерживании реакционной системы в течение суток в эксикаторе над P_2O_5 при $4^\circ C$ без добавления осаждающих реагентов - "антирастворителей" (этанол, эфир) и без затратного по времени выдерживания в эксикаторе над поглотителями пероксида водорода (например, щелочь) или опасной отгонки пероксида водорода. Перекристаллизация продукта из концентрированного пероксида водорода путем повторного добавления концентрированного пероксида водорода в реакционный объем без предварительного отделения и промывания продукта (V_2 , таблица 2) позволяет приблизить содержание активного кислорода к теоретическому для гексагидропероксостанната, то есть повысить чистоту продукта. Подробности синтеза описаны в приложении А и публикациях [149, 150, 151, 152, 153].

Таблица 2.

Основные условия синтеза гексагидропероксостаннатов щелочных металлов

Целевой продукт, $M_2Sn(OOH)_6$	Масса исходного гидрокси-комплекса $M_2Sn(OH)_6$, г	Объем пероксида водорода, мл		Масса целевого продукта, г	Выход, %
		V_1	V_2		
$Na_2Sn(OOH)_6$	2.0	4.0	2.5	2.26	83
$K_2Sn(OOH)_6$	1.7	3.0	2.0	2.1	93
$Rb_2Sn(OOH)_6$	2.0	2.0	2.0	2.1	84
$Cs_2Sn(OOH)_6$	2.2	2.0	2.0	2.08	79

2.2. Строение гексагидропероксостаннатов щелочных металлов по данным спектральных и дифракционных методов исследования

В качестве основных методов исследования поликристаллических образцов гексагидропероксостаннатов натрия, калия, рубидия и цезия, а также соответствующих исходных гидроксокомплексов олова(IV), использовали методы химического анализа, термогравиметрии, рентгенографии порошка, колебательной, мессбуаэровской и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, ЯМР порошков на ядрах ^{119}Sn , ^2H , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb , спектроскопии EXAFS.

В ИК-спектрах гексагидропероксостаннатов щелочных металлов (таблица 3) имеются полосы в области 860, 1430, 2800 и 3100 cm^{-1} , которые в соответствии с ИК-спектром свободного пероксида водорода [154, 155] можно отнести к валентным и деформационным колебаниям гидропероксогруппы. Так, полоса в области 3100 cm^{-1} относится к валентным колебаниям связи O-H гидропероксогруппы. Полоса около 2800 cm^{-1} , которая также характерна для пероксида водорода, отвечает комбинационному колебанию $\nu_2 + \nu_6$ гидропероксогрупп [154, 155]. Интенсивная полоса в диапазоне частот 1410-1440 cm^{-1} относится к деформационным колебаниям $\delta(\text{O-O-H})$ гидропероксогрупп, а узкая малоинтенсивная полоса при 856 cm^{-1} (868 cm^{-1} для гидропероксостанната натрия) соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{O-O})$ координированных с атомом олова гидропероксогрупп и регистрируется за счет легкого искажения октаэдра $[\text{SnO}_6]$. Максимум этой полосы смещен по сравнению с соответствующими значениями в свободной и сольватированной перекиси водорода (880 cm^{-1}) [154, 155], что объясняется координацией гидропероксогруппы с тяжелым атомом. Для полос, отвечающих колебаниям OOH-группы, в ИК-спектрах дейтерозамещенных гексагидропероксостаннатов щелочных металлов наблюдается смещение, соответствующее ожидаемому для группы O-O-D (таблица 3). Помимо этого, в ИК-спектрах $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$, $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ и $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$

В мессбауэровских спектрах гексагидропероксокомплексов натрия, калия и рубидия при комнатной температуре присутствует единственная синглетная линия с изомерным сдвигом около нуля (рис. 8, *a*). В случае гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия при комнатной температуре квадрупольного расщепления резонансной линии также не наблюдается. При этом происходит смещение резонансного поглощения в область положительных значений изомерного сдвига (рис. 8, *b*), причем величина последнего возрастает в ряду $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$, $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$, $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$. В мессбауэровских спектрах образцов изученных соединений, охлажденных до температуры жидкого азота, одиночный сигнал (рис. 8, *в*) уширен и может быть представлен в виде неразрешенного дублета, что свидетельствует о проявлении квадрупольного взаимодействия. При этом также происходит систематическое незначительное смещение резонансного поглощения в область бóльших значений скорости.

Отсутствие квадрупольного расщепления в мессбауэровских спектрах гексагидропероксостаннатов при комнатной температуре свидетельствует как о сохранении октаэдрического окружения атома олова, так и об однородности его лигандного окружения, т.е. о полном замещении гидроксогрупп в исходных гексагидропероксостаннатах гидропероксо- группами. Смещение резонансного поглощения в область бóльших значений скорости в случае гидропероксокомплексов обусловлено увеличением электронной плотности на атомных орбиталях олова по сравнению с таковой в исходных гидропероксостаннатах. В мессбауэровских спектрах образцов гидропероксостаннатов, охлажденных до температуры жидкого азота, одиночный сигнал уширен (рис. 8 *в*) и может быть представлен в виде неразрешенного дублета, что свидетельствует о проявлении квадрупольного взаимодействия и связано с наличием в данных соединениях незначительных искажений координационного полиэдра атома олова, что и проявляется при охлаждении.

Детали исследования гидропероксостаннатов щелочных металлов методом мессбауэровской спектроскопии приведены в [149, 150, 157].

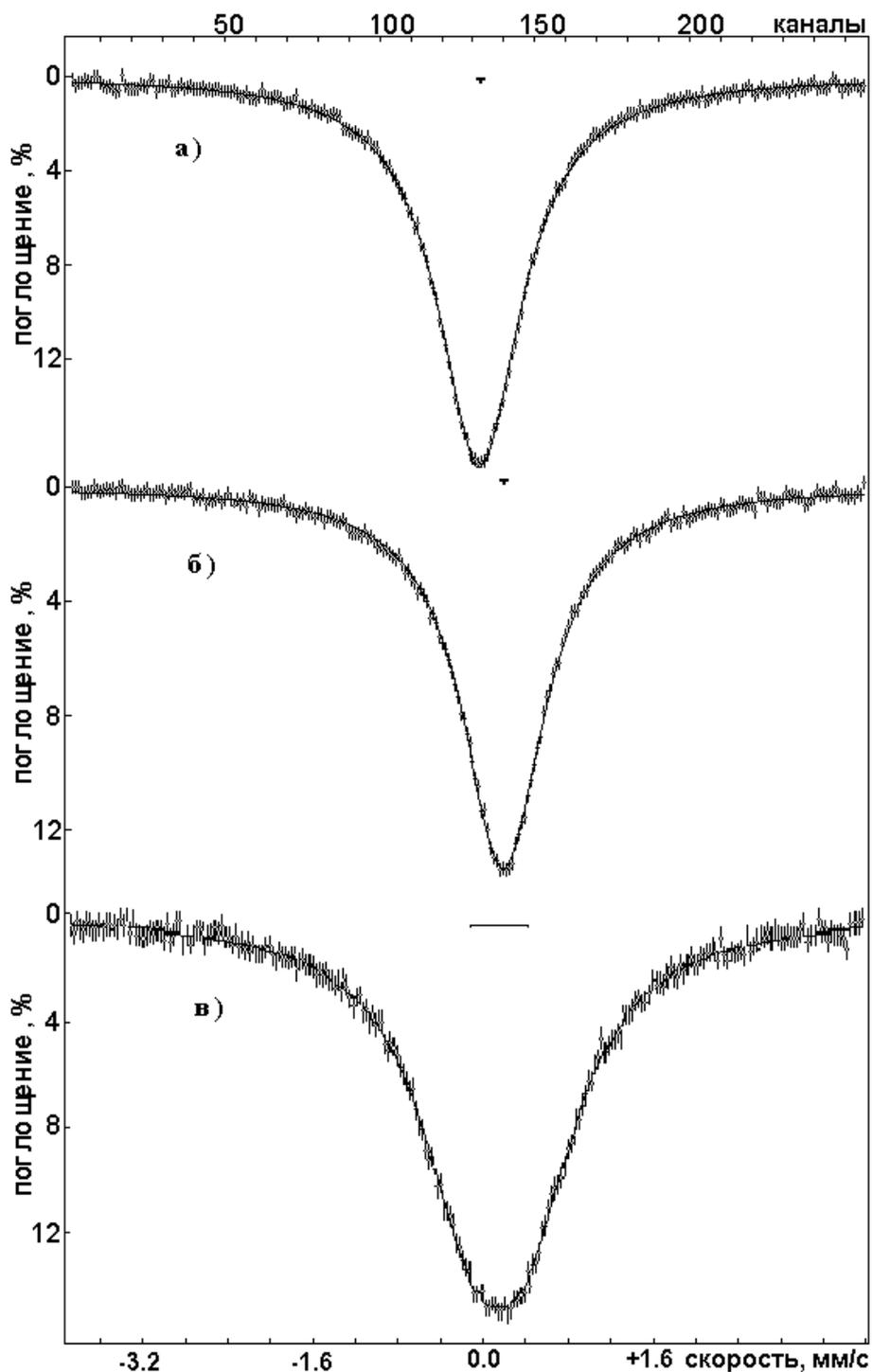


Рис. 8. Мессбауэровские спектры: **а)** $K_2Sn(OH)_6$ при 298 К; **б)** $K_2Sn(OOH)_6$ при 298 К; **в)** $K_2Sn(OOH)_6$ при 77 К.

Результаты исследований гексагидропероксостаннатов калия и цезия методом MAS ЯМР ^{119}Sn (рис. 9) соответствуют полученным данным ЯМР ^{119}Sn спектроскопии водно-пероксидных растворов соединений олова(IV).

Интенсивный сигнал со значениями химического сдвига —689 и —681 м.д. для $K_2Sn(OOH)_6$ и $Cs_2Sn(OOH)_6$, соответственно, отвечает аниону $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ и смещен в область сильного поля по сравнению с таковым для исходного гексагидроксостанната (химический сдвиг —576 м.д.). Сигнал малой интенсивности при —658 и —651 м.д. для гидропероксостаннатов калия и цезия, соответственно, и широкий сигнал при —615 м.д., вероятнее всего, отвечают рентгеноаморфным примесным формам ($K_2[Sn(OOH)_5(OH)]$, $Cs_2[Sn(OOH)_5(OH)]$ и олигомерного пероксостанната, соответственно), которые также могут являться продуктами разложения, образующимися при высокой скорости вращения в условиях эксперимента (частота вращения ротора с образцом составляла 15 кГц).

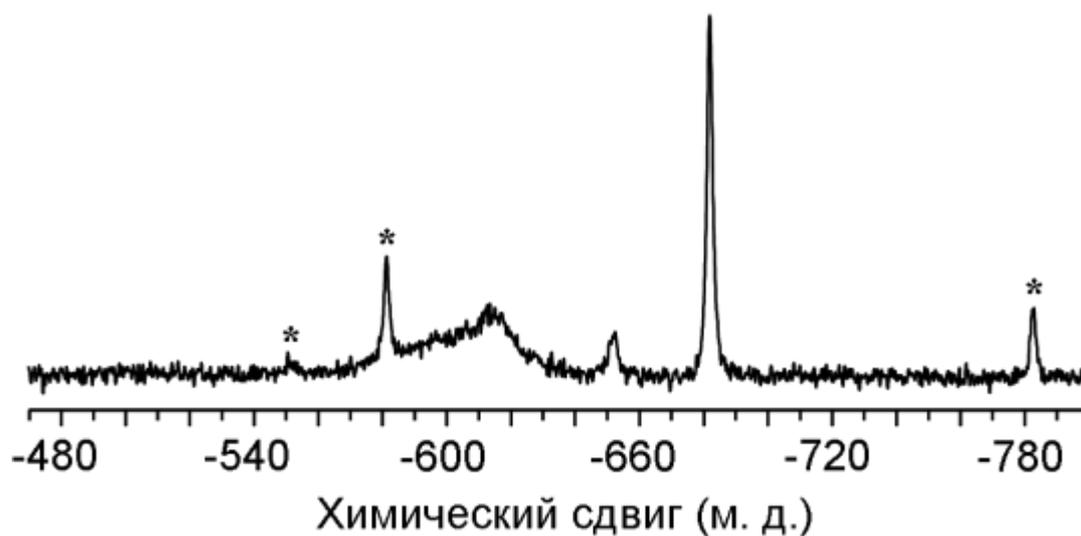


Рис. 9. ^{119}Sn MAS ЯМР спектр $Cs_2Sn(OOH)_6$. Звездочками обозначены сателлиты вращения.

Результаты исследования гексагидропероксостаннатов щелочных металлов методами ЯМР порошков на ядрах 2H , ^{23}Na , ^{39}K , ^{87}Rb и спектроскопии EXAFS представлены в [149, 150, 152].

Все синтезированные кристаллические гексагидропероксостаннаты щелочных металлов охарактеризованы методом рентгенографии порошка, а для солей рубидия и цезия получены данные рентгеноструктурного анализа. Рентгенофазовый анализ выполнен автором совместно с Dr.

Z. Tsakadze (Nanyang Technological University, Сингапур) и Dr. V. Uvarov (The Hebrew University of Jerusalem, Израиль). Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. А.В. Чураковым (ИОНХ РАН). По данным рентгенографии порошка полученные соединения не содержат значительных количеств аморфных примесей, исходных соединений или продуктов разложения и удовлетворительно индицируются в одной индивидуальной кристаллической фазе для каждого из веществ.

По данным рентгеноструктурного анализа гидропероксостаннат цезия $Cs_2[Sn(OOH)_6]$ кристаллизуется в тригональной пространственной группе $P-3$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.5575(4)$, $c = 5.1050(6)$ Å, $V = 252.51(4)$ Å³, $Z = 1$; кристаллы гидропероксостанната рубидия $Rb_2[Sn(OOH)_6]$ также тригональные, но относятся к пространственной группе $P-3c1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.454(2)$, $c = 10.066(3)$ Å, $V = 484.4(2)$ Å³, $Z = 2$. По данным рентгенографии и нейтронографии порошка гидропероксостаннат калия $K_2[Sn(OOH)_6]$, изоструктурен рубидиевому аналогу (пространственная группа группа $P-3c1$, параметры элементарной ячейки $a=7.264(7)$ Å, $c=10.168(4)$ Å, $V=464.6$ Å³). Для гексагидропероксостанната натрия опубликованные нами ранее данные рентгенографии порошка [152] были уточнены после проведения дополнительного исследования на современном оборудовании (рис. 10, таблица 5), и согласно полученным результатам $Na_2Sn(OOH)_6$ кристаллизуется в гексагональной пространственной группе $P6/mcc$ с параметрами элементарной ячейки: $a=6.728(4)$, $c=10.228(3)$ Å, $V= 399.2(2)$ Å³.

По данным рентгеноструктурного исследования, кристаллы гексагидропероксостанната рубидия состоят из катионов рубидия Rb^+ и комплексных гексагидропероксостаннат-анионов $[Sn(OOH)_6]^{2-}$. Координационный полиэдр атома олова представляет собой слегка вытянутый вдоль оси третьего порядка октаэдр (рис. 11), образованный шестью монодентатно координированными гидропероксогруппами.

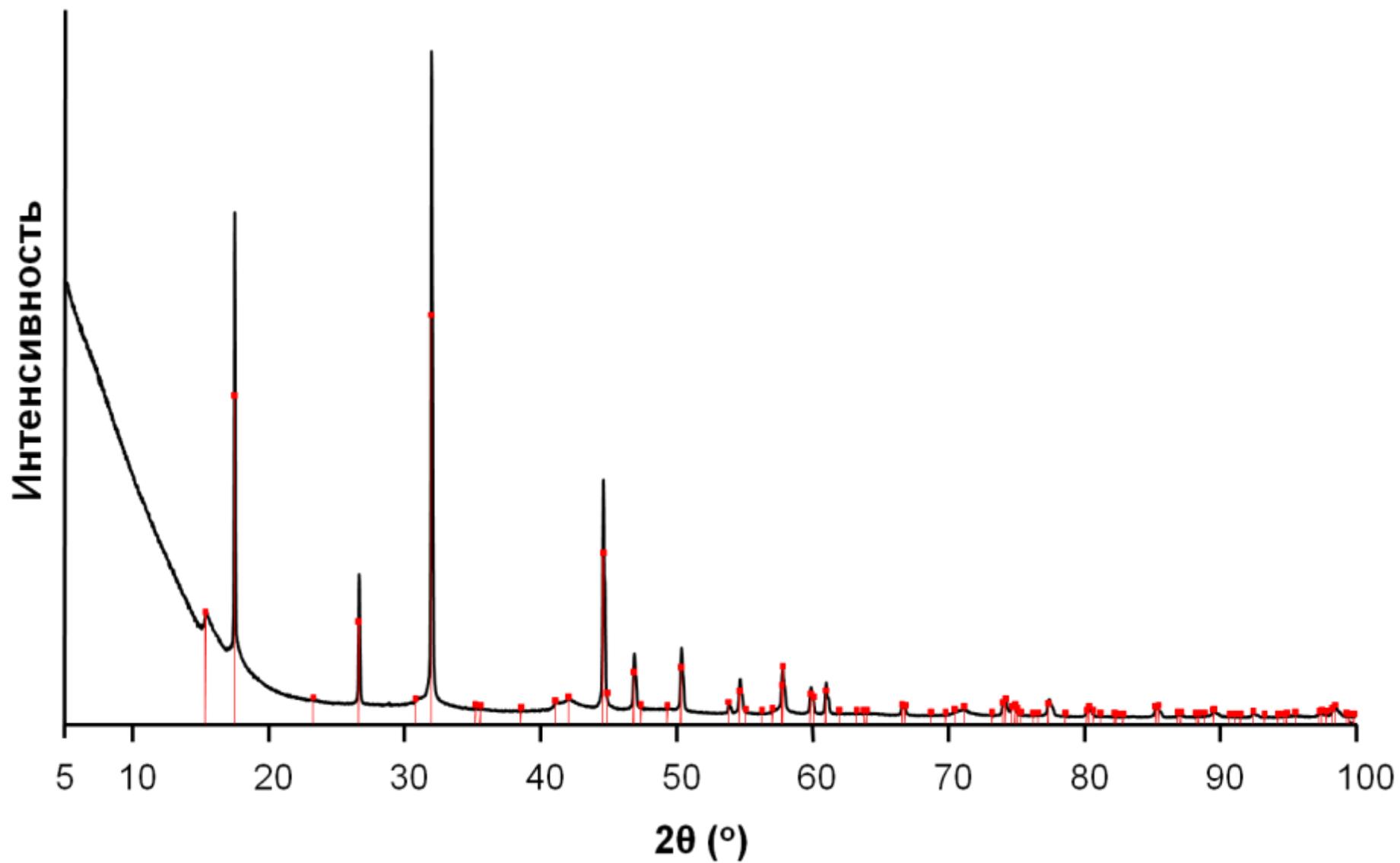


Рис. 10. Рентгенография порошка $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$.

Все расстояния Sn-O(1) одинаковы и составляют 2.06(2) Å. Углы OSnO составляют соответственно 87.5(7)° и 92.5(7)°. Длина связи Sn-O и углы OSnO близки к таковым в структуре гексагидроксостанната калия [158]. Найденное в гексагидропероксостаннате рубидия расстояние O-O (1.35(2) Å) значительно меньше, чем в пероксиде водорода (1.455 Å) и органическом пероксопроизводном олова(IV) (1.54(1) Å) [$\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{CH}\}_2\text{Sn}\}_2(\mu^2\text{-O})(\mu^2\text{-O}_2)$ [122], а также описываемом ниже гексагидропероксостаннате цезия и, очевидно, определено с ошибкой вследствие двойникования, и, соответственно, низкого качества кристалла (окончательное значение фактора расходимости составило $R_1 = 0.10$).

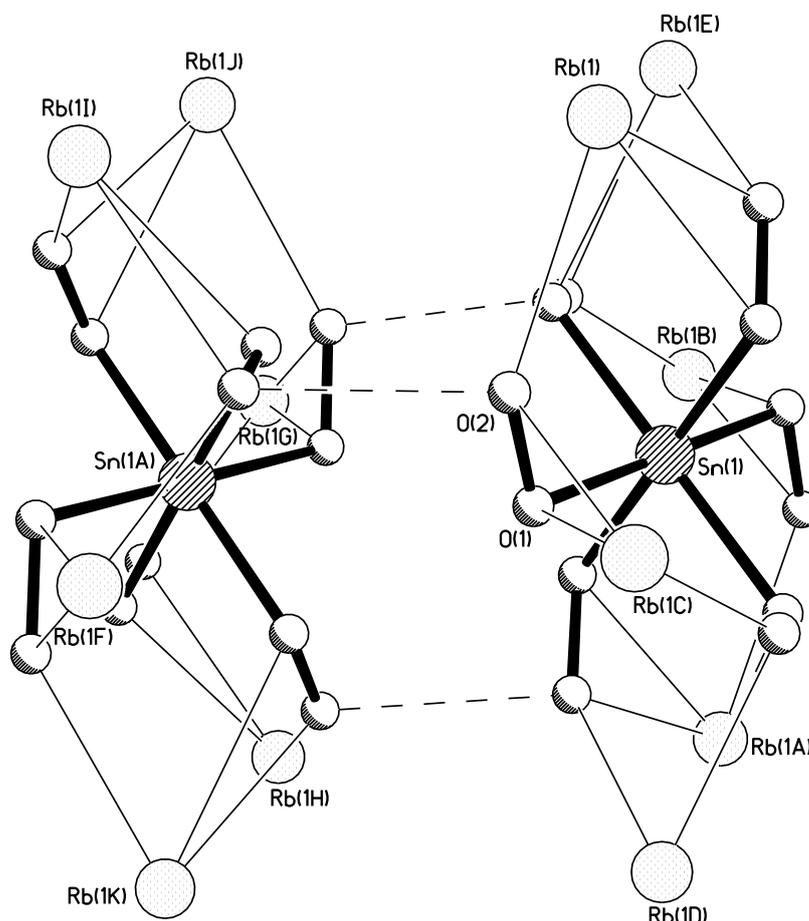


Рис. 11. Короткие контакты O(2)...O(2) между слоями в структуре $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$.

Атом рубидия в структуре $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ расположен на простой оси третьего порядка (рис. 11) и окружен шестью гидропероксогруппами, три из которых взаимодействуют с ним монодентатно и три – бидентатно, что отвечает координационному числу 9. Соответственно выделяются три группы расстояний Rb-O : 2.71(1), 2.76(2), и 2.88(2) Å. Подробности рентгеноструктурного эксперимента и полученных результатов описаны в [151].

Хорошее качество кристалла $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ позволило локализовать атомы водорода в кристаллической структуре этого соединения. Положение атомов водорода H(1) было найдено объективно из разностного синтеза Фурье и уточнено в изотропном приближении. Окончательное значение фактора расходимости составило $R_1 = 0.0120$. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ включает катионы цезия и анионы $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$, лежащие на оси симметрии 3 порядка. Октаэдр $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$ слегка искажен, углы cis-O-Sn-O изменяются в интервале 87.77(6)-92.23(6)° (рис. 12).

Все шесть гидропероксогрупп в анионе кристаллографически эквивалентны. Расстояние Sn-O (2.075(1) Å) незначительно больше соответствующего значения в гидроксостаннатах щелочных металлов $\text{M}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (2.060(1) Å [159] и 2.068(1) Å [158] для K, 2.074(4) Å для Na [159], 2.039(2)-2.055(2) Å [160] и 2.053(1)-2.075(1) Å [161] для Li). Длина связи O(1)-O(2) составляет 1.482(2) Å, что на ~0.02 Å больше значения в кристаллических H_2O_2 (1.461(3) Å) [162], пергидрате мочевины (1.4573(8) Å)[163]. Однако, расстояние O-O в анионе значительно короче аналогичных расстояний (1.50(1)-1.54(1) Å) для пероксомостиковых соединений олова $\{[(\text{SiMe}_3)_2\text{X}]_2\text{Sn}\}(\mu_2\text{-O}_2)_y(\mu_2\text{-O})_{2-y}$ (X = CH, N; y = 1, 2) [122]. Значение торсионного угла Sn-O(2)-O(1)-H составляет 96(2)°.

Для гексагидропероксостанната цезия не характерно формирование внутрианионных водородных связей. В кристалле анионы $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$ участвуют в образовании трех акцепторных (O(2)•••H-O(1)) и трех

донорных (O(1)-H...O(2)) водородных связей с соседними (вдоль оси c) анионами (рис. 12).

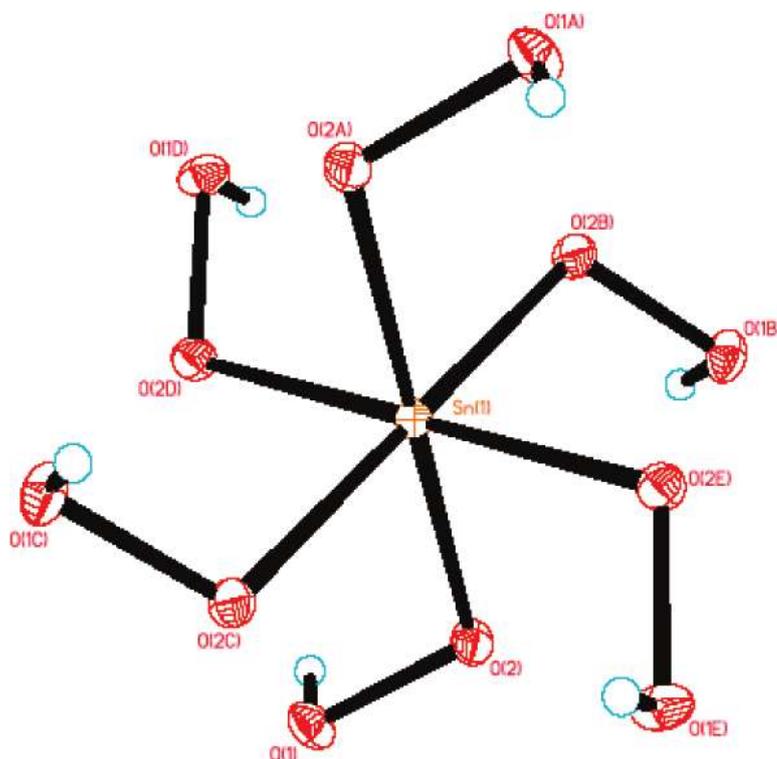


Рис. 12. Координационное окружение олова в кристаллической структуре $Cs_2Sn(OOH)_6$.

Расстояние между центрами соседних анионов совпадает со значением параметра решетки c (5.1050(6) Å). Таким образом, все атомы водорода участвуют в образовании водородных связей, при этом каждый анион $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ образует 12 сильных межмолекулярных водородных связей, с формированием анионных цепей, распространяющихся вдоль оси третьего порядка. Катионы цезия расположены в пространстве между анионными цепями (рис. 14). Атом цезия формирует η_2 -связи с тремя гидроперексолигандами (3.052(2) и 3.214(2) Å) и η_1 -связи с 9 гидроперексигруппами (3.169(2), 3.427(2) и 3.671(2) Å), при этом координационное число атомов цезия равно 15. Более подробно детали кристаллографического эксперимента и результаты представлены в [153].

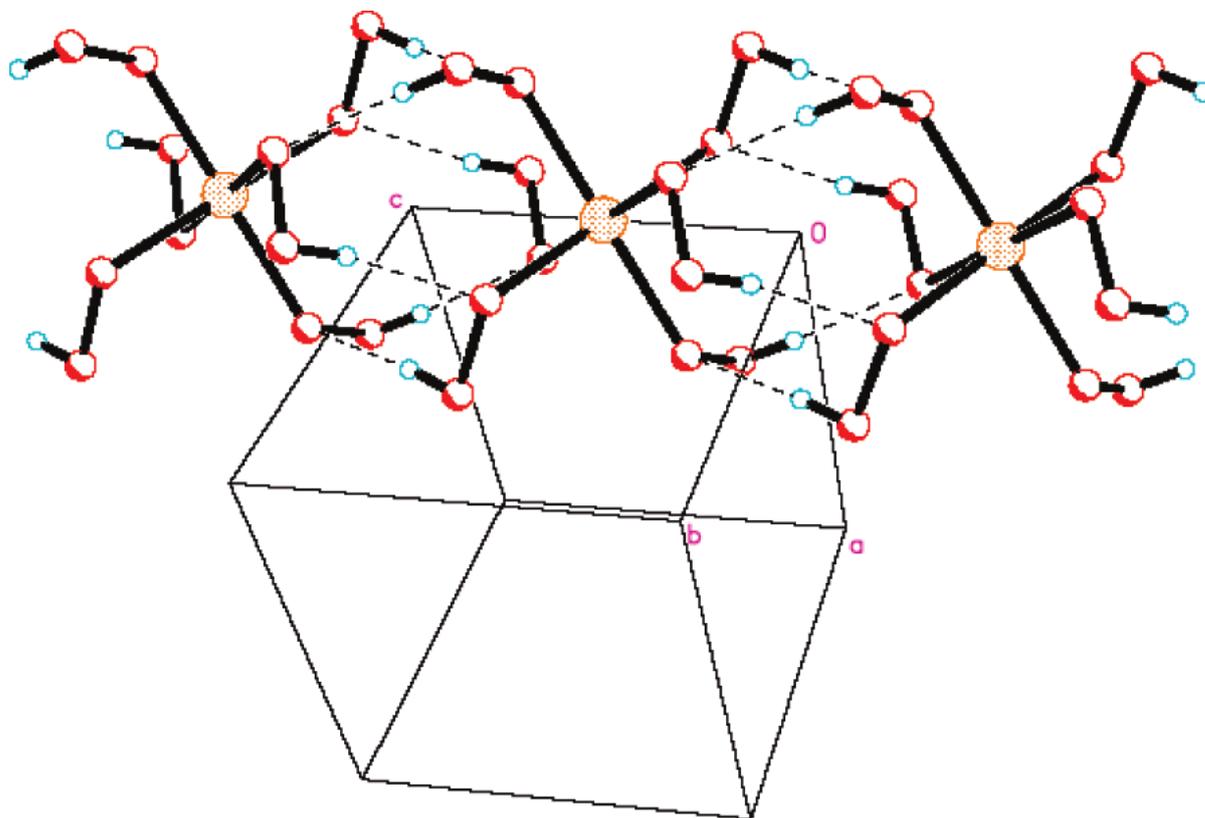


Рис. 13. Анионные цепи, образованные водородными связями, в кристаллической структуре $Cs_2Sn(OOH)_6$.

Несмотря на сходство кристаллографических ячеек гексагидропероксостаннатов рубидия и цезия, эти соединения не изоморфны. Однако, эти соединения, несомненно, имеют похожие кристаллографические упаковки: в структуре гексагидропероксостанната рубидия также существуют анионные цепи с расстоянием $Sn \cdots Sn$ равным 5.033(2) Å.

Обобщая полученные результаты химических, спектральных и структурных исследований кристаллических гексагидропероксостаннатов щелочных металлов, можно утверждать, что структура данных соединений образована катионами щелочного металла и гексагидропероксостаннат-анионами $[Sn(OOH)_6]^{2-}$, в которых слабо искаженный координационный октаэдр атома олова(IV) образован шестью монодентатно координированными гидропероксогруппами. Каждый гексагидропероксостаннат-анион участвует в 6 протонодонорных и 6

протоноакцепторных водородных связях средней силы. Таким образом, можно говорить о структурообразующей роли межанионных водородных связей с участием гидропероксолигандов в кристаллических структурах гексагидропероксостаннатов щелочных металлов.

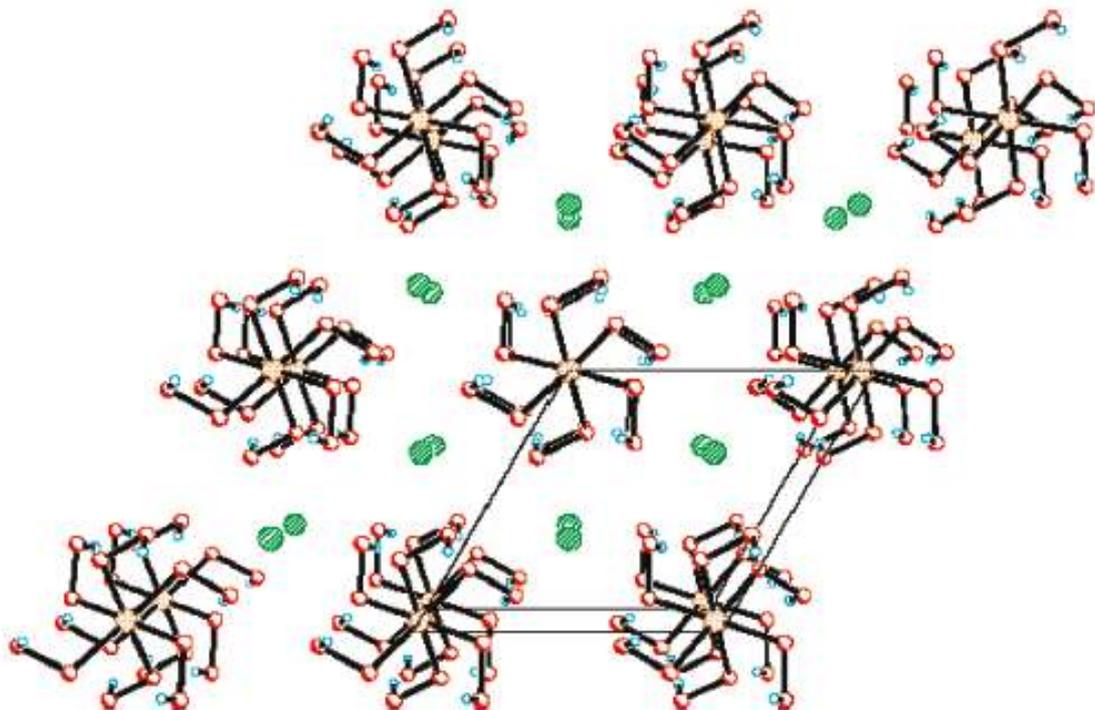


Рис. 14. Расположение катионов цезия (отмечены зеленым цветом) в пространстве между цепочками анионов $[Sn(OOH)_6]^{2-}$ в кристаллической структуре $Cs_2Sn(OOH)_6$.

2.3. Синтез и строение наночастиц олигомерного гидропероксостанната

При добавлении "антирастворителя" - этанола или метанола к водно-пероксидному раствору олигомерных гидроксо(гидропероксо)комплексов олова(IV) с концентрацией пероксида водорода 5-25% происходит осаждение соединений олова из раствора с образованием устойчивых наночастиц олигомерного пероксостанната. Для синтеза наночастиц олигомерного пероксостанната мы использовали раствор с концентрацией по олову 1М и концентрацией пероксида 18% (разбавленный вдвое водой 30% -й водный раствор пероксида водорода). Такие исходные параметры системы выбраны исходя из того, что по данным ЯМР ^{119}Sn в этой области концентраций пероксида водорода содержатся преимущественно олигомерные формы олова(IV). Оказалось, что морфологию и состав образующихся при добавлении в систему избытка этанола наночастиц, в том числе содержание активного кислорода, можно регулировать, изменяя концентрацию пероксида водорода и гидроксостанната в исходном растворе, а также путем добавления ацетата магния или других солей к суспензии наночастиц в этаноле.

Изображения сканирующей электронной микроскопии получены Dr. S. Sladkevich (The Hebrew University of Jerusalem, Израиль) Синтезированные образцы олигомерного пероксостанната калия состоят из сферических частиц (рис. 15), размер которых можно варьировать от 10 до 80 нм, изменяя концентрацию олова(IV) в в реакционном растворе с 335 до 8.4 мМ при постоянной концентрации пероксида водорода (18.0%). При увеличении концентрации олова(IV) в исходном растворе происходит повышение рН, что, в свою очередь, приводит к росту ξ -потенциала и заряда на поверхности частиц. Таким образом, при высокой концентрации исходного станната происходит электростатическая стабилизация наночастиц малого размера, при этом содержание активного кислорода возрастает 17.8 % до 27.6 % (таблица 6), вероятно, за счет увеличения

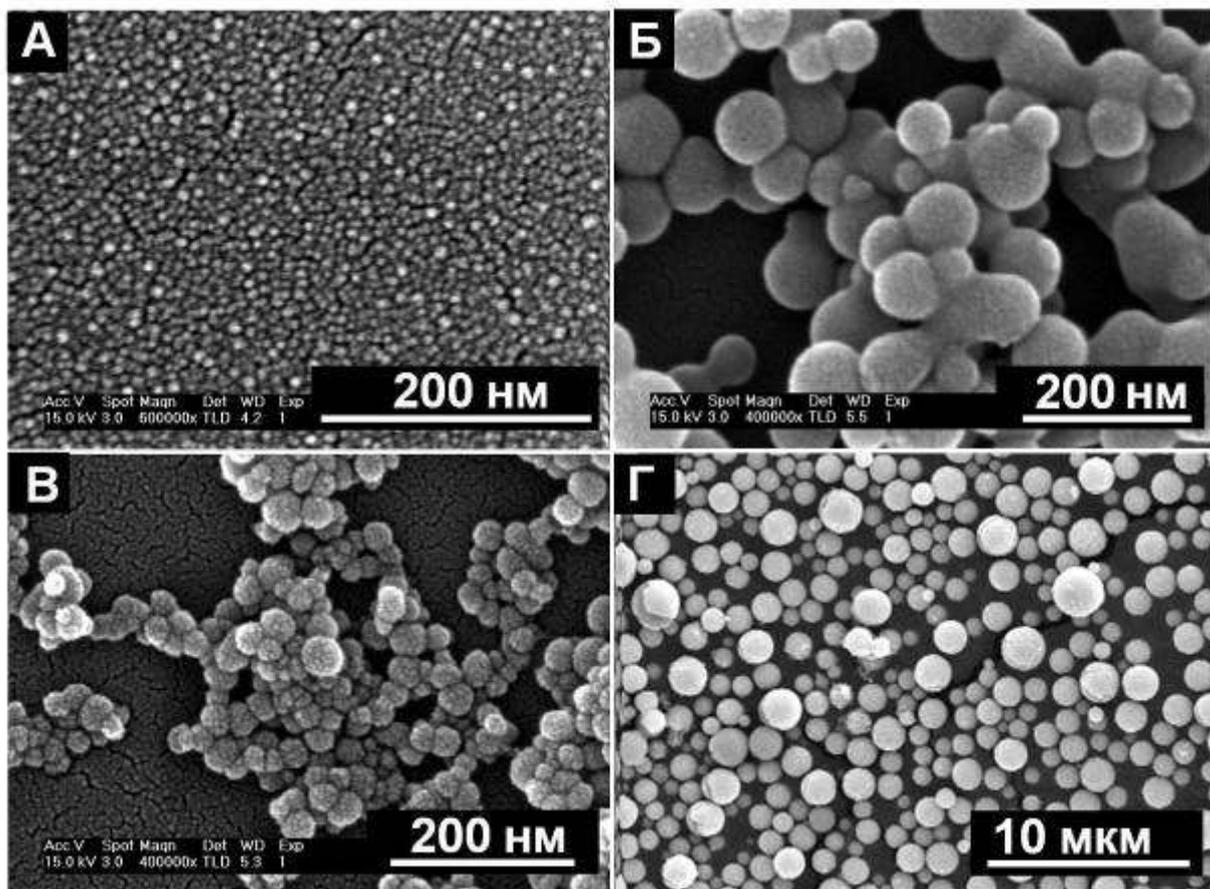


Рис. 15. Изображения СЭМ наночастиц пероксостанната калия, полученных из растворов с концентрацией по олову 335.6 мМ (А), 33.5 мМ (Б), 8.4 мМ (В), и после обработки раствором ацетата магния в этаноле.

Таблица 6.

Химический состав и размер частиц пероксостанната, полученных из растворов гексагидроксостанната калия различной концентрации.

Концентрация исходного раствора C(Sn), мМ	Результаты хим. анализа			Формула	Размер частиц, нм (рис.15)
	$\omega(\text{OO}),$ %	$\omega(\text{Sn}),$ %	$\omega(\text{K}),$ %		
335.6	27.6	40.1	19.2	$\text{K}_{1.45}\text{Sn}(\text{OO})_{2.55}\text{O}_{2.175}\text{H}_{4.0}$	10 (а)
83.9	25.6	42.9	17.7	$\text{K}_{1.25}\text{Sn}(\text{OO})_{2.21}\text{O}_{2.165}\text{H}_{3.5}$	15
33.5	21.0	47.6	14.3	$\text{K}_{0.91}\text{Sn}(\text{OO})_{1.64}\text{O}_{1.475}\text{H}_{1.32}$	70 (б)
8.4	17.8	50.5	13.0	$\text{K}_{0.78}\text{Sn}(\text{OO})_{1.31}\text{O}_{2.56}\text{H}_{2.96}$	40 (в)

количества концевых гидропероксогрупп, координированных с атомами олова.

При добавлении раствора ацетата магния к суспензии наночастиц пероксостанната со среднечисленным размером 40 нм образуются значительно более крупные частицы с диаметром в диапазоне 0.5÷2 мкм (рис. 15, Г). Вероятно, катионы магния снижают ξ -потенциал на поверхности частиц, что приводит к их агломерации.

Частицы олигомерного пероксостанната калия относительно устойчивы (при хранении в течение месяца в закрытом бюксе при комнатной температуре содержание активного кислорода не изменяется). Разложение пероксидсодержащих наночастиц с выделением кислорода наблюдается лишь при нагревании выше 60°C. Частицы образуют устойчивые суспензии в безводных органических растворителях, но в воде растворяются, высвобождая пероксид водорода.

После двукратного последовательного растворения в воде и осаждения этанолом выделяется олигомерный гидроксостаннат, который содержит лишь остаточное количество пероксогрупп (менее 1%). После промывания и высушивания в вакуум-эксикаторе образующийся ксерогель использовали для дальнейших спектральных исследований. Можно предположить, что в процессе взаимодействия олигомерного пероксостанната с водой происходит обратное замещение координированных гидропероксогрупп с образованием свободного пероксида, а гидроксомостиковая структура полимера сохраняется.

По данным порошковой рентгенографии частицы пероксостанната рентгеноаморфны (рис. 16). После термообработки образца пероксостанната калия при 900°C в течение 2 часов дифрактограмма содержит рефлексы, отвечающие фазам диоксида олова и орторомбическому $K_2Sn_3O_7$, а также остается ряд неиндицируемых линий, вероятно, отвечающих неизвестной фазе. Дифрактограмма образца, полученного разложением частиц пероксостанната аммония, содержит рефлексы только одной фазы – диоксида олова.

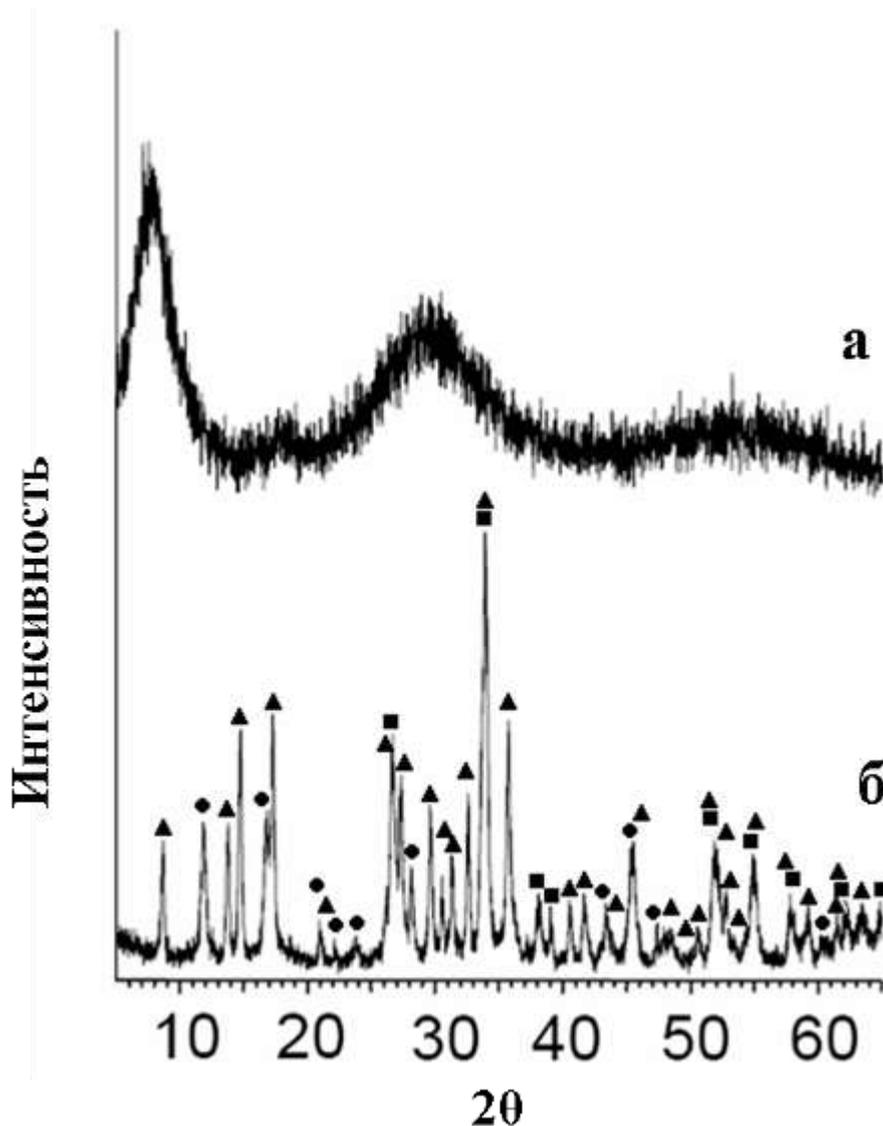


Рис. 16. Дифрактограмма наночастиц пероксостанната калия до (кривая а) и после (кривая б) нагревания в течение 2 часов при 900°C . ■ – фаза диоксида олова, ▲ – фаза $K_2Sn_3O_7$, ● – неизвестная фаза.

ИК-спектры частиц олигомерного пероксостанната в сопоставлении с ИК-спектрами не содержащего пероксид ксерогеля олигомерного гидроксостанната и кристаллических гидроксо- и гидропероксостанната калия представлены на рис. 17. Значения частот для максимумов полос поглощения в соответствующих спектрах представлены в таблице 7.

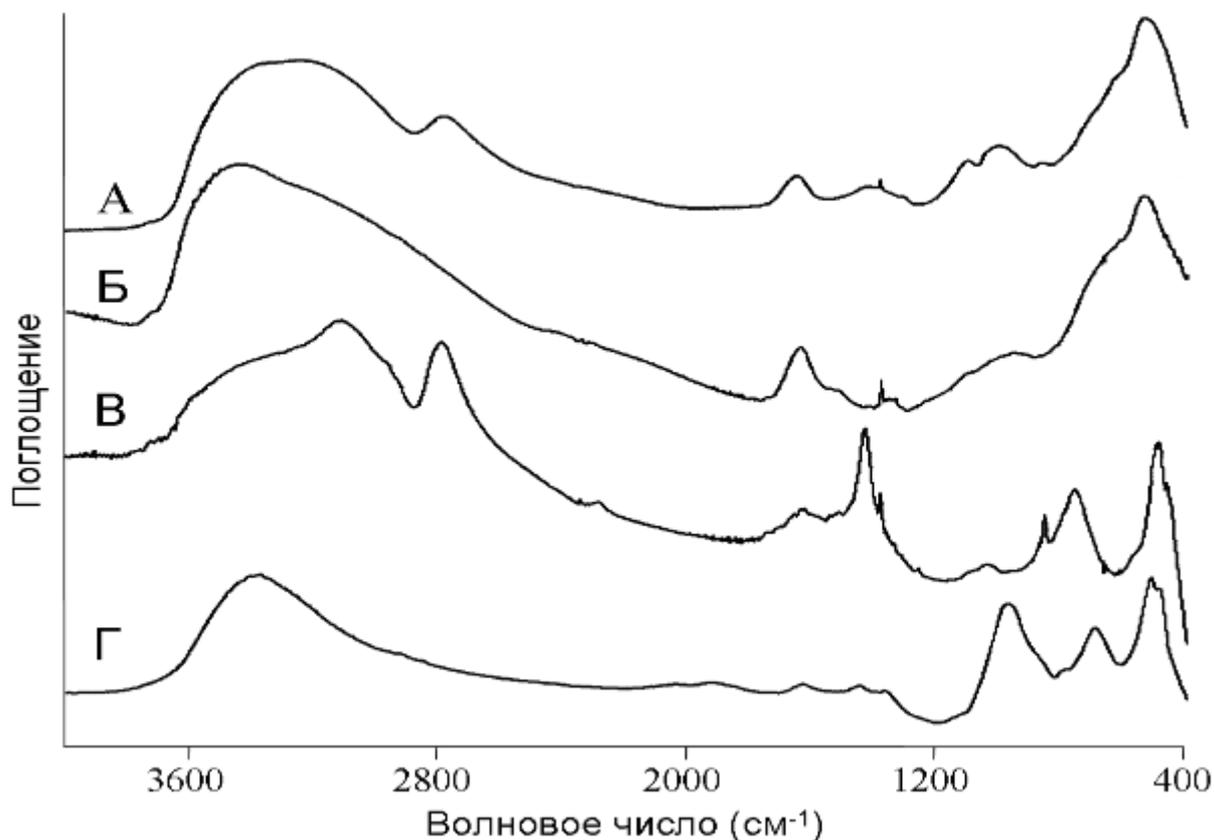


Рис. 17. ИК спектры **А** – частиц олигомерного пероксостанната, содержащих 17.8% пероксogрупп; **Б** – ксерогеля олигомерного гидроксостанната; **В** – $K_2Sn(OOH)_6$; **Г** – $K_2Sn(OH)_6$.

ИК-спектры олигомерного пероксостанната калия содержат широкую полосу в области $3100 - 3500 \text{ см}^{-1}$ с максимумами при 3400 и 3200 см^{-1} . Полоса в области 3400 см^{-1} отвечает симметричным и антисимметричным О–Н колебаниям гидроксogруппы. Максимум поглощения при 3200 см^{-1} исчезает после разложения пероксостанната и может быть отнесен к колебаниям связи О–Н в свободных или связанных гидропероксogруппах. Полоса поглощения при 2790 см^{-1} отвечает валентным колебаниям $\nu(OOH)$ и также наблюдается в спектрах гексагидропероксостанната калия, что подтверждает координацию гидропероксogрупп атомами олова в исследуемом соединении. Колебание в области 1640 см^{-1} относится к деформационным колебаниям $\delta(H-O-H)$ воды, адсорбированной на поверхности или образующейся после разложения пероксостанната. Слабая полоса при 1430 см^{-1} отвечает

деформационным колебаниям $\delta(\text{O}-\text{O}-\text{H})$. Вероятно, широкую полосу в области 1000 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{Sn}-\text{O}-\text{H})$.

Полоса при 865 см^{-1} и соответствующая ей линия в раман-спектрах относятся к валентным колебаниям пероксогруппы. Следует отметить, что указанные полоса в ИК- и линия в раман-спектрах (865 см^{-1}) смещены по сравнению с сольватированным и свободным пероксидом водорода (880 см^{-1}), кроме того, наблюдается их значительное уширение по сравнению с таковыми в соответствующих спектрах кристаллического гексагидропероксостанната калия. По-видимому, это обусловлено полимерным строением наночастиц пероксостанната и низкой симметрией координационного полиэдра атома олова(IV). Нельзя исключить также, что часть координированных пероксогрупп в результате формирования наночастиц образует гидроперксомостики в структуре пероксостанната.

ИК-спектр частиц олигомерного пероксостанната в диапазоне $450 - 770\text{ см}^{-1}$ идентичен таковому для гидроксоолигомеров олова(IV) и содержит широкую интенсивную полосу с максимумом поглощения 550 см^{-1} и плечами 625 и 690 см^{-1} . Поглощение в данной области отвечает различным видам колебаний связи $\text{Sn}-\text{O}$, при этом частота 625 см^{-1} характерна для валентных колебаний $\nu(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})$ в фрагментах $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ и $\text{Sn}-\text{OH}-\text{Sn}$.

Аналогичные наблюдения можно сделать в раман-спектрах олигомерного пероксостанната и ксерогеля гидроксоолигомеров олова(IV): раман-спектры образцов данных соединений идентичны в области $300 \div 800\text{ см}^{-1}$ (рис. 18). Идентичность колебательных олигомеров олова(IV), содержащих и не содержащих пероксогруппы, в диапазоне, отвечающем колебаниям связей $\text{Sn}-\text{O}$ и $\text{Sn}-\text{OH}$, свидетельствует об общих чертах в строении полимерного остова исследуемых соединений, то есть о гидроксомостиковой структуре. Таким образом, колебательные спектры подтверждают предположение о преимущественно гидроксомостиковой структуре олигомерных цепей и о координации гидроперксогрупп

атомами олова(IV) в структуре наночастиц пероксостанната. Более подробно экспериментальные детали исследования наночастиц олигомерного пероксостанната калия различными методами представлены в [148, 164, 165].

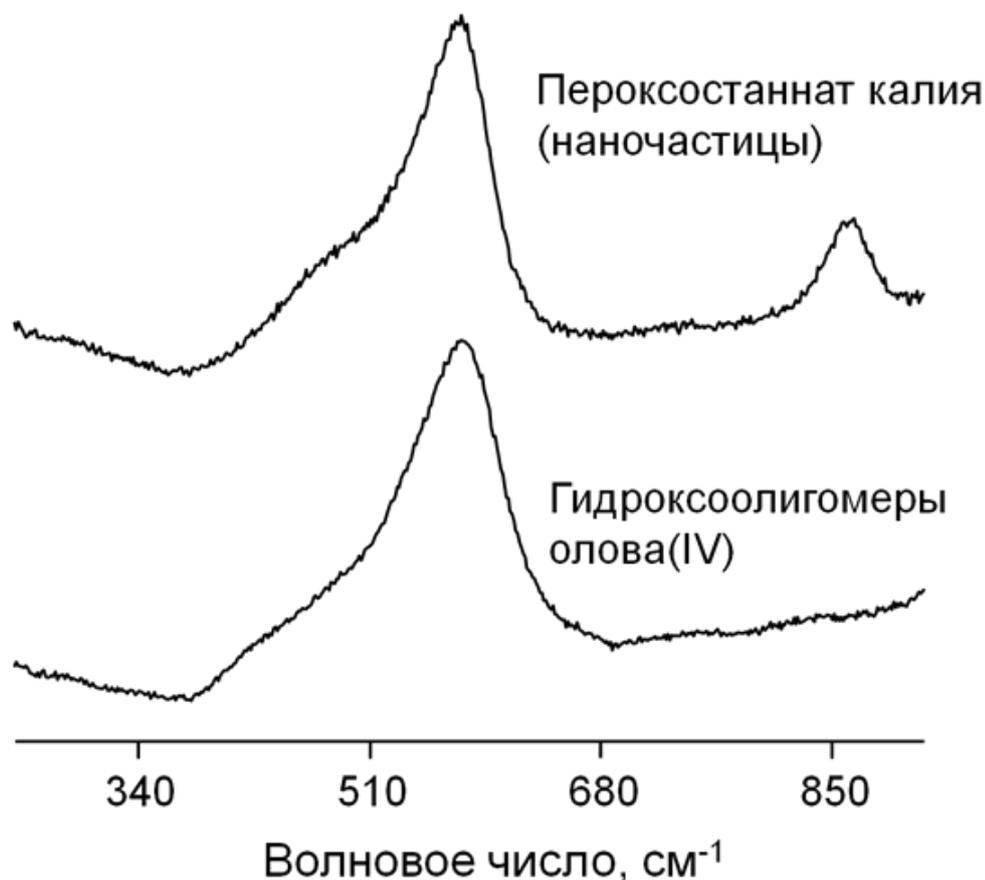


Рис. 18. Раман-спектры олигомерного пероксостанната калия (вверху) и ксерогеля гидроксиолигомеров олова(IV) (внизу).

Результаты исследования наночастиц пероксостанната калия методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии сопоставляли с аналогичными спектрами для соединений сравнения, в качестве которых выбраны SnO_2 , $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$, $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ (рис. 19). Рентгенофотоэлектронные спектры измерены Dr. V. Gutkin (The Hebrew University of Jerusalem, Израиль).

Все образцы были исследованы как в стандартном режиме измерения рентгенофотоэлектронных спектров, так и после сечения поверхности

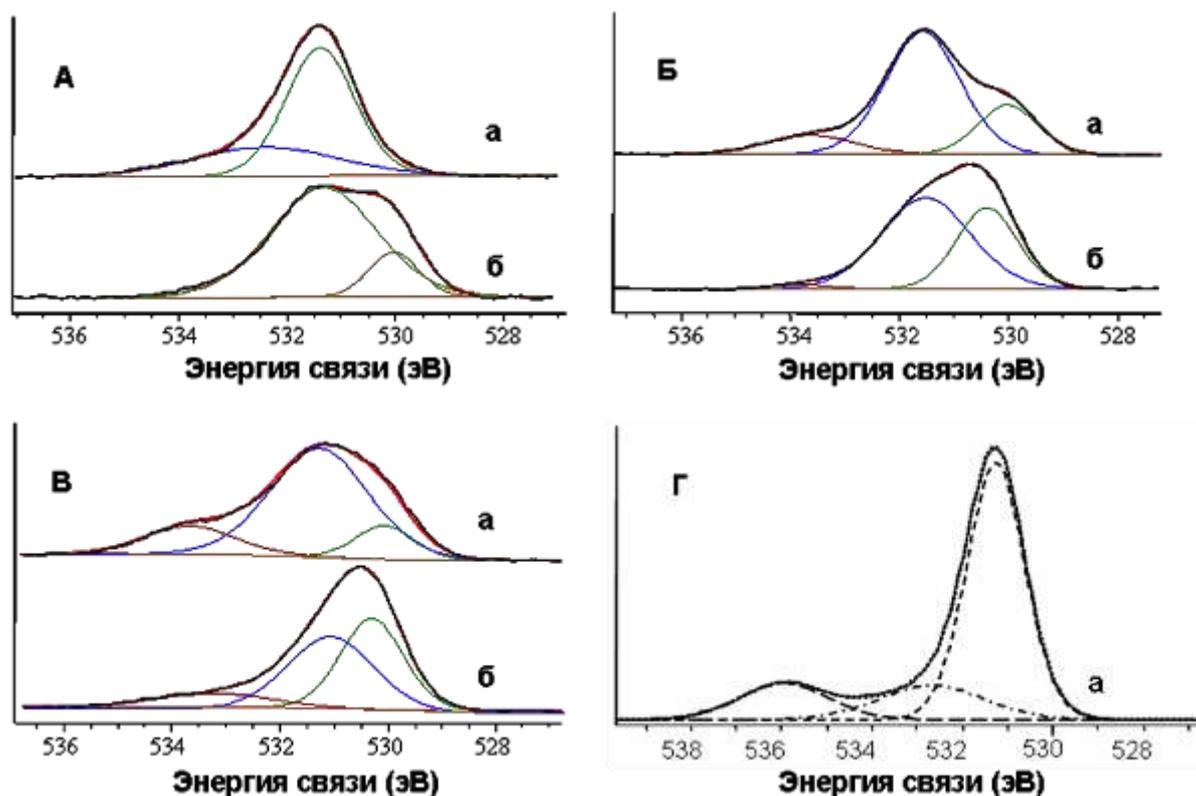


Рис. 19. Спектры РФЭС $O\ 1s$ уровня $K_2Sn(OH)_6$ (А), $K_2Sn(OOH)_6$ (Б), наночастиц пероксостанната калия ($\omega(OO) = 17.8\%$) (В) и $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ (Г) до (а) и после (б) Ar-сечения поверхности.

образцов аргоном. В ходе данного эксперимента возможно частичное разложение гидроксо- и пероксосоединений, что проявлялось в полученных рентгенофотоэлектронных спектрах.

Значение энергии связи (533.8 эВ) компоненты $O\ 1s$ уровня, отнесенной к пероксогруппам в олигомерном пероксостаннате, близко к таковому для гексагидропероксостанната калия (533.6 эВ) и значительно меньше значения энергии связи $O\ 1s$ уровня для сольватированного пероксида водорода в пероксокарбонате натрия (535.8 эВ), что позволяет сделать вывод о вероятной координации пероксогрупп с атомами олова(IV) в наночастицах олигомерного пероксостанната. Подробно экспериментальные детали исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии представлены в [164, 165, 166].

Результаты исследования наночастиц пероксостанната калия методом MAS ЯМР ^{119}Sn представлены на рис. 20. Широкий резонансный сигнал в спектре MAS ЯМР ^{119}Sn частиц пероксостанната (рис. 20, кривая *Б*) имеет воспроизводимую для разных синтезов несимметричную форму и может быть разложен на два сигнала – широкий и относительно узкий, с химическими сдвигами максимумов -603 и -608 м.д., соответственно. Соотношение интегральных интенсивностей двух компонент с химическими сдвигами -603 и -608 м.д. широкого резонансного сигнала частиц пероксостанната составляет $1/0.31$. Как и в случае исследования водно-пероксидных растворов станнатов, резонансное поглощение частиц пероксостанната в спектрах MAS ЯМР ^{119}Sn находится в области сильного поля по сравнению с таковым для исходного гексагидроксостанната калия $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (химический сдвиг -576 м.д., рис.19, кривая *А*) и в области слабого поля по сравнению с сигналом с химическим сдвигом -689 м.д., отвечающим гексагидропероксостаннату калия $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ (рис. 20, кривая *В*). Малоинтенсивный сигнал с химическим сдвигом -658 м.д. в спектре гексагидропероксостанната калия (рис. 20, кривая *В*), вероятно, относится к аниону $[\text{Sn}(\text{OOH})_5\text{OH}]^{2-}$, который образуется вследствие разложения исходного образца в процессе измерения спектра.

Параметры сигнала в спектре MAS ЯМР ^{119}Sn частиц пероксостанната близки к таковым для спектра ЯМР ^{119}Sn исходного раствора, что подтверждает олигомеризацию олова(IV) и отсутствие быстрого обмена с мономерными станнат-анионами в растворе. Спектральные параметры широкой компоненты сигнала с химическим сдвигом -603 м.д. в спектре наночастиц близки к таковым для резонансного сигнала в спектре MAS ЯМР ^{119}Sn гидроксоолигомеров олова (рис. 20, кривая *Г*). Вследствие чего она может быть отнесена к «центральной» атомам олова(IV) олигомерного пероксостанната, которые преимущественно координируют мостиковые гидроксогруппы. Тогда узкую компоненту сигнала с химическим сдвигом -608 м.д. можно отнести

к «периферийным» атомам олова(IV), координирующим концевые гидропероксогруппы.

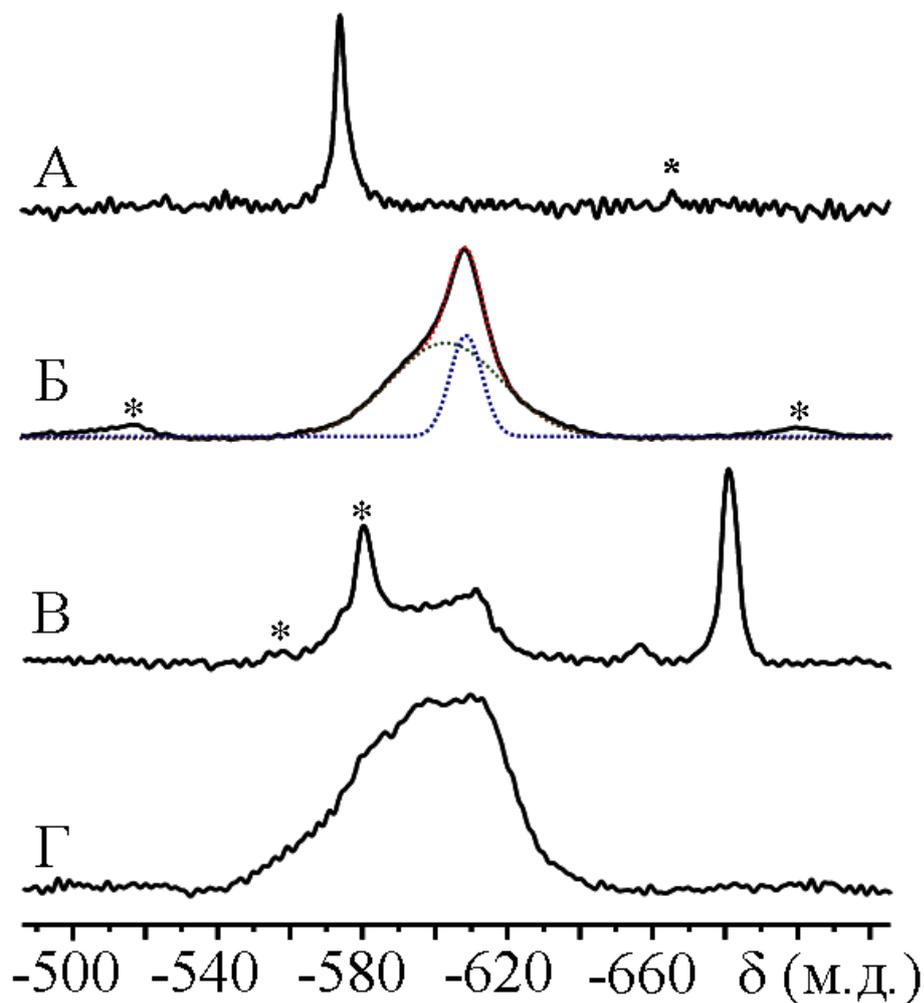


Рис. 20. MAS ЯМР ^{119}Sn спектры $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (А), наночастиц олигомерного пероксостанната (Б), $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ (В) и гидроолигомеров олова(IV) (Г).

Положение сигнала в спектре MAS ЯМР ^{119}Sn частиц пероксостанната близко к таковому для диоксида олова (рис. 20, кривая Д) [167], однако, рентгенография порошка не подтверждает наличие кристаллического SnO_2 в составе образца. Кроме того, химический анализ однозначно свидетельствует о значительном содержании активного кислорода и калия в исследуемом составе, и, наконец, исследуемые частицы хорошо растворяются в воде, обратимо высвобождая пероксид водорода по схеме, представленной на схеме 1.

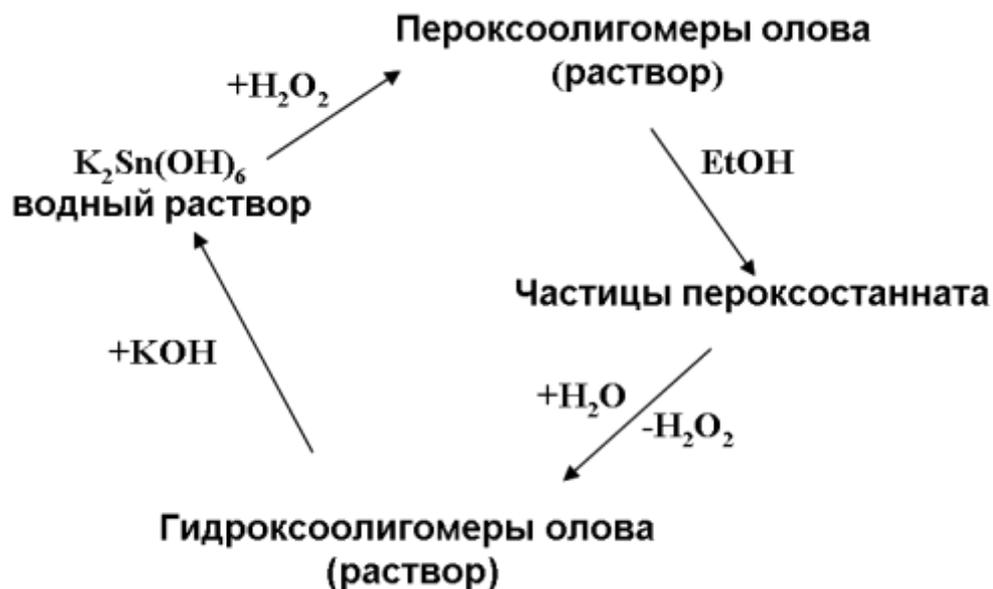


Схема 1. Превращения в водно-пероксидных растворах гидроксостанната калия.

Таким образом, результаты исследования наночастиц пероксостанната методами электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), MAS ЯМР ¹¹⁹Sn, рентгенофотоэлектронной и колебательной спектроскопии, рентгенографии порошка, термогравиметрии показали, что пероксид в составе наночастиц пероксостанната находится преимущественно в виде концевых гидропероксогрупп, координированных с атомом олова(IV), а полимерная структура образована мостиковыми гидроксогруппами.

3. ГИДРОКСО- И ГИДРОПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ(V)

3.1. Синтез и строение гидроксоантимонатов щелочных металлов

Химия водных растворов гидроксосоединений сурьмы(V) до последнего времени систематически не исследовалась. В литературе практически отсутствуют данные о структуре соединений Sb(V) в водных растворах. Изучение водных растворов соединений сурьмы осложняется сложностью регистрации и низкой информативностью спектров ЯМР на ядрах сурьмы. В данном случае наиболее эффективным становится метод рентгеноструктурного анализа **хорошо растворимых** в воде соединений, если исходить из предположения, что координационное окружение Sb(V) в таких соединениях не должно принципиально отличаться в растворе и кристалле.

До недавнего времени считалось, что в щелочных растворах основной структурной единицей является гексагидроксоантимонат анион $[Sb(OH)_6]^-$, [168, 169, 170, 171] по аналогии с водными растворами олова(IV) [172]. При этом среди неорганических гидроксоантимонатов щелочных металлов структурно охарактеризованы лишь выделенные из растворов гексагидроксоантимонат натрия $NaSb(OH)_6$ [173, 174], который получали обменной реакцией соли натрия и гидроксоантимоната калия (т.е. соединение $NaSb(OH)_6$ не обладает высокой растворимостью), и полиоксоанионная соль $K_6[Mo_4Sb_6(OH)_{12}O_{24}]_6 \cdot H_2O$ [139, 175]. Данные об успешных попытках получить кристаллические антимонаты других щелочных металлов в литературе отсутствуют. Попытки авторов [176] выделить кристаллические антимонаты щелочных металлов из водных растворов приводили к образованию аморфного осадка, в связи с чем в дальнейшем были использованы неводные растворители, благодаря чему были получены органические производные восьмиядерного и четырехядерного комплексов сурьмы(V) [177].

В данной работе водные растворы гидроксосоединений сурьмы(V) предполагалось использовать в качестве исходных систем для получения

соответствующих пероксопроизводных, поэтому необходимы были дополнительные сведения о строении гидроксокомплексов сурьмы(V). Были найдены условия для кристаллизации хорошо растворимых в воде гидроксоантимонатов калия и цезия. Нами впервые выделены и охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии гидроксоантимонаты калия и цезия: $K_2[Sb(O)(OH)_5]$, $Cs[Sb(OH)_6]$ и $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$. Полученные соединения хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из концентрированных растворов (с концентрацией более 1 г/мл) в качестве основной фазы, что подтверждается результатами рентгенографии порошков (рис. 21). Это позволяет предположить, что координационное строение $Sb(V)$ в кристаллической структуре гидроксоантимонатов отвечает строению антимонат-анионов в исходном растворе.

Кристаллическая структура $K_2[Sb(O)(OH)_5]$ образована катионом калия и несколько искаженным октаэдрическим гидроксоантимонат-анионом $[Sb(O)(OH)_5]^{2-}$ (рис. 22) с цис-углами $O-Sb-O$ в интервале $82.74(9) - 95.91(9)^\circ$. Как и предполагалось, расстояние $Sb=O$ $1.903(2)\text{\AA}$ значительно короче длины связи $Sb - OH$ $2.023(2)\text{\AA}$. Все водородные атомы, положение которых найдено объективно, участвуют в образовании водородных связей между анионами, в результате чего формируется сложная 3D-структура. Атом кислорода оксо-группы участвует в образовании 2-х водородных связей, атомы $O4$, $O5$ и $O6$ образуют одну связь, а атомы $O(1)$ и $O(2)$ не образуют водородных связей вообще. Координационное число обоих кристаллографически независимых атомов калия равно 9 и расстояние $K-O$ варьируется от $2.685(2)\text{\AA}$ до $3.184(2)\text{\AA}$.

Кристаллическая структура $Cs[Sb(OH)_6]$ (рис. 23) состоит из катионов цезия и октаэдрических анионов $[Sb(OH)_6]$ с углом $O-Sb-O$ в пределах $87.8(2)^\circ \div 92.6(2)^\circ$. Длина связи $Sb - O$ лежит в пределах $1.971(4) \div 1.985(4)\text{\AA}$. Координационное число атома цезия равно 10 и расстояние $Cs-O$ изменяется в интервале $3.157(4) \div 3.497(4)\text{\AA}$. В антимонате цезия

$\text{Cs}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ не удалось определить положение водородных атомов ни из экспериментальных данных, ни топологическим методом.

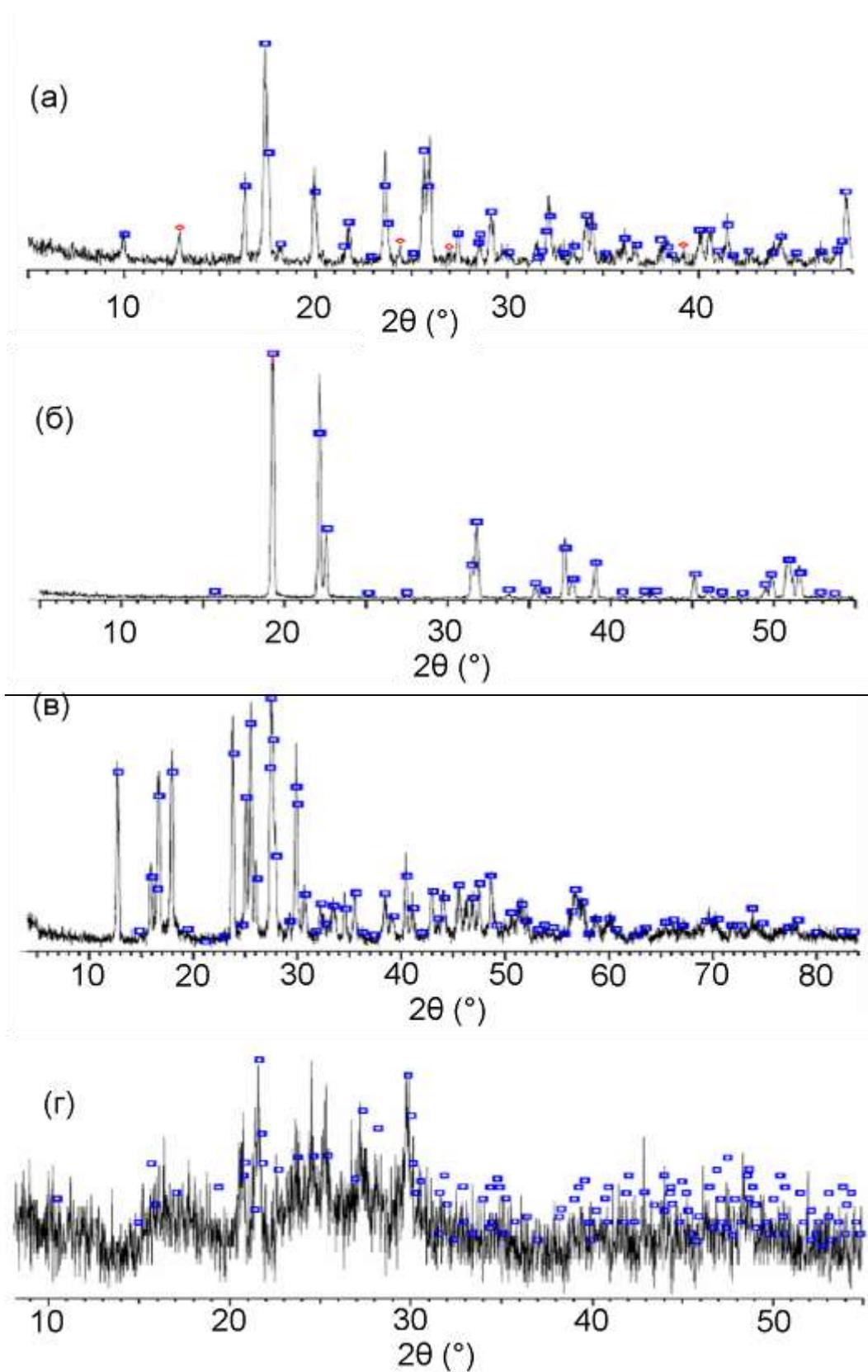


Рис. 21. Результаты РФА порошков гидроксоантимонатов: $\text{K}_2[\text{SbO}(\text{OH})_5]$ (а); $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (б); (в) $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{OH})_8]$ and $\text{Cs}_2[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (г).

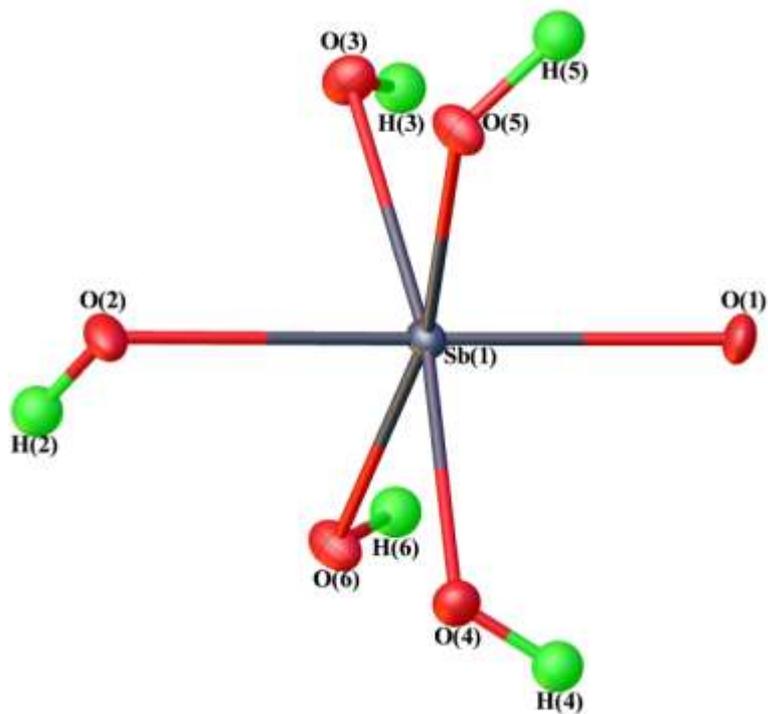


Рис. 22. Строение гидроксоантимонат-аниона в структуре $K_2[Sb(O)(OH)_5]$.

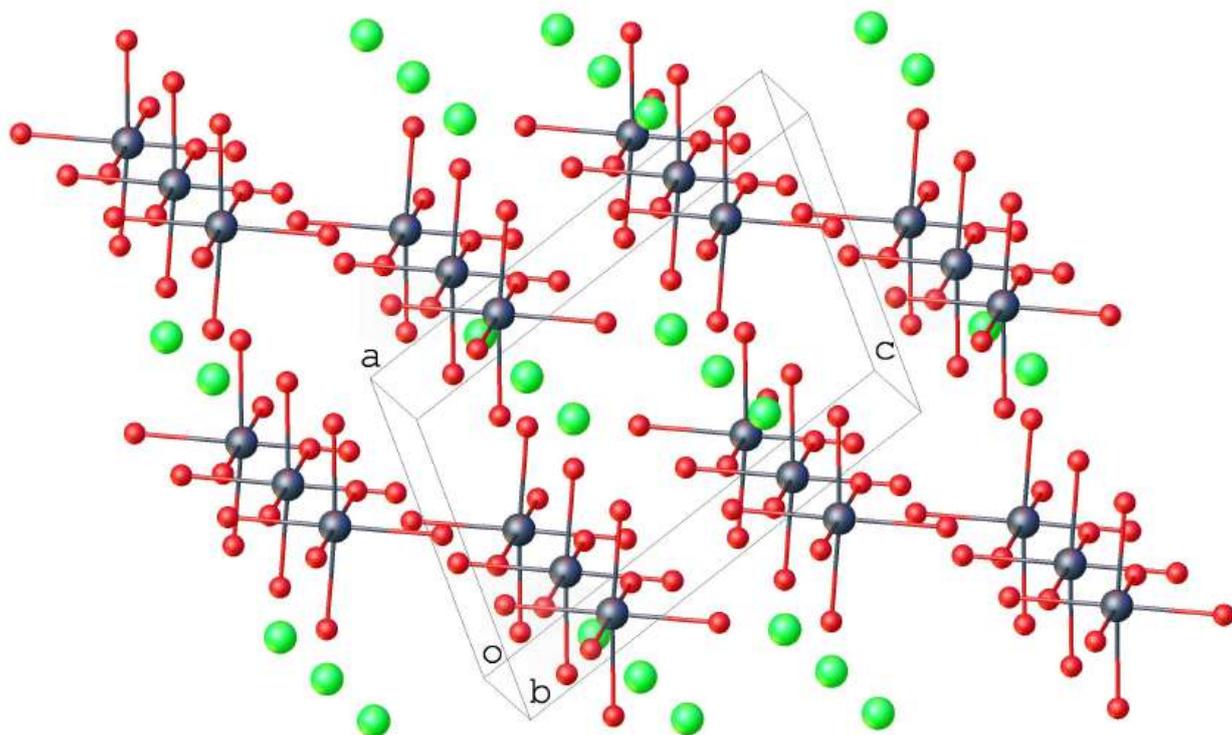


Рис. 23. Кристаллическая упаковка в структуре $Cs[Sb(OH)_6]$.

Структура $\text{Cs}_2[\text{Sb}_2(\mu\text{-O})(\text{OH})_8]$ образована катионами цезия и димерными анионами $[\text{Sb}_2(\mu\text{-O})(\text{OH})_8]^{2-}$ (рис. 24), расположенными в центрах симметрии. Координационный полиэдр атома сурьмы представляет собой искаженный октаэдр с углом O–Sb–O в пределах $80.78(16)^\circ \div 93.32(16)^\circ$. Как и ожидалось, наименьший угол наблюдается для мостикового атома кислорода O1–Sb1–O1A. Все транс-углы O–Sb–O близки к линейным $173.61(15)^\circ \div 174.68(17)^\circ$. Центральный фрагмент является плоским, угол Sb–O–Sb равен $99.22(16)^\circ$.

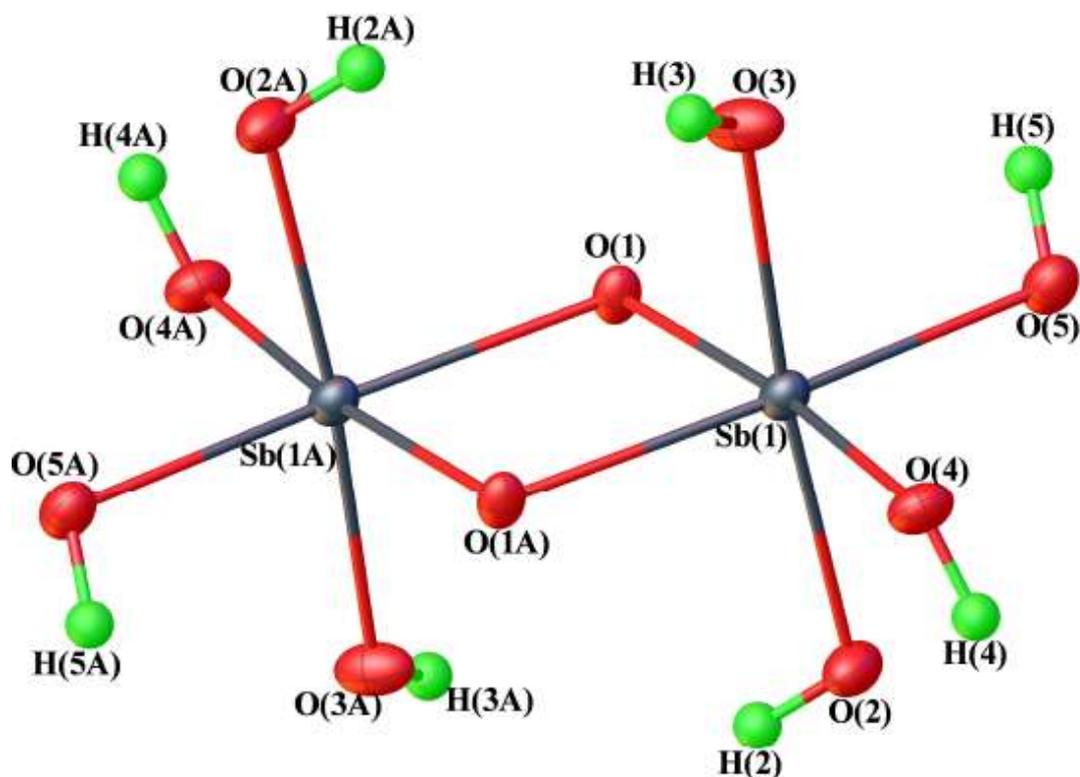


Рис. 24. Структура ионов $[\text{Sb}_2(\mu\text{-O})_2(\text{OH})_8]^{2-}$ в гидроксоантимонате цезия

Экваториальные связи Sb–O5 и Sb–O4 значительно короче ($1.957(4)$ и $1.965(4)\text{\AA}$, по сравнению с другими Sb–O (аксиальными и мостиковыми, $1.983(4) \div 2.012(4)\text{\AA}$). Такой же эффект наблюдается для изоэлектронных анионов теллура(VI) $[\text{Te}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O})_2(\text{OH})_6]^{2-}$ [178] и иода(VII) $[\text{I}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O})_4(\text{OH})_4]^{2-}$ [179]. Положения атомов водорода в данной структуре установлены объективно. Все концевые атомы кислорода протонированны, что также наблюдается в известных полиядерных гидроксокомплексах сурьмы (V) $[(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Sb}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_{20}]$ [176] и $[(\text{n-}$

$C_4H_9)_4N]_2[Sb_4O_6[(OH)_4\{OSi(CH_3)_2(t-C_4H_9)\}_6]]$ [177]. Координационное число цезия равно 9 и расстояние Cs – O варьируется в пределах 3.043(4)–3.459(4)Å. Все атомы водорода участвуют в образовании водородных связей.

По данным рентгенографии порошка $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$ (рис. 21) в образцах отсутствуют кристаллические примеси, и соответствующая единственная кристаллическая фаза отвечает таковой, определенной методом рентгеноструктурного анализа. Дифрактограмма порошка также не содержит широких пиков, отвечающих значительному содержанию рентгеноаморфных примесей. Рентгенограмма порошка антимоната калия помимо основной фазы, отвечающей определенной методом рентгеноструктурного анализа для $K_2[Sb(O)(OH)_5]$, содержит рефлексы примеси хлорида калия. Значительно менее чистый по данным рентгенофазового анализа образец $Cs[Sb(OH)_6]$ содержит существенное количество аморфной примеси: соответствующая рентгенограмма порошка помимо рефлексов кристаллической фазы $Cs[Sb(OH)_6]$ содержит широкие пики, поэтому образец этого соединения вследствие высокого содержания в нем примесных фаз не исследовали методом ИК-спектроскопии.

Колебательные спектры гидроксоантимонатов $Na[Sb(OH)_6]$, $K_2[Sb(=O)(OH)_5]$ и $Cs[Sb(OH)_6]$ достаточно схожи. Полосы в области 400 – 800 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $\nu(Sb-O)$ координационного полиэдра атомов сурьмы(V), полосы в диапазоне 900 – 1200 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям $\delta(SbOH)$, а поглощение в интервале 3000 – 3400 $см^{-1}$ соответствует валентным колебания гидроксогрупп $\nu(O-H)$. Спектр образца $K_2[Sb(O)(OH)_5]$ содержит дополнительные полосы поглощения при 1367 и 1467 $см^{-1}$, которые, вероятно, следует отнести к колебаниям $Sb=O$. Детальное описание рентгенографических и спектральных исследований гидроксоантимонатов щелочных металлов представлены в [180, 181].

С целью дальнейшего изучения строения гидроксокомплексов сурьмы(V) в водных растворах методом электроспрей масс-спектрометрии

(ESI-MS) высокого разрешения были исследованы разбавленные растворы (1 мМ) гидроксоантимоната натрия при различных значениях рН (4, 7, 10). В исследуемых растворах отсутствуют летучие органические соединения, которые при ионизации могут сильно изменять состав комплекса. Кроме того, изменение условий ионизации (температура капилляра, напряжение, концентрация раствора) не сопровождается существенными изменениями в масс-спектрах. Это является косвенным подтверждением того, что масс-спектры отражают равновесие в растворе гидроксоантимоната.

В литературе встречаются данные по исследованию растворов соединений сурьмы(V) методом ESI-MS [182, 183, 184, 185], однако лишь одна из представленных публикаций содержит результаты исследования методом масс-спектрометрии растворов антимонатов, не содержащих органических лигандов [186], причем в работе [186] использовался спектрометр с низким разрешением, и отмечается наличие только мономерных анионов.

В нашей работе методом электроспрей масс-спектрометрии анализировали водные растворы чистого гидроксоантимоната натрия, который получали обменной реакцией гидроксоантимоната калия и хлорида натрия. В этом случае по данным рентгенографии порошка образуется только одна чистая фаза $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (рис. 21), данные ИК-спектроскопии также подтверждают отсутствие примесей [180], таким образом, получение гидроксоантимоната натрия обменной реакцией из гидроксоантимоната калия является простым и эффективным способом получить чистый гидроксоантимонат, пригодный для спектральных исследований.

На рис. 25 представлены электроспрей масс-спектры (отрицательный режим, negative mode) 1 мМ растворов гидроксоантимоната натрия при различных рН 4, 7, 10. В соответствующих масс-спектрах доминирующими для всех значений рН являются пики, отвечающие моно- и биядерным комплексам, хотя имеются сигналы, соответствующие трехъядерным и олигомерным

комплексным формам сурьмы(V), интенсивность которых на порядки меньше. Высокая точность определения значения отношения массы частицы к ее заряду (m/z) позволяет проводить надежное отнесение пиков к определенному составу.

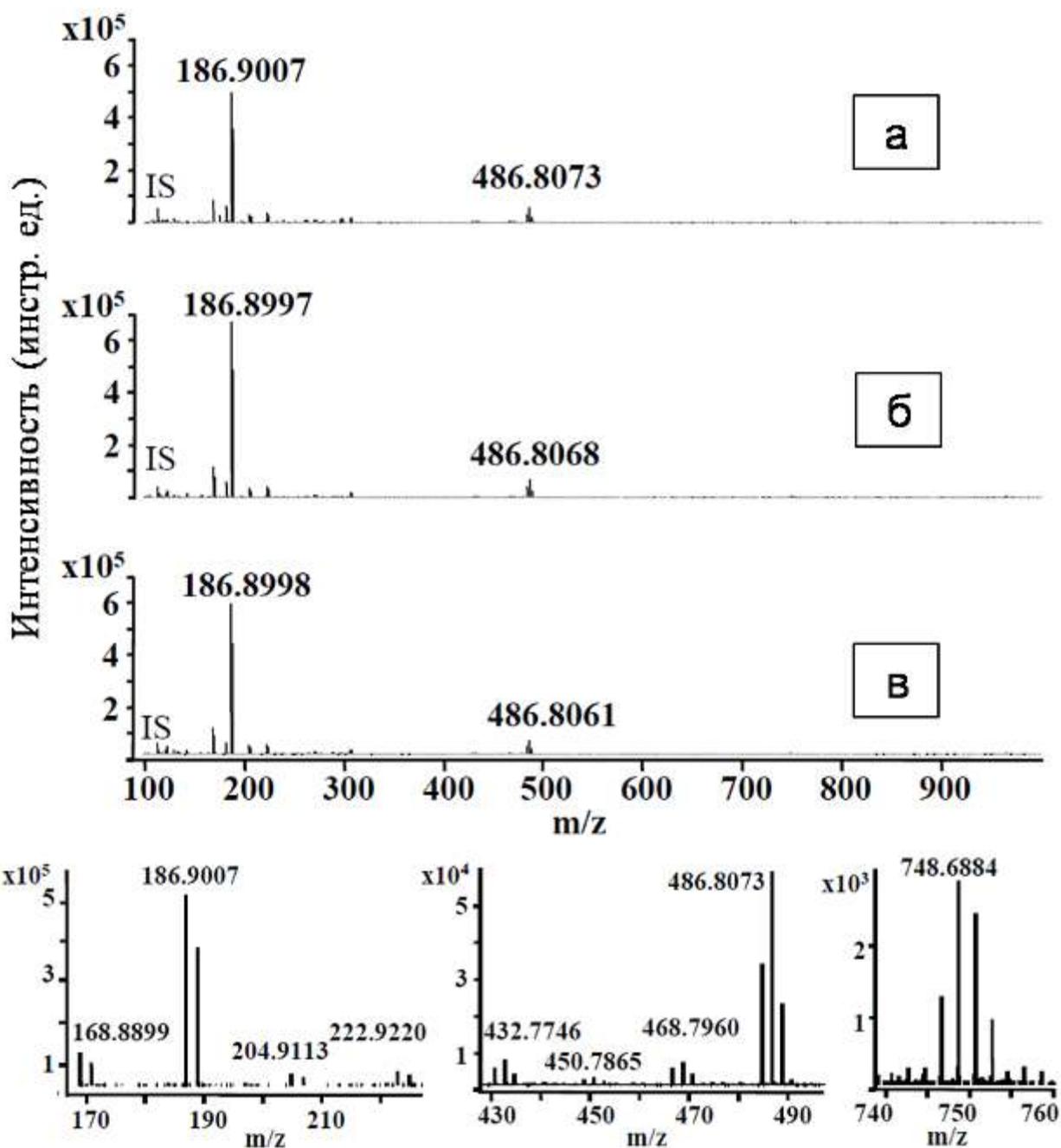


Рис. 25 . Электроспрей масс-спектры (ESI-MS, negative mode) 1мМ водных растворов антимоаната натрия при рН 10(А), 7(В), 4(С). В нижнем ряду представлены спектры моно-, би- и трехъядерных антимоанатов при рН 10.

В нижнем ряду на рис. 25 представлены области спектров ESI-MS, отвечающие моно-, би- и трехъядерным антимоноат-анионам при pH 10. Группа пиков с $m/z < 250$ относится к мооядерным антимоноат-анионам вида $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, а также к аналогичным структурам после отщепления одной, двух или трех молекул воды, соответственно. Интенсивные пики при значениях m/z 186.8997 ± 3 и 188.9004 ± 3 отвечают структуре состава $[\text{Sb}(\text{OH})_6 - 2\text{H}_2\text{O}]$. Отклонение от теоретически рассчитанных значений 186.8991 и 188.8995 не превышает 3 м.д., что соответствует точности прибора. В спектрах ESI-MS также регистрируется группа пиков, относящихся к димерному гидроксоантимоноат-аниону (который удалось выделить из раствора и охарактеризовать методом рентгеноструктурного анализа в составе гидроксоантимоноата цезия) следующего состава $[\text{Sb}_2(\text{O})_2(\text{OH})_8^2 + \text{Na}^+ + n\text{H}_2\text{O}]$, где n может принимать значения от 0 до 3. Причем биядерный анион с тремя молекулами воды является доминирующим, и ему соответствуют пики при значениях m/z 484.8060 ± 3 , 486.8068 ± 3 и 468.8065 ± 3 . Полученные данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Значение m/z для трехъядерного аниона $[\text{Sb}_3\text{H}_{25}\text{O}_{21}\text{Na}]$ также согласуется с расчетным значением.

В спектре ESI-MS (положительный режим, positive mode) раствора гексагидроксоантимоноата натрия при pH 10 преобладает сигнал с двумя пиками при m/z 300.9474 и 302.9480, которому соответствует катион состава $[\text{Sb}(\text{OH})_6 + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+]^+$. Как и для режима (отрицательный режим, negative mode) масс-спектры остаются практически неизменными в диапазоне pH раствора 4-10.

Таким образом, изучение полученных масс-спектров водных растворов гидроксоантимоноата натрия показывает, что в диапазоне значений pH 4-10 доминирующими в системе являются моно- и биядерный комплексы сурьмы(V), находящиеся в равновесии с трехъядерными гидроксокомплексами и антимоноат-анионами большей ядерности, концентрация которых значительно меньше. Подобное выше описанному для гидроксоантимоноатов, образование димерных оксомостиковых

ионизации. В аналогичных спектрах водно-пероксидных систем олова(IV), для которых установлено образование устойчивых гидропероксокомплексов, не наблюдается каких-либо новых сигналов по сравнению со спектрами не содержащих пероксид водорода водных растворов гидроксостаннатов. Таким образом, применение электроспрей масс-спектрометрии для исследования водно-пероксидных растворов пероксосоединений олова и сурьмы представляется малоэффективным.

3.2. Синтез и строение пероксосоединений сурьмы(V)

Первые сведения о пероксосоединениях сурьмы(V) приведены в работе [187], в которой впервые описаны пероксидсодержащие антимоанаты натрия и калия, названные пероксоантимоанатами. Соединения были получены высушиванием в растворе над хлористым кальцием исходных щелочных водно-пероксидных растворов сурьмы(V), оказались рентгеноаморфны и имели переменный состав, и на основании данных ИК-спектроскопии было предположено их полимерное строение. В дальнейшем в лаборатории окислителей ИОНХ РАН под руководством член-корр. РАН Ипполитова Е.Г. были продолжены исследования пероксосоединений сурьмы(V). Было исследовано взаимодействие гидроксоантимоаната натрия и кальция с концентрированным пероксидом водорода [135]. Полученные продукты исследовали методом ИК-спектроскопии. Подробный анализ ИК-спектров показал наличие гидропероксогрупп в составе исследуемых соединений, что согласуется с относительно высоким содержанием активного кислорода. Вместе с тем, большое количество широких и интенсивных полос в ИК-спектрах пероксосоединений сурьмы(V), а также отсутствие структурно охарактеризованных пероксосоединений сурьмы, спектральные данные которых можно сопоставить с исследуемыми, не позволяет ответить на вопрос, являются ли полученные соединения пероксокомплексами сурьмы, или это пероксосольваты гидроксокомплексов.

Несмотря на опубликованные сведения о кристалличности пероксоантимоанатов [135] и на все усилия воспроизвести опубликованные результаты, нам не удалось получить кристаллические образцы пероксоантимоанатов щелочных металлов. Возможно, представленные сведения были ошибочными и рентгенограммы содержали рефлексы карбонатов, пероксокарбонатов, хлоридов, пероксидов металлов, примеси которых весьма вероятны в описываемых продуктах. Используя метод Ипполитова Е.Г, когда твердый гидроксокомплекс перемешивают с

концентрированным пероксидом водорода при охлаждении, а также метод V.H. Siebert и M.I. Abbildung [187], который заключается в выдерживании реакционных растворов в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием, мы всякий раз получали рентгеноаморфные гелеобразные образцы переменного состава.

В связи с этим мы предложили исследовать продукты, которые получают быстрым осаждением в результате добавления смеси этанола и диэтилового эфира к водно-пероксидным растворам гидроксоантимонатов щелочных металлов и тетраметиламмония. В этом случае маловероятно присутствие в конечном образце исходных соединений, и удастся существенно сократить время синтеза. При добавлении избытка этанола к водному раствору, содержащему гидроксоантимонаты щелочных металлов или тетраметиламмония (ТМА) с концентрацией 1М и пероксид водорода с концентрацией 30%, выделяются вязкие жидкости желтоватого оттенка, которые при многократном промывании спиртом и диэтиловым эфиром образуют бесцветные гели. Высушивание получаемых таким образом гелей в вакууме приводит к образованию рентгеноаморфных ксерогелей пероксоантимонатов переменного состава с содержанием пероксида диапазоне 10.5÷20.5 % (рис. 27). Количественное соотношение катиона и сурьмы по результатам элементного анализа лежит в пределах $[M]/[Sb] = 0.8 \div 1.2$ (где М- катион щелочного металла или тетраметиламмония), а соотношение количества пероксогрупп и сурьмы $[O-O]/Sb = 0.9 \div 2.1$.

Исследование строения гелей - это всегда непростая задача, которая еще более усложняется для неорганических составов в силу дополнительных ограничений по набору возможных методов исследования. Исходя из результатов исследования гидроксоантимонатов щелочных металлов, а также золь и гелей олигомерных пероксоантимонатов логично предполагать, что полимерный каркас в гелях пероксоантимонатов образован оксомостиковыми полиядерными антимонат-анионами. Однако принципиальным вопросом остается наличие

или отсутствие координации гидропероксогрупп с атомами сурьмы(V) в составе получаемых нами пероксоантимонатов щелочных металлов.

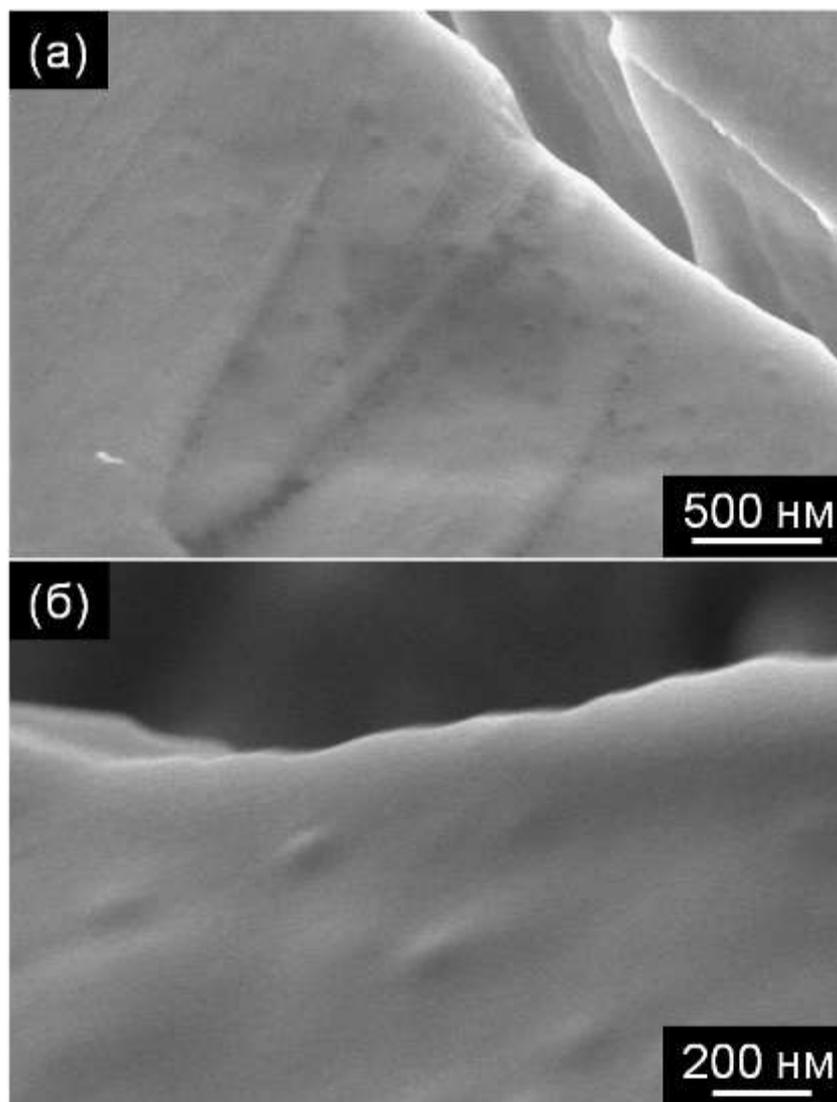


Рис. 27. Изображения СЭМ образцов ксерогеля пероксоантимоната ТМА.

Опыт исследования пероксидсодержащих соединений [188, 189, 190, 191], в том числе наш опыт изучения структуры гидропероксостаннатов щелочных металлов и различных органических и неорганических пероксосоединений [156, 192, 193, 194], показал, что раман-спектроскопия является наиболее информативным спектральным методом, позволяющим ответить на вопрос о химической природе пероксогрупп в составе какого-либо соединения, для которого не удается получить данные рентгеноструктурного анализа. В спектрах комбинационного рассеяния

пероксосоединений даже с относительно невысоким содержанием активного кислорода всегда проявляется интенсивная линия в области $835\div 920\text{ см}^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям O-O пероксогрупп [195]. Формально данное колебание независимо, однако на его частоту влияют не только характеристики связи O-O, в частности, изменение расстояния кислород-кислород, но и химическое взаимодействие атомов кислорода (например, координация с тяжелым атомом). Как было показано ранее, в раман-спектрах кристаллических гидропероксостаннатов щелочных металлов наблюдается смещение частоты валентных колебаний $\nu(\text{O-O})$ в низкочастотную область по сравнению с линией при 880 см^{-1} в спектре пероксида водорода [156].

Раман-спектры образцов ксерогелей пероксоантимонатов щелочных металлов и тетраметиламмония (рис. 28) вне зависимости от природы катиона в составе соединения содержат линию с частотой 868 см^{-1} , отвечающую валентным колебаниям пероксогруппы $\nu(\text{O-O})$, которая смещена по сравнению с таковой для спектров сольватированного и свободного пероксида водорода (880 см^{-1}). Отнесение указанной линии к колебаниям пероксогруппы не вызывает сомнений, поскольку валентным колебаниям антимоанат-аниона Sb-O отвечают линии Раман-спектра с частотами ниже 700 см^{-1} (рис. 28, Г). Как уже неоднократно отмечалось выше, аналогичное незначительное смещение линии пероксогрупп в низкочастотную область наблюдается в раман-спектрах гидропероксостаннатов щелочных металлов [156] и объясняется координацией гидропероксогрупп с тяжелым атомом олова(IV). В случае пероксоантимонатов это также может свидетельствовать об образовании пероксокомплексов. Воспроизведение одного и того же значения частоты для максимума линии пероксогрупп в спектрах пероксоантимонатов различного состава также косвенно подтверждает, что пероксогруппы входят в состав аниона, а не являются частью молекул пероксида водорода или гидропероксид-анионов, образующих прочные водородные связи [196]

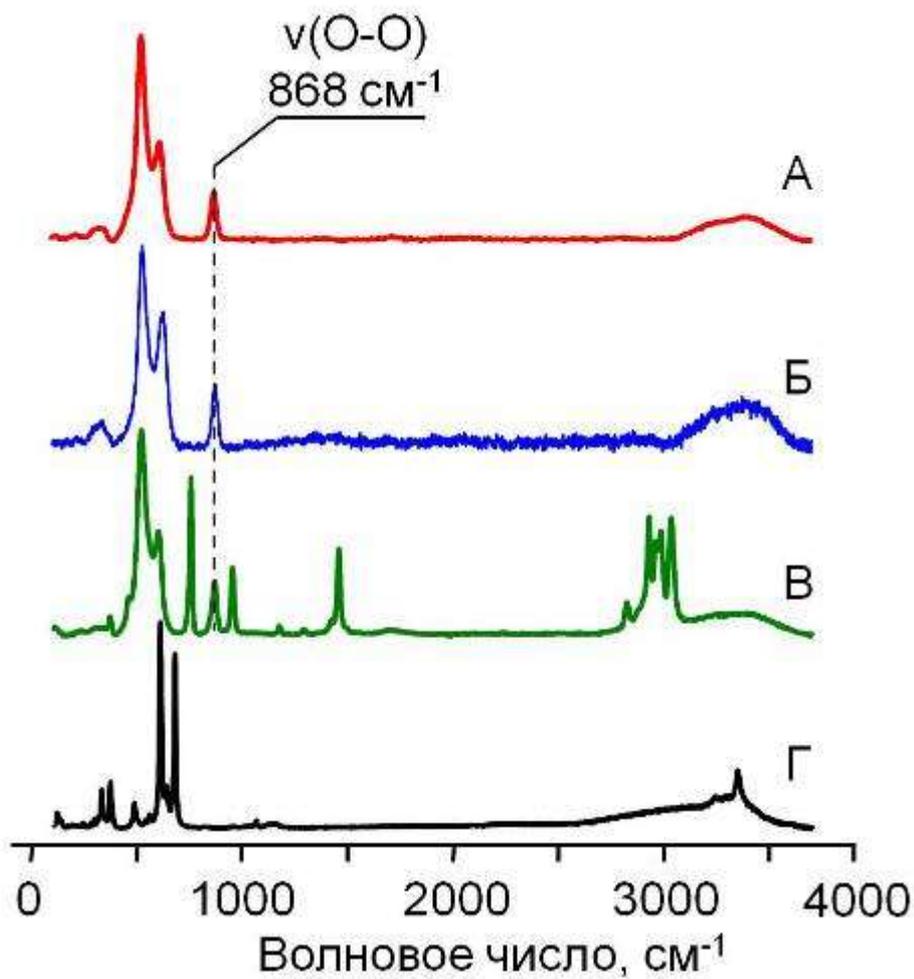


Рис. 28. Раман-спектры пероксоантимонатов цезия (А), калия (Б) и ТМА (В) и гидроантимоната калия (Г).

Линии в Раман-спектрах пероксоантимонатов, отвечающие колебаниям Sb-O, уширяются по сравнению с таковыми для исходных гидроксокомплексов сурьмы(V) (рис. 28), что соответствует переходу от кристаллической к аморфной структуре соединений, а смещение их в низкочастотную область может быть вызвано координацией гидропероксогрупп, наличие второго атома кислорода в которых приводит к понижению частоты валентных колебаний связи сурьма-кислород. Малоинтенсивные линии в области 2900-3400 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям O-H гидро- и гидропероксогрупп. Таким образом, результаты исследования образцов пероксоантимонатов методом раман-спектроскопии позволяют предполагать, что гидропероксогруппы в составе данного соединения координированы с атомами сурьмы(V).

Еще одним аргументом в пользу координационного строения пероксокомплексов сурьмы является сравнение химии изоэлектронных олова(IV), сурьмы(V) и теллура(VI). Как было отмечено выше, строение гидроксосоединений сурьмы имеет много общих черт с аналогичными соединениями олова(IV) и теллура(VI): если для гидроксокомплексов олова в основных средах возможно существование только мономерного гексагидроксостаннат-аниона, для гидроксотеллуридов наиболее характерно существование димерных оксомостиковых анионов, то для гидроксоантимонатов наиболее вероятно образование моноядерных гидроксоантимонат-анионов, однако димерные формы и анионы большей ядерности находятся с ними в равновесии и также могут быть выделены из раствора. Интересно, что растворимость гидроксосоединений в воде при нейтральных значениях pH возрастает в ряду Sn(IV)-Sb(V)-Te(VI): если оксид олова практически количественно осаждается и раствора при pH 5-7, то ортотеллуровая кислота $\text{Te}(\text{OH})_6$ прекрасно растворима в воде.

Нами исследованы водные и водно-пероксидные растворы гидроксотеллуридов методом ЯМР ^{125}Te и ^{17}O [197] и установлено, что уже при соотношении пероксид водорода/теллур равном 0.5 в спектре ЯМР ^{125}Te происходит исчезновение резонансных сигналов, отвечающих гидроксо-теллуридат анионам, и появляются новые резонансные сигналы, которые весьма значительно (на 20-110 м.д.) смещены в область слабого поля по сравнению с областью спектра, характерной для оксо- и гидроксоформ Te(VI) при различных значениях pH (рис. 29). Подобные кардинальные изменения в спектре ЯМР ^{125}Te (рис. 29) могут быть объяснены только превращениями в ближней координационной сфере атомов теллура. Очевидно гидроксо- и оксогруппы координированные атомами теллура(VI) замещаются на гидропероксо- и/или пероксогруппы при взаимодействии теллуридат-анионов с пероксидом водорода. Таким образом, образование пероксокомплексов Te(VI) в пероксидных растворах гидроксотеллуридов можно считать доказанным.

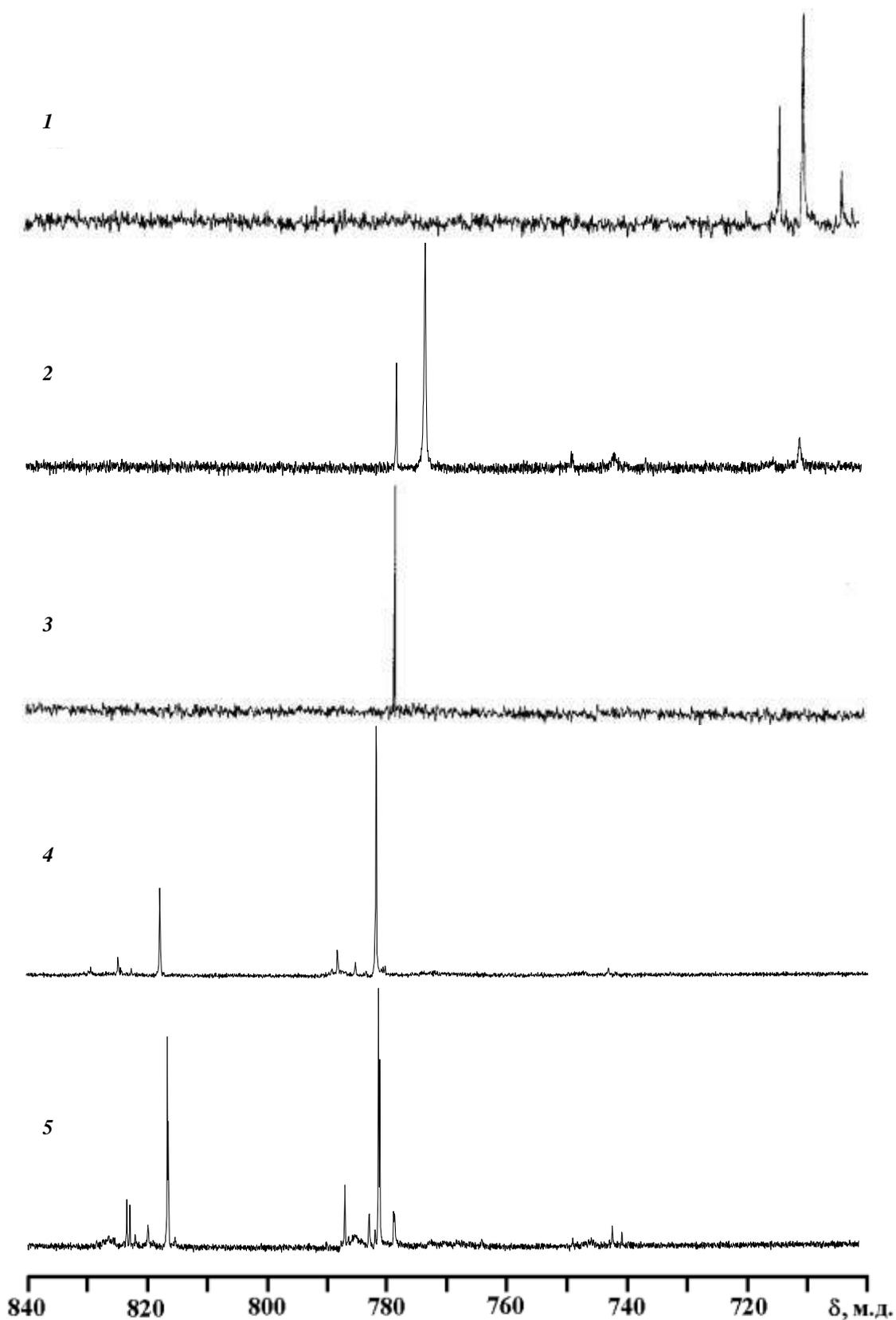


Рис. 29. Спектры ЯМР ^{125}Te водно-пероксидных растворов теллуата цезия с различным соотношением $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Te}^{\text{VI}}]$: (1) 0/1, (2) 0,6/1, (3) 2/1, (4) 15/1, (5) 20/1. Концентрация по теллуру для (1) и (3) $[\text{Te}^{\text{VI}}] = 1 \text{ M}$, для (2), (4) и (5) $[\text{Te}^{\text{VI}}] = 2 \text{ M}$.

4. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И/ИЛИ СУРЬМЫ ИЗ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ

Идея "пероксидного" метода получения тонких пленок на основе оксидов олова и/или сурьмы заключается в использовании пероксосоединений олова(IV) и/или сурьмы(V) в качестве исходных систем (прекурсоров) для получения соответствующих наноразмерных оксидных покрытий. Использование пероксидсодержащих прекурсоров для получения наноматериалов представляется перспективным, поскольку продуктами разложения таких соединений помимо оксидов или солей являются только кислород и вода. Как правило, разложение пероксосоединений протекает с экзотермическим эффектом, поэтому даже удаление воды зачастую не требует дополнительной температурной обработки, или бывает достаточно выдерживания образца в вакууме. Как уже отмечалось выше, ранее пероксосоединения переходных металлов успешно применялись для получения соответствующих наноразмерных оксидов [111, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210]. Нами впервые предложено использовать пероксидсодержащие системы для получения тонких пленок на основе соединений олова и сурьмы [211].

В данной работе раствор прекурсоров – пероксостанната или пероксоантимоната тетраметиламмония (ТМА) получали растворением свежесосажденного гидроксида олова(IV) или сурьмы(V), соответственно, в 25% водном растворе гидроксида ТМА с последующей фильтрацией и добавлением пероксида водорода. Концентрация пероксида водорода 17% в растворе прекурсора соответствовала условиям образования олигомерных форм олова(IV). Образование тонкой пленки пероксостанната и/или пероксоантимоната на поверхности предварительно помещенного в исходную водно-пероксидную систему материала подложки осуществляли путем добавления избытка органического "антирастворителя" (этанол, метанол, диэтиловый эфир или их смесь), что обеспечивало количественное осаждение пероксидсодержащего

прекурсора. Полученный после осаждения пероксостанната продукт отделяли центрифугированием, промывали этанолом и диэтиловым эфиром и сушили в вакууме-эксикаторе (схема 2). Детали эксперимента описаны в приложении А, а также в [181, 211, 212].

Наночастицы оксидов олова и сурьмы образуют сплошное покрытие, что подтверждается исследованиями методом СЭМ (рис. 31, **Б, В**), а также низким удельным сопротивлением ($15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) композитов, в которых в качестве материала подложки выступает мусковит, а допированный сурьмой дикосид олова (АТО) образует тонкую проводящую пленку. Наличие пероксида водорода в исходной системе играет определяющую роль в формировании тонких пленок пероксидсодержащего прекурсора в ходе синтеза: в случае использования водных растворов гидроксостаннатов и/или гидроксоантимонатов, не содержащих пероксид водорода, происходит агломерация оксидных наночастиц и преимущественное осаждение вне поверхности подложки (рис 31, **Г**). Дальнейшая химическая (например, обработка сероводородом) и/или термическая обработка полученного продукта позволяет получать наноразмерные покрытия соответствующих оксидов или сульфидов на подложках различного состава и морфологии, в том числе, на поверхности оксида графена и кислотонеустойчивых неорганических материалов, например сепиолита, кальцита (рис. 32) или оксида меди (рис. 33). "Пероксидный" метод 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.

Можно отметить целый ряд преимуществ предлагаемого нами метода по сравнению с другими "мокрыми" методами получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы:

- 1) простота выполнения (не требуется специальное оборудование);
- 2) отсутствие в системе органических лигандов, удаление которых из продукта требует нагрева до высоких температур;

- 3) возможность получения покрытий на кислотонеустойчивых подложках;
- 4) возможность регулирования толщины покрытия (от 2 нм и выше, возможно многократное нанесение покрытия (рис. 33);
- 5) хорошая равномерность (на поверхности материала подложки не наблюдается агломератов);
- 6) Возможность регулирования состава (получение покрытий смешанного состава, содержащих олово и сурьму в различном соотношении, допирование различными элементами)
- 7) возможность дальнейшей модификации состава пленки за счет взаимодействия с пероксидом в составе прекурсора (например, перевод оксида в сульфид).

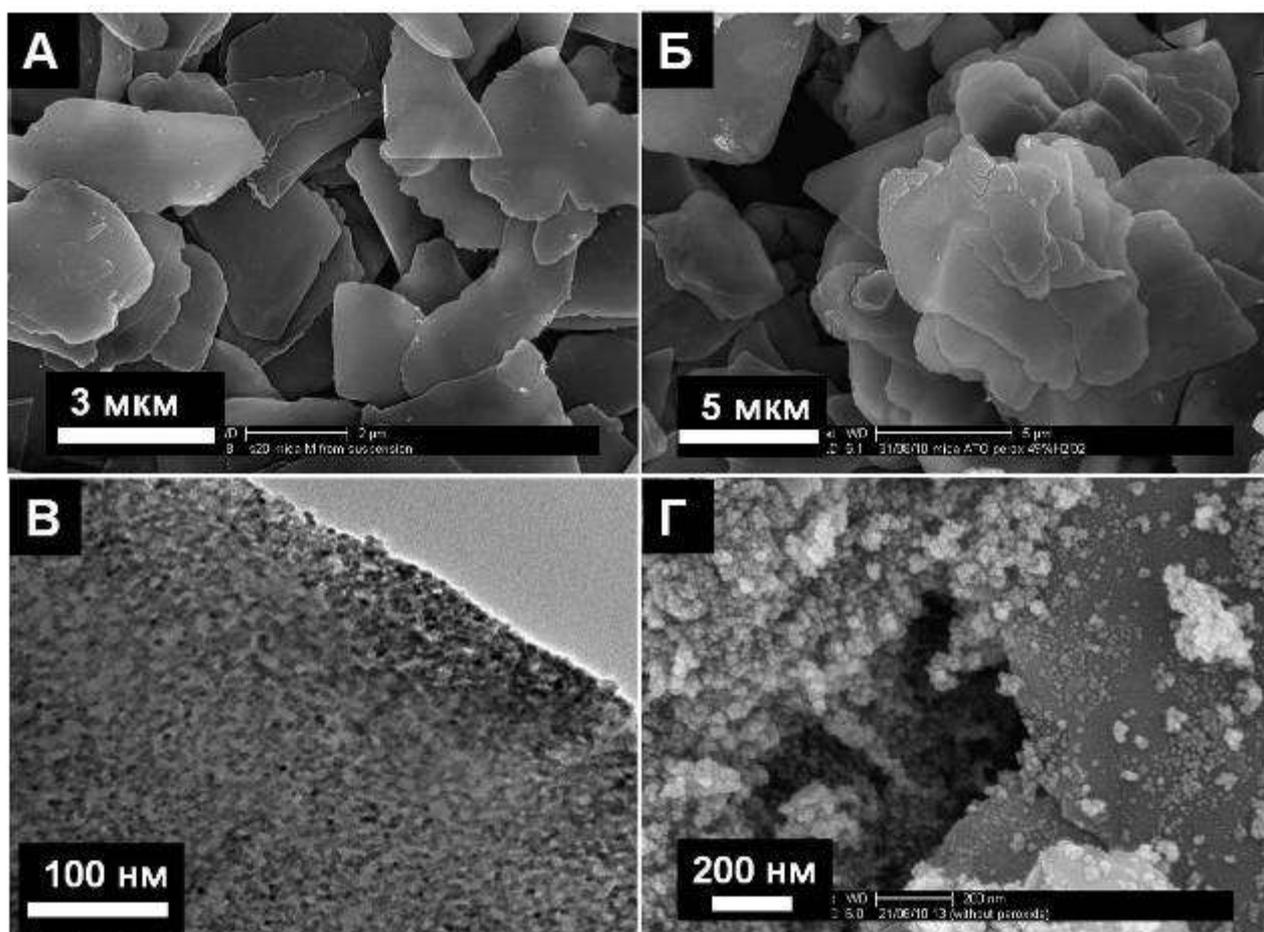


Рис. 31. Изображения СЭМ (А, Б, Г) и ПЭМ (В) образцов мусковита без покрытия (А) и с частицами допированного сурьмой диоксида олова, полученных из пероксидсодержащего прекурсора (Б, В) и из раствора гидроксостанната и гидроксоантимоната, не содержащего пероксид водорода (Г).

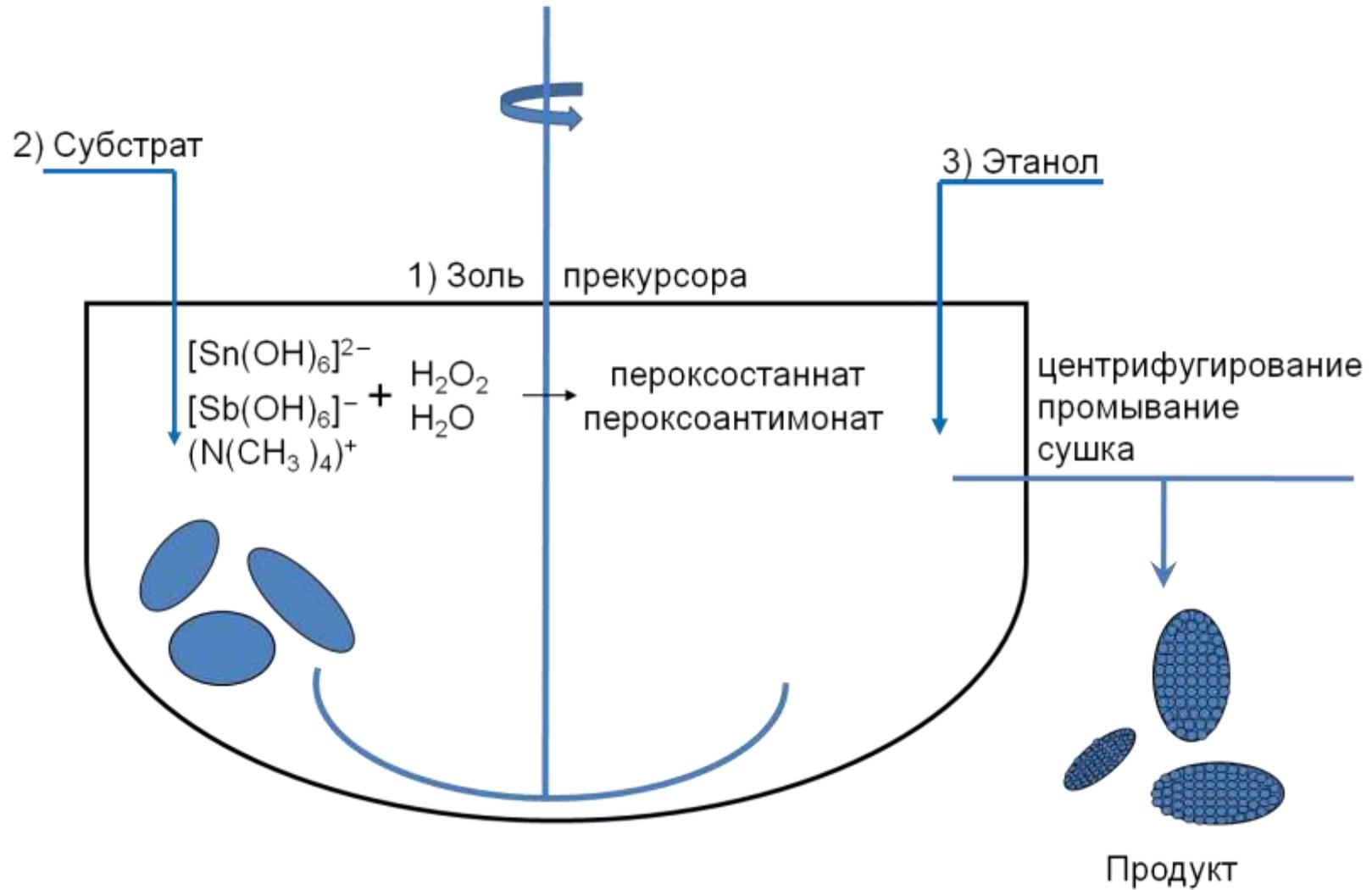


Схема 2. "Пероксидный" метод получения тонких пленок оксидов олова и сурьмы на различных подложках.

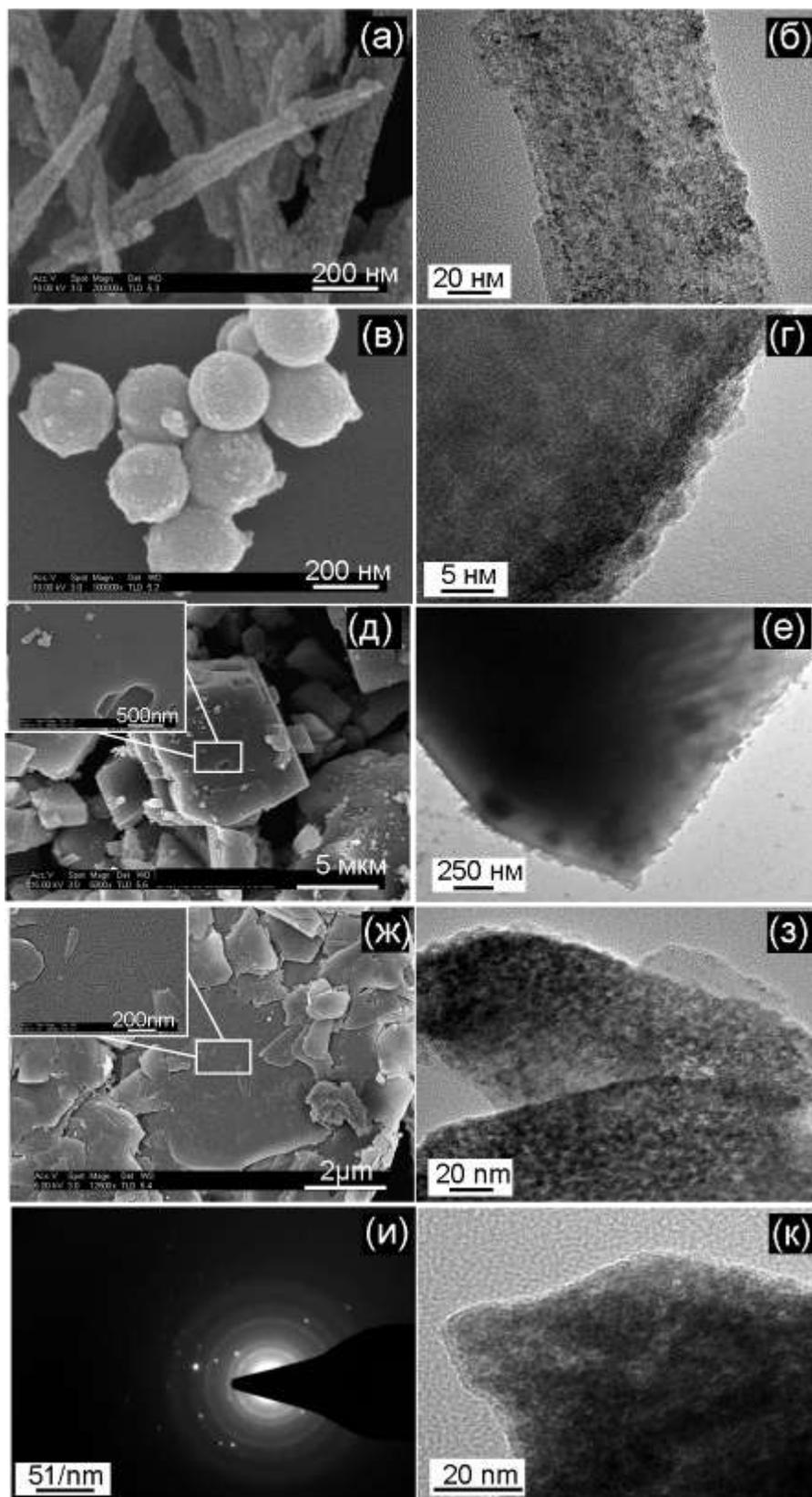


Рис. 32. Изображения СЭМ (а, в, д, ж) и ПЭМ (б, г, е, з, к) для образцов сепиолита (а, б), силикагеля (в, г), кальцита (д, е), каолина (ж, з) и ниобата лития (к) с покрытием АТО. Изображение и) -электронная дифракция выделенной области, отвечающей изображению к).

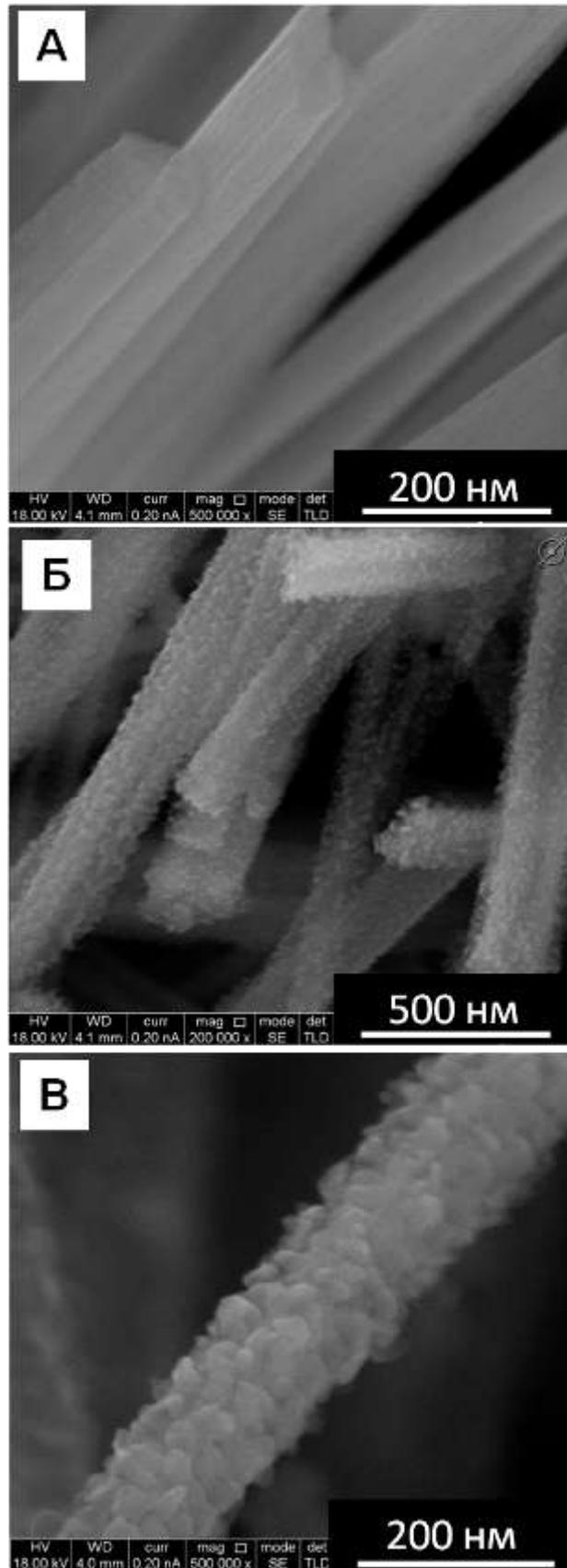


Рис. 33. Изображения СПЭМ (STEM) нанопроволоки оксида меди до (А) и после однократного (Б) и двукратного (В) осаждения диоксида олова "пероксидным" методом.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), представленные в данной работе, получены Dr. I. Popov (The Hebrew University of Jerusalem, Израиль) и Dr. Y.Y. Tay (Nanyang Technological University, Сингапур)

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕРОКСОГИДРАТАХ. МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩЕГО ПРЕКУРСОРА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПОДЛОЖКИ

Маловероятно, что образование тонких пленок пероксосоединений олова и сурьмы при количественном быстром осаждении из раствора исключительно на поверхности подложки и отсутствие не связанных с ней агломератов объясняется только лишь поверхностными явлениями, поскольку данный процесс успешно осуществляется на подложках различного состава и морфологии, в том числе с различной удельной поверхностью. Это позволяет предположить, что определяющую роль в преимущественном взаимодействии золя прекурсора и поверхности субстрата играет химическое взаимодействие, а именно водородные связи гидропероксокомплексов олова и сурьмы и кислородсодержащих групп подложки. При таком рассмотрении, гидроксокомплексы олова(IV) или сурьмы(V), очевидно, образуют менее прочные водородные связи в аналогичных условиях, и это объясняет, почему до сих пор никому не удалось получить тонкие пленки из гидроксопрекурсоров олова или сурьмы. Предположение о бóльшей энергии водородных связей гидропероксокомплексов по сравнению с таковыми для соответствующих гидроксокомплексов согласуется с бóльшей кислотностью пероксида водорода по сравнению с водой ($pK_a(H_2O)=15.74$, $pK_a(H_2O_2)=11.75$). Тем не менее, вопрос о закономерностях в образовании водородных связей молекулами пероксида водорода и его производных требует дополнительного рассмотрения.

Кристаллические пероксогидраты (пероксосольваты, пергидраты) - молекулярные аддукты пероксида водорода - являются удобными объектами для изучения водородных связей с участием молекулы пероксида водорода. Особый интерес представляют органические пероксогидраты, которые содержат в своем составе только атомы водорода

и элементов второго периода, и поэтому результаты их исследований методом рентгеноструктурного анализа могут быть использованы в качестве исходных данных для точных теоретических исследований. Однако структурным исследованиям пероксида водорода в составе пероксигидратов не уделялось должного внимания: на сегодняшний день в Кембриджском банке структурных данных имеются сведения о 61 структурно охарактеризованных пероксигидратах, большинство из которых является случайными продуктами реакций, в которых пероксид водорода использовался в качестве окислителя или лиганда, а другие 17 синтезированы нами. В ходе выполнения данной работы получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа 23 ранее неизвестных кристаллических пероксигидрата, среди которых 20 являются молекулярными аддуктами пероксида водорода с органическими молекулами.

Некоторые структурные параметры синтезированных в данной работе кристаллических пероксигидратов представлены в таблице 8. Анализ результатов проведенных структурных исследований позволяет сделать следующий вывод: молекула пероксида водорода в кристаллических пероксигидратах всегда участвует в образовании двух протонодонорных водородных связей вне зависимости от природы других молекул или ионов, образующих аддукт. Количество протоноакцепторных водородных связей изменяется от 0 до 4. Наибольшее часто встречается случай, когда молекула пероксида водорода участвует в образовании четырех водородных связей, две из которых протонодонорные и две протоноакцепторные.

Некоторые сведения о кристаллических структурах полученных в данной работе пероксигидратов представлены в приложении Б, более подробные данные представлены в работах [213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221]. Особый интерес представляют впервые синтезированные и структурно охарактеризованные в данной работе пероксигидраты природных аминокислот. Молекулы аминокислот содержат одинаковые

функциональные группы, являющиеся потенциальными донорами или акцепторами водородных связей, но при этом обладают различным строением и размерами, что позволяет исследовать структурные параметры молекул пероксида водорода в аддуктах с разными типами кристаллической упаковки. Кроме того ранее охарактеризовано значительное число кристаллических структур гидратов α -аминокислот, что позволяет сравнить параметры водородных связей с участием молекул воды и пероксида водорода в аналогичных системах. Нами установлены методом РСА геометрические параметры 26 протонодонорных водородных связей молекул пероксида водорода и карбоксильных групп аминокислот ($-\text{CO}_2^- \cdots \text{HOON}$) в пероксигидратах: расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ для них находится в интервале 2.604-2.776 Å (среднее значение 2.67 Å). Соответствующее расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ протонодонорных водородных связей молекул воды ($-\text{CO}_2^- \cdots \text{HOH}$) в гидратах α -аминокислот (190 водородных связей в 105 гидратах) изменяется в интервале 2.596-3.063 Å, среднее значение 2.78 Å. Таким образом, протонодонорные водородные связи молекул пероксида водорода сильнее протонодонорных водородных связей молекул воды, что согласуется со значительно большей кислотностью пероксида водорода по сравнению с водой.

Результаты теоретического моделирования изоструктурных кристаллов пероксигидрата и гидрата *L*-серина, выполненного д.ф.-м.н., проф. М.В. Венером (РХТУ им. Д.И. Менделеева) [222], позволяют оценить и сравнить величины энергии протонодонорных водородных связей молекул пероксида водорода и воды. Периодическая электронная волновая функция кристаллов пероксигидрата и гидрата *L*-серина была рассчитана в приближении BLYP/6-311G** с помощью программного пакета CRYSTAL98. При этом использовались оптимизированные геометрические параметры кристаллов. Топологический анализ распределения функции электронной плотности был выполнен программным пакетом TOPOND в рамках теории «атомы в молекулах» Бейдера (AIM).

Таким образом, результаты расчетов подтверждают предположение о бóльших значениях энергии протонодонорных водородных связей молекул пероксида водорода по сравнению с аналогичными значениями для молекул воды. Протонодонорные водородные связи пероксида водорода являются определяющими при формировании структур пероксигидратов органических соединений. Именно этот вывод объясняет тот факт, что среди соединений, образующих кристаллические аддукты с пероксидом водорода, отсутствуют кислоты: в кислых средах значительная часть потенциальных протоноакцепторов протонирована и очевидно поэтому все известные пероксигидраты образованы солями или молекулами нейтральной или основной природы.

Анализируя результаты проведенных исследований кристаллических пероксигидратов можно сделать следующие выводы о закономерностях образования водородных связей молекулами пероксида водорода:

1. Геометрия водородных связей, образуемых перекисью водорода, более разнообразна по сравнению с водородными связями молекул воды в гидратах вследствие свободного вращения вокруг связей O-O.

2. Протонодонорные водородные связи молекул пероксида водорода заметно прочнее, чем образуемые водой.

3. В гидратах органических соединений вода, как правило, образует две-три водородные связи [223, 224], в то время как пероксид водорода может давать четыре и более H-связей.

Обнаруженные закономерности в образовании водородных связей молекулами пероксида водорода могут быть распространены на гидропероксокомплексы олова и сурьмы, в которых гидропероксолиганды способны образовывать водородные связи более прочные и в большем количестве по сравнению с гидроксолигандами в соответствующих гидроксокомплексах. Такая возможность реализуется в кристалле гидропероксостанната цезия (рис. 12), где каждый анион $[\text{Sn}(\text{OOH})_6]^{2-}$ участвует в образовании 12 межанионных водородных связей, стабилизирующих всю структуру

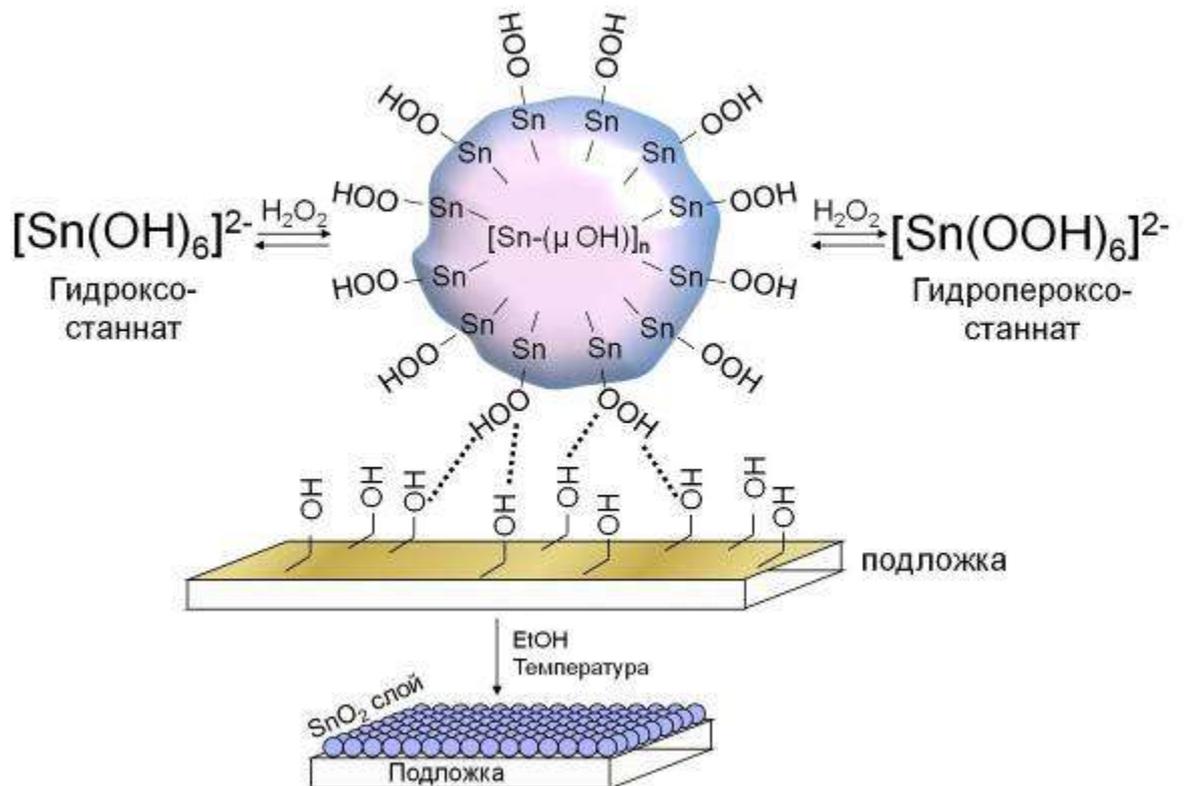


Схема 3. Образование и стабилизация золь пероксостанната и его осаждение на поверхности подложки.

Таким образом, в описываемом методе получения тонких пленок оксидов олова или сурьмы пероксид водорода одновременно выполняет несколько функций (схема 3). Во-первых, пероксид водорода обладает кислотными свойствами, и его добавление к исходному водному раствору, содержащему мономерные гексагидроксостаннат-анионы $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, обеспечивает снижение рН до значения 8.4, что приводит к поликонденсации олова(IV) и образованию гидроксомостиковых олигомерных структур. Во-вторых, пероксид водорода выступает в роли лиганда и взаимодействует с гидроксостаннатом, замещая гидроксогруппы в координационной сфере атомов олова(IV) с образованием гидропероксостаннат-анионов $[\text{Sn}(\text{OOH})_x(\text{OH})_{6-x}]^{2-}$; этот процесс препятствует полной поликонденсации прекурсора и тем самым стабилизирует золь. Кроме того, в основных условиях, в которых осуществляется осаждение прекурсора, когда значительная часть потенциальных акцепторов водородной связи на поверхности субстрата

депротонирована, гидропероксогруппы на поверхности частиц золя пероксостанната или пероксоантимоната, вероятно, обеспечивают их высокое сродство к поверхности подложки за счет образования водородных связей с кислородсодержащими группами материала подложки (схема).

6. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И СУРЬМЫ И ОКСИДА ГРАФЕНА И ПРОДУКТОВ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

6.1. Получение наноматериалов на основе оксидов олова и оксида графена и продуктов их восстановления

"Пероксидный" метод получения тонких пленок на основе оксидов олова и сурьмы позволяет использовать в качестве материала подложки не только неорганические, но и органические, устойчивые к действию пероксида водорода частицы. В данной работе в качестве такого органического субстрата использовали оксид графена, который получали по модифицированному методу Хаммерса окислением расширенного графита [225]. Толщина листочков чистого оксида графена по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) составляет около 1.3 нм (рис. 34), что соответствует однослойному оксиду графена. Мы не встречали в литературе значения толщины менее 1 нм, измеренные для частиц оксида графена методом АСМ, что, по-видимому, связано с наличием слоя адсорбированных молекул воды и других соединений на поверхности листочков оксида графена [226, 227].

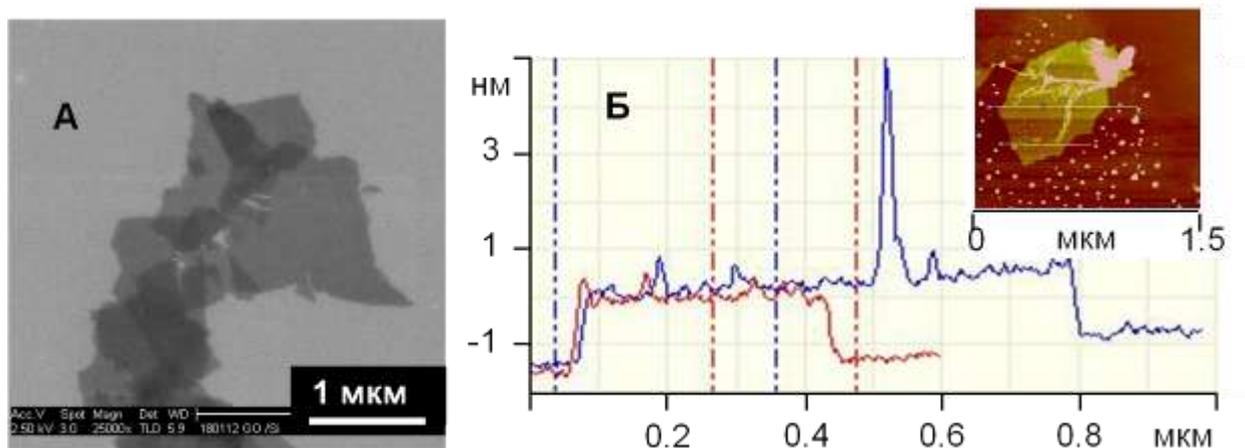


Рис. 34. Изображение СЭМ (А) и данные атомно-силовой микроскопии (Б) для частиц оксида графена.

Использование "пероксидного" метода, когда к водно-пероксидному раствору пероксостанната тетраметиламмония (ТМА) добавляется водная суспензия оксида графена, а затем добавлением избытка этанола осуществляется осаждение прекурсора на поверхности углеродной подложки, позволяет легко получить композиционный материал *оксид графена-пероксостаннат ТМА*. Свежеосажденный образец *оксид графена-пероксостаннат ТМА* представляет собой гель и может быть легко диспергирован в органическом растворителе. Это значительно облегчает подготовку образца для исследований методом электронной микроскопии. После высушивания и термической обработки образец превращается в порошок, в котором большая часть частиц оксида графена агломерирована, однако в результате долгой обработки ультразвуком удается получить отдельные частицы оксида графена, пригодные для изучения методом ПЭМ.

Интересно отметить, что использование кислых сред в "мокрых" методах получения оксидных покрытий на поверхности частиц оксида графена имеет один недостаток: как правило, добавление солей металлов к водной дисперсии оксида графена приводит к гелеобразованию за счет взаимодействия ионов металла с карбоксильными и другими кислородсодержащими группами на поверхности оксида графена [228]. Обычно гелирование исходного раствора неизбежно приводит к образованию в качестве конечных продуктов агломератов из углеродной и неорганической компонент. Напротив, в случае использования "пероксидного" метода диспергирование частиц оксида графена в водно-пероксидном растворе соединений олова(IV) или сурьмы(V) не приводит к образованию геля, по-видимому, вследствие прочности пероксостаннат- или пероксоантимонат-анионов, существующих в основных водно-пероксидных системах; карбоксильные лиганды не взаимодействуют с атомами олова и сурьмы в основных водно-пероксидных средах.

Полученные Dr. V.Gutkin (The Hebrew University of Jerusalem, Израиль) методом сканирующей-просвечивающей электронной микроскопии

(СПЭМ) изображения (рис. 35, *a* и *б*) демонстрируют сплошное равномерное покрытие наночастиц пероксостанната на поверхности частиц оксида графена в образце *оксид графена-пероксостаннат ТМА*, что подтверждается результатами элементного анализа методом ЭДРС (EDXS). По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 35, *в* и *г*) на поверхности исследуемых частиц GO присутствуют кристаллы диоксида олова размером около 3 нм, которые равномерно распределены по поверхности. По-видимому, в процессе приготовления образца происходит частичное разложение пероксостанната ТМА, которому способствует наличие в образце летучего катиона тетраметиламмония. Вероятно, частичной кристаллизации диоксида олова из пероксостанната также способствует воздействие мощного электронного пучка в условиях высокого вакуума в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения. Ранее кристаллизация наночастиц под действием электронного пучка наблюдалась для пероксостанната калия [164], причем продуктом кристаллизации, помимо диоксида олова, являлся станнат калия.

Следует отметить, что в случае, когда пероксид водорода в исходной системе отсутствует, а прекурсором является водный раствор гидроксостанната ТМА, добавление органического "антирастворителя" не приводит к осаждению неорганической фазы вследствие растворимости гидроксостанната ТМА в большинстве органических растворителей. Если снижать pH гидроксостанната добавлением кислоты (уксусная кислота, соляная кислота), то происходит образование агломератов оксида графена и гидроксида олова, которые не удастся в дальнейшем диспергировать ультразвуковым воздействием (рис. 36).

В результате последующей термической обработки при 600°C образца *оксид графен-пероксостаннат ТМА* в инертных условиях по данным электронной микроскопии (рис. 37) происходит полная кристаллизация пероксидсодержащего прекурсора.

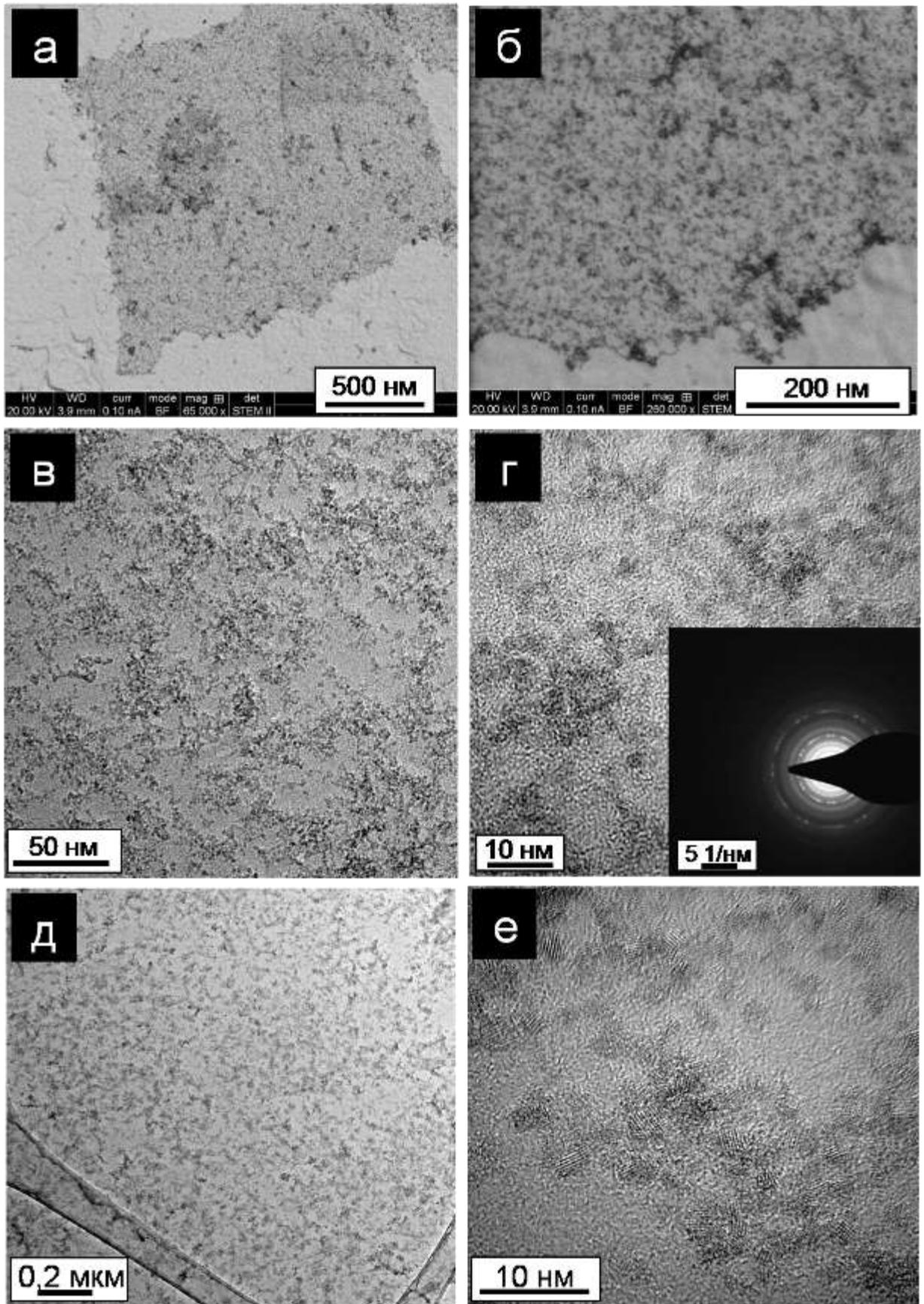


Рис. 35. Изображения СПЭМ (STEM) (а, б) и ПЭМ (TEM) (в, г, д, е) частиц оксида графена с покрытием пероксостанната. Электронная дифракция выделенной области (г).

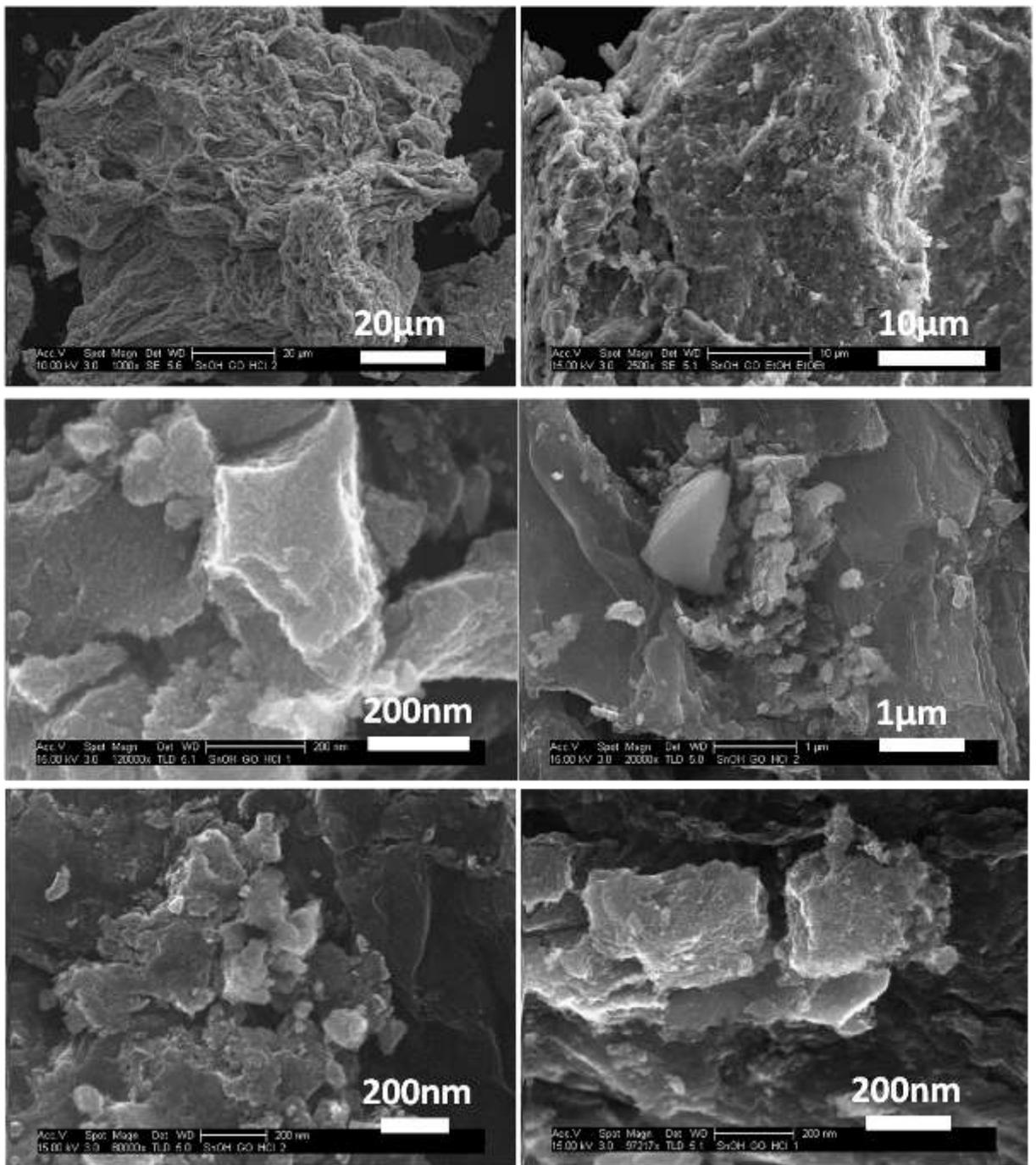


Рис. 36. Изображения СЭМ образца гидроксид олова-оксид графена, полученного из водного раствора гидроксостанната добавлением соляной кислоты (без добавления H_2O_2 в исходный раствор).

При этом образуются наночастицы диоксида олова размером около 5 нм, которые формируют сплошное покрытие на поверхности оксида графена. Это показывает, что в исходном образце *оксид графена-пероксостаннат ТМА* помимо видимых в ПЭМ отдельных наночастиц диоксида олова на поверхности частиц ГО существует сплошное аморфное, прозрачное в условиях эксперимента ПЭМ высокого разрешения покрытие пероксостанната, которое является прекурсором для частиц SnO_2 , образующихся при нагревании.

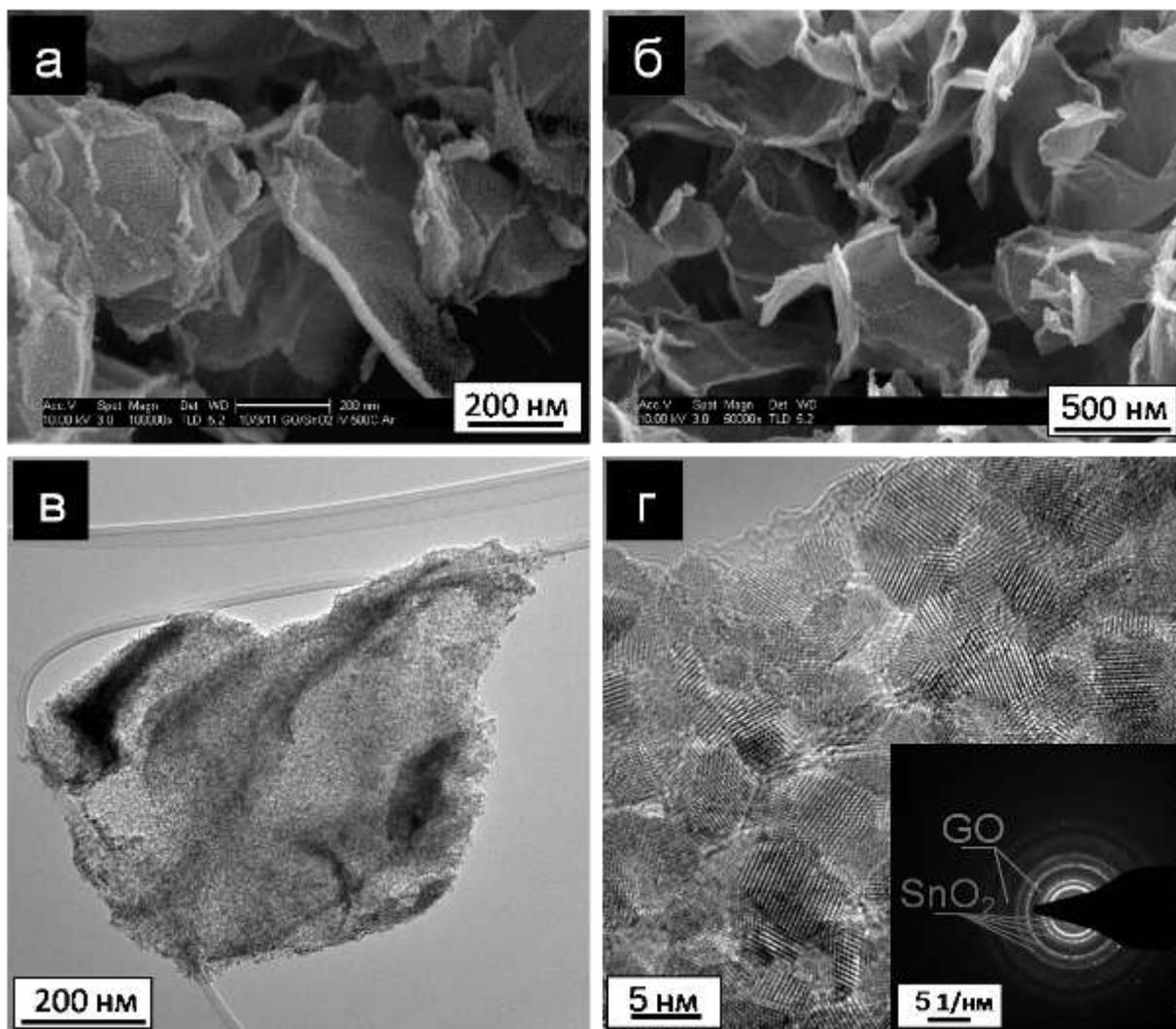


Рис. 37. Изображения СПЭМ (STEM) (а, б) и ПЭМ (TEM) (в, г) частиц оксида графена с покрытием пероксостанната, прогретых в атмосфере аргона при 600°C. Электронная дифракция выделенной области (г).

По данным рентгенографии порошка (рис. 38), частицы пероксостанната ТМА, также как и образцы *оксид графена-пероксостаннат ТМА* и *оксид графена-диоксид олова*, содержат кристаллический SnO₂ (касситерит), причем рассчитанный по уравнению Шерера размер кристаллитов покрытия на GO возрастает при температурной обработке от 2.5 до 5 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии. Ранее было установлено, что полученные аналогичным методом наночастицы пероксостанната калия рентгеноаморфны. Таким образом, как уже предполагалось нами ранее, кристаллизация диоксида олова при комнатной температуре в образцах *оксид графена-пероксостаннат ТМА*, то есть на поверхности частиц оксида графена, а также собственно пероксостанната ТМА, происходит за счет наличия в составе указанных образцов летучего катиона тетраметиламмония.

Увеличение температуры до 500°C в условиях вакуума приводит к частичному восстановлению диоксида олова на поверхности оксида графена до элементарного состояния. По-видимому, образование металлического олова при высоких температурах в инертных условиях является результатом взаимодействия покрытия с оксидом графена.

При нагревании образца *оксид графена-пероксостаннат ТМА* на воздухе происходит выгорание оксида графена и при температуре 600°C образуются чешуйки, сформированные наночастицами диоксида олова размером до 20 нм (рис. 39). Соотношение окисленного и неокисленного углерода в образце оксида графена с покрытием пероксостанната по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии уменьшается в процессе температурной обработки в инертных условиях: соотношение интенсивности сигналов *C 1S*, отвечающих окисленному и неокисленному углероду в рентгенофотоэлектронном спектре соответствующих образцов, снижается, что свидетельствует о частичном восстановлении GO (рис. 40). Восстановление углерода в оксиде графена- хорошо известное явление [226, 229], и в данной работе подтверждено, в том числе, результатами

исследования образцов методом раман-спектроскопии. В раман-спектрах непрогретого образца оксид графена-пероксостаннат ТМА соотношение между интенсивностями D и G полос составляет 0.89 (рис. 41). После термообработки оксида графена с покрытием пероксостанната в вакууме при 200 и 600°C соотношение интенсивностей указанных полос в раман-спектрах возрастает до 0,92 и 0,99, соответственно (таблица 10), а также в области 2500-3000 см⁻¹ появляется широкая линия 2D. Увеличение соотношения интенсивностей I(D)/I(G) в раман спектрах оксида графена после прогрева в вакууме согласуется с литературными данными [230, 231, 232, 233] и соответствует процессам восстановления графена.

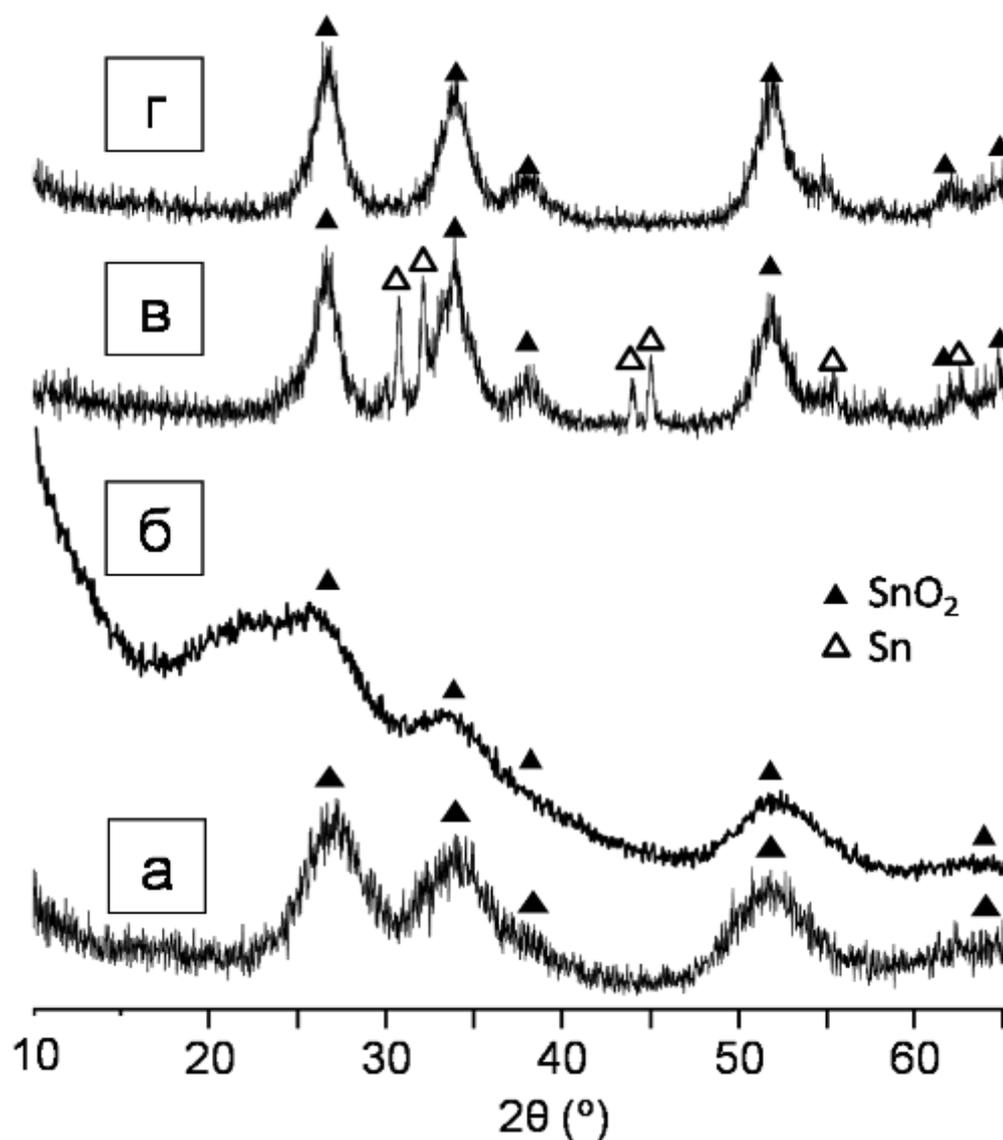


Рис. 38. Результаты РФА для образцов ксерогеля пероксостанната ТМА (*а*), оксид графена-пероксостаннат ТМА до (*б*) и после термообработки при 500°C в вакууме (*в*) и аргоне (*г*).

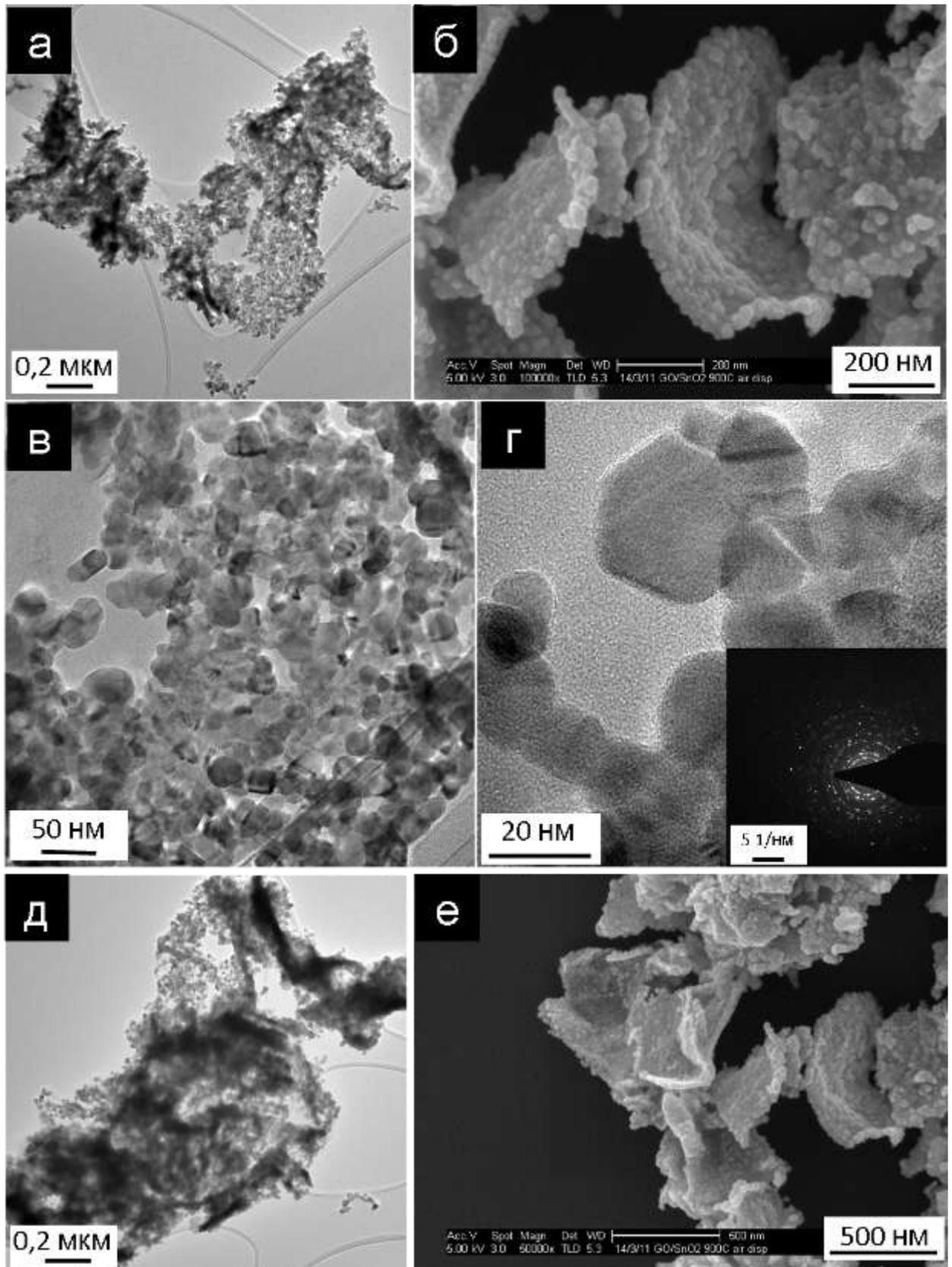


Рис. 39. Данные ПЭМ образцов оксида графена, покрытого пероксостаннатом, после прокаливания при 600°C на воздухе.

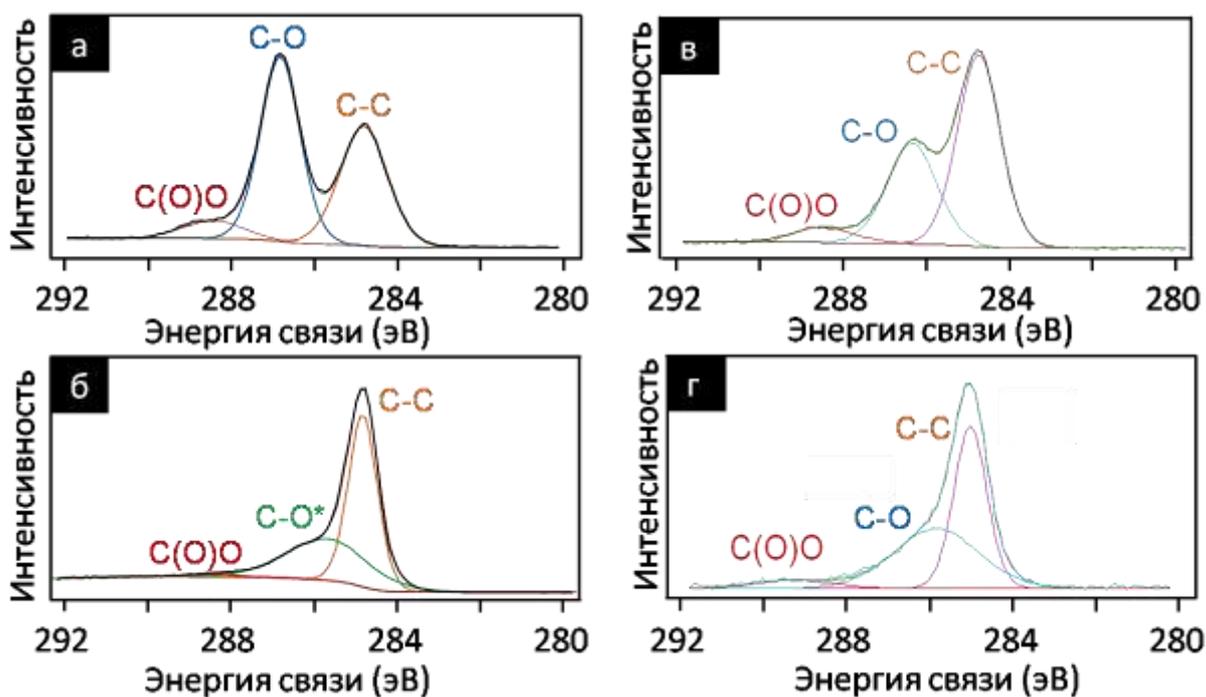


Рис. 40. Рентгенофотоэлектронные спектры в области $C 1s$ уровня образцов оксида графена до (а) и после (б) термической обработки и GO-SnOOH до (в) и после (г) термической обработки. Термическая обработка осуществлялась в вакууме при 500°C

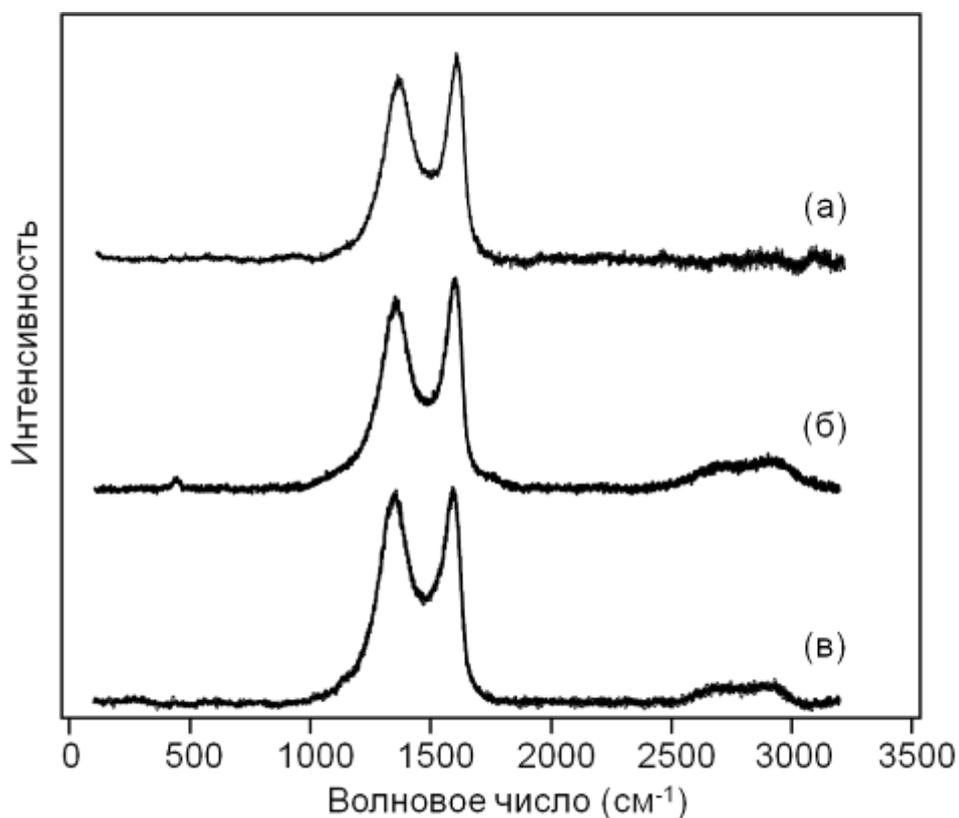


Рис. 41. Раман-спектры образца оксид графена-пероксостаннат ТМА до (а) и после термообработки в вакууме при 200 (б) и 600°C (в).

Таблица 10.

Характеристики полос в раман спектрах образцов *оксид графена-пероксостаннат ТМА* до и после термообработки в вакууме.

Температура обработки образца в вакууме, °С	D, см ¹	G, см ⁻¹	I(D)/I(G)
25	1350	1594	0.89
200	1353	1593	0.92
600	1359	1594	0.99

6.2. Получение наноматериалов на основе оксидов сурьмы и оксида графена и продуктов их восстановления

Использование водно-пероксидных растворов гидроксосоединений сурьмы(V) в качестве прекурсоров и суспензии оксида графена в качестве подложки позволяет получить композиционный наноматериал, в котором гель пероксоантимоната образует тонкое (от 2 нм по данным атомно-силовой спектроскопии) равномерное покрытие на поверхности частиц оксида графена.

Изображения образца *оксид графена- пероксоантимонат TMA*, полученные методом СПЭМ, демонстрируют равномерное осаждение прекурсора на поверхность частиц оксида графена и отсутствие агломератов (рис. 42). Также, как и в случае материала *оксид графена- пероксостаннат TMA*, пероксидсодержащий прекурсор в составе материала *оксид графена - пероксоантимонат TMA* уже при комнатной температуре частично разлагается с образованием кристаллического оксида сурьмы(V). Результаты ПЭМ высокого разрешения, в том числе, электронная дифракция выделенной области, а также рентгенография порошка подтверждают образование наноразмерной кубической фазы оксида сурьмы(V) (рис. 43).

Температурная обработка материала *оксид графена- пероксоантимонат TMA* приводит к восстановлению оксида графена и сурьмы(V) с образованием оксида сурьмы(III) и элементарной сурьмы (рис. 44)., причем восстановление сурьмы(V) на поверхности оксида графена происходит при относительно низких температурах. Известно, что даже при нагревании в атмосфере водорода до 650°C продуктом восстановления является оксид сурьмы(III) [234]. Однако, на поверхности оксида графена формирование кристаллов элементарной сурьмы на поверхности оксида графена происходит уже при нагревании образца до 380°C на воздухе (рис. 44). В инертной атмосфере температура восстановления оксидов сурьмы на поверхности оксида графена еще ниже:

в условиях вакуума кристаллизация оксида сурьмы(III) в исходном образце *оксид графена - пероксоантимонат TMA* происходит уже при температуре 300°C, а при 650°C образуются кристаллы элементарной сурьмы, что подтверждается результатами рентгенографии порошка (рис. 45).

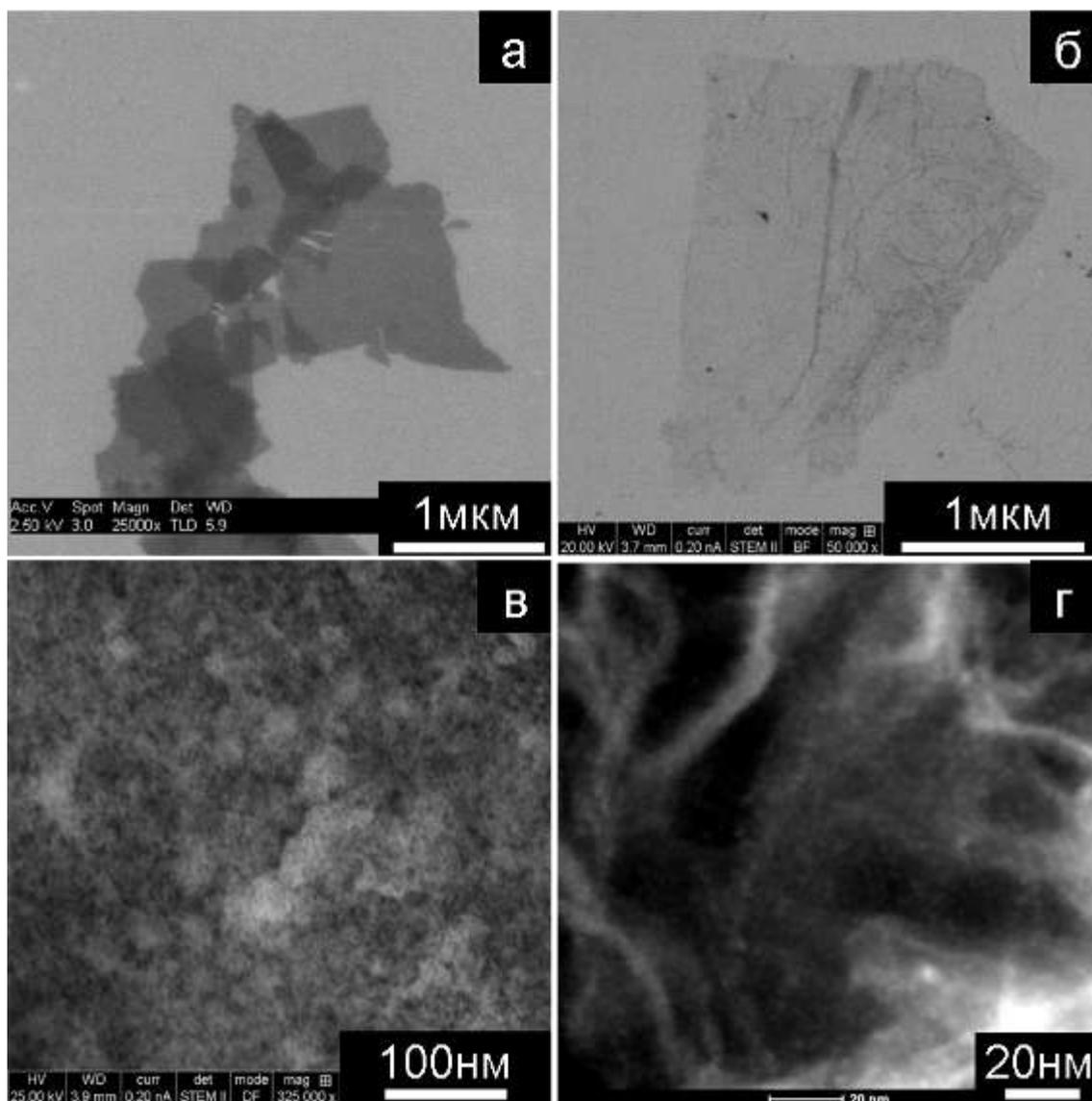


Рис. 42. Электронная микроскопия оксида графена, покрытого пероксоантимонатом и оксидами сурьмы: **а)** СЭМ изображения чистого оксида графена; **в,г)** СПЭМ изображения образца оксид графен-пероксиантимонат TMA; **г)** СПЭМ изображения оксида графена, покрытого оксидом сурьмы, после термической обработки при 300°C.

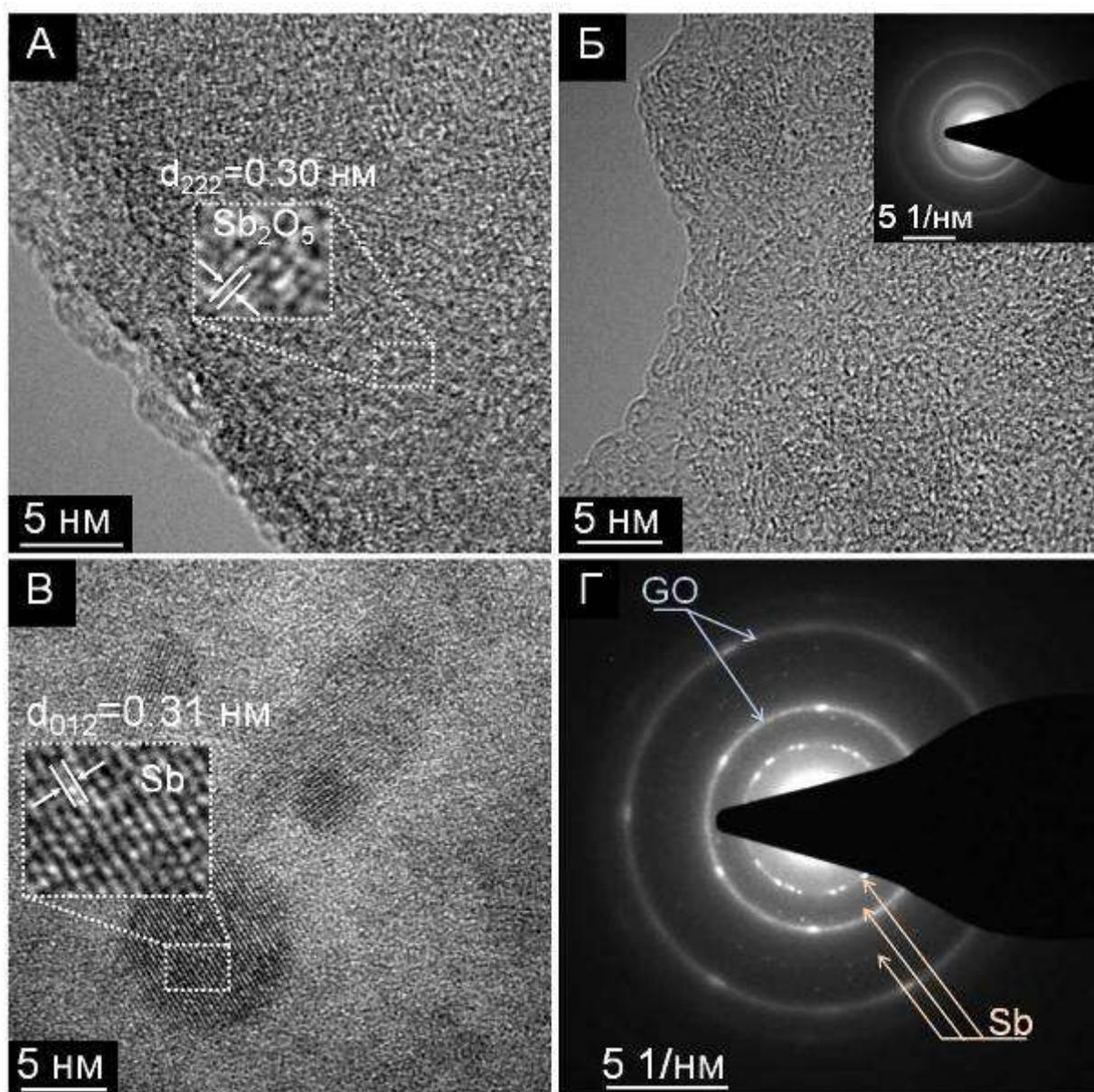


Рис. 43. Изображения ПЭМ образца $SbOOH-GO$ до (А) и после температурной обработки в вакууме при 300 и 650°C (Б и B', соответственно). Электронная дифракция выделенной области (Г), соответствующей изображению B.

Размеры кристаллов Sb (0), рассчитанные по уравнению Шерера из данных РФА, составляют 15, 36 и 60 нм после термической обработки при 300, 400 и 650°C, соответственно. Размеры кристаллитов оксида сурьмы(III), полученных в результате нагревания образца *оксид графена-пероксоантимонат TMA* до 300 и 400°C, составили 15 и 27 нм,

соответственно. Таким образом, как для оксида, так и для элементарной сурьмы характерен рост кристаллов по мере увеличения температуры нагревания. Данные электронной микроскопии подтверждают образование элементарной сурьмы: на поверхности частиц оксида графена видны крупные кристаллы размером 30-50 нм, которые дают дифракционную картину, характерную для тригональной сурьмы (рис. 43).

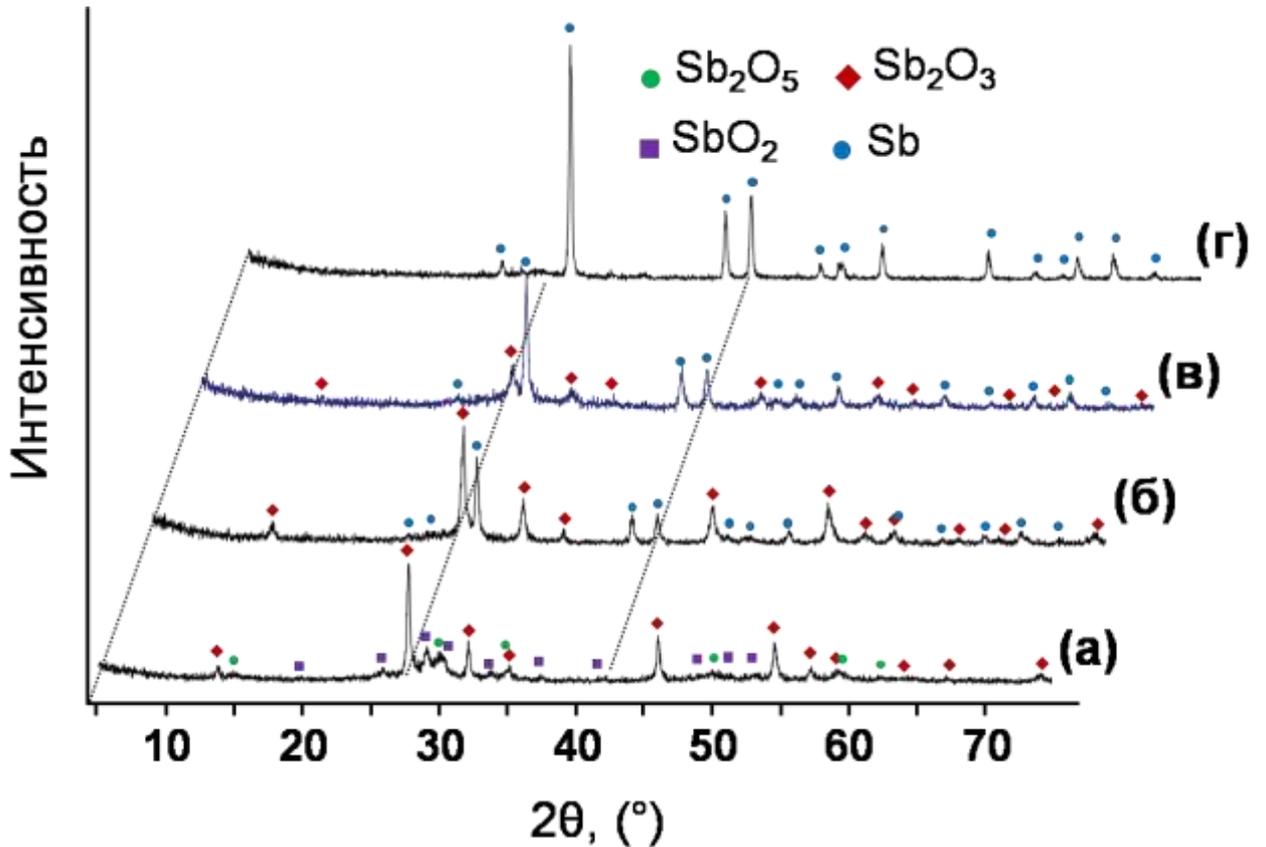


Рис. 44. Данные рентгенографии порошка образцов: (а) - пероксоантимоната ТМА (без оксида графена) после прогрева при 480°С в аргоне, (б) оксид графена-пероксоантимонат ТМА после термообработки в аргоне при 460°С, (в) – оксид графена-пероксоантимонат ТМА после нагрева на воздухе при 380°С, (г) – оксид графена-пероксоантимонат ТМА после термообработки в аргоне при 800°С.

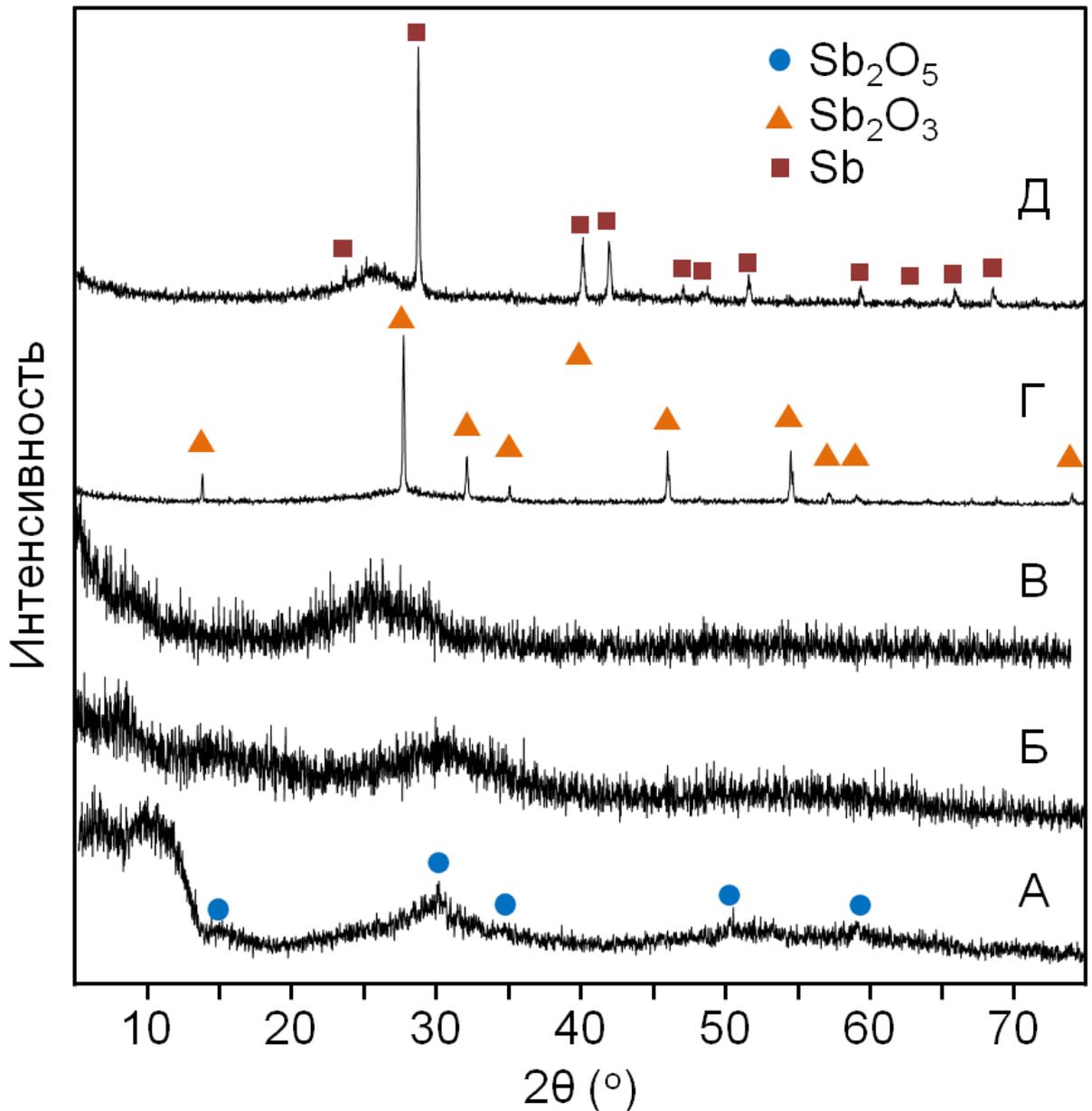


Рис. 45. Рентгенография порошка образцов оксид сурьмы-оксид графена. Снизу вверх: образец оксид графена-пероксоантимонат ТМА без температурной обработки (А) и после прогрева в вакууме в течение 5 часов при 80°C (Б), 30 минут при 300°C (В), 2 часов при 300°C (Г) и 2 часов при 650°C (Д). Рефлексы кубической фазы Sb_2O_5 , кубической фазы Sb_2O_3 и тригональной фазы сурьмы (0) обозначены кругами, треугольниками и квадратами, соответственно.

Исследование образцов покрытого пероксоантимонатом оксида графена до и после термической обработки методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии подтверждает процесс восстановления сурьмы(V) в результате термообработки образца *оксид графена-пероксоантимонат ТМА*: в рентгенофотоэлектронном спектре наблюдается смещение сигнала Sb 3d на 1,5 эВ, что соответствует образованию элементарной сурьмы (рис. 46). Кроме того в спектре рентгенофотоэлектронной спектроскопии C 1s уровня образца после термической обработки присутствует маленький пик при 282,7 эВ, который возможно соответствует карбиду сурьмы, SbC (рис. 47).

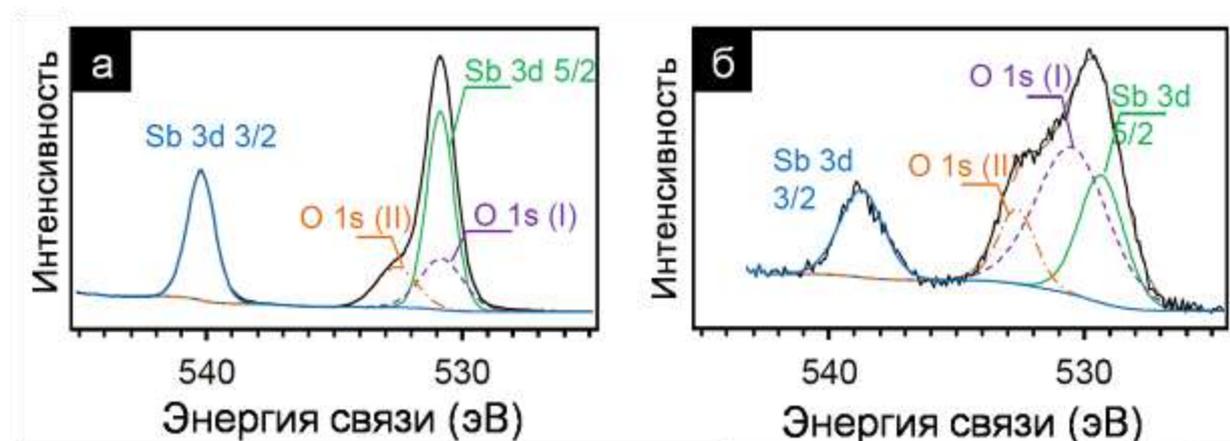


Рис. 46. Спектры РФЭС образцов *оксид графена-пероксоантимонат ТМА* до (а) и после (б) термической обработки в вакууме при 650°C.

Для сравнения, было проведено исследование покрытия пероксоантимоната ТМА на поверхности слюды (мусковит) при прочих равных условиях. По данным рентгенографии порошка и рентгенофотоэлектронной спектроскопии даже нагревание образца до 800°C в атмосфере аргона не приводит к образованию элементарной сурьмы.

Единственно возможным восстановителем в условиях эксперимента является оксид графена или продукты его разложения. Восстановление оксида графена при нагревании в инертной атмосфере является известным фактом [235], Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии были

изучены степени окисления атома углерода в чистом оксиде графена и в образце *оксид графена-пероксоантимонат ТМА* до и после термообработки (рис. 47). Пик С $1s$ уровня в рентгенофотоэлектронном спектре оксида графена, покрытого пероксоантимонатом, до термообработки может быть разложен на две линии. Компонента с низким значением энергии при 284,8 эВ относится к С-С sp^2 атомам углерода. Максимумы второй линии при 286,8 и 289,0 эВ относятся к окисленному углероду в составе С-О и карбоксилатной С(О)О групп, соответственно. Термическая обработка чистого оксида графена приводит к значительному уменьшению сигнала окисленных форм углерода в рентгенофотоэлектронных спектрах (пики отнесенные к С-О и С(О)О группам), по отношению к сигналу от электронов атома углерода, участвующих в образовании С-С связи. Полученные результаты согласуются с литературными данными [236, 237, 238]. Для сравнения, в рентгенофотоэлектронном спектре образца *оксид графена-пероксоантимонат ТМА* после термической обработки не наблюдается уменьшения относительной площади сигнала окисленного углерода по отношению к С-С сигналу. Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии, представленные на рис. 47, демонстрируют исчезновение пика, относящегося к С-О, однако, при этом наблюдается появление интенсивного пика, смещенного в область с более низкой энергией связи и соответствующего частично окисленному углероду (обозначен как С-О*). Сравнение интегральной интенсивности объединенных С $1s$ сигналов образцов до и после термообработки показали средний положительный сдвиг на 0,89 эВ для непокрытого оксида графена и отрицательный сдвиг в результате термообработки на 0,10 эВ для оксида графена с покрытием оксидами сурьмы. Это подтверждает предположение о том, что оксид графена, покрытый пероксоантимонатом, в меньшей степени подвержен окислению, в сравнении с чистым оксидом графена.

Исследование образцов *оксид графена-пероксоантимонат ТМА* до и после термообработки методом раман-спектроскопии показал увеличение

соотношения интенсивностей полос D и G в раман-спектрах, которые оказались похожи по характеристикам на спектрам приготовленных в аналогичных условиях образцов *оксид графена-пероксостаннат ТМА*. Отмеченные изменения в раман-спектрах материалов соответствуют процессам восстановления углеродной подложки.

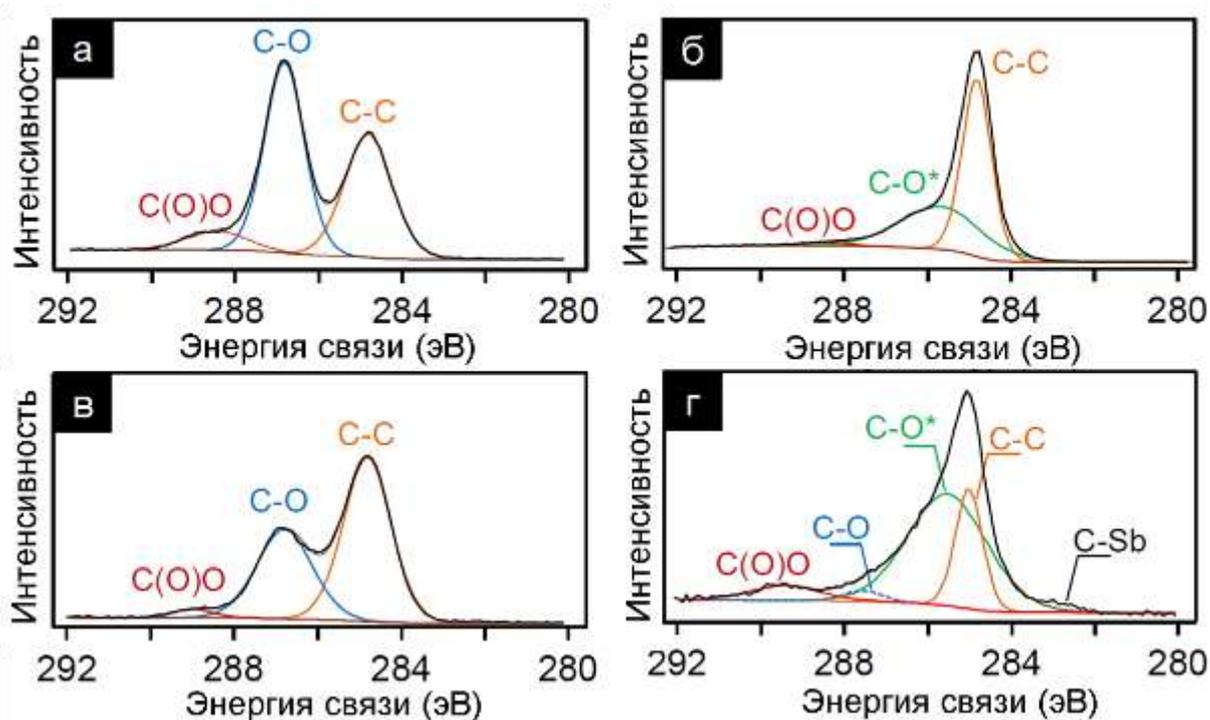


Рис. 47. Рентгенофотозлектронные спектры $C 1s$ уровня оксида графена до (а) и после (б) термической обработки, образца *оксид графена-пероксостаннат ТМА* до (в) и после (г) термической обработки. Термообработка осуществлялась в вакууме при 650°C .

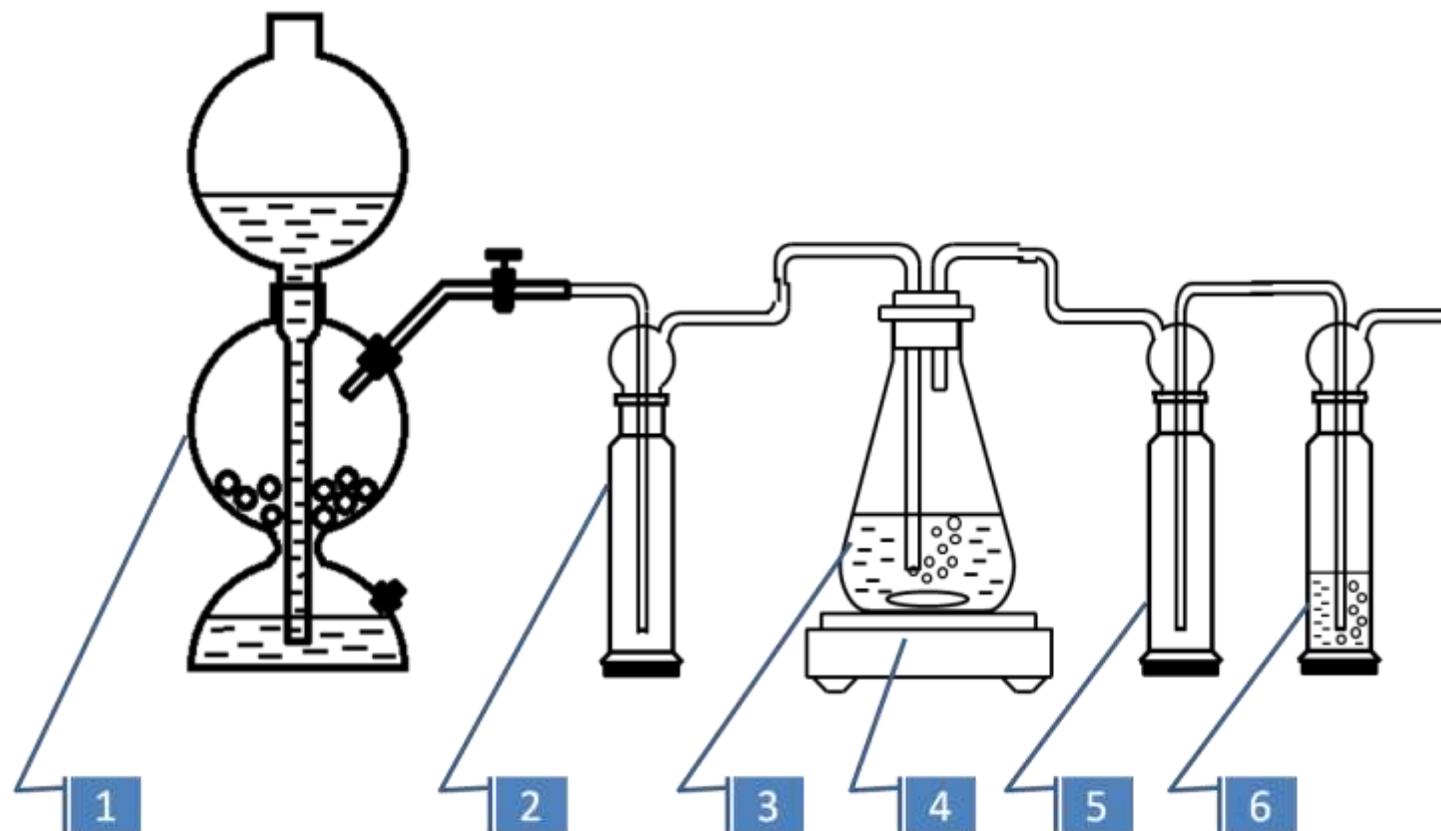
Более подробно детали экспериментов и результаты, представленные в этой главе, описаны в работах [181, 239, 240].

Таким образом, применение водно-пероксидных растворов пероксосоединений олова и сурьмы в качестве исходных систем (прекурсоров) позволяет получать комозитные материалы на основе оксида графена, в которых оксиды олова или сурьмы образуют тонкие пленки на поверхности частиц оксида графена.

7. НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И СУРЬМЫ И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

В результате осаждения пероксостанната и/или пероксоантимоната из водно-пероксидного раствора на поверхности подложки образуются тонкие пленки, содержащие в своем составе значительное количество пероксогрупп (до 5% масс.). Наличие активных форм кислорода в составе поверхности открывает дополнительные возможности для последующей химической модификации композиционного материала. Пероксид может реагировать как окислитель, как восстановитель, а также быть инициатором радикальных процессов на поверхности материала. В данной работе возможность дополнительной химической модификации материала, в котором поверхность частиц содержит пероксогруппы, показана на примере получения наноразмерных покрытий сульфидов олова и сурьмы на поверхности восстановленного оксида графена.

Взаимодействие сероводорода и пероксидсодержащего прекурсора на поверхности частиц оксида графена осуществляли в данной работе путем пропускания получаемого в аппарате Киппа сероводорода через суспензию частиц материала *оксид графена - пероксостаннат ТМА* или *оксид графена-пероксоантимонат ТМА* в этаноле (схема 4). Затем полученный в результате сульфидизации материал отделяли центрифугированием или фильтрованием, последовательно промывали три раза этанолом, один раз хлороформом или четыреххлористым углеродом (для удаления частиц серы, которые могли образоваться вне поверхности материала), снова этанолом и диэтиловым эфиром и сушили в вакуум-эксихаторе. В дальнейшем продукт сульфидизации подвергали термической обработке в вакууме при 300°C. Полученные таким образом материалы были исследованы различными физическими методами, в том числе методами электрохимии в качестве анодных материалов в составе литий- и натрий-ионных аккумуляторов.



1 – аппарат Киппа; 2, 5 – ловушка; 3 – реактор;
4 – магнитная мешалка; 5 – ловушка с раствором щелочи.

Схема 4. Установка для сульфидизации.

7.1. Наноматериалы на основе сульфида олова(IV) и восстановленного оксида графена

При взаимодействии композита *оксид графена-пероксостаннат ТМА* с сероводородом покрытие на поверхности оксида графена теряет активный кислород и образует, по данным анализа химического состава, РФЭС и РФА, смесь соединений: аморфные сульфид олова и элементарную серу (вероятно также образование полисульфидов), при этом по данным электронной микроскопии морфология материала не претерпевает существенных изменений (рис. 48). Нанокристаллы диоксида олова, которые являются продуктом разложения пероксостанната и присутствуют в исходном материале, по-видимому, не реагируют с сероводородом и по-прежнему равномерно распределены по поверхности частиц оксида графена в составе продукта сульфидизации, что хорошо видно на изображениях ПЭМ (рис. 48): межплоскостные расстояния 0.34 нм соответствуют плоскостям (110) диоксида олова. Результаты рентгенографии порошка также подтверждают наличие наноразмерного диоксида олова в составе материала после сульфидизации, причем ширина рефлексов не меняется по сравнению с таковыми в рентгенограмме образца *оксид графена-пероксостаннат ТМА*, не взаимодействовавшего с сероводородом.

В рентгенофотоэлектронных спектрах непрогретого продукта сульфидизации присутствует несимметричная линия Sn 3d уровня (рис. 48), которая может быть разложена на две компоненты, отличающихся по энергии около 0.1 эВ: интенсивный пик отвечает сульфиду олова(IV) SnS₂, а менее интенсивная составляющая отвечает диоксиду олова SnO₂. Сопоставляя данные рентгенографии порошка и рентгенофотоэлектронные спектры непрогретого продукта сульфидизации можно предположить, что уже при комнатной температуре на поверхности частиц оксида графена образуется аморфный сульфид олова(IV) как возможный продукт реакции сероводорода и гидроксо- и гидропероксогрупп, координированных с

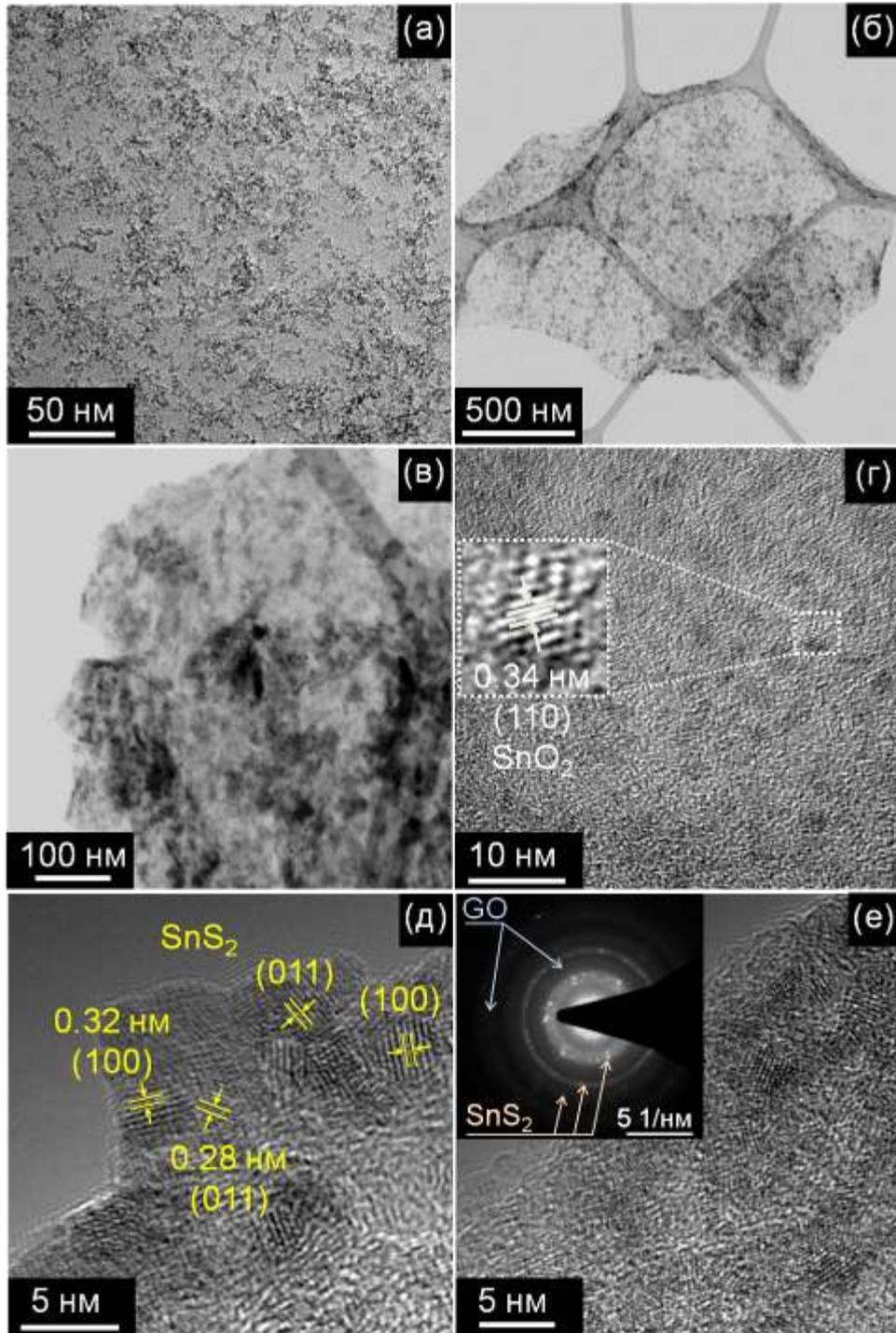


Рис. 48. Изображение ПЭМ оксида графена покрытого гидропероксостаннатом (а); изображения СПЭМ поверхности оксида графена покрытого гидропероксостаннатом после обработки сероводородом, до (б) и после температурной обработки при 300°C в вакууме (в). Изображения ПЭМ оксида графена, покрытого гидропероксостаннатом, после обработки сероводородом, до (г) и после температурной обработки при 300°C в вакууме (д, е) с соответствующей электронной дифракцией выделенной области (вставка на изображении е).

атомом олова в олигомерном пероксостаннате ТМА на поверхности оксида графена. При этом нанокристаллический диоксид олова, присутствующий в исходном материале *оксид графена-пероксостаннат ТМА*, по-видимому, не реагирует с сероводородом при комнатной температуре и, согласно данным ПЭМ и рентгенографии порошка, остается равномерно распределенным по поверхности подложки. Продуктом взаимодействия гидропероксогрупп и сероводорода является также элементарная сера (и/или полисульфид), наличие которой в продукте сульфидизации подтверждается методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии: в спектре регистрируется линия $S\ 2p$ уровня (рис. 48), которая включает две пары пиков с энергиями связи 162,1 и 163,3, 164,1 и 165,3 эВ, отвечающих сульфиду и элементарной сере, соответственно.

В ходе последующей температурной обработки сульфидизированного материала при 300°C в вакууме происходит формирование кристаллического сульфида олова и восстановление оксида графена, при этом процессы не сопровождаются ухудшением морфологии покрытия. По данным ПЭМ (рис. 48) поверхность частиц оксида графена покрыта кристаллическим сульфидом олова(IV) с размером кристаллитов 3-5 нм с межплоскостными расстояниями 0,32 и 0,28 нм, соответствующими плоскостям (100) и (011) гексагонального SnS_2 . В рентгенофотоэлектронном спектре образца, прошедшего термическую обработку, (рис. 49) регистрируется симметричная линия $Sn\ 3d$ уровня, отвечающая дисульфиду олова (компоненту диоксида олова выделить не удается). Восстановление оксида графена подтверждается спектрами $C\ 1s$ уровня, которые показывают снижение интенсивностей компонент, отвечающих кислородсодержащим группам углерода, для прогретого при 300°C материала.

Рентгенография порошка данного образца подтверждает формирование кристаллического наноразмерного гексагонального дисульфида олова со средним размером кристаллита 2,7 нм (рис. 50, б), причем ширина рефлексов в дифрактограмме неодинакова. Расчет

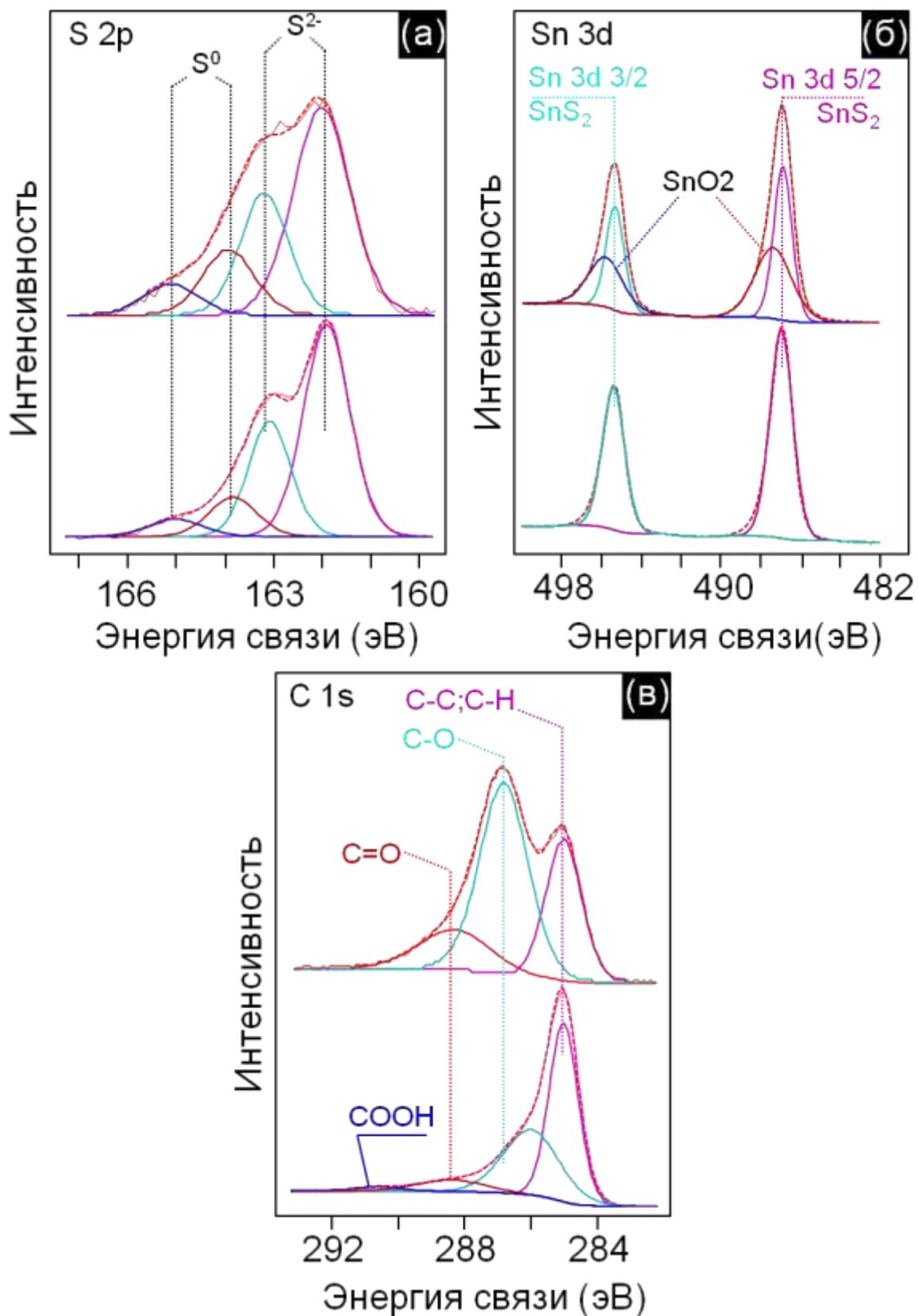


Рис. 49. Рентгенофотоэлектронные спектры оксида графена, покрытого гидродперокссаннатом, после обработки сероводородом, до (спектры в верхней части рисунков) и после температурной обработки при 300°C в вакууме (спектры в нижней части рисунков).

Размеры кристаллитов диоксида олова должны превышать таковые для сульфида олова в продукте сульфидизации, подвергнутом термообработке в вакууме, поэтому в случае присутствия фазы касситерита в материале рефлексы, отвечающие фазе SnO_2 , должны проявляться в рентгенограмме. Однако рентгенограмма материала, подвергнутого нагреванию в вакууме при 300°C , не содержит рефлексов диоксида олова, что согласуется с наблюдениями в рентгенофотоэлектронных спектрах и свидетельствует о том, что, по крайней мере, значительная часть кристаллического диоксида олова перешла в сульфид олова в ходе термообработки. В таком взаимодействии может участвовать элементарная сера, поскольку, как показано нами ранее [239, 240], оксид графена может выступать в роли восстановителя по отношению покрытию.

В главе 8, где указанный продукт сульфидизации, подвергнутый термообработке в вакууме, обозначен как $rGO-SnS_2$, приведены результаты электрохимических исследований данного материала в составе анода в литий и натрий-ионных аккумуляторах.

7.2. Наноматериалы на основе сульфида сурьмы(III) и восстановленного оксида графена

Синтез покрытого сульфидом сурьмы восстановленного оксида графена проводили в три этапа. Во-первых получали пленку пероксоантимоната на поверхности оксида графена. Затем через спиртовую дисперсию материала *оксид графена-пероксоантимонат ТМА* пропускали сухой сероводород, в результате чего получали *продукт сульфидизации*, который сушили в вакууме при 80°C. Полученный материал в дальнейшем обозначен как *GO-Sb(V)-S*. На конечном этапе материал *GO-Sb(V)-S* подвергли термической обработке в вакууме при 300°C в течение 30 минут и 5 часов и получали, соответственно, композиты *rGO-Sb₂S₃-0.5h* и *rGO-Sb₂S₃-5h*.

Тщательно промытый и высушенный оксид графена с пероксоантимонатом на поверхности по данным перманганатометрического титрования содержит 5.35% масс. активного кислорода, что соответствует 10,7% мас. пероксогрупп. Результаты элементного анализа методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии показывают большой избыток серы по отношению к содержанию сурьмы в образце *GO-Sb(V)-S*: атомное соотношение S/Sb по данным элементного анализа составляет 2,59 против 1,5, необходимых для образования Sb₂S₃. Однако в результате термической обработки образца в вакууме при 300°C происходит снижение общего содержания серы в образце и для образцов *rGO-Sb₂S₃-0.5h* и *rGO-Sb₂S₃-5h* количественное соотношение S/Sb составляет 1.54 и 1.44, соответственно, что в пределах погрешности измерения соответствует теоретической 1.5 для стибнита. Содержание углерода составляет 14 -18% масс.

рентгенограмма содержит только широкие рефлексы сульфида сурьмы(III) (рис. 51, **в**). Средний размеров кристаллов, установленный по уравнению Шеррера, составляет 19 нм и 16 нм для образцов $rGO-Sb_2S_3-0.5h$ и $rGO-Sb_2S_3-5h$, соответственно (разница в определенных значениях находится в пределах погрешности данного метода).

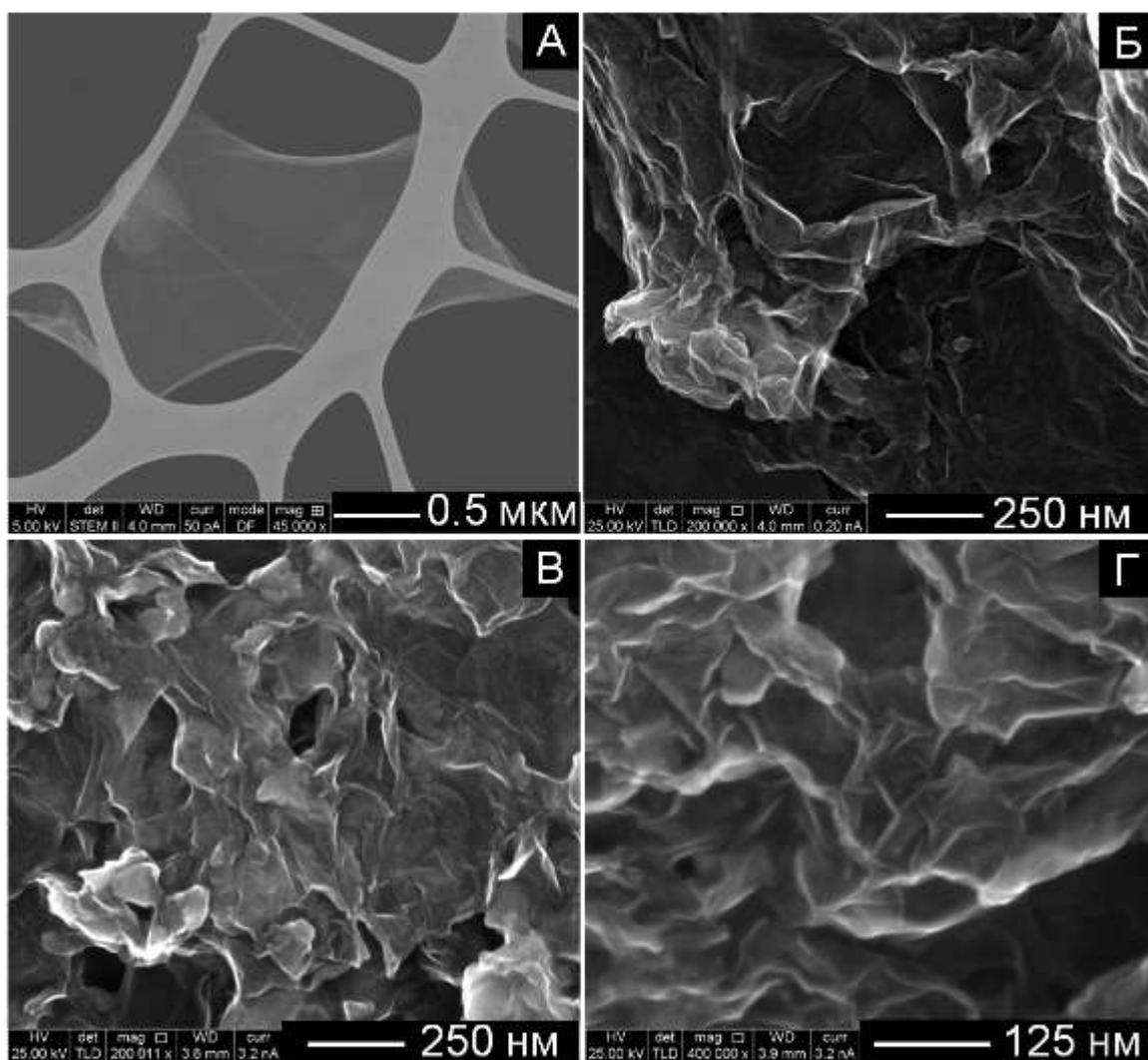


Рис. 52. Изображения СПЭМ чистого оксида графена (А) и СЭМ образцов $GO-Sb(V)-S$ (Б), $rGO-Sb_2S_3-0.5h$ (В) и $rGO-Sb_2S_3-5h$ (Г).

Изображения сканирующей электронной микроскопии метариалов и чистого оксида графена представлены на рис. 52 и подтверждают равномерность покрытия на поверхности частиц оксида графена и отсутствие агломератов. По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 53) в образце $GO-Sb_2S_3-5h$ на листочках оксида графена

сформировано тонкое, прозрачное в условиях ПЭМ покрытие сульфида сурьмы(III) с размером частиц от 15 до 30 нм. Определенное в условиях ПЭМ межплоскостное расстояние для кристаллов (рис. 53) $d=0.28$ нм хорошо согласуется с таковым для стибнита. На изображении электронной дифракции выделенной области (рис. 53, **Б**) регистрируются дифракционные точки, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.19, 0.28, 0.31, 0.36 нм, которые могут быть отнесены к кристаллическому сульфиду сурьмы Sb_2S_3 , а также широкие дифракционные кольца оксида графена с межплоскостными расстояниями 0.21 нм и 0.12 нм.

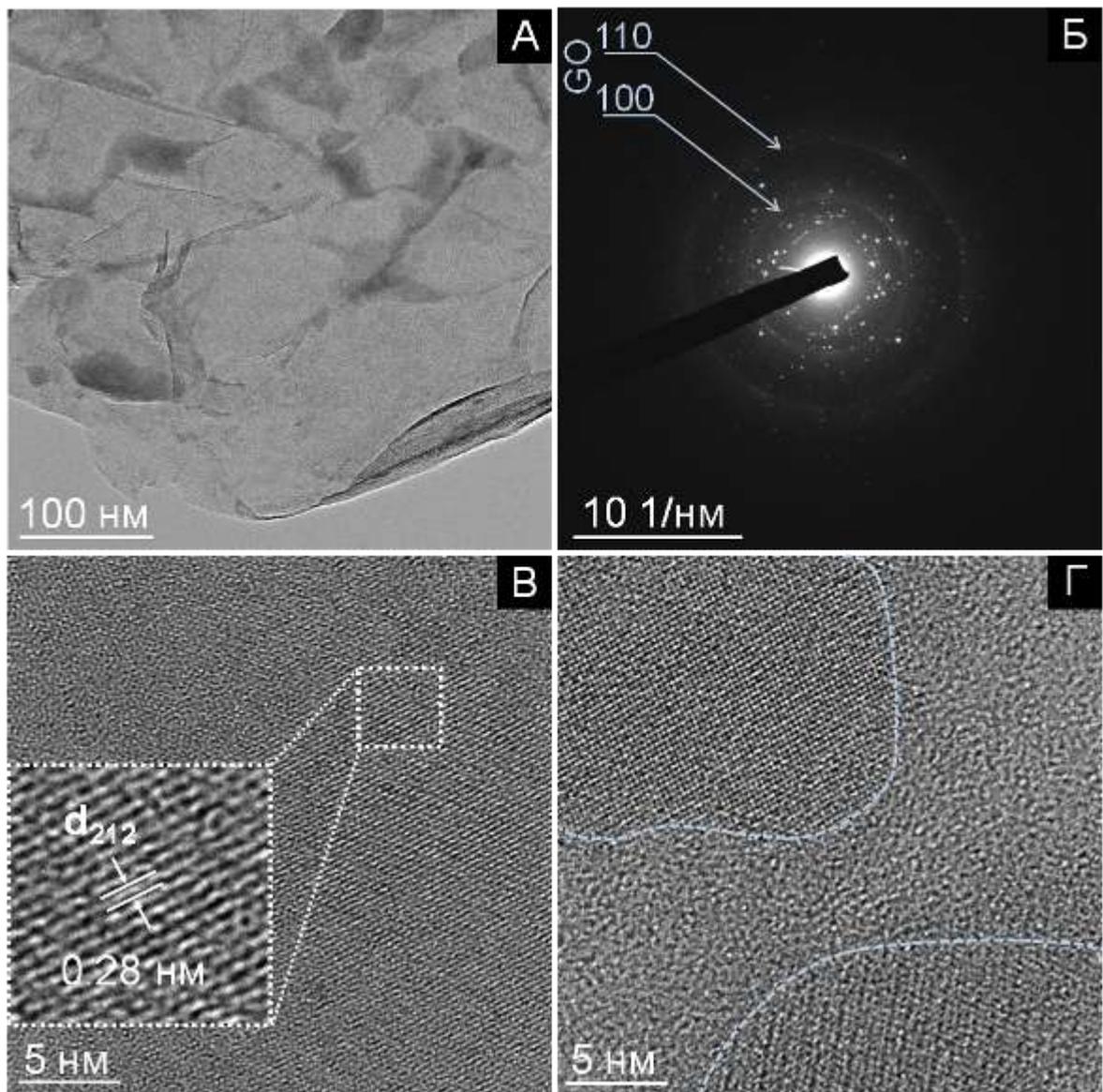


Рис. 53. Изображения ПЭМ высокого разрешения образца $rGO-Sb_2S_3-5h$ (**A, В, Г**) и изображение электронной дифракции выделенной области (**Б**).

теоретические значения электрохимической емкости по сравнению с соответствующими оксидами. Например, для сульфидов олова(IV) и сурьмы(III) эти показатели составляют 1208 и 946 мАч/г, соответственно.

Однако аноды на основе неорганических материалов имеют свои недостатки. Внедрение лития (или натрия) в рабочий анодный материал в процессе катодного полупериода в определенных случаях сопровождается большим изменением объема, что приводит к разрушению электрода при повторном циклировании и снижает его электрохимические характеристики. Для широко используемого в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах графита, такое расширение составляет всего 9% и не является существенным фактором, определяющим стабильность электрода при циклировании. Однако для большинства неорганических соединений в ходе работы аккумулятора происходит значительное изменение объема анодного материала. Например, взаимодействие олова с литием в ходе рабочего цикла литий-ионного аккумулятора приводит к многократному увеличению объема анода (767%). Для сурьмы такое увеличение, соответствующее образованию соединения Li_3Sb , тоже довольно существенно - 147%.

Поэтому применение композиционных материалов, в которых восстановленный оксид графена выполняет роль подложки, обладающей высокой механической прочностью, удельной поверхностью, электрической и ионной проводимостью, а наночастицы соединений непременных элементов образуют тонкие пленки с хорошей адаптивностью к изменениям объема в ходе циклов заряда/разряда, является эффективным подходом в разработке анодных материалов нового поколения.

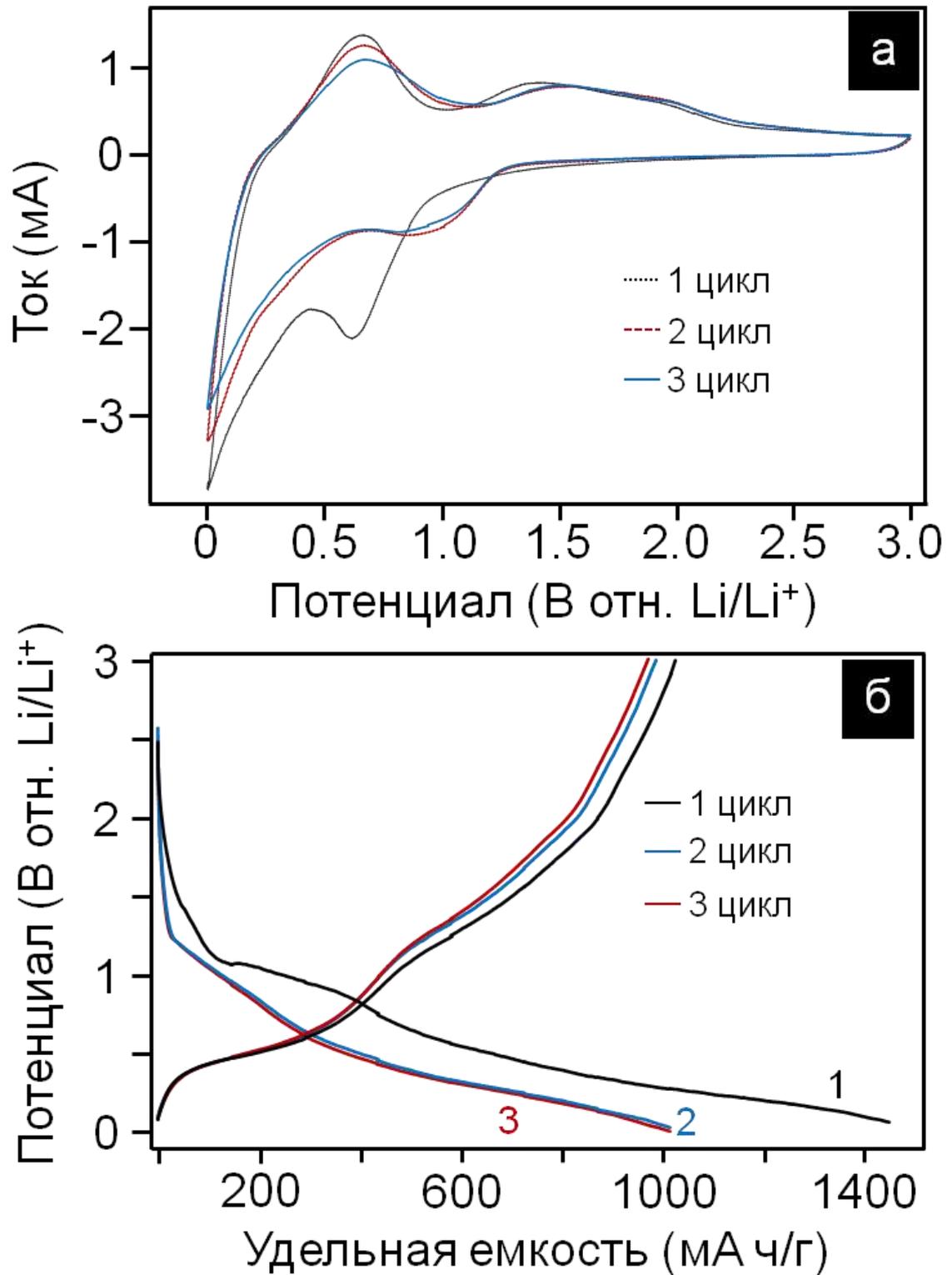


Рис. 55. (а) Первый, второй и третий циклы вольтамперограммы электрода $rGO-SnO_2$ при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с. (б) Кривые заряда/разряда электрода $rGO-SnO_2$ для первого, второго и третьего циклов при скорости циклирования 158 мА/г (0.2С).

Аналогичное явление ранее было описано в литературе для композитов Sn-C [262, 263]. Предположительно, это вызвано частичной обратимостью реакции (7). Кроме того, нельзя исключить вероятность того, что количество интеркалируемого лития на единицу массы в композиционном материале на основе восстановленного оксида графена превышает соответствующие значения для отдельных компонентов данного материала.

8.1.2. Исследование материалов на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) и сурьмы(III) в составе анодов в литий-ионных аккумуляторах

Недостаток использования диоксида олова и оксидов других элементов в качестве электродных материалов в литий-ионных аккумуляторах заключается в наличии кислорода, который составляет значительную часть массы электрода, при этом в малой степени или вообще не влияя на увеличение электрохимической емкости. Поэтому представляется более перспективным использование в составе анодов сульфидов или селенидов олова, сурьмы и других элементов, когда литий-ионный аккумулятор представляет собой комбинацию литий-серного и, в случае, например, сульфида олова, литий-оловянного (или, соответственно, литий-какой либо другой элемент, образующий сульфид) аккумуляторов. При таком подходе взаимодействие лития с серой вносит дополнительный вклад в увеличение электрохимической емкости материала. Имеется ряд публикаций [243, 244, 264, 265, 266, 267, 268, 269], авторы которых приводят результаты электрохимического исследования анодов на основе сульфидов и селенидов сурьмы и олова, а также их композитов с углеродом, причем оба элемента, как сера, так и олово или сурьма, способствуют увеличению зарядной емкости анода за счет образования соединений с литием при невысоких значениях напряжения. Композиты на основе восстановленного оксида графена и сульфида

61 представлены вольтамперограммы второго цикла для исследуемых материалов.

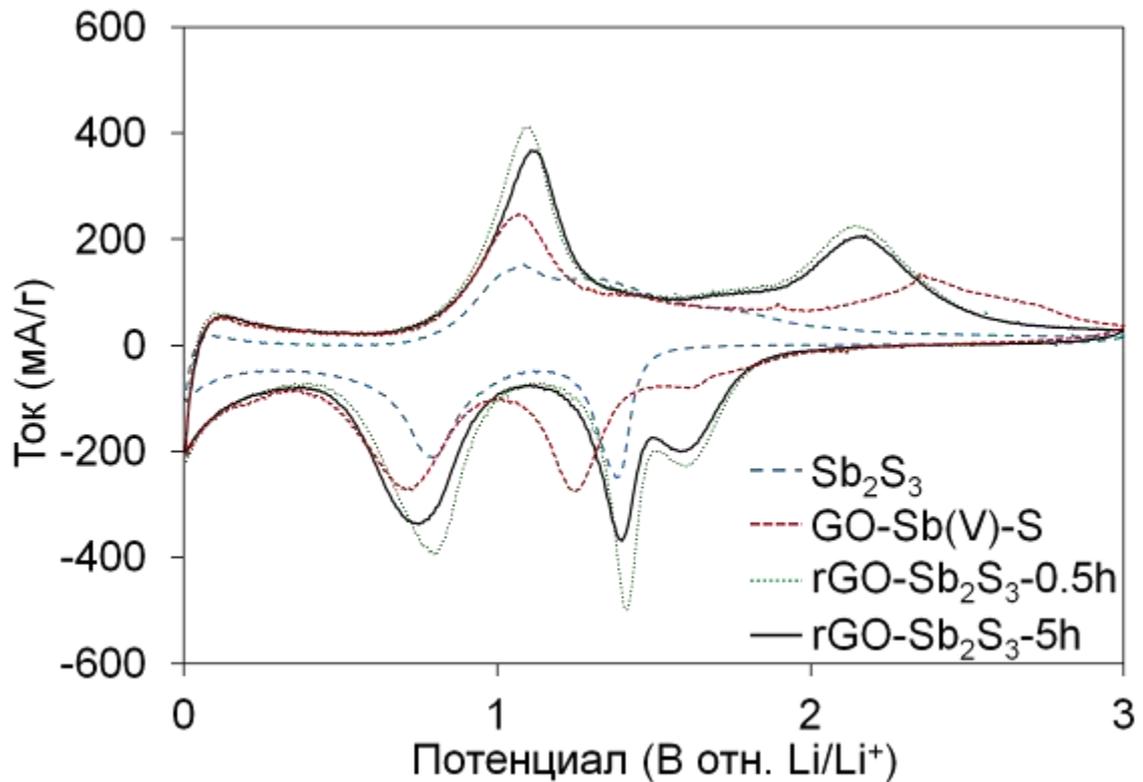


Рис. 61. Циклические вольтамперограммы второго цикла заряда/разряда для материалов, содержащих сульфид сурьмы, при циклировании в электрохимических ячейках с литиевым противоэлектродом

Пики в области потенциалов 0.8 В и 1.1 В соответствуют процессам восстановления и окисления при взаимодействии лития и сурьмы. [270] Пики при значениях потенциала выше 1.3 В (1.42 и 1.62 В при восстановлении и 2.13 В при окислении) обусловлены присутствием в образцах серы, что согласуется с литературными данными. Как и ожидалось, процесс взаимодействия лития и серы, в отличие от литирования сурьмы, имеет место при более высоких потенциалах, что ограничивает область применения данного материала.

8.2. Анодные материалы на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) или сурьмы(III), полученные "пероксидным" методом, для натрий-ионных аккумуляторов

Разработка материалов для натрий-ионных аккумуляторов - одно из новых направлений в химии материалов, актуальность которого определяется необходимостью создания дешевых и экологически безопасных источников тока. По данным Web of Science за 2013 год опубликовано более 110 работ, посвященных натрий-ионным аккумуляторам (рис. 66), что составляет более двух третей от общего количества публикаций по этой теме.

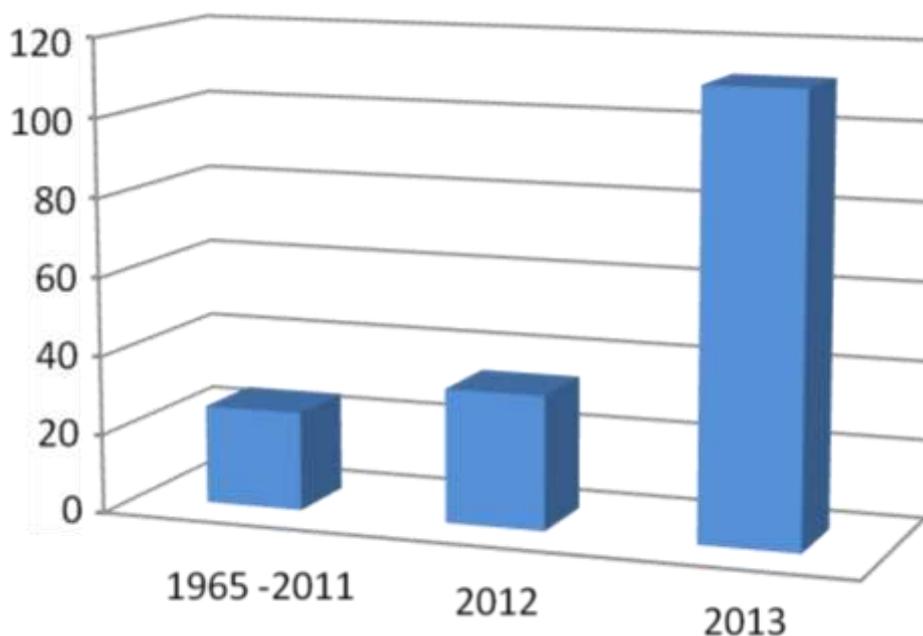


Рис. 66. Число публикаций, посвященных натрий-ионным аккумуляторам, по данным Web of Science.

Таким образом, в последнее время наблюдается большой интерес исследователей к натрий-ионным аккумуляторам, как альтернативе литий-ионным аккумуляторам [271, 272, 273], что связано с большим содержанием натрия в земной коре и его относительно низкой стоимости

[274]. Однако на пути создания эффективных натрий-ионных аккумуляторов существует ряд проблем, например, размер атома натрия (большой по сравнению с литием), который является причиной значительных изменений объема материалов при внедрении. Кроме того, менее отрицательное значение окислительно-восстановительного потенциала Na/Na^+ (-2.71В) по сравнению с Li/Li^+ (-3.04В) [275]) снижает рабочее напряжение натрий-ионных аккумуляторов и приводит к более низким значениям плотности энергии. Также натрий не интеркалируется в графитовые аноды, хотя другие твердые формы углерода ранее были предложены в качестве анодных материалов [276]. В качестве матриц для внедрения натрия предлагались оксиды Co , Sb , Fe , Ti и сульфиды Ti , Mo , Ta , Ni и Fe , но в большинстве случаев, за исключением сурьмы, удельная анодная (обратимая) емкость указанных материалов составляла менее 200 мАч/г, что гораздо ниже аналогичных показателей для литий-ионных аккумуляторов [277]. Наиболее перспективным путем повышения емкости таких аккумуляторов представляется использование в качестве компонентов анодных материалов различных элементов, таких как олово, сурьма, а также германий и свинец [278]. Благодаря успешному использованию композитов олова в литий-ионных аккумуляторах, а также высокому значению теоретической емкости реакции преобразования олова в $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ (847 мАч/г), современные исследователи проявляют огромный интерес к разработке новых анодных материалов на основе олова. В работе [279] авторы получили значение удельной емкости 500 мАч/г при плотности тока 50 мА/г на протяжении 20 циклов для электрода на основе порошка олова в полиакрилате в качестве связующего компонента. Datta и др. [280] изучали характеристики материала, полученного перемалыванием в шаровой мельнице олова и углерода, в качестве анода натрий-ионного аккумулятора, электрохимическая емкость для которого составила 400 мАч/г для 20 циклов при 50 мА/г. Также довольно высокое значение удельной электрохимической емкости (400 мАч/г после 50 циклов при токе 100 мА/г) было получено при использовании в качестве анода композита,

полученного перемалыванием трех компонентов: олова, сурьмы и углерода [281]. Таким образом, использование композитных материалов на основе олова, сурьмы и натрия совместно с углеродом в качестве анодных материалов позволяет создавать натрий-ионные аккумуляторы с характеристиками, которые способны конкурировать с таковыми для свинцово-кислотных и литий-ионных аккумуляторов.

В данной работе проведено электрохимическое исследование композитных материалов на основе восстановленного оксида графена и сульфидов олова(IV) или сурьмы(III) ($rGO-SnS_2$ и $rGO-Sb_2S_3-5h$, соответственно), полученных "пероксидным" методом, в качестве анодных материалов в натрий-ионных аккумуляторах. Некоторые полученные электрохимические характеристики представлены в таблице 14.

Циклическая вольтамперограмма композита на основе восстановленного оксида графена и сульфида олова(IV) $rGO-SnS_2$ представлена на рис. 67.

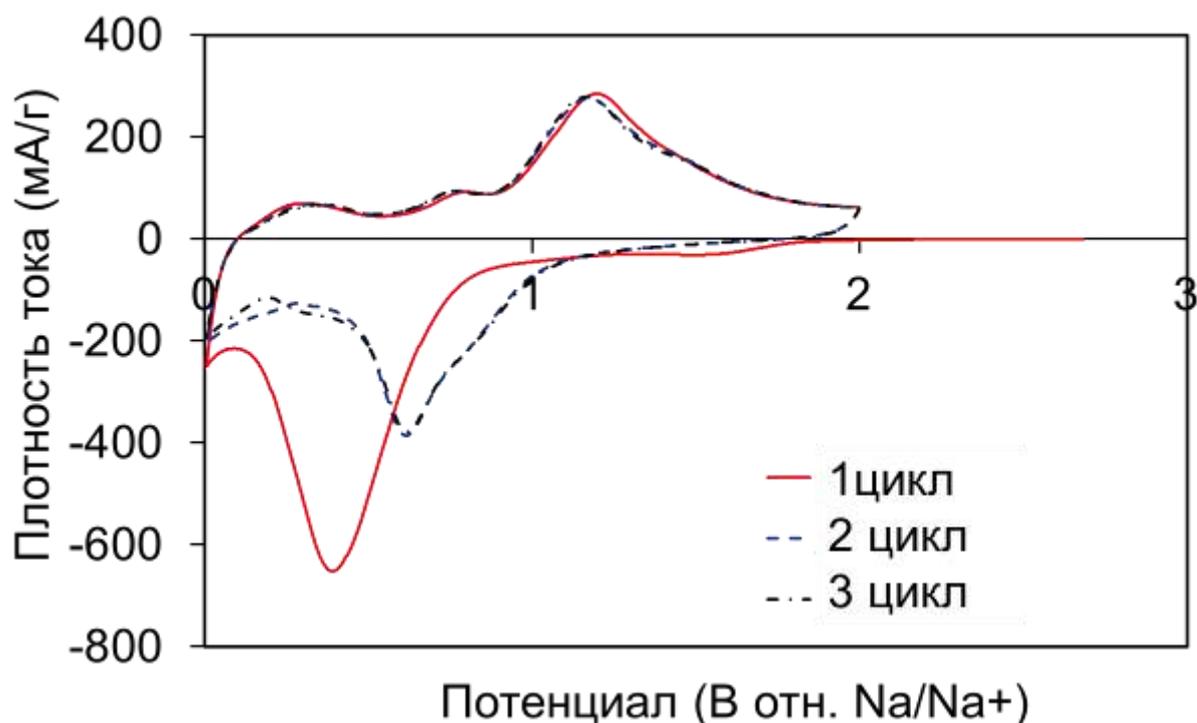


Рис. 67. Циклическая вольтамперограмма электрода $rGO-SnS_2$ в электрохимической ячейке с натриевым противоэлектродом при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с.

Стандартные потенциалы образования сульфида натрия и различных полисульфидов (от Na_2S до Na_2S_5) таких ячеек лежат в интервале 1,8-2,1 В [283], и, несмотря на неопределенность в термодинамике полисульфидов [284, 285], зарядно-разрядные кривые, опубликованные различными авторами для Na-S аккумуляторов, лежат в указанном интервале значений потенциалов [286, 287]. Можно предположить, что основной реакцией в процессе циклирования аккумулятора с материалом $rGO-SnS_2$ в составе анода является не образование интерметаллида олова и натрия и сульфида натрия, а интеркаляция натрия в аморфный сульфид олова, сформированный в течение первых циклов, с образованием аморфной фазы $\text{Na}_x\text{-Sn}_y\text{-S}_z$. Результаты *ex-situ* рентгенографии электрода $rGO-SnS_2$ после 50 циклов заряда-разряда при токе 250 мА/г, заряженного до потенциала 2 В, не подтвердили наличие кристаллических фаз (сульфидов) в электроде (рис. 68).

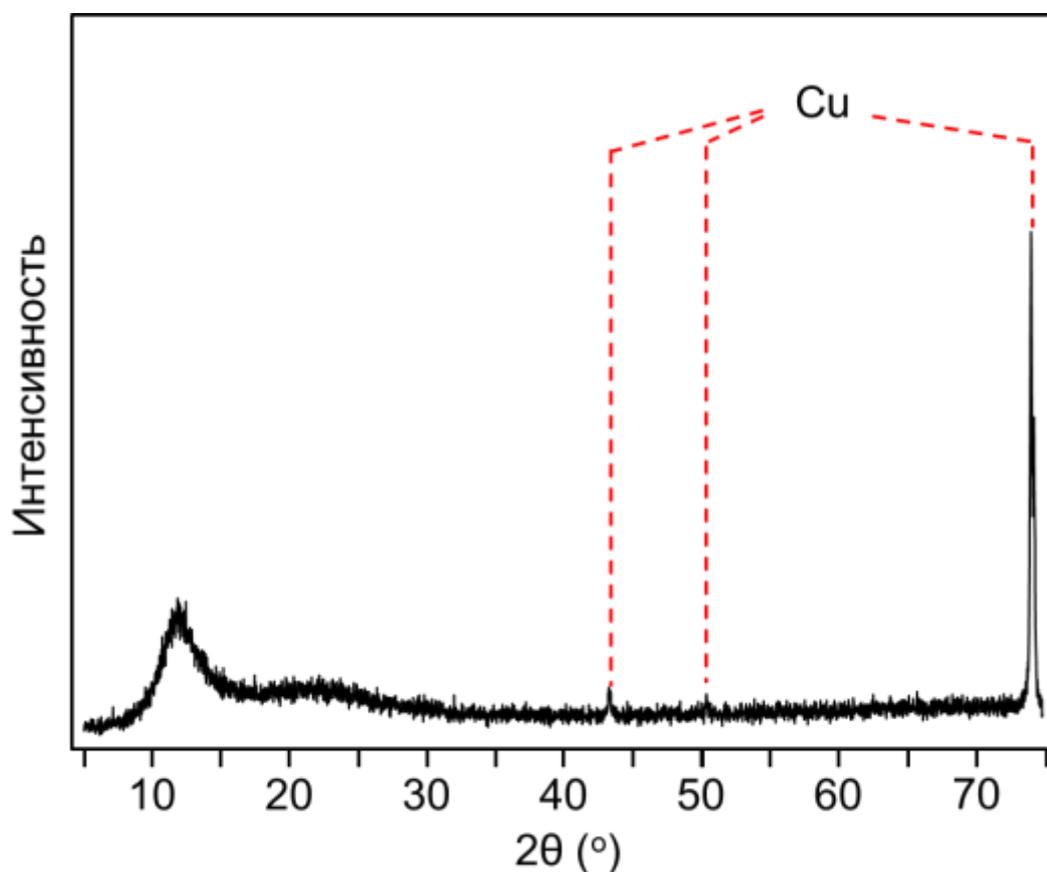
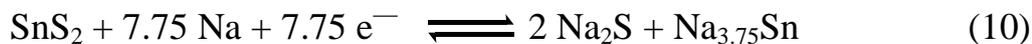


Рис. 68. Рентгенограмма электрода $rGO-SnS_2$ после 50 циклов заряда-разряда, заряженного до потенциала 2В отн. Na/Na^+ .

Начальная разрядная емкость материала на основе восстановленного оксида графена и нанокристаллического сульфида олова(IV) $rGO-SnS_2$ составляет 900 мАч/г, что ниже теоретического значения 1135 мАч/г, рассчитанного по уравнению реакции 10.



Величина емкости 900 мАч/г соответствует участию в реакции 6 электронов, что отвечает стехиометрии $SnS_2:Na$ равной 1:6.

Согласно изображению СЭМ материала (рис. 69), в ходе циклирования материала $rGO-SnS_2$ не наблюдается формирование дендритов, ограничивающих практическое применение натрий-ионных аккумуляторов с точки зрения техники безопасности.

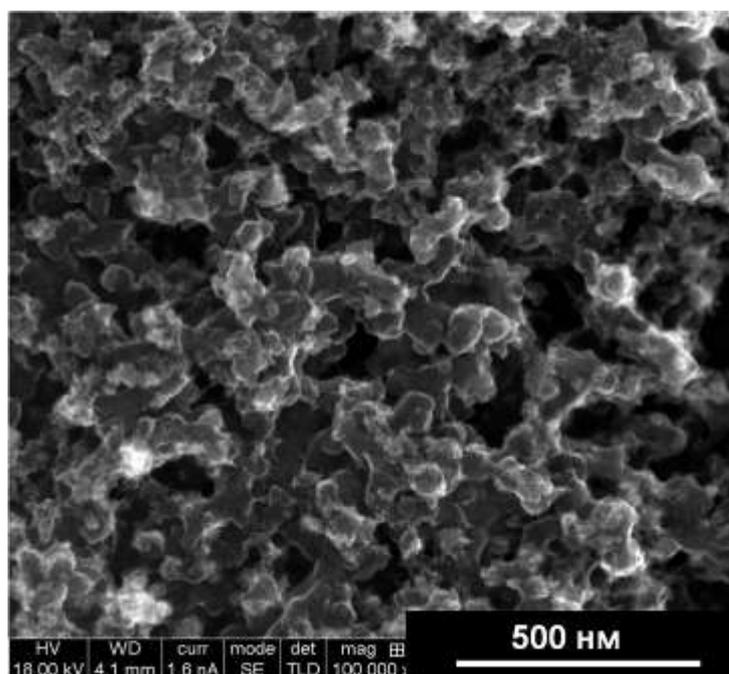


Рис. 69. Изображение СЭМ электрода $rGO-SnS_2$ после 50 циклов заряда/разряда в составе натрий ионного аккумулятора, заряженного до потенциала 2 В отн. Na/Na^+ .

Электрод на основе материала $rGO-SnS_2$ обладает высокой стабильностью при циклировании (рис. 70). При токе 50 мА/г экспериментальная величина удельной анодной (обратимой) емкости составляет 600 мАч/г и сохраняется в течение 50 циклов. При увеличении

наличие катодных пиков 0.25, 0.45 и 0.9 В относительно Na/Na^+ , отвечающих взаимодействию натрия с анодным материалом, и анодных пиков, отвечающих извлечению натрия из анода, в области 0.73 и 1.3 В относительно Na/Na^+ . Пики в области потенциалов 0.25, 0.45 и 0.73 В отвечают взаимодействию натрия и сурьмы [289], а пара пиков при потенциалах 0.9 и 1.3В соответствуют реакции натрия с сульфидом сурьмы(III).

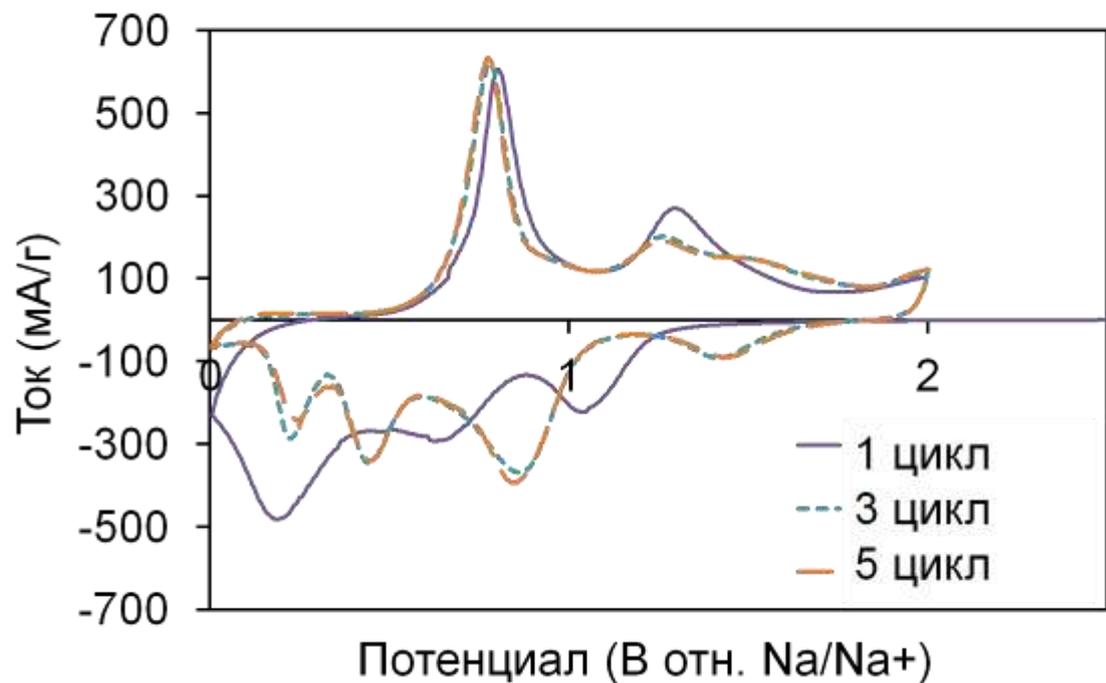


Рис. 72. Циклическая вольтамперограмма композита $r\text{GO-Sb}_2\text{S}_3-5h$ при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с.

На рис. 73 представлены зависимости анодной (обратимой) емкости от числа циклов для коммерческого сульфида сурьмы(III) и композита $r\text{GO-Sb}_2\text{S}_3-5h$ при токе заряда/разряда 50 мА/г. Емкость коммерческого материала Sb_2S_3 повышается с 337 до 419 мАч/г в течение первых 10 циклов, но понижается после 50 циклов до значения менее 200 мАч/г, что составляет менее 50% от величины максимальной емкости. Начальное повышение емкости связано с увеличением количества натрия, участвующего в электрохимическом циклировании, по сравнению с

испытаний. При снижении тока разряда до 50 мА/г значение емкости восстановилось до предыдущего значения 730 мАч/г (рис. 74).

На рис. 75. представлены кривые заряда-разряда при различных величинах тока.

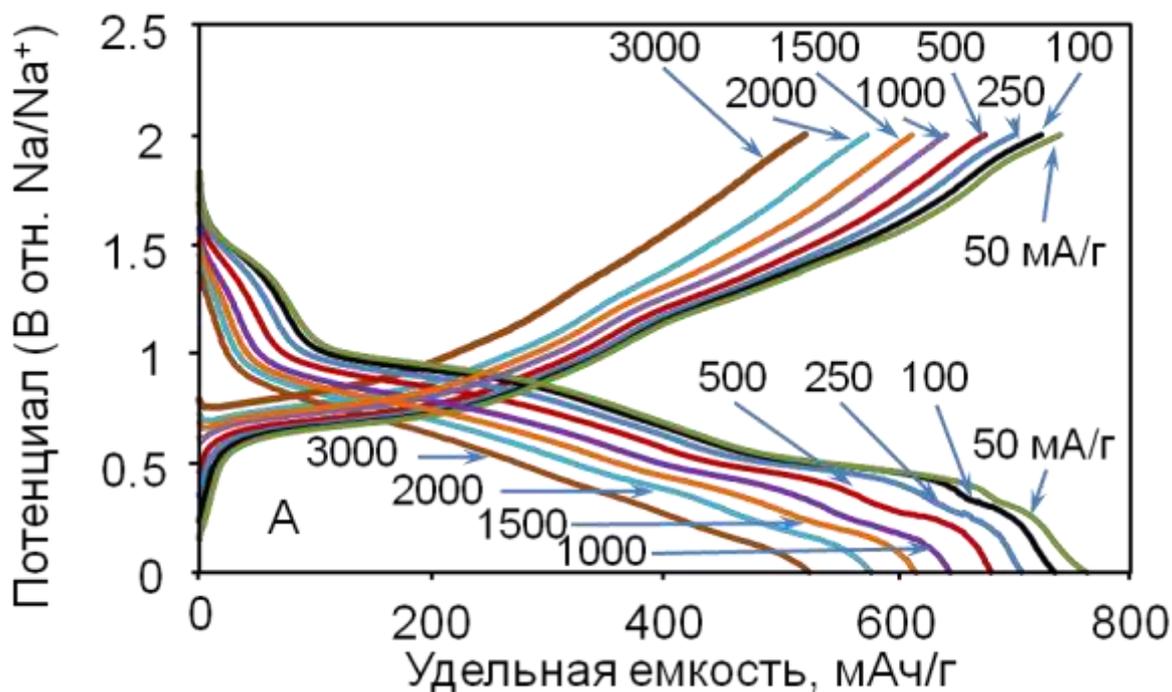


Рис. 75. Зарядно-разрядные кривые анода на основе композита Sb_2S_3 -rGO-5h в электрохимической ячейке с натриевым противоэлектродом при разных значениях тока.

В данной работе анодный материал Sb_2S_3 -rGO-5h был также исследован в полной ячейке, не содержащей металлического натрия, совместно с катодом $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$. Плотность энергии такого аккумулятора составила 80 Вт·ч/кг с хорошими показателями стабильности при циклировании. Очевидно, дальнейшая оптимизация анодов и катодов натрий-ионных батарей позволит получать более высокие значения емкости и мощности. Более подробно детали экспериментов и результаты исследования анодного материала Sb_2S_3 -rGO-5h в составе натрий-ионного аккумулятора представлены в работе [290].

Суммируя все результаты электрохимического исследования материалов, полученных из пероксидсодержащих прекурсоров, можно

констатировать, что "пероксидный" метод позволяет получать композиты, которые весьма перспективны в качестве анодных материалов в составе литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Хорошие электрохимические характеристики данных материалов обусловлены особенностями состава и морфологии неорганического покрытия на углеродной подложке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные в данной работе результаты, можно сделать следующее заключение. Нами впервые проведены комплексные исследования водно-пероксидных растворов олова и сурьмы и установлено, что взаимодействие пероксида водорода с гидроксосоединениями данных элементов маловероятно в кислых средах и, напротив, характерно для основных сред с образованием соответствующих гидропероксокомплексов. При этом для олова(IV) в области концентраций пероксида водорода 5-25% помимо координации гидропероксогрупп характерно образование олигомерных гидроксомостиковых частиц с концевыми гидропероксогруппами, которые образуют устойчивый золь. В области высоких концентраций пероксида водорода (более 50%) в растворе существуют преимущественно мономерные гидропероксокомплексы олова(IV), а из растворов с концентрацией пероксида водорода выше 80% кристаллизуются гексагидропероксоаннаты. Нами впервые получены и охарактеризованы гомолептические гидропероксокомплексы олова(IV) - гидропероксоаннаты щелочных металлов, в которых анионы $[\text{Sn}(\text{OON})_6]^{2-}$ образуют межанионные цепи за счет образования по 12 водородных связей средней силы с соседними анионами. Координационный полиэдр атома олова представляет собой слабо искаженный октаэдр и представляет собой уникальный пример, когда координационное окружение элемента образовано исключительно гидропероксогруппами. Гидропероксоаннаты щелочных металлов - стабильные кристаллические бесцветные порошки, которые содержат в своем составе от 33 до 53 % масс. пероксогрупп (соли цезия и натрия, соответственно). Добавление смеси этанол-диэтиловый эфир к водно-пероксидным растворам гидроксосоединений олова в диапазоне концентраций пероксида водорода в системе 5÷25% позволяет выделить рентгеноаморфные частицы олигомерного пероксоанната. Аналогичный

подход в случае водно-пероксидных растворов гидроксосоединений сурьмы позволяют получить гели, которые после высушивания образуют ксерогели с содержанием пероксида до 20%. Результаты спектральных исследований и сведения об образовании в аналогичных условиях пероксокомплексов изоэлектронными оловом(IV) и теллуrom(VI) позволяют утверждать, что пероксосоединения сурьмы представляют собой координационные соединения, в которых гидропероксогруппы преимущественно координированы с атомами сурьмы.

Полученные сведения об образовании золь и гелей пероксосоединений олова и сурьмы позволили нам предложить новый метод получения тонких пленок на основе пероксосоединений олова и сурьмы на поверхности различных материалов. Данный подход успешно реализуется за счет взаимодействия частиц золя преимущественно с поверхностью материала, предварительно погруженного в раствор прекурсора, что, по-видимому, объясняется не только поверхностными явлениями, но и образованием водородных связей между концевыми гидропероксогруппами пероксосоединений олова или сурьмы и кислородсодержащими группами на поверхности подложки.

Предложенный в данной работе механизм образования тонких пленок пероксосоединений олова и сурьмы на материалах различного состава и морфологии основан на полученных сведениях об определяющей роли протонодонорных водородных связей молекулы пероксида водорода в образовании пероксосолеватов. В данной работе впервые установлено, что в кристаллических пероксогидратах пероксид водорода всегда образует максимально возможное число протонодонорных связей (по две на каждую молекулу H_2O_2), которые при одинаковых условиях имеют большую прочность по сравнению с протонодонорными связями воды в соответствующих гидратах. Свойство молекул пероксида водорода образовывать прочные протонодонорные связи приводит к тому, что пероксид водорода образует аддукты исключительно с соединениями нейтральной или основной природы и

неактивен по отношению к кислотам, в которых потенциальные протоноакцепторные группы зачастую протонированы. Таким образом, активность пероксида водорода как потенциального лиганда в пероксокомплексах или как компонента в молекулярных аддуктах зависит от основности среды: в кислых средах пероксид водорода малоактивен, но повышение рН среды способствует его активации. Установленные закономерности в химических свойствах пероксида водорода, а также впервые доказанная возможность существования стабильных гомолептических гидропероксокомплексов с шестью гидропероксогруппами, координированными одним атомом металла, могут быть отмечены как положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

Последующая химическая или термическая обработка композитов, содержащих тонкие пленки пероксосоединений олова или сурьмы, позволяет получать наноматериалы широкого спектра. В работе с использованием "пероксидного метода" получены прозрачные проводящие покрытия на основе допированного сурьмой диоксида олова на поверхности различных неорганических материалов. Разработанный метод позволяет получать композиты на основе восстановленного оксида графена и оксидов и сульфидов олова и сурьмы, которые по данным электрохимических испытаний являются весьма перспективными анодными материалами в составе литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Следует отметить, что помимо преимуществ в аппаратном оформлении данного метода, который не требует специального оборудования, использование пероксосоединений олова и сурьмы в качестве прекурсоров позволяет получать уникальные материалы, которые невозможно получить другим способом. Например, "пероксидный" метод - это единственная возможность получать тонкие пленки оксидов олова и сурьмы на наноразмерных частицах кислотонеустойчивых материалов. Кроме того, в работе получен целый ряд материалов на основе восстановленного оксида графена и оксидов и сульфидов олова и сурьмы, многие из которых

получены и охарактеризованы впервые и обладают уникальными свойствами. Таким образом, предлагаемый метод открывает новые перспективы в получении наноматериалов на основе соединений олова и сурьмы.

Использование пероксосоединений олова и сурьмы в качестве прекурсоров позволяет получать наноразмерные покрытия смешанного состава, содержащих олово и сурьму в различном соотношении, а также пленки, допированные различными элементами, например, натрием или литием, что может быть важным фактором получения новых перспективных анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

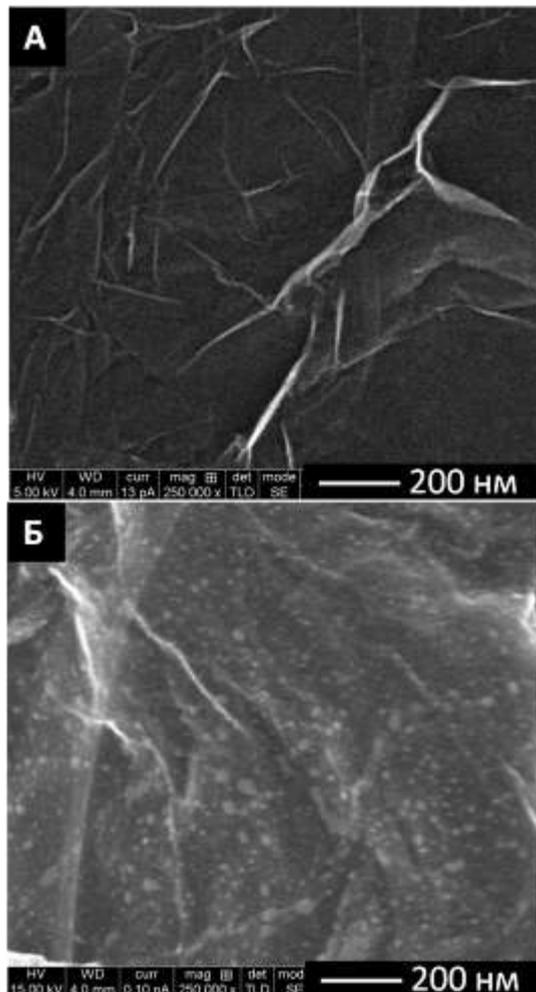


Рис. 76. Изображения СПЭМ образца оксида графена с покрытием пероксogerманата ТМА (А) и образца восстановленного оксида графена с покрытием гексагонального оксида германия (Б), полученного при нагревании в вакууме при 650°C.

Однако, данный подход может быть распространен и на другие р-элементы. Использование в качестве исходных систем водно-пероксидных растворов гидроксосоединений германия или теллура(VI) позволяет получать наноразмерные покрытия на основе соответствующих пероксосоединений на различных подложках, например, на оксиде графена, которые в ходе последующей термообработки в вакууме образуют тонкие оксидные пленки на поверхности частиц восстановленного оксида графена (рис. 76 и 77).

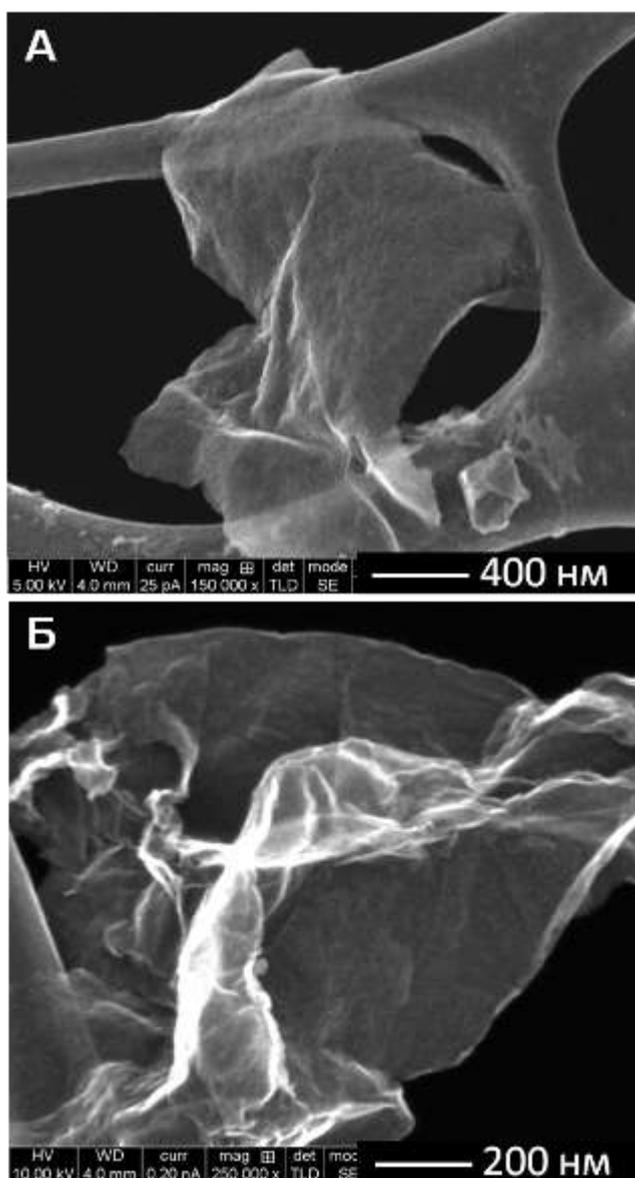


Рис. 77. Изображения СПЭМ образца оксида графена с покрытием пероксотеллурата ТМА (А) и образца восстановленного оксида графена с покрытием γ -TeO₂ (Б), полученного при нагревании в вакууме при 400°C.

По-видимому, использование пероксосоединений в качестве исходных систем для получения тонких оксидных пленок является универсальным подходом и не ограничивается химией какого-либо элемента или группы элементов. Например, недавно нами показано, что получаемые в основных средах наночастицы пероксида цинка [291] прекрасно взаимодействуют с поверхностью частиц мусковита и другими неорганическими поверхностями [292]. Это еще раз указывает на важную роль химии пероксида водорода в образовании тонких пленок пероксосоединений из основных растворов.

Таким образом, данная работа помимо решения задач фундаментальной химии направлена на решение проблемы разработки и получения новых функциональных наноматериалов, имеющей важное социально-экономическое и хозяйственное значение, и создает задел для научно обоснованных технических и технологических решений, внедрение которых позволит внести значительный вклад в научно-техническое развитие.

ВЫВОДЫ

1. Решена важная научная проблема неорганической химии, связанная с поиском новых возможностей получения перспективных наноматериалов широкого спектра применения. Созданы фундаментальные основы получения композитных материалов на основе соединений олова и сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров: разработаны подходы к синтезу и получены устойчивые пероксосоединения олова и сурьмы, определено их строение и свойства и предложен эффективный метод их применения для создания тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы на подложках различного состава и морфологии, в том числе, на частицах оксида графена и кислотонеустойчивых материалах.

2. В результате проведенных исследований водно-пероксидных систем соединений олова(IV) впервые установлено, что в кислых средах пероксид водорода является слабым лигандом по отношению к атомам олова(IV) и при наличии воды в системе не взаимодействует с ними; напротив, в основных средах происходит депротонирование пероксида водорода и замещение гидроксолигандов с образованием гидропероксокомплексов. Из концентрированных растворов пероксида водорода выделены и охарактеризованы стабильные до 100°C кристаллические гидропероксостаннаты щелочных металлов состава $M_2Sn(OOH)_6$ ($M = Na, K, Rb$ и Cs), в которых октаэдрическую координационную сферу атомов олова образуют только монодентатные гидропероксолиганды. Показана определяющая роль межанионных водородных связей в образовании кристаллических структур гидропероксостаннатов щелочных металлов.

3. Установлено, что в водно-пероксидных растворах гидроксостаннатов при концентрации пероксида водорода 5-25% существуют устойчивые гидроксо-мостиковые олигомеры олова(IV) с концевыми гидропероксолиганадами, причем их образование и

стабилизация осуществляются за счет кислотных и координационных свойств пероксида водорода.

4. Показано, что в водных растворах гидроксо соединений сурьмы(V) существует равновесие между мономерными и димерными оксо-мостиковыми гидроксоантимонатами и анионами большей ядерности, причем моно и биядерные гидроксокомплексы сурьмы(V) преобладают в водных растворах в широком диапазоне pH (4-10). Взаимодействие гидроксоантимонатов щелочных металлов с пероксидом водорода приводит к образованию пероксо соединений сурьмы, которые выделены из водно-пероксидных растворов в виде рентгеноаморфных ксерогелей, содержащих до 20.5 % пероксо групп. По данным раман-спектроскопии установлена координация гидропероксо групп с атомами сурьмы(V) в полученных пероксоантимонатах щелочных металлов.

5. Разработан новый метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы, который основан на использовании водно-пероксидных растворов пероксоантимонатов и пероксоантимонатов в качестве прекурсоров. Добавление избытка органического "антирастворителя" (этанол, метанол, диэтиловый эфир или их смесь) к водно-пероксидному раствору пероксо соединений олова(IV) и/или сурьмы(V) приводит к осаждению тонкой пленки пероксоантимоната и/или пероксоантимоната на поверхности предварительно помещенного в систему материала подложки. Дальнейшая химическая и/или термическая обработка полученного продукта позволяет получать наноразмерные покрытия соответствующих оксидов или сульфидов на подложках различного состава и морфологии, в том числе, на поверхности оксида графена и кислотонеустойчивых неорганических материалов.

6. Проведены структурные исследования пероксида водорода в составе ряда кристаллических органических и неорганических пероксогидратов, которые показали, что протонодонорные водородные связи молекул пероксида водорода являются определяющими при формировании структур пероксогидратов и существенно прочнее

протонодонорных водородных связей молекул воды в изоструктурных или аналогичных по составу гидратах. Это позволяет предположить, что равномерное осаждение золя пероксидсодержащего прекурсора исключительно на поверхности материала осуществляется за счет образования прочных водородных связей между координированными с атомами олова(IV) или сурьмы(V) гидропероксилигандами и кислородсодержащими группами на поверхности подложки.

7. Показано, что использование пероксидсодержащих прекурсоров позволяет получать прозрачные проводящие покрытия на основе допированного сурьмой диоксида олова на подложках различного состава и морфологии, а также композиционные наноматериалы на основе восстановленного оксида графена и оксидов и сульфидов олова и сурьмы, причем композиты на основе оксидов и сульфида сурьмы и восстановленного оксида графена получены впервые. Показано, что наноматериалы на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена, полученные "пероксидным" методом, являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Предложено использовать "пероксидный" метод при получении наноразмерных покрытий на основе соединений других р-элементов.

Приложение А. Методики синтеза веществ и материалов

Синтез большинства образцов пероксосоединений олова и сурьмы и композиционных материалов на их основе выполнен автором. Часть синтетической работы, связанной с получением концентрированного пероксида водорода, оксида графена, наночастиц олигомерного пероксостанната, гидроксоантимонатов щелочных металлов, пероксгидратов природных аминокислот и некоторых материалов на основе оксидов олова и сурьмы, была выполнена аспирантами Мельник Е.А., Михайловым А.А. и Медведевым А.Г. под руководством автора в рамках их диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата химических наук [147, 181, 213].

Синтез гексагидропероксостаннатов щелочных металлов

Исходные гексагидропероксостаннаты натрия, калия, рубидия и цезия получали по известной методике из тетрахлорида олова и соответствующих щелочей [293, 294]. Синтез гексагидропероксостаннатов натрия, калия, рубидия и описан в главе 2.1.

Результаты химического анализа соединения $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$:

	Na	Sn	O (активный)
Найдено, %	12.50	32.85	26.05
Для $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ вычислено, %	12.68	32.72	26.47

Результаты химического анализа соединения $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$:

	K	Sn	O (активный)
Найдено, %	19,62	30,27	24,16
Для $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ вычислено, %	19,80	30,05	24,31

Результаты химического анализа соединения $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$:

	Rb	Sn	O (активный)
Найдено, %	35.22	24.11	19.13

Для $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ вычислено, % 35.05 24.34 19.68

Результаты химического анализа соединения $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$:

	Cs	Sn	O (активный)
Найдено, %	45.63	20.38	16.48
Для $\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ вычислено, %	45.11	20.50	16.09

Образцы гидропероксостаннатов щелочных металлов и других пероксосоединений, полученных в данной работе, хранили в плотно закрытых бюксах в эксикаторах над щелочью при 4 °С с целью исключить контакт с влажным углекислым газом, который активен по отношению к большинству пероксосоединений [295].

Синтез наночастиц олигомерного пероксостанната

Частицы олигомерного пероксостанната калия были получены по следующей методике. 500 мг (1.67 ммоль) гексагидроксостанната калия $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ растворяли в 200 мл 18%-ного раствора пероксида водорода. К полученному раствору при перемешивании добавляли 200 мл этанола. Образующуюся белую суспензию отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали 3 раза этанолом, 1 раз диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Выход составил 480мг.

Для получения частиц олигомерного пероксостанната аммония в качестве исходного использовали раствор гидроксостанната аммония, полученный взаимодействием водного раствора тетрахлорида олова с избытком раствора аммиака (добавление раствора аммиака проводили медленно по каплям при постоянном перемешивании). Концентрацию олова(IV) в полученном растворе оценивали, исходя из количества исходного тетрахлорида олова. Присутствие в растворе избытка хлорида аммония существенно не влияет на состав и морфологию выделяемых наночастиц.

Синтез ксерогеля гидроксоолигомеров олова.

Ксерогель гидроксоолигомеров олова получали растворением частиц пероксостанната с содержанием пероксогрупп 17.8% в воде при соотношении масса воды / масса пероксостанната, равном 100, и последующим осаждением этанолом образовавшегося в результате высвобождения пероксида водорода продукта. Полученный гель центрифугировали, промывали 3 раза этанолом и 1 раз диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. Указанную процедуру проводили два раза. Выход составил 275 мг. Остаточное количество пероксогрупп в гидроксоолигомерах олова составило 0.8%. Содержание олова и калия в образце составило 57.1 и 8.1(мас.)%, соответственно.

Приготовление водного раствора гидроксостанната тетраметиламмония.

Раствор гидроксостанната ТМА был получен по следующей методике. 10 мл тетрахлорида олова SnCl_4 (Aldrich, 99,0%) (0,086 моль) растворяли в небольшом количестве воды. К полученному раствору прикапывали раствор аммиака до pH 7. Полученный в результате белый осадок гидроксида олова несколько раз промывали водой и затем растворяли при нагревании в 31 мл 25%-ого гидроксида тетраметиламмония (ТМА) (Aldrich) (0,086 моль). После полного растворения, полученный прозрачный раствор разбавляли водой для получения 1,4 М раствора гидроксостанната.

Синтез оксида графена. Оксид графена был синтезирован путем окисления расширенного графита модифицированным методом Хаммерса. [225]. На первом этапе 1г порошка графита добавляли к раствору $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1,67 г) и P_2O_5 (1,67 г) в 8 мл концентрированной серной кислоты. Полученную смесь нагревали на плитке до 80°C в течение 4,5 часов. Затем, охлажденную до комнатной температуры смесь разбавляли 350 мл дистиллированной воды и отфильтровали. Полученный материал промывали несколько раз водой и сушили при 60-70°C в течение 12 часов.

На втором этапе синтеза полученный материал диспергировали в 40 мл концентрированной H_2SO_4 и помещали в ледяную ванну. Затем при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляли 5 г KMnO_4 . Реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов при 35°C при постоянном перемешивании. Далее разбавляли 80 мл дистиллированной воды. Во избежание перегрева процесс проводили в ледяной ванне. По истечении еще двух часов перемешивания, массу разбавляли 250 мл воды и добавляли 6 мл 30%-го пероксида водорода, для удаления избытка перманганата калия. После добавления пероксида водорода цвет смеси изменялся на желтый. Окисленный продукт отделяли фильтрованием и промывали 100 мл HCl (1:10) и затем 300 мл дистиллированной воды. Полученную твердую массу сушили на воздухе и в дальнейшем использовали для приготовления дисперсии. Дисперсию оксида графена получали диспергированием окисленного материала в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне в течение 2 часов.

Таблица 15.

Содержание углерода и водорода и условное содержание воды, рассчитанное из содержания водорода, в порошках оксида графена после термической обработки в вакууме.

Температура обработки в вакууме	Содержание, % масс.		
	С	Н	H_2O
25°C	46.49	2.49	22.25
100°C 2 ч	48.01	2.47	22.07
200°C 2 ч	69.38	0.92	8.22
300°C 2 ч	75.32	0.49	4.38
500°C 2 ч	83.56	0.45	4.02

Синтез антимоноата калия $\text{K}_2[\text{Sb}(=\text{O})(\text{OH})_5](1)$.

Раствор хлорида сурьмы (V) (5.78 г. 19.3) в воде нейтрализовали раствором аммиака до рН 5-6. Полученный белый осадок гидроксида

сурьмы отделяли центрифугированием и 4 раза промыли водой. Полученную массу растворяли в 15 мл 5М водного раствора гидроксида калия. Смесь нагревали в течение 2 часов до полного растворения гидроксида сурьмы. Отфильтрованный раствор упаривали при 90°C в атмосфере азота. Полученные бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и 3 раза промывали смесью спирт-вода (1:1) и 1 раз диэтиловым эфиром. Кристаллы сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. Содержание калия и сурьмы, по экспериментальным данным, составило 25.20 и 41.02 соответственно, в то время как теоретическое содержание данных элементов – 25.98 и 40.45.

Синтез антимоната натрия $Na[Sb(OH)_6]$ (2).

Синтез антимоната натрия осуществляли обменной реакцией соединения (1) с NaCl в водной среде по методике описанной Asai и др [173]. Содержание сурьмы составило в соединении: составило 49.34 - по данным эксперимента и 48.85 – рассчитанное значение.

Синтез антимоната цезия $Cs[Sb(OH)_6]$ (3).

Раствор хлорида сурьмы (V) (5.78 г. 19.3) в воде нейтрализовали раствором аммиака до pH 5-6. Полученный белый осадок гидроксида сурьмы отделяли центрифугированием и 4 раза промыли водой. Полученную массу растворяли в 37.3 г. 50%-ого водного раствора гидроксида цезия. Отфильтрованный раствор упаривали при 90°C в атмосфере азота. Полученные бесцветные кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и 3 раза промывали смесью спирт-вода (1:1) и 1 раз диэтиловым эфиром. Кристаллы сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. Выход реакции по сурьме составил 55 % Содержание цезия и сурьмы, по экспериментальным данным, составило 36.50 и 35.22 соответственно. Расчетные значения: Cs, 37.26; Sb, 34.13.

Синтез антимоната цезия $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$ (4).

Использовали методику синтеза, аналогичную для соединения (3). Навески веществ брали исходя из меньшего молярного соотношения

гидроксида цезия и хлорида сурьмы (V). 3:1 соответственно. Выход реакции, рассчитанный по сурьме, составил 68%. Содержание цезия и сурьмы, по экспериментальным данным, составило 38.84 и 35.67 соответственно. Расчетные значения: Cs, 39.24; Sb, 35.95.

Методика синтеза *пероксиантимонатов щелочных металлов и ТМА* описана в главе 3.2.

Приготовление водного раствора гидроксоантимоната тетраметиламмония.

10 мл пентахлорида сурьмы (0,078 моль) (Aldrich) растворяли в нескольких мл воды и нейтрализовали раствором аммиака до значения рН 7. Полученный осадок отделяли центрифугированием и промывали несколько раз водой. Далее полученную массу при нагревании растворяли в 28,5 мл гидроксида ТМА (Aldrich, 25% водный раствор). Процесс растворения занимал около 4 часов, после чего прозрачный раствор разбавляли водой до концентрации по сурьме 1.4 моль/л.

Формирование покрытия пероксостанната на поверхности оксида графена. 2.8 г водной дисперсии GO (2% масс.) смешивали с 15 мл пероксида водорода (30 %). Затем к полученной дисперсии добавили 1 мл раствора гидроксоантимоната (1,4М). Полученную смесь перемешивали в течение 20 мин, в результате чего получали дисперсию GO в растворе пероксостанната. Осаждение частиц на поверхность GO осуществляли добавлением 60-70 мл смеси этилового спирта. Покрытый оксид графена промывали смесью этилового спирта и диэтилового эфира сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре.

Формирование покрытия пероксиантимоната на поверхности оксида графена. 2.8 г водной дисперсии GO (2% масс.) смешивали с 15 мл пероксида водорода (30 %). Затем к полученной дисперсии добавили 0,7 мл раствора гидроксоантимоната (1,4М). Полученную смесь перемешивали в течение 20 мин, в результате чего получали дисперсию GO в растворе пероксиантимоната. Осаждение частиц на поверхность GO осуществляли добавлением 60-70 мл смеси этилового спирта и

диэтилового эфира (1:1). Покрытый оксид графена промывали смесью этилового спирта и диэтилового эфира сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре.

Формирование покрытия АТО на минералах.

Растворы гидроксоантата ТМА и гидроксоантимоната ТМА объемом 1,9 мл и 5 мл, соответственно, смешивали с 15 мл пероксида водорода (30%), с последующим добавлением 8 мл дистиллированной воды. Концентрация пероксида водорода в полученном растворе по данным перманганатометрического титрования составляла 15%. Необходимость использования избытка прекурсора сурьмы объясняется частичной растворимостью гидроксоантимоната в спирте. В 15 мл полученного раствора прекурсора погружали 600 мг минерала и диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Осаждение частиц на поверхность субстрата осуществляли добавлением 120 мл этилового спирта. Покрытый минерал отделяли центрифугированием, промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Полученные образцы подвергали термической обработке в муфельной печи при разных температурах.

Получение концентрированного пероксида водорода.

Высококоницентрированный пероксид водорода получали многократной вакуумной перегонкой коммерческого 50% пероксида водорода. За первый цикл дистилляции коммерческий продукт освобождается от стабилизирующих добавок. При последующих циклах перегонки достигается концентрирование дистиллята. Подробно процедура концентрирования пероксида водорода описана в [296], [297]. В небольших количествах 99.4% пероксид водорода получали из пероксогидрата серина по методике, описанной нами в работе [298].

Приготовление анодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Активные материалы (rGO , $rGO-Sb_2O_3$, $rGO-Sb$, $rGO-Sb_2S_3-0.5h$, $rGO-Sb_2S_3-5h$, $rGO-SnS_2$) перемешивали с высокодисперсным аморфным

углеродом (acetylene black, Alfa Aesar) и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (СМС, Sigma Aldrich) в массовом соотношении 6:2:2 в деионизированной воде до образования пасты.

Активные материалы на основе оксида олова ($rGO-SnO_2$, $rGO-SnO_2-Sn$) перемешивали с высокодисперсным аморфным углеродом (acetylene black, Super-P) и поливинилиденфторидом (PVDF) в массовом соотношении 8:1:1 в N-метил-2-пиrolлидоне (NMP) до образования пасты.

Для изготовления рабочего электрода пасту наносили на медную фольгу, применяемую в качестве токоприемника, с применением ракеля. Медную фольгу с нанесенным активным материалом сушили для удаления растворителя при температуре 50-80°C в течение 12 ч в вакууме и нарезали диски диаметром 16 мм. Диски сушили при температуре 110°C в течение 4 ч в вакууме. Толщина электрода составляла 25-30 мкм с плотностью нанесенного покрытия 1-1,5 г/см².

Сборка аккумулятора для электрохимических испытаний.

Электроды были испытаны в составе аккумуляторов типа 2016 (2032 – для электродов на основе оксида олова), сборку которого осуществляли в сухом боксе, заполненном аргоном, с содержанием влаги и кислорода менее 1.0 ppm.

В качестве элетролита в литий-ионных аккумуляторах применяли 1 М раствор гексафторфосфата лития (LiPF₆) в смеси этиленкарбонат (EC) - диэтилкарбоната (DEC) (объемном соотношении 1:1). В качестве электролита в натрий-ионных аккумуляторах использовали 1 М раствор перхлората натрия (NaClO₄) в пропилен карбонате (PC), содержащий 5% фторированного этилен карбоната (FEC).

Типичная схема аккумулятора (2032) представлена на схеме 6 на примере литий-ионного аккумулятора с катодом из металлического лития и мембраной CELGARD 2400 в качестве сепаратора.

Схема аккумулятора



Схема 6. Схема литий-ионного аккумулятора с литиевым катодом.

Приложение Б. Методики физико-химических исследований и оборудование

Элементный анализ.

Содержание углерода и азота определяли на CHN-анализаторе Carlo Erba Strumentazione, Italia, образцы нагревали до 1000°C. анализ выполнен к.х.н. И.П. Столяровым в ЦКП ИОНХ РАН.

Содержание олова в пероксостаннате ТМА определяли в виде SnO₂ по методике [299, С. 936].

Содержание пероксогрупп определяли перманганатометрически [300].

Содержание натрия и сурьмы определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Thermo Jarrell Ash ICAP-61E методом EPA 6010.

Определение содержания калия, рубидия и цезия проводили гравиметрически в виде соответствующих тетрафенилборатов [294, С.798]

Содержание сурьмы определяли йодометрическим титрованием [301], а также методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP AES) на атомно-эмиссионном спектрометре IRIS Advantage "Thermo Jarrell Ash" (США). Использовали спектрометр с аксиальным расположением горелки и высокочастотным генератором (27 МГц) с рабочей мощностью 1150 Вт; снабженным полупроводниковым CID детектором, который обеспечивает одновременное измерение всех аналитических линий, включенных в метод, и одновременный учет фона рядом с линиями. Образец растворяли в концентрированной соляной кислоте. Полученный раствор разбавляли в мерной колбе до концентрации, соответствующей оптимальному для измерения уровню концентрации определяемых элементов. Скорость подачи раствора поддерживали равной 1,85 мл/мин. В качестве носителя использовали аргон высокой чистоты (ГОСТ 10157-79). Пределы обнаружения элементов для данного метода находятся на уровне 10⁻⁷–10⁻⁵ %.

Относительная погрешность измерений составляла 2%. Анализ проведен к.х.н. В.И. Жиловым в ЦКП ИОНХ РАН.

Соотношение щелочной металл/олово, щелочной металл/сурьма, сера/олово и сера/сурьма определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) на микроанализаторе X-MAX20 SDD Inca 450 EDS LN2 free detector (Oxford instruments).

Содержание активного кислорода в образцах оксида графена, покрытого пероксостаннатом или пероксоантимонатом определяли по следующей методике. Образец сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре. около 40-50 мг сухого материала диспергировали в смеси кислот (1 мл концентрированной H_2SO_4 , 4 мл дистиллированной воды, 5 мл насыщенного раствора H_3BO_3). Полученную массу перемешивали в течение 20 часов, после чего твердую фазу отделяли фильтрованием. Жидкую фазу титровали перманганатом калия 0.03 N.

Термический анализ.

Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822 Mettler, Toledo, а термогравиметрическое исследование (ДТА) на приборе Thermobalance, TG50 Mettler, Toledo в атмосфере азота при скорости нагревания образцов $5^\circ/\text{мин}$ в интервале температур 40-400°C. Анализ проведен Dr. J. Gun (The Hebrew University of Jerusalem, Израиль).

Определение удельной площади поверхности.

Удельная площадь поверхности образцов определена по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Метод основан на измерении количества сорбированного газа (обычно, N_2) поверхностью исследуемого образца. Измерения выполнены на аналитаторе Nova-1200e. Для восстановленного оксида графена и композитов на его основе площадь удельной поверхности, определенная по методу БЭТ, составила 500-1000 m^2/g .

Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.

Изображения образцов получали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения FEI Sirion (Eindhoven, Holland) и Carl Zeiss AG NVision 40 с возможностью микроанализа методом рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (EDXS). Ускоряющая разность потенциалов устанавливалась на значениях 5-15 кВ, рабочая дистанция 5 мм. В ходе пробоподготовки для исследования СЭМ образцы суспендировались в этаноле. После этого суспензия наносилась на медную сетку для образца или углеродную пленку и высушивалась. В случае необходимости на образцы наносилось напыление Au/Pd для обеспечения проводимости.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии были получены при рабочем напряжении 200 кВ на приборах FEI Technai F20 G2 (Eindhoven, Holland) и JEM-2100F (Japan). Образцы для исследования ПЭМ суспендировали в этаноле и помещали на медную масштабную сетку, покрытую аморфной углеродной сеткой.

Также для отдельных измерений использовали сканирующий-просвечивающий электронный микроскоп MagellanMT 400L.

Атомно-силовая микроскопия.

Сканирование профиля поверхности листов оксида графена и покрытия пероксоантимоната осуществляли на микроскоп Nanoscope Dimension 3100³ с разрешением перемещения 2 мкм и повторяемостью 3 мкм.

Спектральные методы исследования.

Электроспрей масс-спектрометрия.

Масс-спектры водных растворов гидроксоантимоната натрия были получены на спектрометре Agilent 6520 с квадрупольно-времяпролетным (Q-TOF) масс-детектором высокого разрешения. Объем вводимого раствора составлял 5 мл. В качестве подвижной фазы с расходом 0,2 мл/мин. использовали ацетонитрил. Давление в распылителе составляет 2,8 атм, расход и температура газа-носителя – 10 л/мин и 250°C

соответственно, напряжение на капилляре для положительного и отрицательного режимов - 4000 V. Диапазон сканирования – 110 – 1000 m/z. Остальные параметры прибора выставлялись в автоматическом режиме.

Для исследования готовился 1 мМ раствор антимоната натрия растворением соответствующего соединения в воде. Значение pH раствора изменяли в интервале 4-10 добавлением 1М соляной кислоты.

ИК-спектроскопия.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре в таблетках KBr, а также в режиме нарушенного полного внутреннего отражения Bruker EQUINOX 55 (Германия)¹.

Раман-спектроскопия.

Раман-спектры измеряли на спектрометре, оборудованном монохроматором SPEX. В качестве возбуждающей использовали зеленую линию аргонового лазера (Spectrophysics 165) с длиной волны 514.5 нм. Образцы при измерении спектров находились в стеклянных капиллярах диаметром 1 мм.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

Исследования образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проводили на фотоэлектронном спектрометре Kratos Axis (Манчестер, Великобритания), оборудованном рентгеновским монохроматором с алюминиевым источником MgK α (1253.6 эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии, учитывался методом внутреннего стандарта. Давление в камере поддерживалось на уровне $1.7 \cdot 10^{-9}$ Торр в течение всего процесса регистрации спектров. Анализ фотоэмиссионных спектров и расчет относительного содержания элементов проводили с помощью программ Vision processing (Kratos Analytical Ltd) и CasaXPS (Casa Software Ltd). Разложение пиков на компоненты, их положение и интегральная интенсивность определялись путем подгонки комбинацией симметричных функций Гаусса и Лоренца (30 и 70% соответственно).

ЯМР-спектроскопия.

Спектры ЯМР ^{17}O , ^{119}Sn и ^{125}Te записывали на спектрометре Bruker Avance-400 (9.4 Т). Спектры ЯМР ^{17}O были записаны на частоте ЯМР 54.24 МГц с частотой накопления 50 Гц. Химические сдвиги отсчитывали от внешнего эталона – воды. Спектры ЯМР ^{119}Sn регистрировали на резонансной частоте 149,1 МГц с частотой накопления 0.11 Гц, химические сдвиги определяли относительно $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. Спектры ЯМР ^{125}Te были записаны на частоте ЯМР 126.24 МГц с частотой накопления 0.12 Гц. Растворы для исследований методом ЯМР были приготовлены автором и аспирантами Е.А. Мельник и Е.А. Устиновой. Более подробно детали эксперимента ЯМР представлены в работах [146, 147].

Мессбауэровская спектроскопия.

Абсорбционные мессбауэровские спектры получали на экспрессном спектрометре МС1101Э (производства “MosTec”, г. Ростов-на-Дону). В качестве источников γ -излучения использовали стандартные источники ^{119}Sn в виде станната кальция с активностью 0.3 мКю. Изомерные сдвиги представлены относительно BaSnO_3 . Измерение мессбауэровских спектров проводилось при комнатной температуре, и температуре жидкого азота. Навески образцов брали из расчета содержания в них олова $\text{мг}/\text{см}^2$. Полученные спектры обрабатывали с помощью соответствующего программного обеспечения методом наименьших квадратов.

Рентгенофазовый анализ.

Рентгенограммы порошков синтезированных образцов получали при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). Радиус гониометра – 217.5 мм, шаг гониометра по углу – $0,02^\circ$. Масса исследуемых образцов составляет 0.5 г. Рентгенограммы были получены в диапазоне измерения углов 2θ 2° - 75° при следующих условиях съемки: рабочее напряжение на рентгеновской трубке – 40 кВ, сила анодного тока – 40 мА. Анализ полученных дифрактограмм проводили в программном пакете DiffraPlus с использованием Кембриджского банка структурных данных (CSD).

Рентгеноструктурный анализ.

Монокристаллы вынимали из маточного раствора и покрывали слоем инертного масла для предотвращения взаимодействия исследуемого вещества с влагой воздуха. Затем монокристаллы устанавливали на гониометрическую головку дифрактометра. Сбор экспериментальных интенсивностей отражений выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II (Германия) при температуре 120-173 К с использованием Mo-K α излучения ($\lambda=0,71073$ Å, графитовый монохроматор) в режиме ω -сканирования. Адсорбционная коррекция была введена по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [302]. Положения всех неводородных атомов были уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении. Положения всех водородных атомов были найдены объективно из разностного синтеза Фурье и уточнены в изотропном приближении.

Электрохимические исследования.

Вольтамперограммы электродов литий-ионных аккумуляторов были записаны при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с (0,5 мВ/с для *rGO-SnO₂*, *rGO-SnO₂-Sn*) в интервале напряжений 0,01-3В, для электродов натрий-ионных аккумуляторов – 0,1 мВ/с в интервале напряжений 0-2 В. Вольтамперограммы записаны с применением электрохимической рабочей станции CHI 660C.

Скоростные характеристики аккумуляторов испытаны при различных величинах плотности тока в течение пяти циклов для каждого значения плотности тока. Тесты циклирования ячеек (циклы заряда-разряда) были проведены на оборудовании NEWARE.

Приложение В. Кристаллические структуры пероксигидратов

Пероксигидрат *L*-фенилаланина $C_9H_{11}NO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 0.5H_2O$ (*perPhe*)

В кристаллической структуре *perPhe* молекулы пероксида водорода участвуют в образовании двух донорных и двух акцепторных водородных связей с соседними молекулами *L*-фенилаланина (рис. 78).

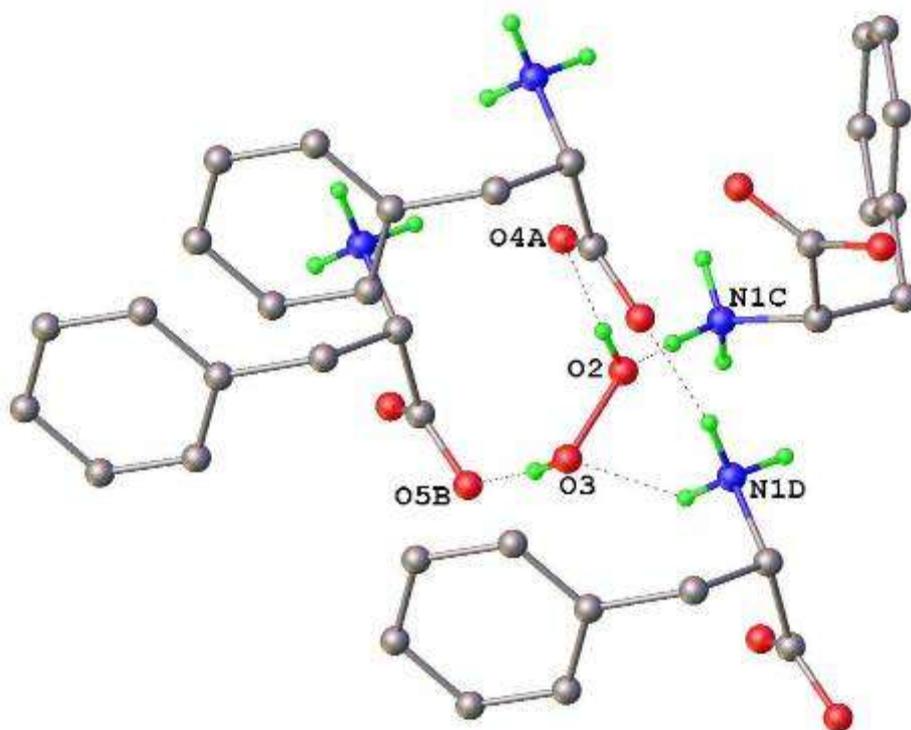


Рис. 78. Водородные связи молекул пероксида водорода в кристаллической структуре *perPhe*. Атомы водорода, не участвующие в образовании водородных связей, не представлены.

Молекулы воды лежат на осях симметрии второго порядка и участвуют в образовании только двух донорных водородных связей с карбоксильными группами аминокислот. В кристалле *perPhe* молекулы пероксида водорода, воды и аминокислот формируют двойные слои перпендикулярные оси *c* за счет образования водородных связей (рис. 78). Хиральные двойные слои устроены таким образом, что гидрофильные области этих слоев образованы молекулами H_2O_2 , H_2O и $-CO_2^-$ и NH_3^+ .

группами аминокислот, в то время как гидрофобные области сформированы углеводородными заместителями боковых цепей аминокислот. Соседние слои формируют трехмерные структуры за счет слабых С-Н...π взаимодействий вдоль оси *c*. Аналогичная кристаллическая упаковка ранее была обнаружена для *L*-фенилаланина [303].

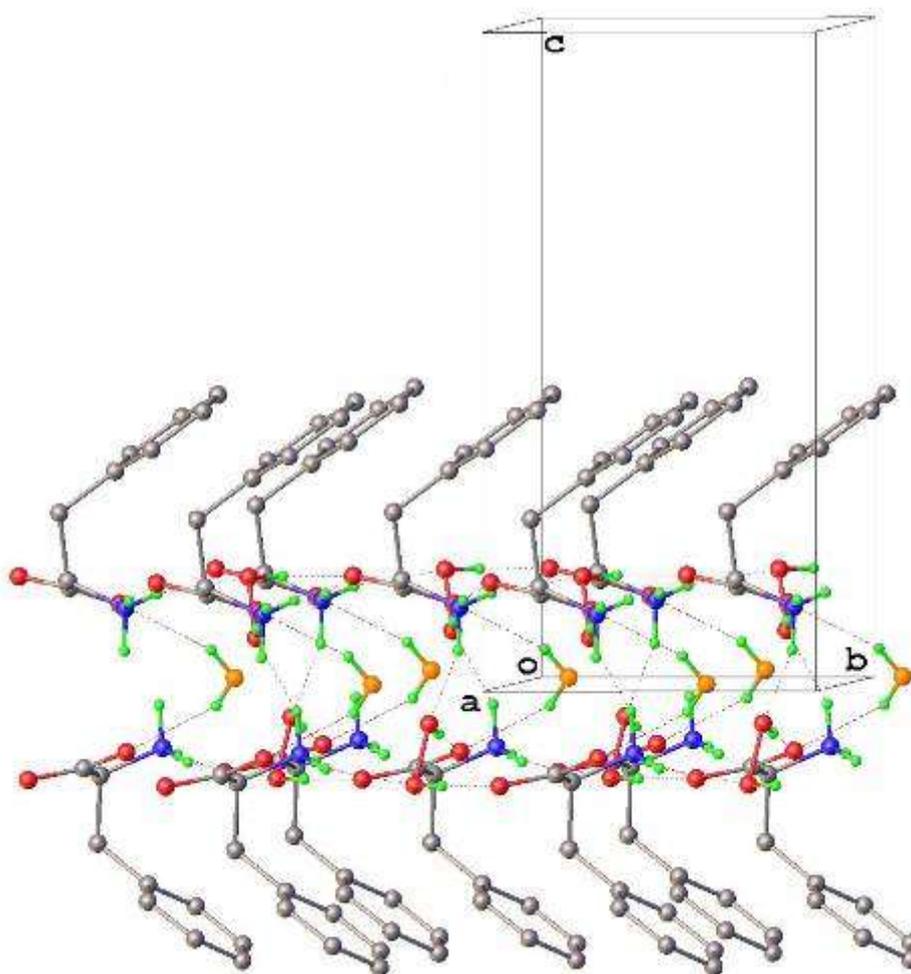
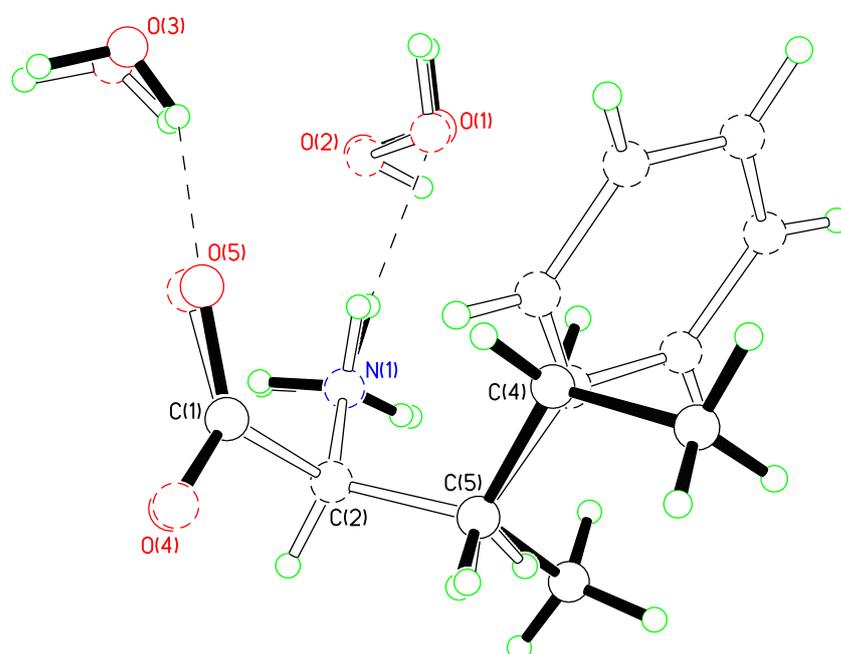


Рис. 79. Двойные слои, перпендикулярные оси *c*, в структуре *perPhe*. Атомы кислорода молекул воды обозначены желтыми шарами, атомы кислорода молекул пероксида водорода и карбоксильных групп аминокислот обозначены красными шарами.

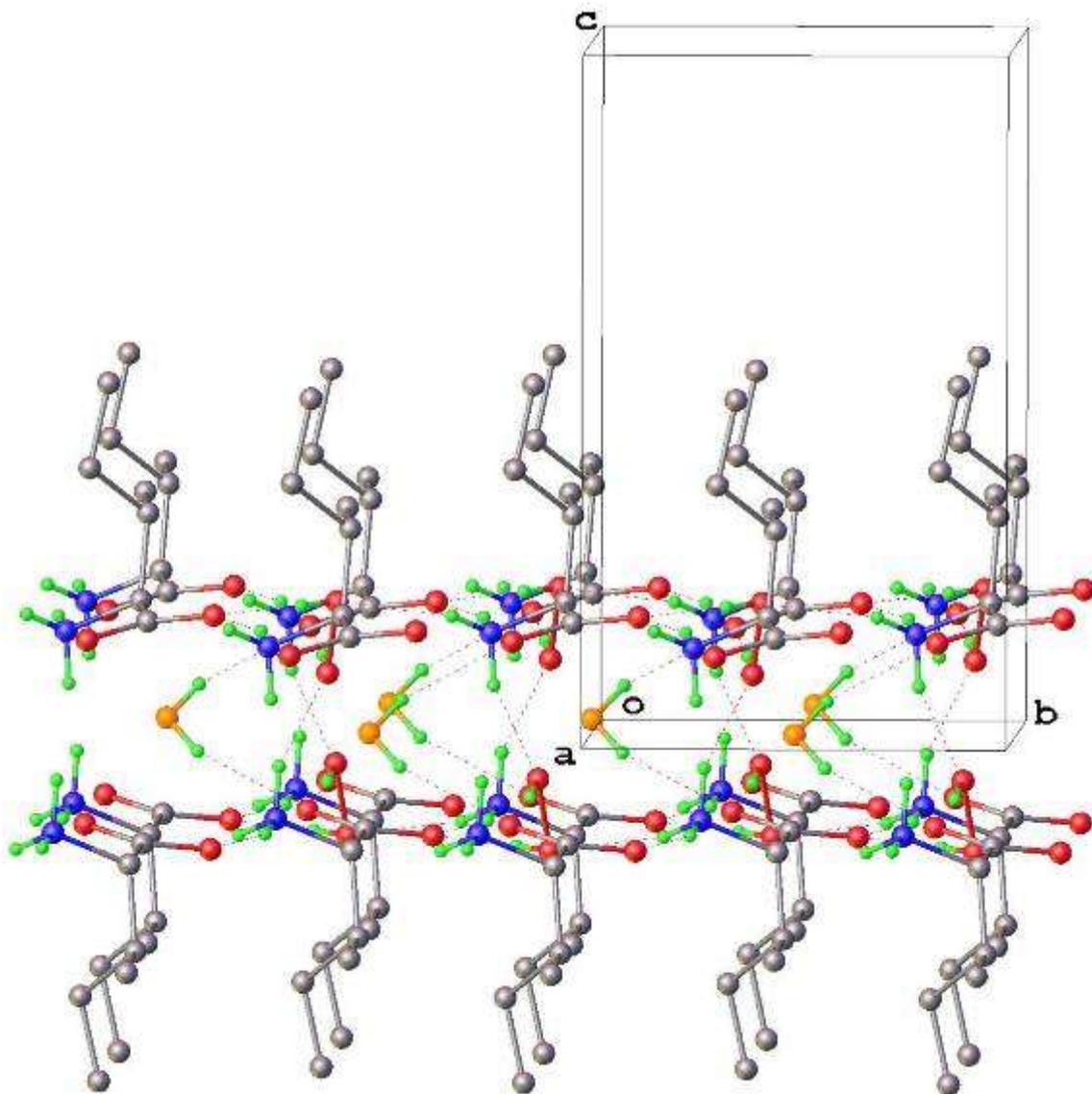
Пероксгидраты L-изолейцина (perIle50, perIle98)

Пероксгидраты *L*-изолейцина составов $C_6H_{13}NO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 0.5H_2O$ и $C_6H_{13}NO_2 \cdot H_2O_2$ получены перекристаллизацией аминокислоты из 50% и

98%-ного пероксида водорода, соответственно. Структура **perIle50** изоморфна структуре описанного выше **perPhe**. На рис. 80 представлен результат наложения фрагментов структур **perIle50** и **perPhe**. Основные атомы аминокислот N₁, O₄, O₅, C₁, C₂, C₅, C₄, пероксида водорода O₁ и O₂, воды O₃ совпадают, основное различие обусловлено боковыми заместителями: метильной и фенильной группами. Углеводородные группы не участвуют в образовании водородных связей и формируют гидрофобную поверхность двойных слоев (рис. 80).



*Рис. 80. Результат наложения фрагментов кристаллических структур **perIle50** и **perPhe**. Атомы в структуре **perIle50** обозначены пустыми шарами, атомы **perPhe** – пунктирными не закрашенными шарами. Связи **perIle50** обозначены закрашенными линиями, связи **perPhe** – обозначены пустыми линиями.*



*Рис. 81. Двойные слои перпендикулярные оси c в структуре **perIle50**. Атомы кислорода молекул воды обозначены желтыми шарами, атомы кислорода молекул пероксида водорода и карбоксильных групп аминокислоты обозначены красными шарами.*

В кристаллической структуре **perIle98** молекулы пероксида водорода участвуют в образовании трех водородных связей (две донорные и одна акцепторная). В отличие от остальных пероксигидратов аминокислот, в **perIle98** взаимодействие $N-H \cdots O(per)$ бифуркатное (рис. 82). Хиральные двойные слои в структуре **perIle98** образованы молекулами аминокислоты и пероксида водорода. Аналогично **perPhe** и **perIle50** «внутренние» области таких двойных слоев гидрофильные, «наружные» поверхности

состоят из гидрофобных алкильных групп (рис. 82). Трехмерные структуры образованы за счет слабых Ван-дер-ваальсовых взаимодействий между соседними двойными слоями вдоль оси *c*.

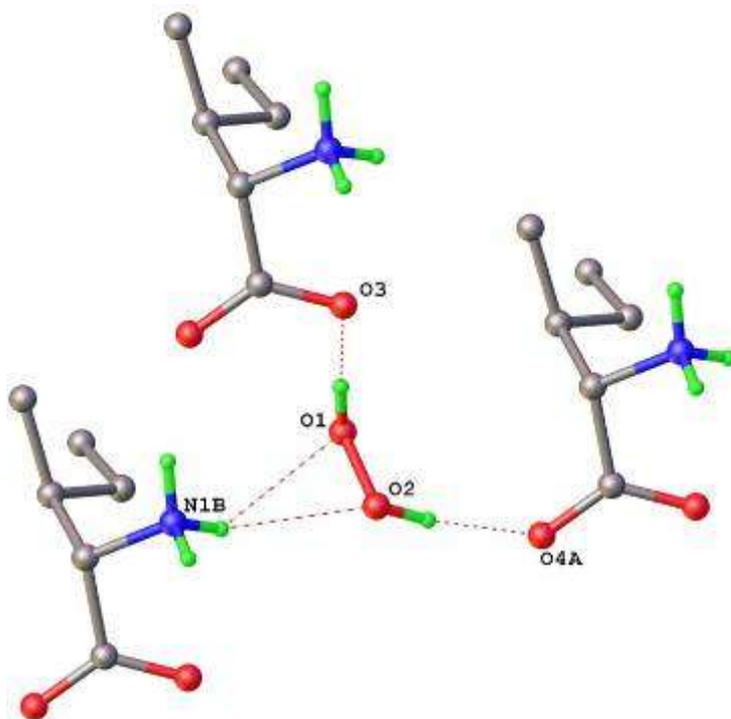
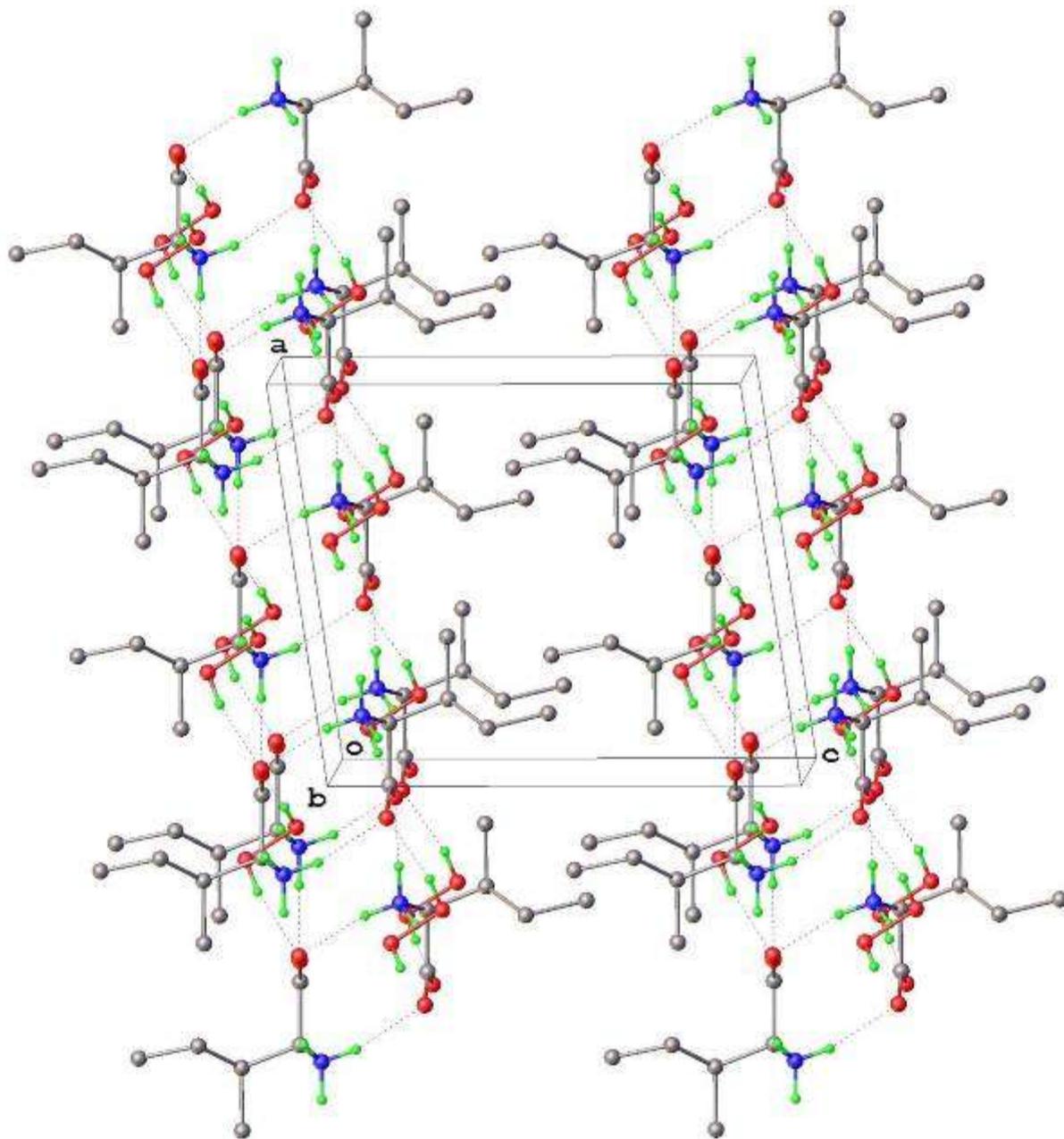


Рис. 82. Водородные связи молекул пероксида водорода в кристаллической структуре *perHe98*. Атомы водорода, не участвующие в образовании водородных связей, не представлены.

Пероксогоидрат DL-2-аминобутановой кислоты $C_4H_9NO_2 \cdot 1.5H_2O_2$
(*perAbu*)

В *perAbu* две кристаллографически независимых молекулы пероксида водорода из трех участвуют в образовании трех водородных связей (две донорные и одна акцепторная) с соседними молекулами аминокислот, третья молекула пероксида водорода образует четыре водородные связи (две донорные и две акцепторные).



*Рис. 83. Двойные слои перпендикулярные оси c в кристаллической структуре **perIle98**.*

Молекулы пероксида водорода и аминокислоты формируют centrosymmetric двойные слои перпендикулярные оси b . Аналогично описанным выше структурам пероксигидратов **perPhe**, **perIle50** и **perIle98**, двойные слои в **perAbu** имеют гидрофильные и гидрофобные области (рис. 84). Между двойными слоями имеют место слабые Ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

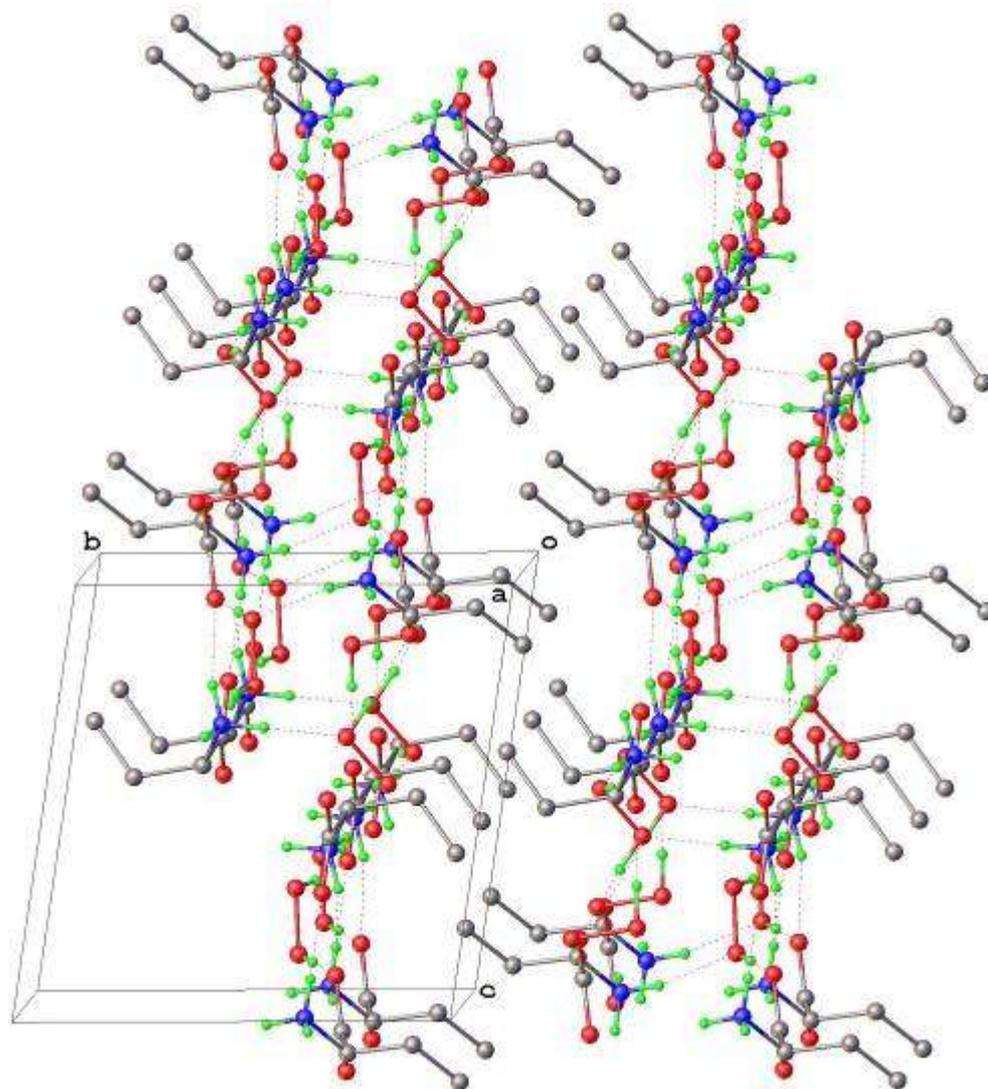


Рис. 84. Двойные слои перпендикулярные оси *b* в кристаллической структуре *perAbu*.

Пероксогоидрат L-серина $C_3H_7NO_3 \cdot H_2O_2$ (perSer).

Молекула пероксида водорода в пероксогоидрате *L*-серина $C_3H_7NO_3 \cdot H_2O_2$ участвует в образовании двух донорных и двух акцепторных водородных связей с соседними молекулами *L*-серина (рис. 85). При этом пероксогоидрат *L*-серина – первый пример кристаллической структуры органического пероксосольвата с индуцированной хиральностью молекул пероксида водорода. Соседние молекулы серина образуют слои параллельные плоскости *ab* за счет взаимодействий $N-H \cdots O$ и $O-H \cdots O$, молекулы пероксида водорода объединяют такие слои за счет образования водородных связей в трехмерные структуры.

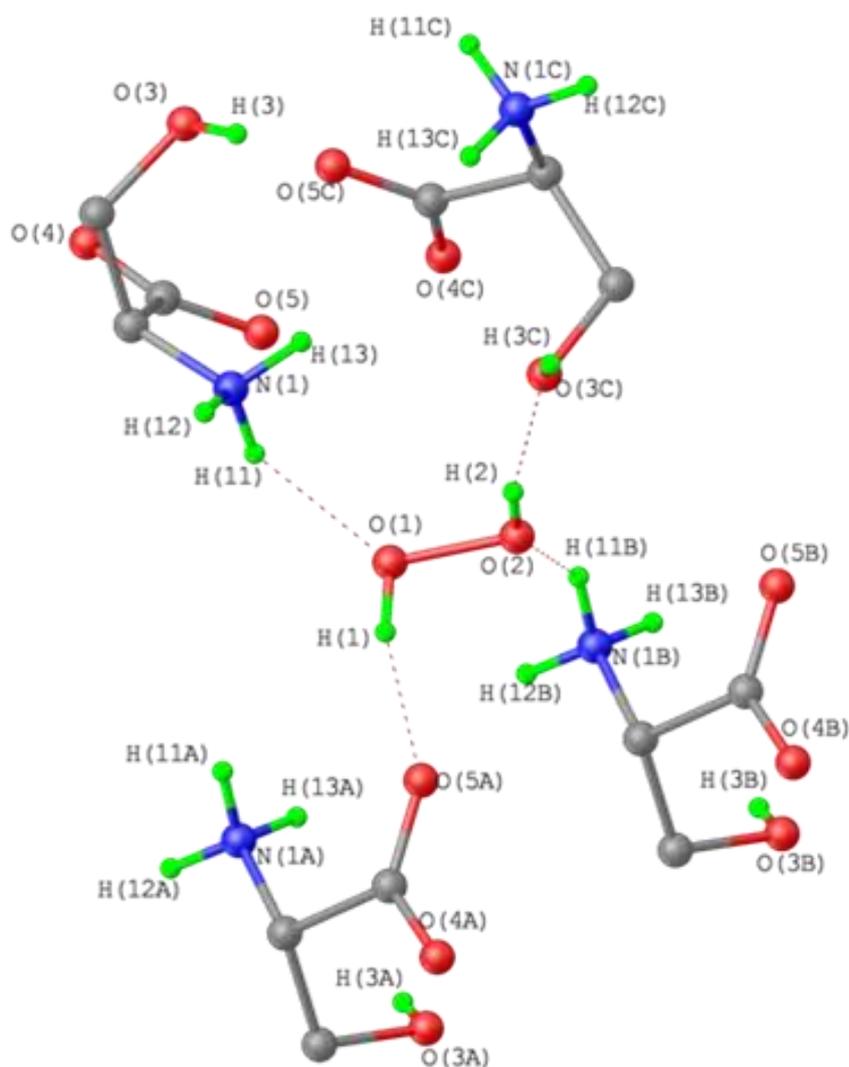


Рис. 85. Водородные связи молекул пероксида водорода в кристаллической структуре пероксогидрата *L*-серина.

Пероксогидрат глицина $C_2H_5NO_2 \cdot 1.5H_2O_2$ (perGly).

В кристаллической структуре пероксогидрата глицина две независимые молекулы пероксида водорода участвуют в образовании четырех водородных связей (двух донорных и двух акцепторных), третья независимая молекула пероксида участвует в образовании трех водородных связей (двух донорных и одной акцепторной) с соседними молекулами глицина. Молекулы аминокислоты и пероксида водорода формируют слои, распространяющиеся вдоль диагонали *a-c* (рис. 86). Взаимодействия $N-H \cdots O(per)$ сшивают такие слои в трехмерные структуры.

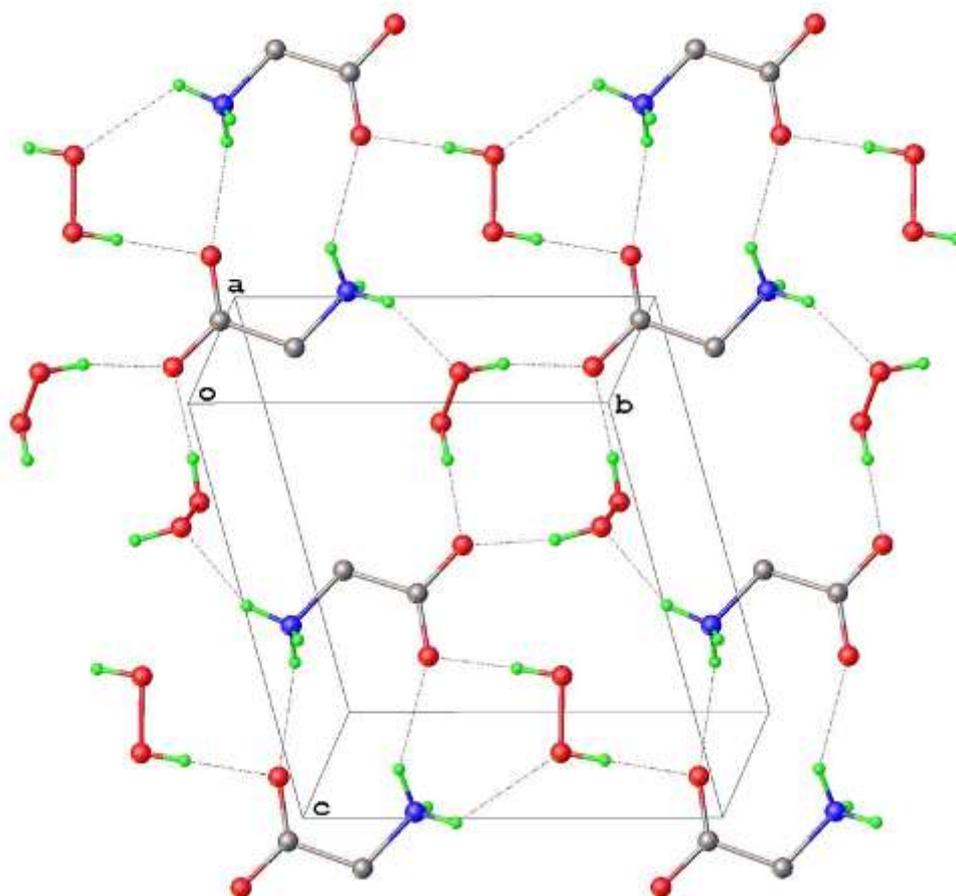
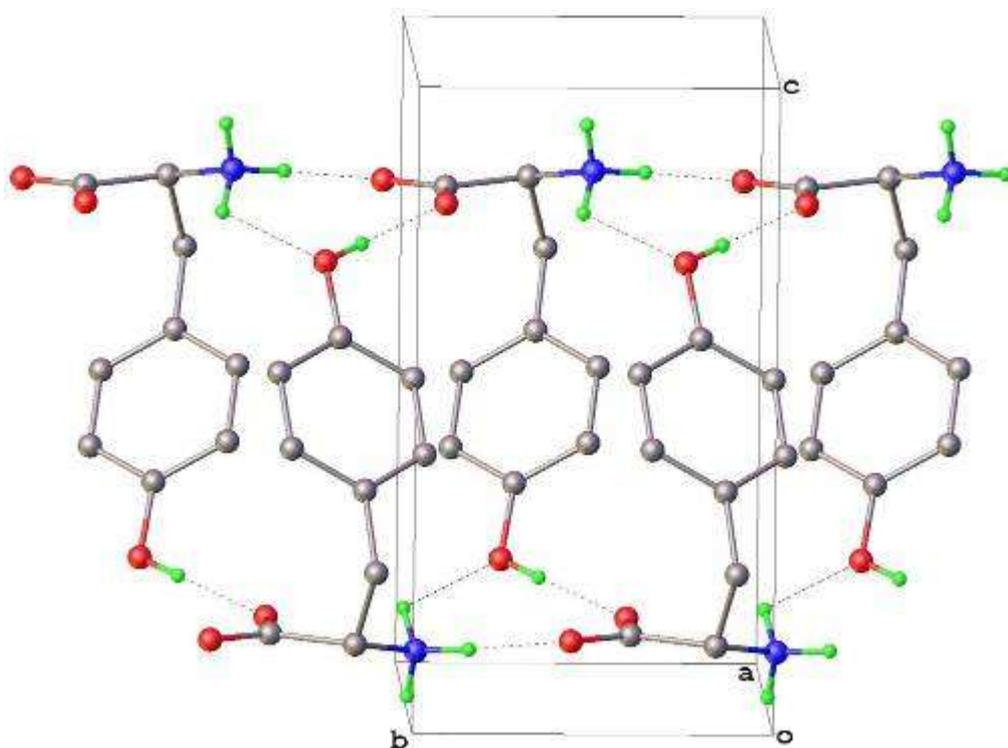


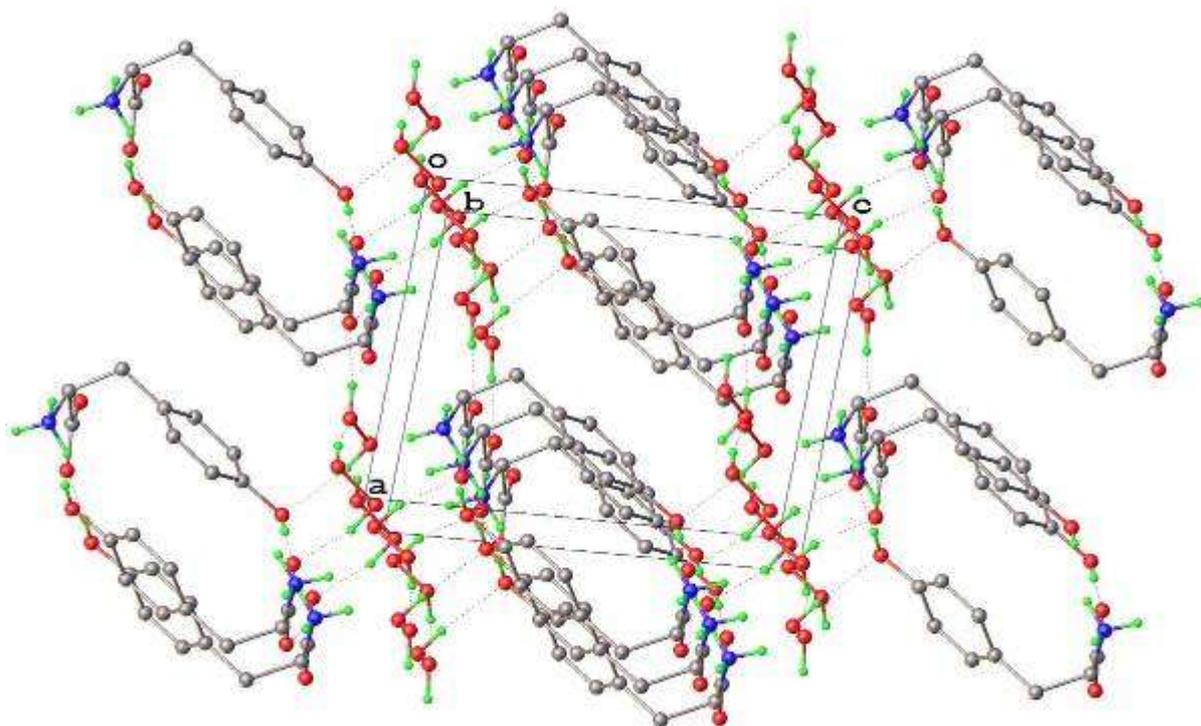
Рис. 86. Слои, распространяющиеся вдоль диагонали a - c , в кристаллической структуре пероксогидрата глицина.

*Пероксогидрат L -тирозина $C_9H_{11}NO_3 \cdot 2H_2O_2$ (**perTyr**)*

Молекулы L -тирозина объединены в цепи, параллельные оси b , за счет $N-H \cdots O$ взаимодействий (рис. 87). Водородные связи молекул пероксида водорода сшивают такие цепи в трехмерные структуры (рис. 88). В кристаллической структуре **perTyr** можно выделить гидрофильные области, сформированные $-CO_2^-$, $-NH_3^+$, $-OH$ группами аминокислот и молекулами пероксида водорода, и гидрофобные области, сформированные фенильными кольцами. В кристаллической структуре **PerTyr** реализуются водородные связи между соседними молекулами пероксида водорода.



*Рис. 87. Цепи, образованные молекулами L-тирозина, распространяющиеся вдоль оси *b* в кристаллической структуре *per*Tyr.*



*Рис. 88. Кристаллическая упаковка *per*Tyr.*

Пероксигидрат *L*-треонина $C_4H_9NO_3 \cdot H_2O_2$ (**perThr**)

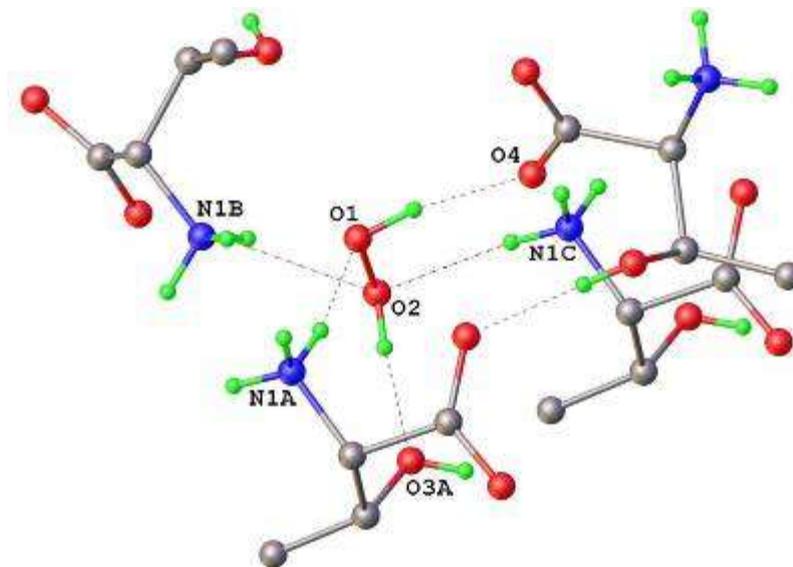


Рис. 89. Водородные связи молекул пероксида водорода в кристаллической структуре **perThr**. Атомы водорода, не участвующие в образовании водородных связей не представлены.

В кристаллической структуре **perThr** молекула пероксида водорода участвует в образовании пяти водородных связей (две донорные и три акцепторные) с соседними молекулами аминокислоты (рис. 89).

Молекулы аминокислоты формируют слои перпендикулярные оси *c* за счет $N-H \cdots O$ и $O-H \cdots O$ взаимодействий между соседними молекулами *L*-треонина (рис. 90). Молекулы пероксида водорода сшивают такие слои в трехмерную структуру (рис. 91). Аналогичная кристаллическая упаковка характерна для **perSer**.

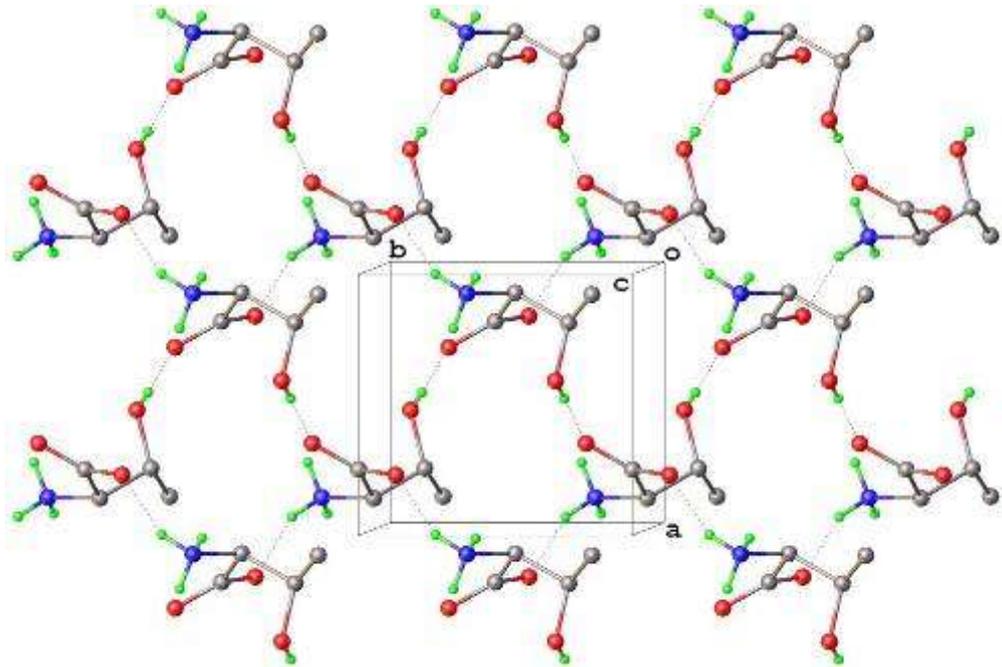


Рис. 90. Слои, образованные молекулами L-треонина, перпендикулярные оси c в кристаллической структура perThr.

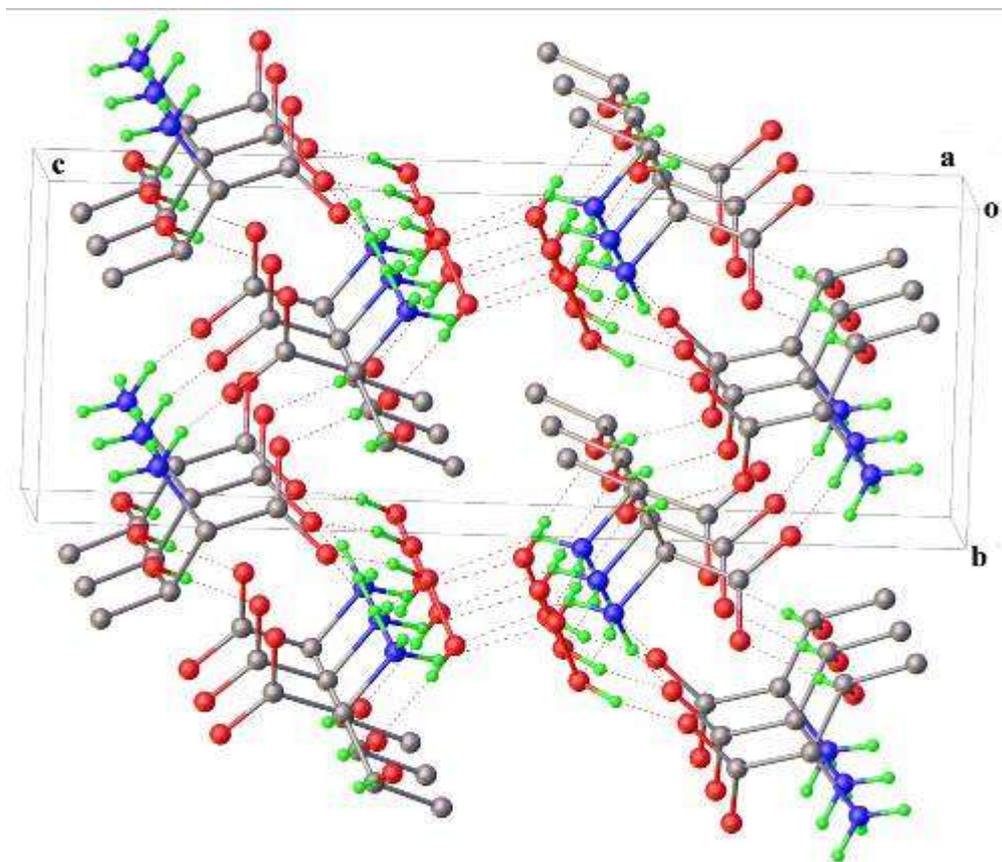


Рис. 91. Кристаллическая упаковка perThr.

Пероксгидрат β -аланина $C_3H_7NO_2 \cdot 2H_2O_2$ (β -perAla)

В кристаллической структуре β -perAla одна из двух кристаллографически независимых молекул пероксида водорода участвует в образовании четырех водородных связей (две донорные и две акцепторные) с соседними молекулами β -аланина. Причем атом O1 молекулы пероксида водорода является акцептором двух водородных связей, атом O2 участвует только в образовании одной донорной водородной связи (рис. 92). Вторая независимая молекула пероксида водорода формирует только две донорные водородные связи.

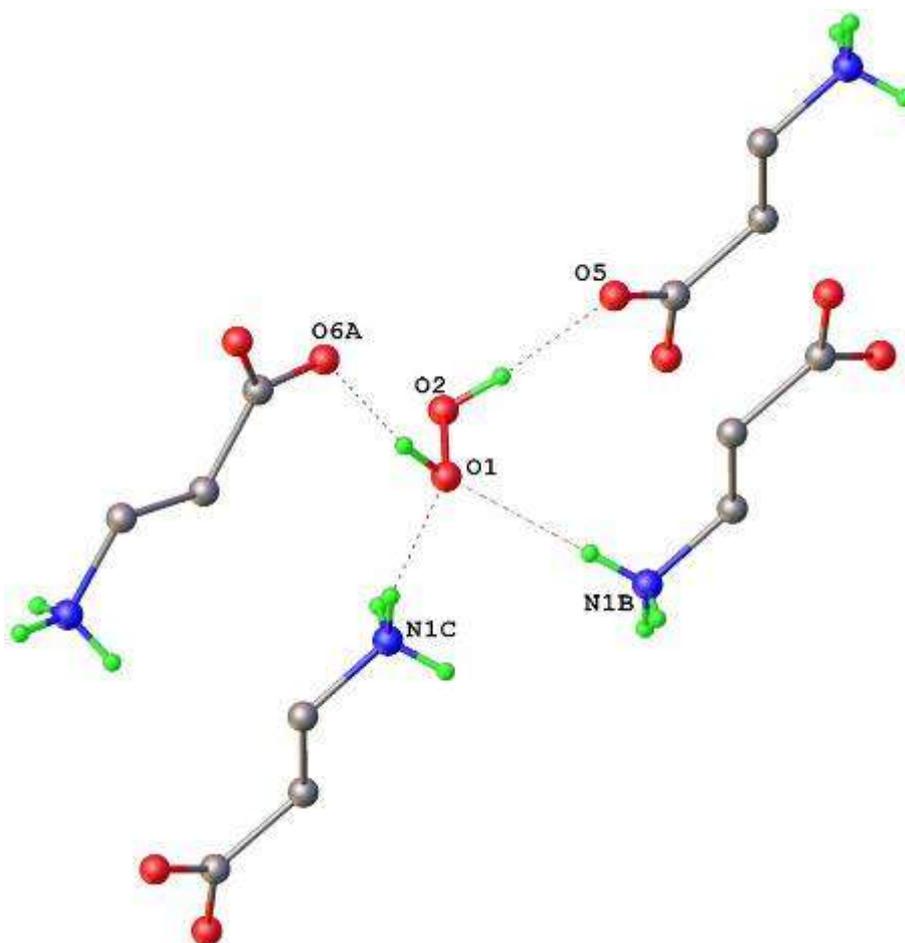


Рис. 92. Водородные связи с участием одной из двух кристаллографически независимых молекул пероксида водорода в кристаллической структуре β -perAla. Атомы водорода не участвующие в образовании водородных связей не представлены.

Молекулы аминокислот и пероксида водорода формируют трехмерную структуру (рис. 91). В отличие от **perSer**, **perTyr** и **perThr**, в кристаллической структуре **β -perAla** молекулы β -аланина не формируют слои или цепи.

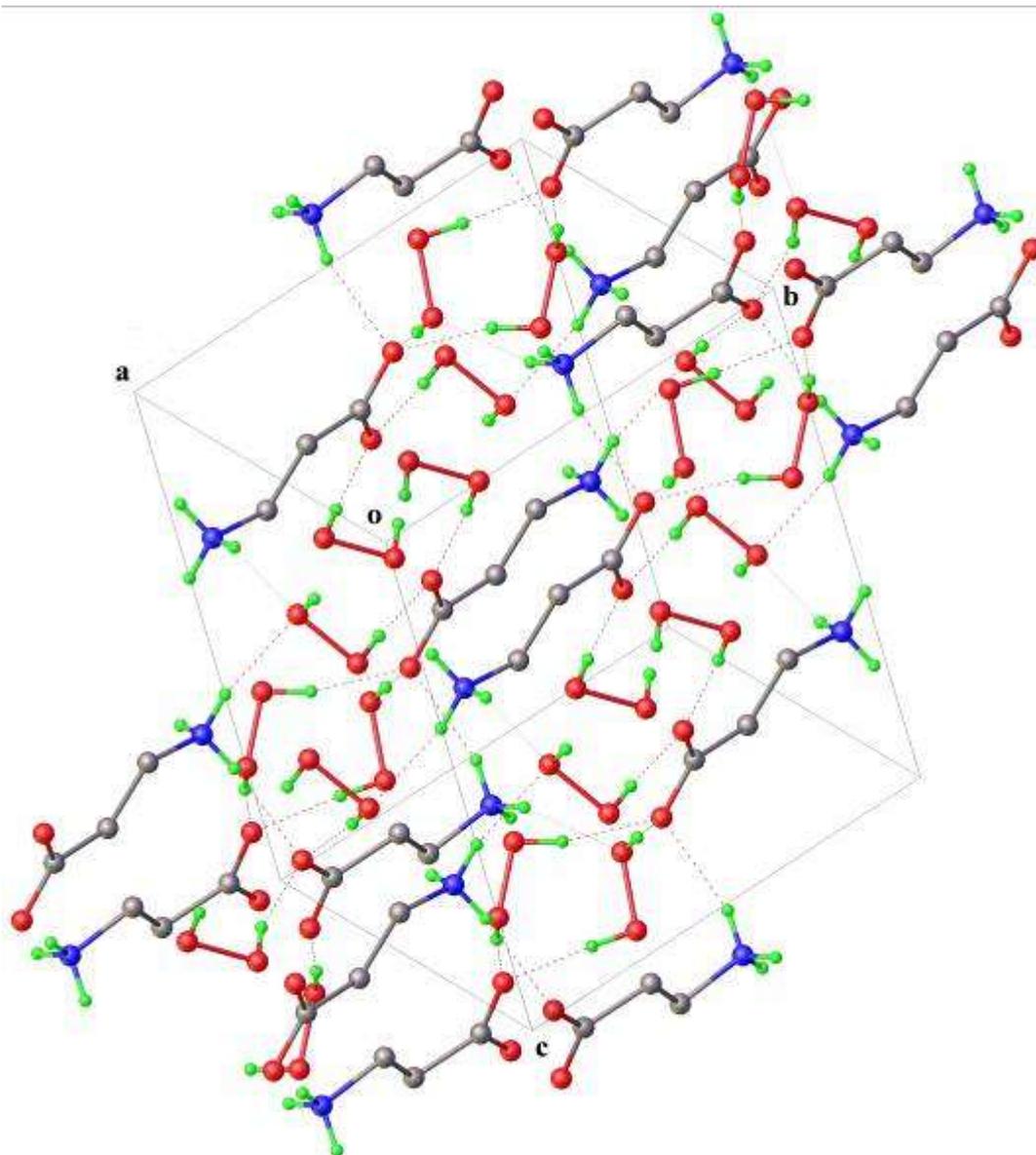


Рис. 93. Кристаллическая упаковка **β -perAla**.

Пероксогидрат β -аланина содержит рекордное для органических пероксогидратов количество пероксида водорода – 43,30 % (масс.), что

значительно выше содержания пероксида водорода в пероксодигидрате мочевины (36,16 %).

Пероксодигидрат L-норлейцина (perNle)

В данной работе синтезирован пероксодигидрат L-норлейцина, однако монокристаллы хорошего качества получить не удалось. Высокая степень неупорядоченности 16 кристаллографически независимых молекул аминокислоты и 24 молекул пероксида водорода не позволила провести полную расшифровку кристаллической структуры. Аналогично соединениям **perPhe**, **perIle50**, **perIle98** и **perAbu**, в структуре **perNle** обнаружены двойные слои с гидрофильными внутренними областями и гидрофобными наружными поверхностями.

Пероксодигидраты хлорида и бромиды тетрафенилфосфония и тетрафениларсония $Ph_4X^+Hal^- \cdot 2(H_2O_2)$ ($X = P, As$, $Hal = Cl, Br$).

Основу кристаллической структуры пероксодигидрата хлорида тетрафенилфосфония $Ph_4PCl \cdot 2H_2O_2$ составляют объемные тетрафенилфосфониевые катионы, объединенные за счет шестикратных взаимодействий грань-ребро (6PE) в бесконечные зигзагообразные цепи (ZZI6PE), распространяющиеся вдоль кристаллографической оси *b* (рис. 94).

В кристалле такие цепи разделены широкими каналами, заполненными хлорид-анионами и сольватными молекулами пероксида водорода (рис. 95).

В зависимости от концентрации используемого в синтезе пероксида водорода получены пероксодигидраты составов $Ph_4PCl \cdot 1.85H_2O_2 \cdot 0.15H_2O$ (96% H_2O_2), $Ph_4PCl \cdot 1.90H_2O_2 \cdot 0.10H_2O$ (50% H_2O_2) и $Ph_4PCl \cdot 1.73H_2O_2 \cdot 0.27H_2O$ (35% H_2O_2). Хлоридно-пероксидные цепи представлены на рис. 96.

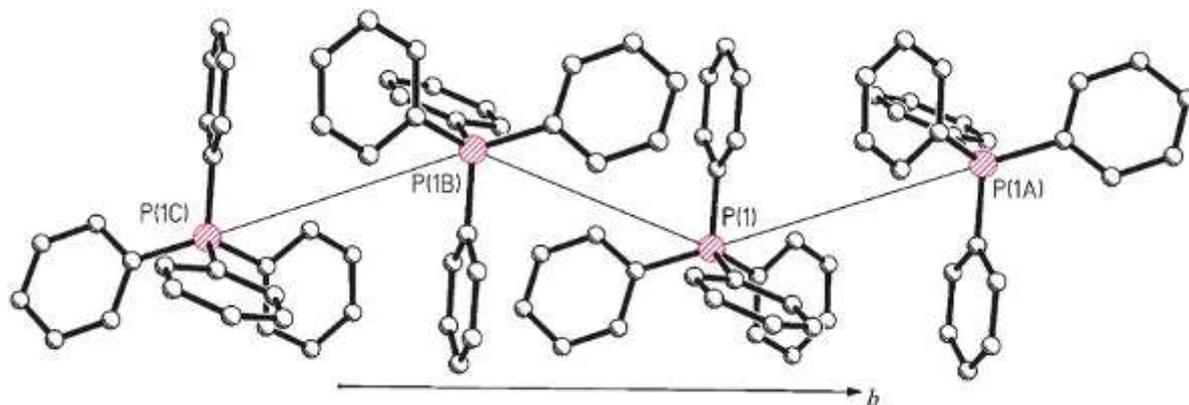


Рис. 94. Зигзагообразные цепи, образованные тетрафенилфосфониевыми катионами, в кристаллической структуре $Ph_4PCl \cdot 2H_2O_2$.

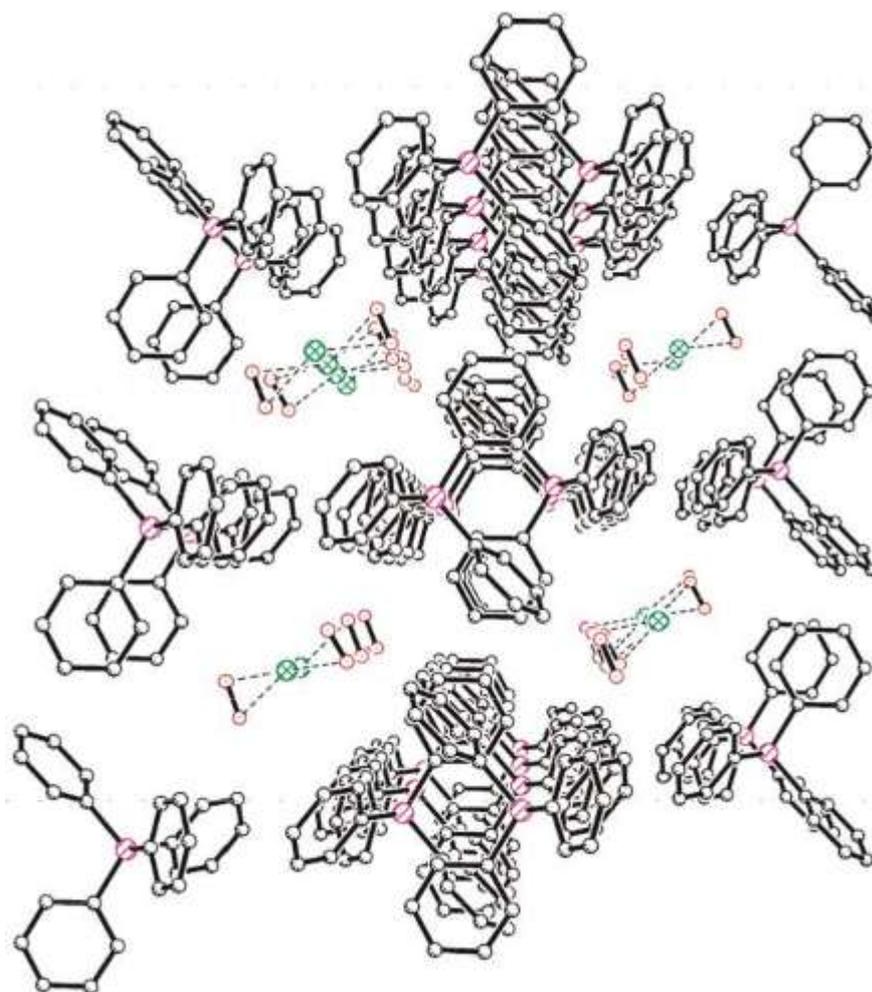


Рис. 95. Кристаллическая упаковка $Ph_4PCl \cdot 2H_2O_2$.

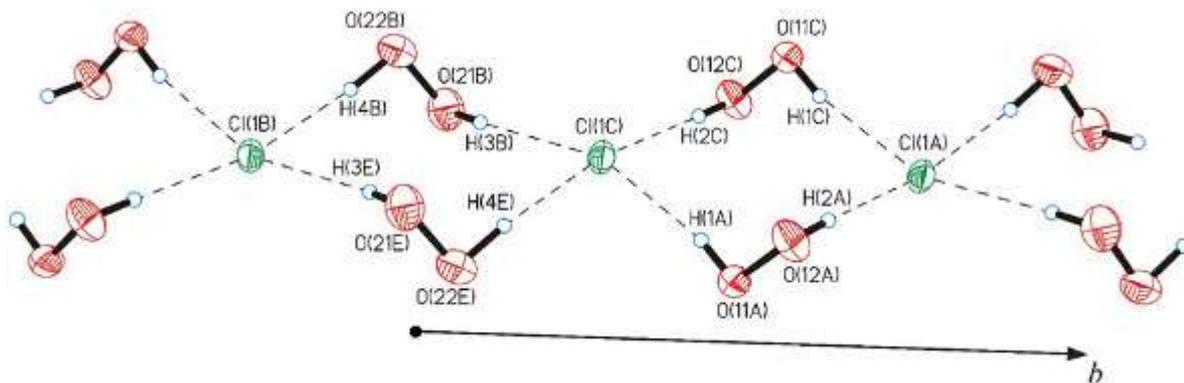


Рис. 96. Цепи, образованные хлорид-анионами и молекулами пероксида водорода в кристаллической структуре $Ph_4PCl \cdot 2H_2O_2$.

Пероксогодратам бромида тетрафенилфосфония, синтезированным с использованием 50 и 30%-ного пероксида водорода, отвечают следующие составы: $Ph_4PBr \cdot 1.84H_2O_2 \cdot 0.16H_2O$ и $Ph_4PBr \cdot 1.50H_2O_2 \cdot 0.50H_2O$, соответственно.

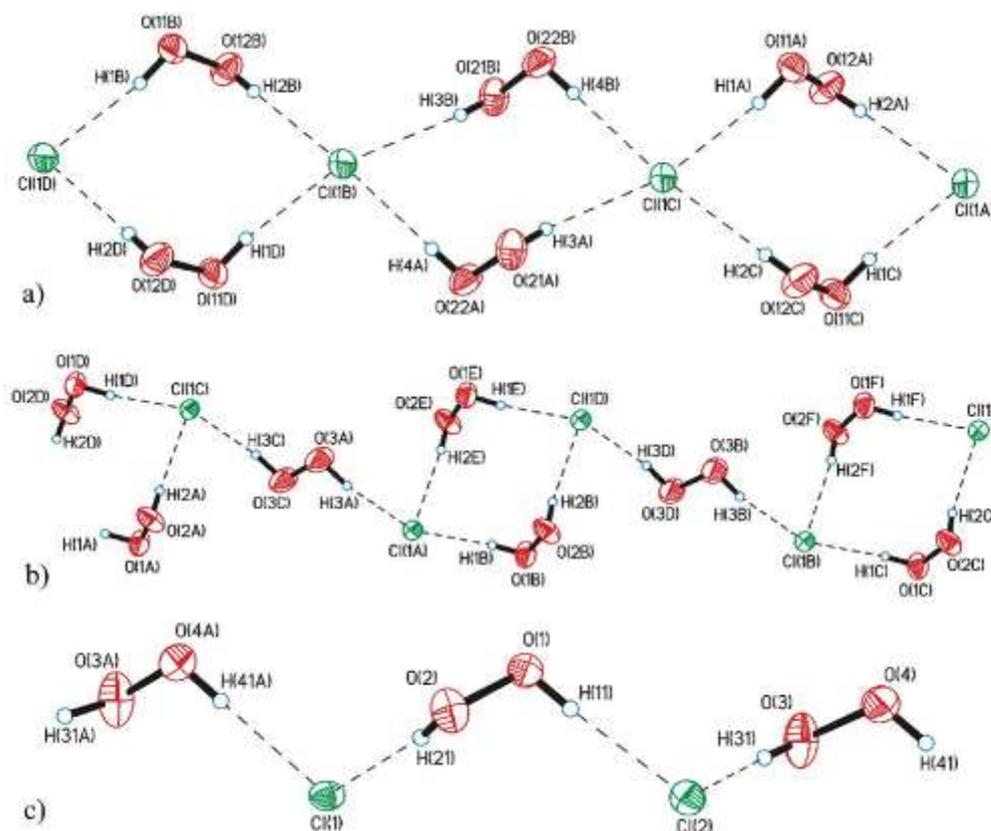


Рис. 97. Цепи, образованные хлорид-анионами и молекулами пероксида водорода в кристаллической структуре $Ph_4AsCl \cdot 1.85H_2O_2 \cdot 0.15H_2O$ (a), $Ph_4AsCl \cdot 1.5H_2O_2$ (b), $Ph_4AsCl \cdot 0.98H_2O_2 \cdot 0.02H_2O$ (c).

Аналогично были получены пероксгидраты хлорида тетрафениларсония из 96%, 50% и 35%-ного пероксида водорода - $\text{Ph}_4\text{AsCl} \cdot 1.85\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ph}_4\text{AsCl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Ph}_4\text{AsCl} \cdot 0.98\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0.02\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура перечисленных пероксгидратов также сформирована цепями, образованными объемными тетрафениларсониевыми катионами (рис. 94). Структуры цепей, образованных хлорид-анионами и сольватными молекулами пероксида водорода, различаются (рис. 97).

Пероксгидрат пиколиновой кислоты $\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

В структуре пероксосолявата пиколиновой кислоты $\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ молекула H_2O_2 образует две донорные водородные связи и одну акцепторную водородную связь $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ (рис. 98).

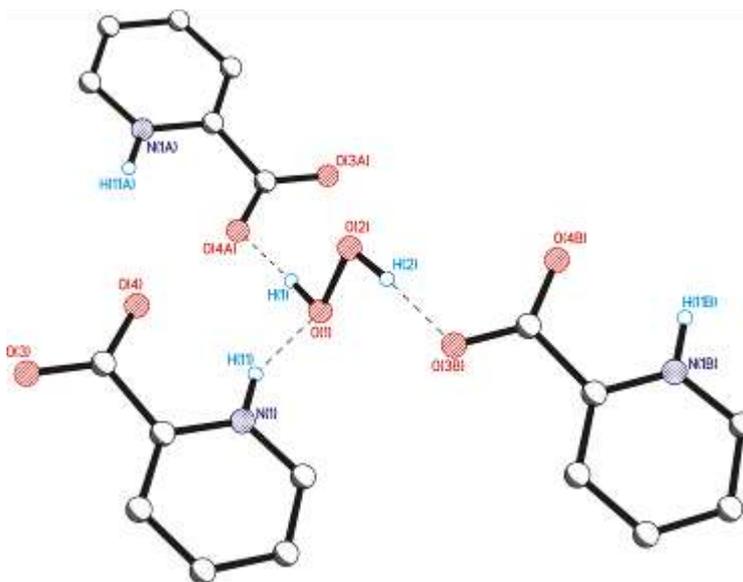


Рис. 98. Водородные связи, образуемые пероксидом водорода в структуре $\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

В кристалле $\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ образуются водородно-связанные слои, перпендикулярные кристаллографической оси c (рис. 99). Внутренняя часть этих слоев гидрофильна, в то время как внешняя, образованная ароматическими циклами, гидрофобна. Соседние слои связаны между собой π -стэкинг взаимодействиями по типу застежки-молнии с межцентровым расстоянием 3.88 Å (рис. 100).

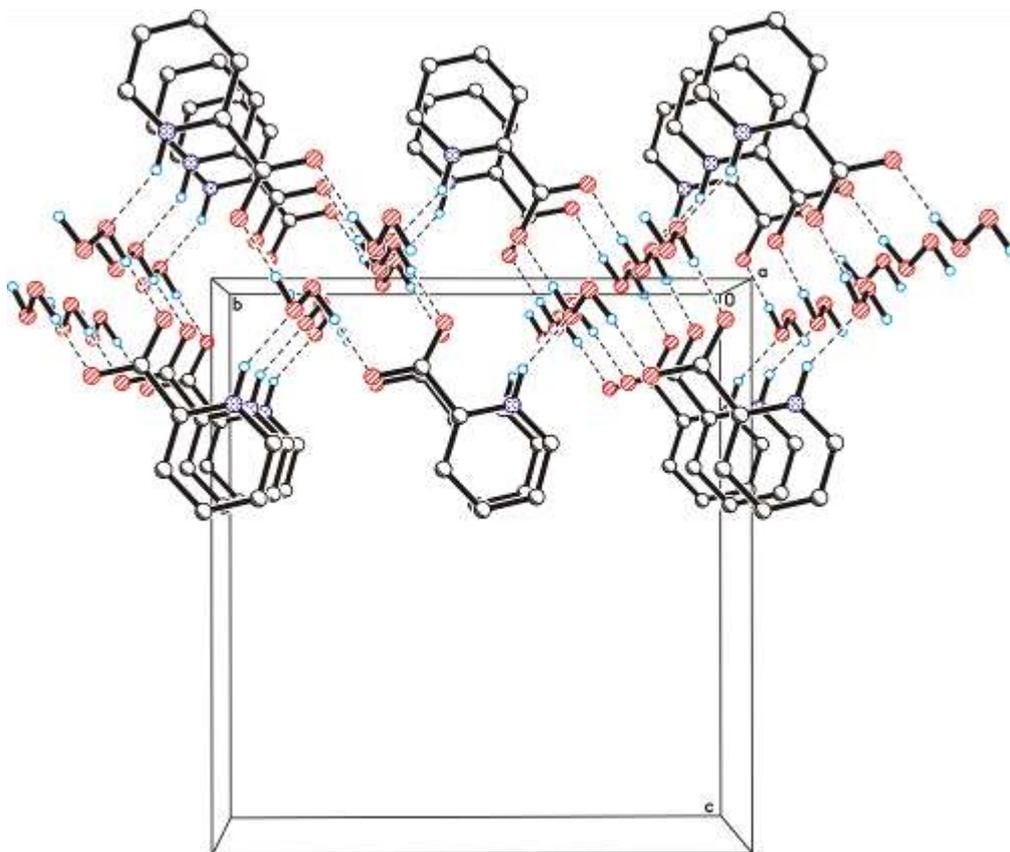


Рис. 99. Водородно-связанные слои в структуре α - $C_6H_5NO_2 \cdot H_2O_2$.

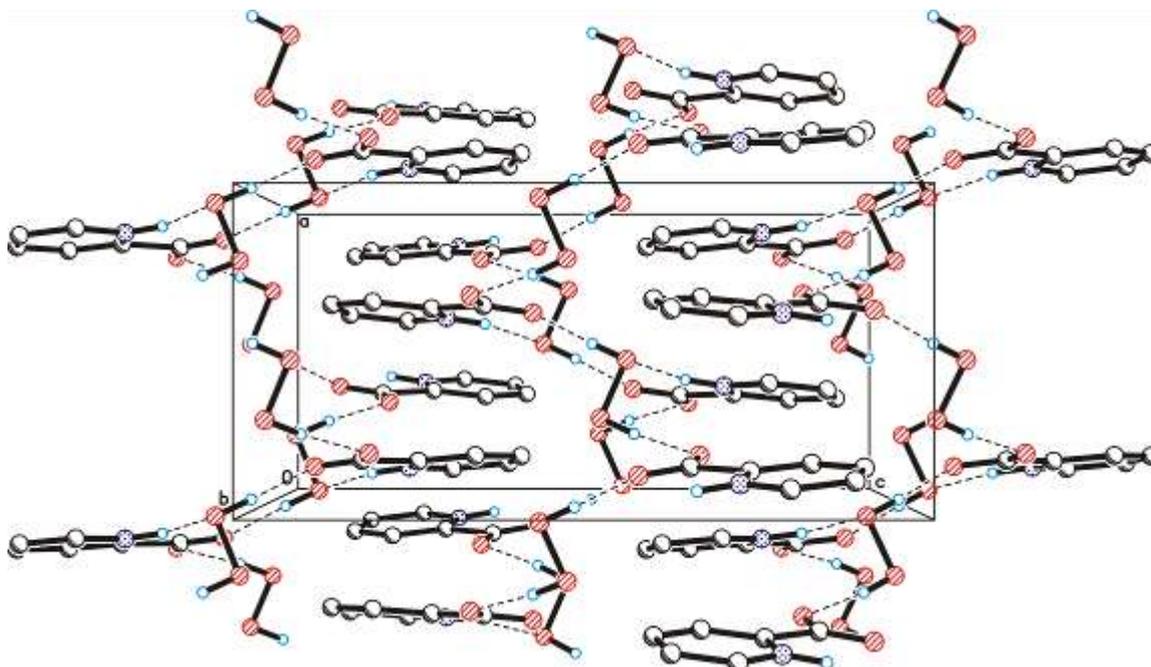


Рис. 100. Межслоевые π -стэкинг взаимодействия по типу застежки-молнии в α - $C_6H_5NO_2 \cdot H_2O_2$.

Пероксогоидрат никотиновой кислоты $\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

В структуре пероксосолявата никотиновой кислоты $\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ молекулы перекиси водорода образуют только две практически линейные донорные водородные связи $\text{HOON} \cdots \text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Ar}$. При этом две centrosymmetrically связанные молекулы H_2O_2 и два аниона образуют циклы типа $R^2_4(10)$ (рис. 101). Аналогичные циклы, включающие два аниона и две молекулы пероксида характерны для структур $\text{Ph}_4\text{X}^+\text{Hal}^- \cdot 2(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\text{X} = \text{P, As}$, $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$). Между собой циклы связаны в бесконечные цепи вдоль оси b за счет прочных водородных связей $\text{N}^+\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Ar}$ (рис. 102). Внутренняя область этих цепей является гидрофильной. Между собой соседние centrosymmetrically зависимые цепи связаны за счет π -стэкинг взаимодействий с межплоскостным расстоянием 3.46 Å.

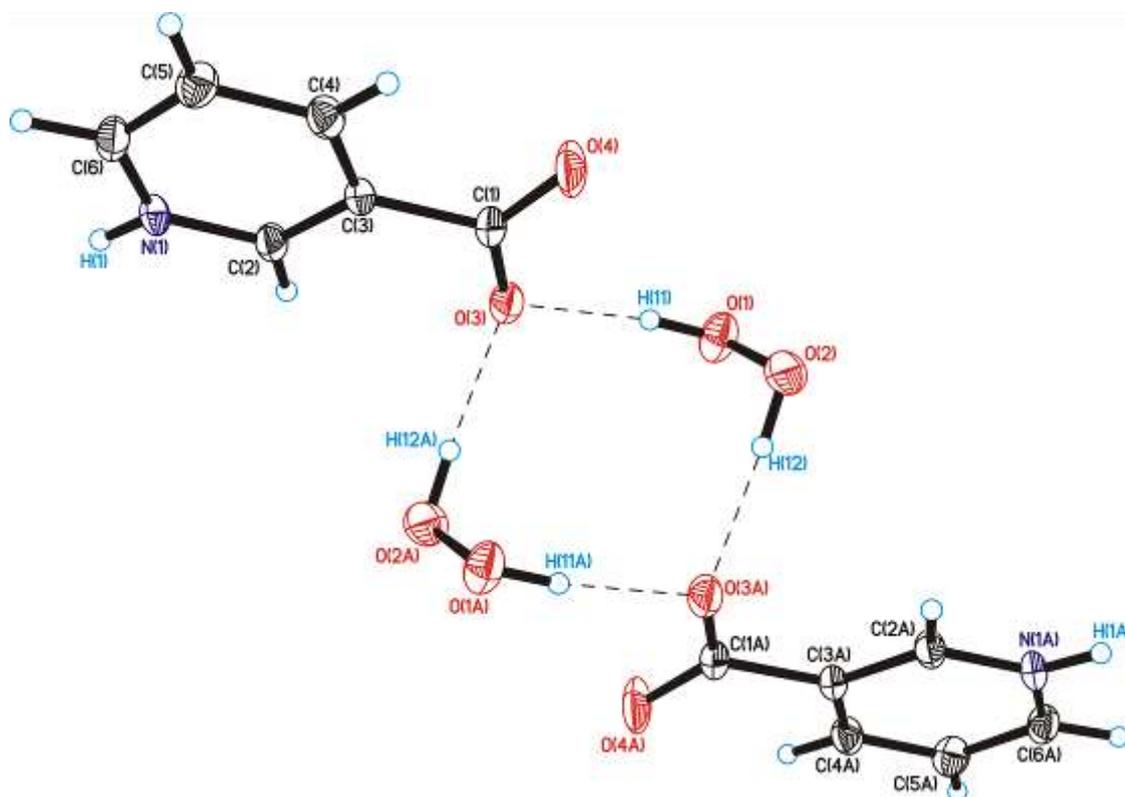


Рис. 101. Водородные связи, образуемые перекисью водорода в структуре $\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

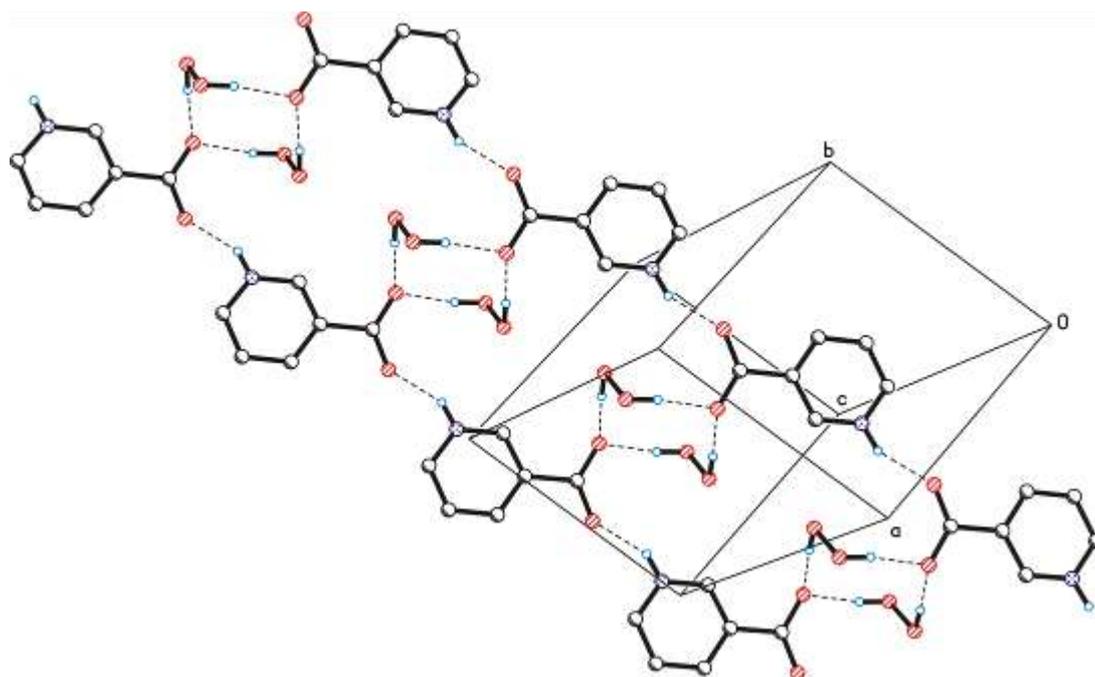


Рис. 102. Водородно-связанные цепочки вдоль оси *b* в структуре β - $C_6H_5NO_2 \cdot H_2O_2$.

Пероксогоидрат изоникотиновой кислоты γ - $C_6H_5NO_2 \cdot H_2O_2$.

В структуре пероксосолювата изоникотиновой кислоты γ - $C_6H_5NO_2 \cdot 2H_2O_2$ присутствуют две кристаллографически независимые молекулы перекиси водорода (рис. 103). Одна из них образует только две донорные водородные связи, вторая дает две донорные и одну акцепторную Н-связи.

Перкарбонаты аммония $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O_2$ и цезия $Cs_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$.

В кристаллическом перкарбонате аммония $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O_2$ (пероксосолювате карбоната аммония) молекулы пероксида водорода и карбонат-анионы образуют бесконечные цепи за счет взаимодействий $O \cdots H$ (Рис. 104). Ионы аммония объединяют такие цепи в трехмерные структуры за счет $N-H \cdots O$ взаимодействий с карбонат-анионами. Интересно, что карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ неустойчив в чистом виде и такая структура неизвестна.

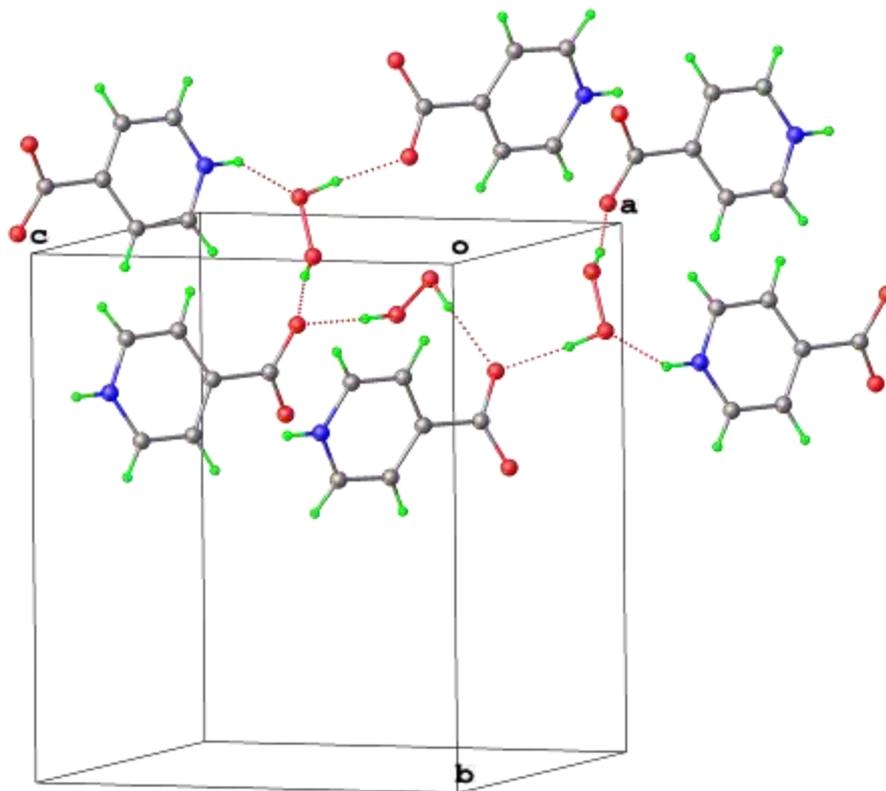


Рис. 103. Водородные связи молекул пероксида водорода в структуре $\gamma\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$.

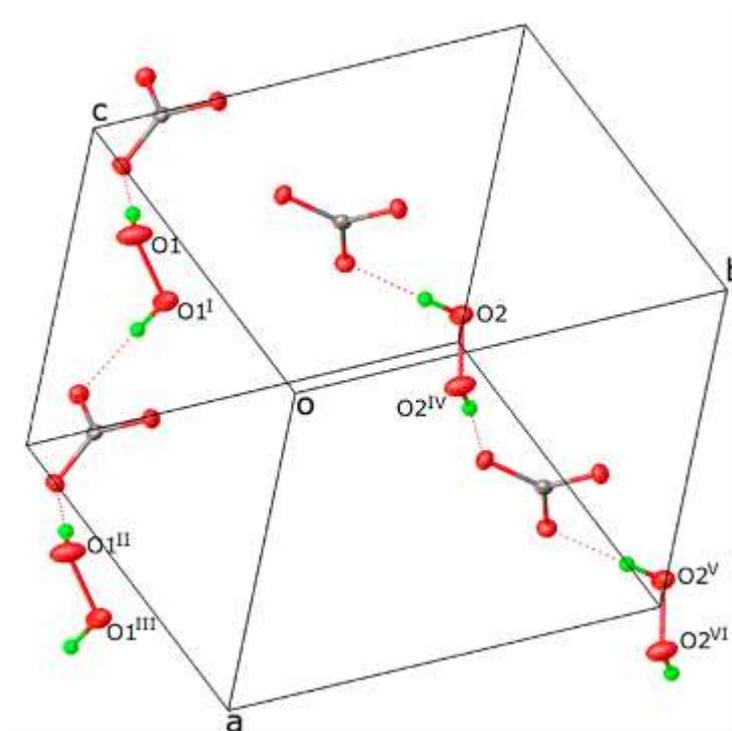


Рис. 104. Цепи, образованные молекулами пероксида водорода и карбонат-анионами, в кристаллической структуре перкарбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$.

При этом ион аммония не образует водородных связей с молекулами пероксида водорода (рис. 105). Таким образом, даже в присутствии ионов аммония -хорошего потенциального донора протонов, молекулы пероксида водорода образуют только протоноакцепторные водородные с карбонат-анионами. Кристаллическая структура перкарбоната аммония может служить подтверждением определяющей роли протонодонорных водородных связей пероксида водорода в образовании кристаллических структур пероксосольватов.

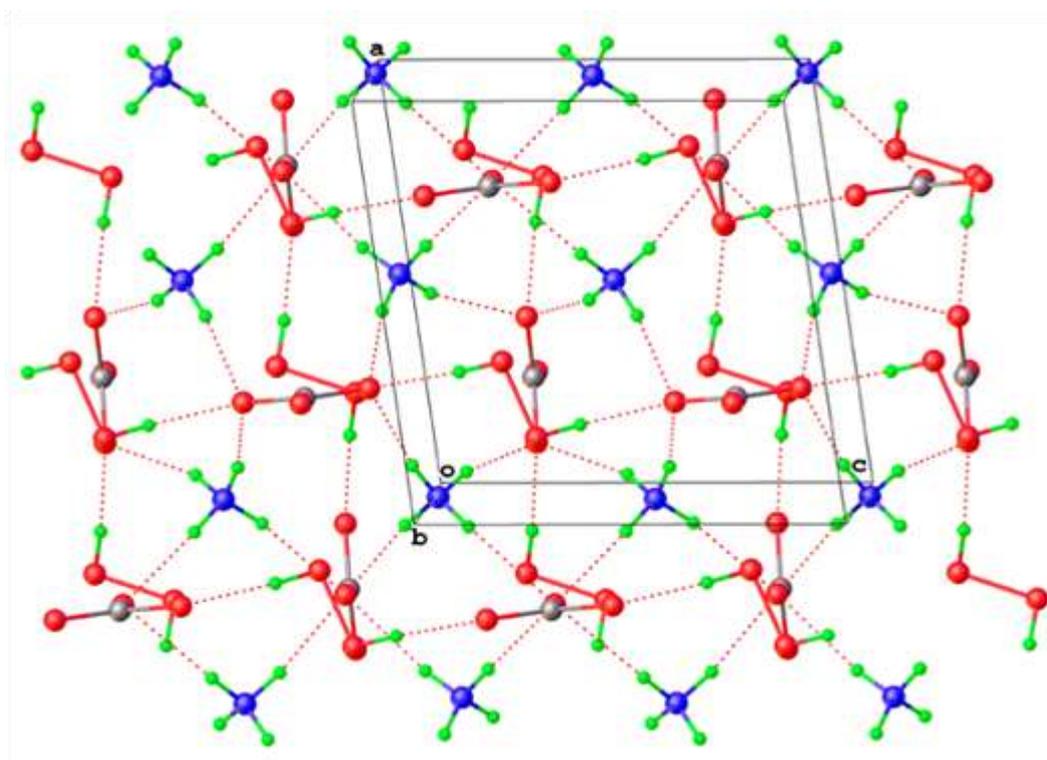


Рис. 105. Кристаллическая структура перкарбоната аммония $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O_2$.

В кристаллической структуре перкарбоната цезия $Cs_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ четыре кристаллографически независимые молекулы пероксида водорода являются донорами водородных связей и одновременно координированы с атомами цезия. Водородные связи между соседними молекулами пероксида водорода в кристаллической структуре пероксида цезия не выявлены. Молекулы пероксида водорода и карбонат-анионы образуют

трехмерные структуры за счет водородных связей O-H...O (рис. 106). Ионы цезия заполняют полости в кристаллической структуре.

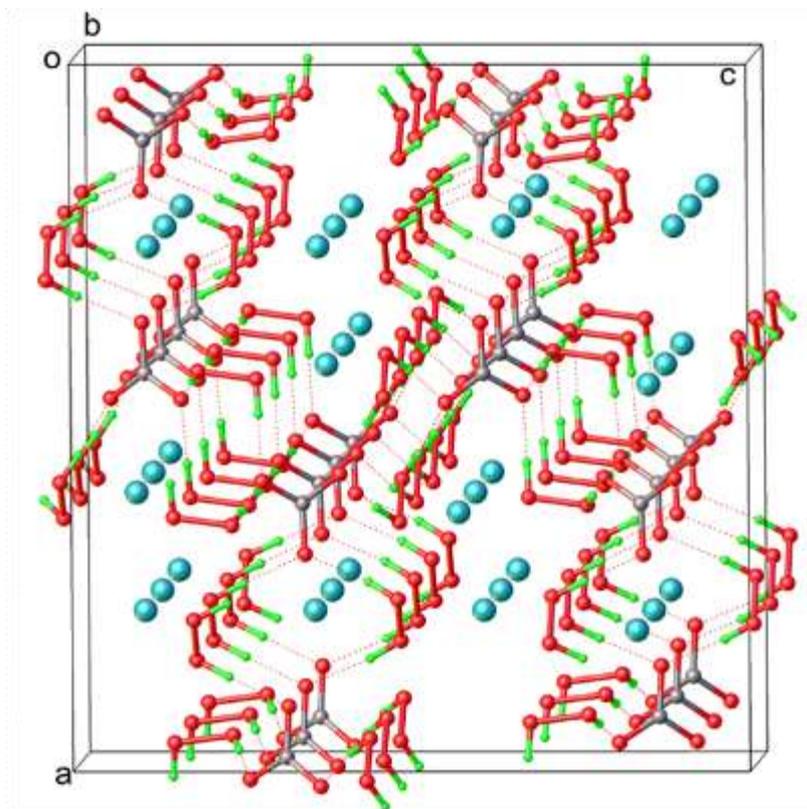


Рис. 106. Кристаллическая структура перкарбоната цезия $Cs_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$.

Результаты, представленные в приложении **В**, более подробно описаны в работах [213-220].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y-F., Liu S-B., Meng F-L, Liu J-Y., Jin Z., Kong L-T. Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review // *Sensors*. 2012. V. 12. PP. 2610-2631.
2. Ansari S.G., Boroojerdian P., Sainkar S.R., Karekar R.N., Alyer R.C., Kulkarni S.K. Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistor using SnO₂ nanoparticles // *Thin Solid Films*. 1997. V. 295. PP. 271–277.
3. Ferrere S., Zaban A., Gsegg B.A. Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives // *J Phys Chem B*. 1997. V. 101. PP. 4490–4493.
4. Varghese O.K., Malhotra L.K. Electrode-sample capacitance effect on Ethanol sensitivity of nano-grained SnO₂ thin films // *Sens Actuat B*. 1998. V. 53. PP. 19–23.
5. Peng M., Cai., Fu Y.P., Yu X., Liu S.Q., Deng B., Hany K., Zou D.C. Facial synthesis of SnO₂ nanoparticle film for efficient fiber-shaped dye-sensitized solar cells // *Journal of Power Sources*. 2014. V. 247. PP. 249-255.
6. Chou L.W., Lin Y.Y., Wu A.T. High surface textured SnO₂ hybrid thin films fabricated using the nozzle-spraying process for solar cell applications // *Applied Surface Science*. 2013. V. 277. PP. 30-34.
7. Liu M., Yang J.Y., Feng S.L., Zhu H., Zhang J.S., Li G., Peng J.Y. Hierarchical double-layered SnO₂ film as a photoanode for dye-sensitized solar cells // *New Journal of Chemistry*. 2013. V. 37. PP 1002-1008.
8. Li S.J., Li Y.J., Chen Z., Liu J.H., Zhang W.F. Electrodeposition and Low-Temperature Post-Treatment of Nanocrystalline SnO₂ Films for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells // *Journal of Nanomaterials*. 2012. № 536810.
9. Igbinovia E.O., Ilenikhena P.A. Improved chemical deposition and thermal emittance of tin (IV) oxide (SnO₂) thin films for photothermal conversion of solar energy and possible applications // *International Journal of The Physical Sciences*. 2010. V. 5 PP. 1770-1775.

10. El-Etre A.Y., Reda S.M. Characterization of nanocrystalline SnO₂ thin film fabricated by electrodeposition method for dye-sensitized solar cell application // *Applied Surface Science*. 2010. V. 256. PP. 6601-6606.
11. Bian Q.M., Yu X.M., Zhao B.Z., Chang Z.H., Lei S.T. Femtosecond laser ablation of indium tin-oxide narrow grooves for thin film solar cells // *Optics and Laser Technology*. 2013. V. 45. PP. 395-401.
12. Min K.W., Kim Y.K., Shin G., Jang S., Han M., Huh J., Kim G.T., Ha J.S. White-Light Emitting Diode Array of p(+)-Si/Aligned n-SnO₂ Nanowires Heterojunctions // *Advanced Functional Materials*. 2011. V. 21. PP. 119-124.
13. Ling B., Sun X.W., Zhao J.L., Ke C., Tan S.T., Chen R., Sun H.D., Dong Z.L. A SnO₂ Nanoparticle/Nanobelt and Si Heterojunction Light-Emitting Diode // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. PP. 18390-18395.
14. Li Y.F., Yin W.J., Deng R., Chen R., Chen J., Yan Q.Y., Yao B., Sun H.D., Wei S.H., Wu T. Realizing a SnO₂-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule // *NPG Asia Materials*. 2012. V. 4. PP. e3.
15. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors—A status review // *Thin Solid Films*. 1983. V. 102. PP. 1-46.
16. Lee J.S., Sim S.K., Min B., Cho K., Kim S.W., Kim S. Structural and optoelectronic properties of SnO₂ nanowires synthesized from ball-milled SnO₂ powders // *J. Crystal. Growth*. 2004. V. 267. PP. 145–149.
17. Wang Y., Lee J.Y. Molten Salt Synthesis of Tin Oxide Nanorods: Morphological and Electrochemical Features // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. PP. 17832–17837.
18. Wagner F. Transparent electronics // *Science*. 2003. V. 300. P. 1245.
19. Hoffman L., Norris B.J, Wagner J.F., SnO₂-based transparent thin-film transistors // *Appl. Phys. Lett*. 2003. V. 82. P. 733.
20. Presley R.E., Munsee C.L., Park C.-H., Hong D., Wager J.F., Keszler D.A. Tin oxide transparent thin-film transistors // *J. Phys. D*. 2004. V. 37. P. 2810.
21. Granqvist C.G., Hultaker A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications // *Thin Solid Films*. 2002 V. 1. PP. 140.

22. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // Progress in Surface Science. 2005. V. 79. PP. 47–154.
23. Lewis B.G., Paine D.C. Applications and processing of transparent conducting oxides // MRS Bull. 2000 V. 25. PP. 22.
24. Popescu D.A., Hermann J.M., Ensuque A., Verduras F. B. Facile Synthesis of SnO₂ hollow nanospheres and applications in gas sensors and electrocatalysts // Phys. Chem. Chem. Ohys. 2001 V. 3. P. 2522.
25. Faglia G., Baratto C., Sberveglieri G. Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 011923.
26. Xu G., Zhang Y. W., Sun X., Xu C. L., Yan C. H. Synthesis, structure, texture, and co sensing behavior of nanocrystalline tin oxide doped with scandia // J. Phys. Chem. B 2005. V. 109. PP. 3269–3278
27. Mukhopadhyay A.K., Mitra P., Chatterjee A.P., Maiti H.S. Tin dioxide thin film gas sensor // Ceramics International 2000. V. 26. PP. 123-132.
28. Lee S.W., Tsai P.P., Chen H. Comparison study of SnO thin- and thick-film gas sensors // Sensors and Actuators B. 2000. V. 67. PP. 122–127.
29. Seiyama, T Fueki K., Shiokawa J., Suzuki S. Proceedings of the international meeting on chemical sensors. // Amsterdam. 1983.
30. Sahoo N.K., Apparao K.V.S.R. Process-parameter optimization of Sb₂O₃ films in the ultraviolet and visible region for interferometric applications // Appl Phys A. 1996. V. 63. PP. 195–202.
31. Ouni B., Ouerfelli J., Amlouk A., Boubaker K., Amlouk M. Structural, mechanical and opto-thermal properties of non-crystalline Sb_xO_y thin films // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. PP. 1294-1299.
32. Hadia N.M.A., Garcia-Granda S., Garcia J.R. Structural and optical properties of hydrothermally-synthesized single-crystalline Sb₂O₃ nanowires // Journal of The Korean Physical Society. 2013. V. 63. PP. 2143-2148.
33. Li B.J., Xu X.M., Zhao Y.B., Zhang Z.J. Fabrication of Sb₂O₃ nanobelt bundles via a facile ultrasound-assisted room temperature liquid phase chemical

- route and evaluation of their optical properties // *Materials Research Bulletin*. 2013. V. 48. PP. 1281-1287.
34. Tigau N., Ciupina V., Prodan G. The effect of substrate temperature on the optical properties of polycrystalline Sb_2O_3 thin films // *Journal of Crystal Growth*. 2005. V. 277. PP. 529-535.
35. Stjerna B., Olsson E., Granqvist C.G. Optical and electrical properties of radio frequency sputtered tin oxide films doped with oxygen vacancies, F, Sb, or Mo // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. P. 3797.
36. Shanthi E., Dutta V., Banerjee A., Chopra K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 6243.
37. Luo L., Bozyigit D., Wood V., Niederberger M. High-Quality Transparent Electrodes Spin-Cast from Preformed Antimony-Doped Tin Oxide Nanocrystals for Thin Film Optoelectronics. // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. PP. 4901–4907.
38. Aqili A.K.S., Shah N.A., Ali A., Maqsood A. Effect of antimony doping on the structure, electrical and optical properties of tin oxide thin films // *Sci.Int.(Lahore)*. 2006. V. 18. PP. 1-3.
39. Sadeh A., Sladkevich S., Gelman F., **Prikhodchenko P.**, Baumberg I., Berezin O., Lev O. Sol-gel-derived composite antimony-doped, tin oxide-coated clay-silicate semitransparent and conductive electrodes // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. PP. 5188-5195.
40. Zhang L.S., Jiang L.Y., Yan H.J., Wang W.D., Wang W., Song W.G., Guo Y.G., Wan L.J. Mono dispersed SnO_2 nanoparticles on both sides of single layer graphene sheets as anode materials in Li-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V. 20. PP. 5462-5467.
41. Wang X.Y., Zhou X.F., Yao K., Zhang J.G., Liu Z.P. A SnO_2 /graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries // *Carbon*. 2011. V. 49. PP. 133-139.

42. Li Y.M., Lv X.J., Lu J., Li J.H. Preparation of SnO₂-nanocrystal/graphene-nanosheets composites and their lithium storage ability // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. PP. 21770-21774.
43. Ding S.J., Luan D.Y., Boey F.Y.C., Chen J.S., Lou X.W. SnO₂ nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium storage properties // *Chemical Communications*. 2011. V. 47. PP. 7155-7157.
44. Lu T., Zhang Y.P., Li H.B., Pan L.K., Li Y.L., Sun Z. Electrochemical behaviors of graphene-ZnO and graphene-SnO₂ composite films for supercapacitors // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. PP. 4170-4173.
45. Lian P.C., Zhu X.F., Liang S.Z., Li Z., Yang W.S., Wang H.H. High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. PP. 4532-4539.
46. Kim H., Kim S.W., Park Y.U., Gwon H., Seo D.H., Kim Y., Kang K. SnO₂/graphene composite with high lithium storage capability for lithium rechargeable batteries // *Nano Research*. 2010. V. 3. PP. 813-821.
47. Du Z.F., Yin X.M., Zhang M., Hao Q.Y., Wang Y.G., Wang T.H. In situ synthesis of SnO₂/graphene nanocomposite and their application as anode material for lithium ion battery // *Material Letters*. 2010. V. 64. PP. 2076- 2079.
48. Wang X., Cao X.Q., Bourgeois L., Guan H., Chen S.M., Zhong Y.T., Tang D.M., Li H.Q., Zha T.Y., Li, LN-doped graphene-SnO₂ sandwich paper for high-performance lithium-ion batteries // *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22. PP. 2682-2690.
49. Su D.W., Ahn H.J., Wang G.X. SnO₂@graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance // *Chemical Communications*. 2013. V. 49. PP. 3131-3133.
50. Li F., Song J., Yang H., Gan S., Zhang Q., Han D., Ivaska A., Niu L. One-step synthesis of graphene/SnO₂ nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. PP. 455602.

51. Wang W.J., Hao Q.L., Lei W., Xia X.F., Wang X. Graphene/SnO₂/polypyrrole ternary nanocomposites as supercapacitor electrode materials // RSC Advances. 2012. V. 2. PP. 102268-10274.
52. Lim S.P., Huang N.M., Lim H.N. Solvothermal synthesis of SnO₂/graphene nanocomposites for supercapacitor application // Ceramics International. 2013. V. 39. PP. 6647-6655.
53. Song H.J., Zhang L.C., He C.L., Qu Y., Tian Y.F., Lv Y. Graphene sheets decorated with SnO₂ nanoparticles: in situ synthesis and highly efficient materials for cataluminescence gas sensors // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. PP. 5972-5977.
54. Zhang Z.Y., Zou R.J., Song G.S., Yu L., Chen Z.G., Hu J.Q. Highly aligned SnO₂ nanorods on graphene sheets for gas sensors // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. PP. 17360-17365.
55. Zhu C.Z., Fang Y.X., Wen D., Dong S.J. One-pot synthesis of functional two-dimensional graphene/SnO₂ composite nanosheets as a building block for self-assembly and an enhancing nanomaterial for biosensing // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. PP. 16911-16917.
56. Ding J.J., Yan X.B., Li J., Shen B.S., Yang J., Chen J.T., Xue Q.J. Enhancement of field emission and photoluminescence properties of graphene-SnO₂ composite nanostructures // ACS Applied Materials & Interfaces. 2011. V. 3. PP. 4299-4305.
57. Zhu C.Z., Wang P., Wang L., Han L., Dong S.J. Facile synthesis of two-dimensional graphene/SnO₂/Pt ternary hybrid nanomaterials and their catalytic properties // Nanoscale. 2011. V. 3. PP. 4376-4382.
58. Seema H., Kemp K.C., Chandra V., Kim K.S. Graphene-SnO₂ composites for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight // Nanotechnology. 2012. V. 23. PP. 355705.
59. Park S.-S., Mackenzie J.D. Sol-gel-derived tin oxide thin films // Thin Solid Films. 1995. V. 258. PP. 268-273.

60. Maddalena A, Maschio RD, Dire S, Raccanelli A. Electrical conductivity of tin oxide films prepared by the sol–gel method // *J Non-Cryst Solids*. 1990. V. 121. PP. 365–369.
61. Sladkevich S., Mizrahi S., Gun J., **Prikhodchenko P.**, Rizkov D., Shelkov R., Kyi N., Gutkin V., Lev O. Selected contemporary topics in sol-gel electrochemistry // *Sol-gel methods for materials processing. Focusing on materials for pollution control, water purification, and soil remediation. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. Springer. 2008. PP. 155 – 186.
62. Сыркин В.Г, CVD-метод. Химическое парофазное осаждение, Москва: Наука, 2000.
63. Shek C.H., Lai J.K.L., Lin G.M. Grain growth in nanocrystalline SnO₂ prepared by sol–gel route // *Nanostruct Mater*. 1999. V. 11. PP. 887–893.
64. Ghostagore R.N. Mechanism of CVD thin film SnO₂ formation // *J Electrochem Soc*. 1978. V. 12. PP. 110–117.
65. Mattox D. M., Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. Westwood, N.J., Noyes Publications, 1998. ISBN 0-8155-1422-0.
66. Minami T., Nanto H., Takata S. Highly conducting and transparent SnO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering on low-temperature substrates // *Jpn J Appl Phys*. 1988. V. 27. PP. L287–9.
67. Zhu J.J., Lu Z.H., Aruna S.T., Aurbach D., Gedanken A. Sonochemical synthesis of SnO₂ nanoparticles and their preliminary study as Li insertion electrodes // *Chem Mater*. 2000. V. 12. PP. 2557–66.
68. Ravaro L.P., Scalvi L.V.D. Influence of ph of colloidal suspension on the electrical conductivity of SnO₂ thin films deposited via sol-gel-dip-coating. // *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*. 2011. V. 14. PP. 113-117.
69. Novinrooz A., Sarabadani P., Garousi J. Characterization of pure and antimony doped SnO₂ thin films prepared by the sol-gel technique // *Iranian*

Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition. 2006. V. 25. PP. 31-38.

70. Ravaro L.P., Santos D.I., Scalvi L.V.A. Effect of pH of colloidal suspension on crystallization and activation energy of deep levels in SnO₂ thin films obtained via sol-gel. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2009. V. 70. PP. 1312-1316.

71. Kose H., Aydin A.O., Akbulut H. Sol-gel synthesis of nanostructured SnO₂ thin film anodes for Li-ion batteries // Acta Physica Polonica A. 2012. V. 121. PP.227-229.

72. Gong S.P., Xia J., Liu J.Q., Zho D.X. Highly sensitive SnO₂ thin film with low operating temperature prepared by sol-gel technique. // Sensors and Actuators B-Chemical. 2008. V. 134. PP. 57-61.

73. Deng H.M., Kong J., Yang P.X. Optical and structural characteristics of Sb-doped SnO₂ thin films grown on Si (111) substrates by Sol-Gel technique // Journal of Materials Science-Materials in Electronics. 2009. V. 20. PP. 1078-1082.

74. Li Y., Zhao G.Y., Zhang W.H., Chen Y.Q. Fine pattern fabrication on SnO₂: Sb thin films formed by the sol-gel process // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 38. PP. 1291-1295

75. Liu T.J., Jin Z.G., Yang J.X., Feng L.R. Preparation and process chemistry of SnO₂ films derived from SnC₂O₄ by the aqueous sol-gel method. // Journal of The American Ceramic Society. 2008. V. 91. PP. 1939-1944.

76. Ohodnicki P.R., Natesakhawat S., Baltrus J.P., Howard B., Brown T.D. Characterization of optical, chemical, and structural changes upon reduction of sol-gel deposited SnO₂ thin films for optical gas sensing at high temperatures // Thin Solid Films. 2012. V. 520. PP. 6243-6249

77. Santilli C.V., Rizzato A.P., Pulcinelli S.H., Craievich A.F. Dynamical scaling properties of nanoporous undoped and Sb-doped SnO₂ supported thin films during tri- and bidimensional structure coarsening // Phys. Rev. B 2007. V. 75. P. 205335.

78. Hu P.W., Yang H.M. Controlled coating of antimony-doped tin oxide nanoparticles on kaolinite particles // *Applied Clay Science*. 2010. V. 48. PP. 368-374.
- 79 Nutz T., Haase M.J. Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles: Optical properties of oxygen-deficient and antimony-doped colloidal SnO₂ // *Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. PP. 8430-8437.
80. Zhao L., Zhang D.L., Du G., Xu J.M., Zhou D.X. The Properties of Antimony-Doped Tin Oxide Thin Films by the Sol-Gel Approach // *Key Engineering Materials*. 2007. V. 280-283. PP. 831-834.
81. Michel E., Chaumont D., Stuerge D. SnO₂ thin films prepared by dip-coating from microwave synthesized colloidal suspensions // *J Colloid Interface Sci*. 2003. V. 257. PP. 258-262.
82. Terriera C., Chatelona J.P., Berjoanb R., Rogera J.A. Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique // *Thin Solid Films*. 1995. V. 263. PP. 37-41.
83. Rizzato A.P., Broussous L., Santilli C.V., Pulcinelli S.H., Craievich A.F. Structure of SnO₂ alcosols and films prepared by sol-gel dip coating // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 284. PP. 61-67.
84. Carvalho D. H.Q., Schiavon M.A., Raposo M.T., De Paiva R., Alves J.L.A., Paniago R. M., Speziali N.L., Ferlauto A.S. Synthesis and characterization of SnO₂ thin films prepared by dip-coating method // *Physics Procedia*. 2012. V. 28. PP. 22-27.
85. M.P. Pechini, US Pat. 3,330,697 (1967).
86. Sladkevich S., Kyi N., Gun J., **Prihodchenko P.**, Ischuk S., Lev O. Antimony doped tin oxide coating of muscovite clays by the Pechini route // *Thin Solid Films*. 2011. V.520. P. 152.
87. Bernardi M. I. B., Barrado C. M., Soledade L. E. B., Leite E. R., Longo E., Varela J. A. Influence of heat treatment on the optical properties of SnO₂ : Sb thin films deposited by dip coating using aqueous solution // *J. Materials Science: Materials in electronics*. V. 13. PP. 403-408.

88. Santosa I.D., Gabriela S.B., Afonsoc J.C., Bourdot Dutraa A.J. Preparation and Characterization of Ti/SnO₂-Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation // *Materials Research*. 2011. V. 14. PP. 408-416.
89. Spray R.L., Choi K.-S. Electrochemical synthesis of SnO₂ films containing three-dimensionally organized uniform mesopores via interfacial surfactant templating // *Chemical Communications*. 2007. V. 50. PP. 269-273.
90. Chu D., Masuda Y., Ohji T., Kato K. Fast synthesis, optical and bio-sensor properties of SnO₂ nanostructures by electrochemical deposition // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 168. PP. 955-958.
91. Jeun J-H., Kim D-H., Hong S-H. Synthesis of porous SnO₂ foams on SiO₂/Si substrate by electrochemical deposition and their gas sensing properties // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. V. 161. PP. 784-790.
92. Rachut K., Körber C., Brötz ., Klein A. Growth and surface properties of epitaxial SnO₂ // *Physica Status Solidi (A)*. 2013.
93. Tiena L.C., Nortona D.P., Budai J.D. Epitaxial growth of transparent tin oxide films on (0 0 0 1) sapphire by pulsed laser deposition // *Materials Research Bulletin*. 2009. V. 44. PP. 6-10.
94. Hu J., Chen Z., Zoua R., Sun Y. New nanowire heterostructures: SnO₂ nanowires epitaxial growth on Si bicrystalline nanowires // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. PP. 89-93.
- 95 Cavicchi R.E., Semancik1 S., Antonik M.D., Lad R J. Layer-by-layer growth of epitaxial SnO₂ on sapphire by reactive sputter deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. PP. 1921-1923.
96. Sefardjellaa H., Boudjemaa B., Kabira A., Schmerberb G. Characterization of SnO₂ obtained from the thermal oxidation of vacuum evaporated Sn thin films // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013. V. 74. PP. 1686-1689.
97. Yao L., Zhang Y. C., Li J., Chen Y. Photocatalytic properties of SnS₂/SnO₂ nanocomposite prepared by thermal oxidation of SnS₂ nanoparticles in air // *Separation and Purification Technology*. 2014. V. 122. PP. 1-5.

98. Ruano J.M., Benoit V., Aitchison J.S., Cooper J.M. Flame Hydrolysis Deposition of Glass on Silicon for the Integration of Optical and Microfluidic Devices // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. PP 1093–1097.
99. Oh J., Yoon Y., Shin D. Preparation of $\text{SnO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ for the anode of Li-ion batteries by aerosol flame deposition(AFD) // *Journal of Ceramic Processing Research.* 2010 V. 11. PP. 552-556.
100. H Bisht, H.-T Eun, A Mehrtens, M.A Aegerter. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates. // *Thin Solid Films* 1999. V. 35. PP. 109–114.
101. B. Zhanga, Y. Tianb, J.X. Zhang. The FTIR studies of $\text{SnO}_2\text{:Sb(ATO)}$ films deposited by spray pyrolysis. // *Materials Letters.* 2011. V. 65. PP. 1204–1206.
- 102 Gupta, S; Yadav, BC; Dwivedi, PK; Das, B. Microstructural, optical and electrical investigations of Sb- SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis. // *Materials Research Bulletin.* 2013. V. 48. PP. 3315-3322.
- 103 Kocyigit, A; Tatar, D; Battal, A; Aydin, S; Turgut, G; Duzgun, B. Investigation of some properties of $\text{SnO}_2\text{:Sb:F}$ thin films by an economic spray pyrolysis technique. // *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications.* 2013. V. 7. PP. 530-535.
104. Mariappan R., Ponnuswamy V., Suresh P., Suresh R., Ragavendar M., Sankar C. Deposition and characterization of pure and Cd doped SnO_2 thin films by the nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique // *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2013. V. 16. PP. 825-832.
105. Patil G.E., Kajale D.D., Gaikwad V.B., Jain G.H. Effect of thickness on nanostructured SnO_2 thin films by spray pyrolysis as highly sensitive H_2S gas sensor // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2012. V. 12. PP. 6192-6201.
106. Stambouli V., Manesse M., Ferrieu F., Rapenne L., Roussel H., Chaudouet P., Szunerits S. Growth mechanism investigation of SnO_2 thin films deposited

- by aerosol pyrolysis for biosensor applications: Importance of the thickness // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. PP. 3878-3883.
107. Haiyan F., Scott A.R. Phase transformations in pulsed laser deposited nanocrystalline tin oxide thin films // *Chem. Mater.* 2002. V. 22. PP. 392-397.
108. Yu S., Ding L., Xue C., Chen L., Zhang W.F. Transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. PP. 3137-3140.
109. Chen Z.W., Lai J.K.L, Shek C.H., Chen H.D. Nucleation and growth of SnO₂ nanocrystallites prepared by pulsed laser deposition // *Applied Physics A*. 2005. V. 81. PP. 959-962.
110. Chen Z., Lai J.K.L., Shek C.H., Chen H. Synthesis and structural characterization of rutile SnO₂ nanocrystals // *J. Mater. Res.* 2003. V. 18. PP. 1289-1292.
111. Piquemal J.-Y. Briot E., Brégeault J.-M. Preparation of materials in the presence of hydrogen peroxide: from discrete or “zero-dimensional” objects to bulk materials. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. PP. 29-45.
112. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: A quarter of a million structures and rising // *Acta Cryst.* 2002. V. B58. PP. 380-388.
113. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V. L., Luksch P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design // *Acta Cryst.* 2002. V. B58. PP. 364-369.
114. Carrondo M. A. A. F. C. T., Skapski A.C. Refinement of the X-ray crystal structure of the industrial bleaching agent disodium tetrahydroxo-di-peroxydiborate hexahydrate, Na₂[B₂(O₂)₂(OH)₄].6H₂O // *Acta Cryst.* 1978. V. B34. PP. 3551-3554.
115. Davies A.G. Organosilicon peroxides: radicals and rearrangements // *Tetrahedron*. 2007. V. 63. PP. 10385-10405.
116. Uhl W., Halvagar M.R., Layh M. A heterocyclic organogallium peroxide with two dialkylgallium groups bridged by a peroxide dianion // *Chem. Commun.* 2009. PP. 4269–4271.

117. Uhl W., Halvagar M.R. Strongly oxidizing and reducing functions combined in a single compound: an alkyl gallium peroxide possessing a nine-membered $(\text{GaR})_3(\text{O}_2)_3$ heterocycle // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008. V. 47. PP. 1955-1957.
118. Uhl W., Melle S., Prott M.Z. 1,4-di(isopropyl)-1,4-diazabutadien als abfangreagenz für monomere bruchstücke des tetragalliumclusters $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4^-$ bildung eines ungesättigten GaN_2C_2 -heterocyclus und eines oxidationsprodukts mit Ga-O-O-Ga-gruppe // *Anorg. Allg. Chem.* 2005. V. 631. PP. 1377-1382.
119. Kako M., Akasaka T., Ando W. Singlet oxygenation of digermiranes: formation of 1,2,3,5-dioxadigermolane // *Chem. Commun.* 1992. PP. 457-458.
120. Ando W., Kako M., Akasaka T. Formation of 1,2,3,6-dioxadigermine in the electron-transfer oxygenation of 1,2-digermetene // *Chem. Commun.* 1992. PP. 458-460.
121. Cui C., Olmstead M.M., Fettinger J.C., Spikes G.H. Power P.P. Reactions of the heavier group 14 element alkyne analogues $\text{Ar}'\text{EEAr}'$ ($\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Pri}_2)^2$ - E = Ge, Sn) with unsaturated molecules: probing the character of the EE multiple bonds // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. PP. 17530-17541.
122. Cardin C.J., Cardin D.J., Devereux M.M., Convery M.A. μ -Peroxo- μ -oxo-bis[bis(trimethylsilylmethyl)tin]: the first structurally characterised main-group metal η^2 -peroxide, a formal tin analogue of an ozonide // *Chem. Commun.* 1990. PP. 1461-1462.
123. Chorley. R.W., Hitchcock P.B., Lappert M.F. Preparation and X-ray crystal structure of $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-O}_2)]_2$, a rare example of a bis(1,2- μ -peroxo)-bridged metal complex // *Chem. Commun.* 1992. PP. 525-526.
124. Schneider J.J., Hagen J., Heinemann O., Bruckmann J., Krueger C. Synthesis and characterization of organometallic precursors for the preparation of Sn/chalcogenide heterostructures // *Thin Solid Films.* 1997. V. 304. PP. 144-148.

125. Breunig H.J., Kruger T., Lork E. A μ_4 -peroxo complex of antimony: synthesis and structure of $(o\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ // *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 1997. V. 36. PP. 615-617.
126. Breunig H.J., Krüger T., Lork E. Oxidation of tetraaryldistibanes: syntheses and crystal structures of diarylantimony oxides and peroxides, $(\text{R}_2\text{Sb})_2\text{O}$, $(\text{R}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$ and $(\text{R}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ (R=Ph, o-Tol, p-Tol) // *J.Organomet.Chem.* 2002. V. 648. PP. 209-213.
127. Sharutin V.V., Pakusina A.P., Smirnova S.A., Sharutina O.K., Platonova T.P., Pushilin M.A., Gerasimenko A.V. Synthesis and structure of organoantimony peroxides // *Koord.Khim.* 2004. V. 30. PP. 314-321.
128. Back T.G., Kuzma D., Parvez M. Aromatic derivatives and tellurium analogs of cyclic seleninate esters and spirodioxyselenuranes that act as glutathione mimetics // *J.Org.Chem.* 2005. V. 70. PP. 9230-9236.
129. Balazs L., Breunig H.J., Lork E., Soran A., Silvestru C. Isomers of a dibismuthane, $\text{R}_2\text{Bi-BiR}_2$ [R = 2,6-(Me_2NCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3$], and unusual reactions with oxygen: formation of $\text{R}_2\text{Bi}_2(\text{O}_2)$ and $\text{R}'\text{R}''\text{Bi}$ [R' = 2-(Me_2NCH_2)-6-{ $\text{Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CH}_2$ } C_6H_3 ; R'' = 2-(Me_2NCH_2)-6-{ $\text{O}(\text{O})\text{C}$ } C_6H_3] // *Inorg.Chem.* 2006. V. 45. PP. 2341-2346.
130. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Иностранная Литература, 1958. 541 с.
131. Reichert J.S., Hawkinson A.J. Stabilization of peroxide solutions. Патент США 2426154 (19.VIII. 1947).
132. Giguere P.A., Geoffrion P. Refractive index of hydrogen peroxide solutions. A revision // *Can. J. Res.* 1949. V. 27B. P. 168.
133. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Пилипенко Г.П. Изотерма растворимости при 0°C системы $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$. // *Журн. неорганической химии.* 1994. Т.36. №7. С. 1214-1216.
134. Чернышов Б.Н., Диденко Н.А., Ипполитов Е.Г. Исследование образования фторперекисных соединений олова в растворах перекиси водорода методом ЯМР // *Кoord. Хим.* 1983. Т.9. Вып.2. С.201 – 214.

135. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Пилипенко Г.П. Пероксоантимонаты натрия, калия и бария // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. №3. С. 370 -374.
136. Тарасов В.П., Привалов В.И. Магнитный резонанс тяжелых ядер в исследовании координационных соединений // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. Сер. «Строение молекул и химическая связь». 1989. Т. 13. С. 135.
137. Vladimiroff T., Malinowski E.R. Substituent Effects. IV. Theoretical Interpretation of Additivity Rules of NMR Using Mc Weeny Group Functions // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1830 – 1841.
138. Kidd R.G., Spinney H.G. Niobium-93 Nuclear Magnetic Resonance Study of Hexahaloniobates and Pentahaloniobium – Acetonitrile Adducts // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 1967 – 1971.
139. Taylor M.J., Coddington J.M. The constitution of aqueous tin(IV) chloride and bromide solutions and solvent extracts studied by ^{119}Sn NMR and vibrational spectroscopy // Polyhedron. 1992. V. 11. № 12. P. 1531 – 1544.
140. Xi-An Mao, Xiao-Zeng You, An-Bang Dai. ^{119}Sn NMR spectra of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ solutions // Inorg. Chim. Acta. V. 156. Is. 2. P. 177 – 178.
141. Howie R. A, Skakle J.M.S., Wardell J.L. Synthesis and crystal structure of bis{di-*l*-hydroxobis[fac-tribromo-aquo-tin(IV)]} heptahydrate // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. P. 3283–3286.
142. **Приходченко П.В.**, Привалов В.И., Трипольская Т.А., Ипполитов Е.Г. Комплексообразование олова(IV) в водно-пероксидных растворах по данным ЯМР-спектроскопии // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. №12, С. 2060-2065.
143. **Приходченко П.В.**, Привалов В.И., Трипольская Т.А., Ипполитов Е.Г. Изучение системы $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ методом ЯМР (^{119}Sn , ^{17}O) –спектроскопии // Доклады Акад. Наук. 2001. Т. 381. №3. С. 1-3.

144. **Приходченко П.В.**, Ипполитов Е.Г., Устинова Е.А., Федотов М.А. Олигомерные формы олова (IV) в системе $\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2\text{-Rb}_2\text{Sn}(\text{OOH})_6$ по данным спектроскопии ЯМР (^{119}Sn ^{17}O). // Журнал неорган. химии. 2004. Т. 49. № 10. С. 1562-1568.
145. Устинова Е.А., **Приходченко П.В.**, Федотов М.А., Ипполитов Е.Г.. Комплексообразование олова (IV) с участием пероксида водорода // Сб. «Научные труды Московского Педагогического Государственного Университета. Серия: естественные науки». М. «Прометей». 2005. С. 347-351.
146. Устинова Е.А. Равновесия в водно-пероксидных растворах гидроксосоединений олова(IV) и теллура(VI). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Научные руководители Ипполитов Е.Г., **Приходченко П.В.** Москва. 2007.
147. Мельник Е.А. Полимеризация соединений кремния и олова(IV) в реакциях с пероксидом водорода. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Научный руководитель **Приходченко П.В.** Москва. 2009.
148. DiPasquale A.G., Mayer J. M. Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin // J. Am. Chem. Soc. 2008. V.130 (6). PP. 1812–1813.
149. **Приходченко П.В.** Синтез и строение гидропероксостаннатов щелочных металлов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Научный руководитель Ипполитов Е.Г. Москва. 2002.
150. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., **Приходченко П.В.**, Панкратов Д.А. Синтез и строение гексагидропероксостанната калия // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 955-961.
151. Чураков А.В., **Приходченко П.В.**, Ипполитов Е.Г., Антипин М.Ю. Кристаллическая структура гексагидропероксостанната рубидия // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 1. С. 73-76.

152. **Приходченко П.В.**, Чураков А.В., Новгородов Б.Н., Кочубей Д.И., Муравлев Ю.Б., Ипполитов Е.Г. Синтез и структура гидропероксостаннатов щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 20-30.
- 153 Churakov A.V., Sladkevich S., Lev O., Tripol'skaya T.A., **Prikhodchenko P.V.**. Cesium Hydroperoxostannate: First Complete Structural Characterization of a Homoleptic hydroperoxocomplex // Inorg. Chem. 2010. V. 49. PP. 4762-4764.
154. Pettersson M., Tuominen S., Ralsanen M. IR spectroscopic study of H₂O₂, HDO₂, and D₂O₂ isolated in Ar, Kr, and Xe matrices // J. Phys. Chem. A 1997. V. 101. PP. 1166-1171.
155. Arnau J. L., Giguere P.A., Abe M., Taylor R.C. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of crystalline H₂O₂, D₂O₂ and HDO₂ // Spectrochimica Acta. 1974. V. 30A. PP. 777-796.
156. Чумаевский Н.А., **Приходченко П.В.**, Минаева Н.А., Ипполитов Е.Г. Особенности строения гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия по данным колебательной спектроскопии // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. №10. С. 1-3.
157. Панкратов Д.А., **Приходченко П.В.**, Перфильев Ю.Д., Ипполитов Е.Г. Мессбауэровская спектроскопия гидропероксостаннатов щелочных металлов // Изв. АН сер. физ. 2001. Т. 65. № 7. С. 1030-1032.
158. Троянов С.И., Кострикин А.В. Кристаллическое строение и свойства гидроксостанната калия K₂Sn(OH)₆ // Журн. неорган. химии, 2001, т.46, №4, с.572.
159. Jacobs H., Stahl R. Neubestimmung der kristallstrukturen der hexahydroxometallate Na₂Sn(OH)₆, K₂Sn(OH)₆ und K₂Pb(OH)₆ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000. V. 626. PP. 1863–1866.
160. Yang S., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. Synthesis and crystal structure of Li₂Sn(OH)₆ // Acta Crystallogr. 2001. V. C57. PP. 228–229.

161. Reuter H., Bargon G. Ternare hydroxide. I. Synthese, struktur und eigenschaften von $\text{Li}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1997. V. 623. PP. 1978–1982.
162. Savariault J.- M., Lehmann M.S. Experimental determination of the deformation electron density in hydrogen peroxide by combination of x-ray and neutron diffraction measurements // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. PP. 1298–1303.
163. Fritchie C.J., McMullan R.K. Neutron diffraction study of the 1:1 urea:hydrogen peroxide complex at 81 K // Acta Crystallogr. 1981. V. B37. PP. 1086–1091.
164. Sladkevich S., Gutkin V., Lev O., Legurova E.A., Khabibulin D.F., Fedotov M.A., Uvarov V., Tripol'skaya T.A., **Prihodchenko P.V.** Hydrogen peroxide induced formation of peroxytannate nanoparticles // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 50. PP. 229 – 240.
165. Легурова Е.А., Сладкевич С., Лев О., Федотов М.А., Хабибулин Д.Ф., Трипольская Т.А., **Приходченко П.В.** Наночастицы пероксостанната калия. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 889 – 893.
166. Жубриков А.В., Легурова Е.А., Гуткин В., Уваров В., Хитров Н.В., Лев О., Трипольская Т.А., **Приходченко П.В.** Исследование перкарбоната натрия, гранулированного силикатом натрия, методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. // Журн. неорган. химии 2009. Т. 54. № 9. С. 1526 – 1529.
167. O'Dell L.A., Savin S.L.P., Chadwick A.V., Smith M.E. Structural studies of silica- and alumina-pinned nanocrystalline SnO_2 . // 2005. Nanotechn. V.16. №2. P.1836 – 1843.
168. Filella M., Belzile N., Chen Y.W. Antimony in the environment: a view focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry // Earth Sci. Rev. 2002. V. 59. P. 265.
169. Maher W.A. Antimony in the environment – the new global puzzle // Environ. Chem. 2009 V. 6. PP. 93-97.

170. Rintoul L., Bahfenne S., Frost R.L. Single-crystal Raman spectroscopy of brandholzite $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and bottinoite $\text{Ni}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the polycrystalline Raman spectrum of mopungite $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ // *J. Raman Spectrosc.* 2010. V. 42 PP.10.1002.
171. Blandamer M., Burgess J., Peacock R.D. Solubility of sodium hexahydroxoantimonate in water and in mixed aqueous solvents // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974. PP. 1084-1086.
172. Burke J.J., Lauterbur P.C. Sn119 Nuclear Magnetic Resonance Spectra. // *J Am Chem Soc.* 1961. V. 83. PP. 326-331.
173. Asai T. Refinement of the Crystal Structure of Sodium Hexahydroxoantimonate(V), $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975. V. 48. PP. 2677.
174. Palenik R.C., Abboud K.A., Palenik G.J. Bond valence sums and structural studies of antimony complexes containing Sb bonded only to O ligands // *Inorg. Chim. Acta.* 2005. V. 358. PP. 1034-1040.
175. Zhen Y.Z., Shen Q., Li L.L., Xue G.L., Hu H.M., Fu F., Wang J.W. A polyoxoanion with an unusual $[\text{Sb}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}]$ cluster skeleton and S_4 molecular symmetry $[\text{Mo}_4\text{Sb}_6(\text{OH})_{12}\text{O}_{24}]^{6-}$ // *Inorg. Chem. Commun.* 2008. V. 11. PP. 886-888.
176. Nakano H., Ozawa Y., Yagasaki A. Synthesis and Characterization of the First Polyantimonate, $(\text{Sb}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_{20})^{4-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. PP. 12007-12008.
177. Kusaka Y., Ozawa Y., A. Yagasaki. A New Polyantimonate with an Sb_4O_{16} Core. // *Inorg Chem.* 2001. V. 40. PP. 2634-2635.
178. Чураков А. В., Устинова Е. А., **Приходченко П.В.**, Трипольская Т. А., Ховард Дж. А. К. Синтез и кристаллическая структура новых гидротеллуридов щелочных металлов. // *Журнал неорганической химии.* 2007. Т. 52. С. 1503-1510.
179. Jansen M., Muller R. $\text{Li}_2\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_{10}$, das erste Tetrahydrogendimesoperiodat // *Z Anorg Allg Chem.* 1996. V. 622. PP. 1901-1906.

180. Mikhaylov A.A., Mel'nik E.A., Churakov A.V., Novotortsev V.M., Howard J.A.K., Sladkevich S., Gun J., Bharathi S., Lev O., **Prikhodchenko P.V.**. Synthesis, crystal structure and characterization of alkali metal hydroxoantimonates // *Inorg. Chim. Acta*. 2011. V. 378. PP. 24 – 29.
- 181 Михайлов А.А. Формирование наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Научный руководитель **Приходченко П.В.** Москва. 2012.
182. Hansen H.R., Pergantis S.A. Identification of Sb(V) Complexes in Biological and Food Matrixes and Their Stibine Formation Efficiency during Hydride Generation with ICPMS Detection // *Anal Chem*. 2007. V. 79. PP. 5304-5311.
183. Ferreira C.D.S., Pimenta A.M.D.C., Demicheli C., Frezard F. Characterization of reactions of antimoniate and meglumine antimoniate with a guanine ribonucleoside at different pH // *Biometals*. 2006. V. 19. PP. 573-581.
184. Frezard F., Martins P.S., Barbosa M.C.M., Pimenta A.M.C., Ferreira W.A., de Melo J.E., Mangrum J.B., Demichell C. New insights into the chemical structure and composition of the pentavalent antimonial drugs, meglumine antimonate and sodium stibogluconate // *J Inorg Biochem*. 2008. V. 102. PP. 656-665.
185. Lintschinger J., Schramel O., Kettrup A. The analysis of antimony species by using ESI-MS and HPLC-ICP-MS // *Fresen J Anal Chem*. 1998. V. 361. PP. 96-102.
186. Zheng J., Takeda A., Furuta N. Investigating the electrospray mass spectra of inorganic and organic antimony compounds // *J. Anal. At. Spectrom*. 2001. V. 16. PP. 62.
187. Siebert V.H., Abbildung M.I. Über peroxyantimonate // *Z. Anorgan. Algem. Chem. B*. 1959. V. 301. P. 316-322.
188. Вольнов И.И. Пероксобораты. – М.: Наука, 1984. 96 с.

189. Вольнов И.И.. Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. – М.: Наука, 1989. 176 с.
190. Вольнов И.И. Перокисные соединения щелочноземельных металлов – М.: Наука, 1983. 136 с.
191. Вольнов И.И., Антоновский В.Л. Пероксидные производные и аддукты карбонатов. – М.: Наука, 1985. 180 с.
192. Churakov A.V., Kuz'Mina L.G., **Prihodchenko P.V.**, Howard J.A.K. The first molecular structure containing four hydroperoxo groups: piperazine-2,3,5,6-tetrayl tetrahydroperoxide pyrazine disolvate dehydrate // *Acta Cryst.* 2006. V. E62. PP. o2265-o2267.
193. Трипольская Т.А., Похабова И.В., **Приходченко П.В.**, Пилипенко Г.П., Легурова Е.А., Чумаевский Н.А.. Идентификация пероксогрупп в супрамолекулярных слоистых структурах по данным Раман-спектроскопии // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 3. С. 513 – 515.
194. Трипольская Т.А., Пилипенко Г.П., Легурова Е.А., Похабова И.В., **Приходченко П.В.**. Новые пероксидные производные синтетических монтмориллонитовых структур // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 4. С. 565–569.
195. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 С.
196. Churakov A.V., **Prihodchenko P.V.**, Lev O., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Vener M.V. A model proton-transfer system in the condensed phase: $\text{NH}^{4+}\text{OOH}^-$, a crystal with short intermolecular H-bonds // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. PP. 164506-164515.
197. Устинова Е.А., **Приходченко П.В.**, Федотов М.А. Равновесие в водно-пероксидных растворах теллурата цезия по данным ЯМР ^{125}Te спектроскопии // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 4. С. 662-666.
198. Livage J. and Guzman G. Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrate // *Solid State Ionics.* 199. V. 84. PP. 205.

199. Hibino M., Nakajima H., Kudo T. and Mizuno N. Proton conductive amorphous thin films of tungsten oxide clusters with acidic ligands // *Solid State Ionics*. 1997. V. 100. PP. 211.
200. Yamanaka K., Okamoto H., Kidou H. and Kudo T. Peroxotungstic acid coated films for electrochromic display devices // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1986. V. 25. PP. 1420-1426.
201. Pecquenard B., Lecacheux H., Castro-Garcia S. and Livage J. Electrochromic properties of peroxopolytungstic acid thin films // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1998. V. 13. PP. 923-927.
202. Biswas P. K., Pramanik N. C., Mahapatra M. K., Ganguli D and Livage J. Optical and electrochromic properties of sol-gel WO_3 films on conducting glass // *Mater. Lett.* 2003. V. 57. PP. 4429-4432.
203. Hinokuma K., Ogasawara K., Kishimoto A., Takano S. and Kudo T. Electrochromism of spin-coated $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ thin films from peroxopolytungstate // *Solid State Ionics*. 1992. V. 507. PP. 53-56.
204. Hibino M., Ugaji M., Kishimoto A. and Kudo T. Preparation and lithium intercalation of a new vanadium oxide with a two-dimensional structure // *Solid State Ionics*. 1995. V. 79. PP. 239-244.
205. Wang Y., Shang H., Chou T. and Cao G. Effects of thermal annealing on the Li^+ intercalation properties of $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel films // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. PP. 11361-11366.
206. Lee K., Wang Y. and Cao G. Dependence of Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Films on Their Nano- and Microstructures // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. PP. 16700-16704.
207. Ozer N., Lampert C. M. Electrochromic performance of sol-gel deposited $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ films // *Thin Solid Films*. 1999. V. 349. PP. 205-211.
208. Li Y.-M., Kudo T. Properties of mixed-oxide $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ electrochromic films coated from peroxopolytungstovanadate solutions // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 1995. V. 39. 179.

209. Takano S., Kishimoto A., Hinokuma K. Kudo T. Electrochromic thin films coated from peroxy-polymolybdotungstate solutions // *Solid State Ionics*. 1994. V. 70–71. PP. 636-641.
210. Ivanova T., Harizanova A. Electrochromic investigation of sol–gel-derived thin films of $\text{TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$ // *Mater. Res. Bull.* 2005. V. 40. PP. 411-419.
211. Sladkevich S., Mikhaylov A.A., **Prihodchenko P.V.**, Tripol'skaya T.A., Lev O. Antimony tin oxide (ATO) nano particle formation from H_2O_2 solutions: a new generic film coating from basic solutions // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49 (20). PP. 9110–9112.
212. Gun J., Lev O., **Prihodchenko P.V.**, Sladkevich S. A process for the formation of metal oxide nanoparticles coating of a solid substrate. WO2012032518 A3. 2012.
213. Медведев А.Г. Синтез и кристаллическая структура пероксгидратов природных аминокислот. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Научный руководитель **Приходченко П.В.** Москва. 2012.
214. Churakov A.V., **Prihodchenko P.V.**, Howard J.A.K., Lev O.. Glycine and L-serine crystalline perhydrates // *Chem. Commun.* 2009. PP. 4224 – 4226.
215. Churakov A.V., **Prihodchenko P.V.**, Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. Crystal structure of tetraphenylphosphonium chloride di-perhydrate // *Chemische Listy*. 2004. V. 98. PP. 43.
216. Churakov A.V., **Prihodchenko P.V.**, Howard J.A.K. The preparation and crystal structures of novel perhydrates $\text{PH}_4\text{X}^+\text{HAL}^-\cdot\text{NH}_2\text{O}_2$: anionic hydrogen-bonded chains containing hydrogen peroxide // *CrystEngComm*. 2005. V. 7. PP. 664-669.
217. **Prihodchenko P.V.**, Medvedev A.G., T.A. Tripol'skaya, A.V. Churakov, Y. Wolanov, J. A. K. Howard, O. Lev. Crystal structures of natural amino acid perhydrates. // *CrystEngComm*. 2011. V. 13. PP. 2399-2407.
218. O. Lev, **P.V. Prihodchenko**. Amino acid perhydrates, process for their preparation and uses thereof. Patent Number: US20120264825A1. 2012.

219. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., **Prihodchenko P.V.**, Lev O. Ammonium and caesium carbonate peroxosolvates: supramolecular networks formed by hydrogen bonds // *Acta Cryst.* 2012. V. C68. PP. i20-i24.
220. А.Г.Медведев, А.А.Михайлов, **П.В.Приходченко**, Т.А.Трипольская, О.Лев, А.В.Чураков. Кристаллическая структура пероксосольватов пиридинмонокарбоновых кислот // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 8. С. 1871-1876.
221. Чураков А. В., Легурова Е. А., Дутов А. А., **Приходченко П. В.**, Трипольская Т. А.. Синтез и структура пероксопроизводных гетерополисоединений с Кеггин-анионами $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ // *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 8. С. 1278–1284.
222. Vener M.V., Medvedev A.G., Churakov A.V., **Prihodchenko P.V.**, Tripol'skaya T.A., Lev O.. H-Bond Network in Amino Acid Cocrystals with H_2O or H_2O_2 . The DFT Study of Serine- H_2O and Serine- H_2O_2 . // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. PP. 13657-13663.
223. Gillon A.L., Feeder N., Davey R.J., Storey R. Hydration in molecular crystals - a Cambridge Structural Database analysis // *Cryst. Growth Des.* 2003. V. 3 PP. 663-673.
224. Infantes L., Fábíán L., Motherwell W.D.S. Organic crystal hydrates: what are the important factors for formation // *Cryst. Eng. Comm.* 2007. V. 9. PP. 65-71.
225. Zhou X., Huang X., Qi X., Wu S., Xue C., Boey F.Y.C., Yan Q., Chen P., Zhang H. *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. PP. 10842–10846.
226. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S.. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. PP. 228–240.
227. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. Москва: Книжный дом "ЛИБРОКОМ". 2012. 104 с
228. Gun J., Kulkarni S.A., Xiu, W. Batabyal S.K., Sladkevich S., **Prihodchenko P.V.**, Gutkin V., Lev O. Graphene oxide organogel electrolyte

for quasi solid dye sensitized solar cells // *Electrochemistry Communications*. 2012. V. 19 PP. 108-110.

229. Bahartan K., Gun J., Sladkevich, S. **Prikhodchenko P.V.**, Lev O., Alfonta L. Encapsulation of yeast displaying glucose oxidase on their surface in graphene oxide hydrogel scaffolding and its bioactivation // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. PP. 11957-11959.

230. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguten S.T., Ruoff R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*. 2007. V. 45. PP. 1558–1565.

231. Kudin, K.N., Ozbas B., Schniepp H.C, Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets // *Nano Letters*. 2008. V. 8. PP. 36-41.

232. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A, Ventrice Jr. C.A., Ruoff R.S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy // *Carbon*. 2009. V. 47. PP. 145–152.

233. Ramesha G.K., Sampath S. Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. PP. 7985-7989.

234. Stewart DJ, Woodhams FW, Knop O, Ayasse C. Pyrochlores.7.Oxides of antimony: an X-ray and Mo⁹⁹ ssbauer study. // *Can J. Chem* 1972. V.50(5). PP. 690–700.

235. Zhao B., Liu P., Jiang Y., Pan D.Y., Tao H.H., Song J S., Fang T., Xu W.W. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide // *J. Power Sources*. 2012. V. 198. PP. 423-427.

236. Moon I.K., Lee J., Ruoff R.S., Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization // *Nat. Commun.* 2010 V. 1. PP. 73-76.

237. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*. 2007. V. 45. PP. 1558-1565.
238. Meng L.-Y., Park S.-J. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Nanosheets via Pre-exfoliation of Graphite Flakes // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33, PP. 209-214.
239. Sladkevich S., Gun J., **Prikhodchenko P.V.**, Gutkin V., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Tripol'skaya, T.A. Lev. O. The formation of a peroxyantimonate thin film coating on graphene oxide (GO) and the influence of the GO on its transformation to antimony oxides and elemental antimony // *Carbon*. 2012. V. 50. PP. 5463-5471.
240. Sladkevich, S. Gun J., **Prikhodchenko P.V.**, Gutkin V., Mikhaylov A.A., Novotortsev V.M., Zhu J.X., Yang D., Yan Q.Y., Hng H.H., Tay Y.Y., Tsakadze Z., Lev O. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. PP. 485601-485610.
241. Ma J.M., Lei D.N., Mei L., Duan X.C., Li Q.H., Wang, T.H., Zheng W.J. Plate-like SnS₂ nanostructures: Hydrothermal preparation, growth mechanism and excellent electrochemical properties. // *Crystengcomm*. 2012. V. 14(3). PP. 832-836.
242. Seo J.W., Jang J.T., Park S.W., Kim C.J., Park B.W., Cheon J.W. Two-Dimensional SnS₂ Nanoplates with Extraordinary High Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries. // *Advanced Materials*. 2008. V. 20. PP. 4269-4273.
243. Liu S.Y., Lu X., Xie J., Cao G.S., Zhu T.J., Zhao X.B. Preferential c-Axis Orientation of Ultrathin SnS₂ Nanoplates on Graphene as High-Performance Anode for Li-Ion Batteries. // *Acs Applied Materials & Interfaces*. 2013. V. 5. PP. 1588-1595.
244. Zhuo L., Wu Y., Wang L., Yu Y., Zhang X., Zhao F. One-step hydrothermal synthesis of SnS₂/graphene composites as anode material for

highly efficient rechargeable lithium ion batteries. // RSC Advances. 2012. V. 2. PP. 5084-5087.

245. Izquierdo R., Sacher E., Yelon A. X-ray photoelectron spectra of antimony oxides // Appl. Surf. Sci. 1989. V. 40. PP. 175–177.

246. Birchall T., Dellaval. B.J. The non-existence of Sb_2S_5 : a Mössbauer spectroscopic investigation of some antimony chalcogenides and oxides // Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. PP. 675–676.

247. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution. Marcel Dekker: New York, 1985.

248. **Prihodchenko P.V.**, Gun J., Sladkevich S., Mikhaylov A.A., Lev O., Tay, Y.Y. Batabyal S.K., Yu D.Y.W. Conversion of hydroperoxoantimonate coated graphenes to Sb_2S_3 @graphene for a superior lithium battery anode // Chemistry of Materials. 2012. V. 24. PP. 4750–4757.

249. Krivchenko V.A., Itkis D.M., Evlashin S.A., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Rakhimov A.T., Stepanov A.S., Suetin N.V., Pilevsky A.A., Voronin, P.V. Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries. // Carbon. 2012. V. 50. PP. 1438-1442.

250. Scrosati B., Garche J.J. Lithium batteries: Status, prospects and future // Power Sources. 2010. V. 195. PP. 2419–2430.

251. Goodenough, J. B. Rechargeable batteries: Challenges old and new // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. PP. 2019–2029.

252. Goodenough J.B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries // Chem. Mater. 2010. V. 22. PP. 587–603.

253. Li H., Wang Z.X., Chen L.Q., Huang X.J. Research on advanced materials for Li-ion batteries // Adv. Mater. 2009. V. 21. PP. 4593–4607.

254. Su D.S., Schlogl R. Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications // ChemSusChem 2010. V. 3. PP. 136–168.

255. Bryngelsson H., Eskhult J., Nyholm L., Herranen M., Alm O., Edstrom K. Electrodeposited Sb and Sb/Sb₂O₃ nanoparticle coatings as anode materials for li-ion batteries // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. PP. 1170–1180.
256. Семененко Д.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Козлова М.Г., Померанцева Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Влияние метода синтеза на электрохимические характеристики ксерогелей V₂O₅ при внедрении лития // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 4. С. 82-86.
257. Ishihara H., Mizutani S., Inoue H. U.S. Patent 0115734, 2006.
258. Li N.C., Martin C.R. A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Sn-Based Anode Prepared Using Sol-Gel Template Synthesis // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. PP. A164–170.
259. Demir-Cakan R., Hu Y.-S., Antonietti M., Maier J., Titirici M.-M. Facile One-Pot Synthesis of Mesoporous SnO₂ Microspheres via Nanoparticles Assembly and Lithium Storage Properties // *Chemistry of Materials.* 2008. V. 20. PP. 1227-1229.
260. Sun X., Liu J., Li Y. Oxides@C core-shell nanostructures: One-pot synthesis, rational conversion, and Li storage property // *Chemistry of Materials.* 2006. V. 18. PP. 3486-3494.
261. Nursanto E.U., Nugroho A., Hong S.A., Kim S.J., Chung K.Y., Kim J. Facile synthesis of reduced graphene oxide in supercritical alcohols and its lithium storage capacity. // *Green Chem.* 2011. V. 13. PP. 2714-2718.
262. Dhanabalanemail A., Liemail X., Agrawalemail R., Chenemail C., Wang C. Fabrication and characterization of SnO₂/graphene composites as high capacity anodes for Li-ion batteries. // *Nanomaterials.* 2013. V. 3. PP. 606-614.
263. Lian P.C., Zhu X.F., Liang S.Z., Li Z., Yang W.S., Wang H.H. High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta.* 2011. V. 56. PP. 4532-4539.
264. (a) Chang K., Wang Z., Huang G.C., Li H., Chen W.X., Lee J.Y. Few-layer SnS₂/graphene hybrid with exceptional electrochemical performance as lithium-

- ion battery anode // *J. Power Sources*. 2012. V. 201. PP. 259–266. (6) Park C.M., Hwa Y., Sung N.E., Sohn H.J. Stibnite (Sb_2S_3) and its amorphous composite as dual electrodes for rechargeable lithium batteries // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. PP. 1097–1102.
265. Jiang Z.F., Wang C., Du G.H., Zhong Y.J., Jiang J.Z. In situ synthesis of SnS_2 @graphene nanocomposites for rechargeable lithium batteries // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. PP. 9494–9496.
266. Luo B., Fang Y., Wang B., Zhou J.S., Song H.H., Zhi L.J. Two dimensional graphene- SnS_2 hybrids with superior rate capability for lithium ion storage // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. PP. 5226–5230.
267. Nair M.T.S., Pena Y., Campos J., Garcia V.M., Nair P.K. Chemically deposited Sb_2S_3 and Sb_2S_3 -cus thin films // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. PP. 2113–2120.
268. Cao F., Liu W.Q., Zhou L., Deng R.P., Song S.Y., Wang S., Su S.Q., Zhang H.J. Well-defined Sb_2S_3 microspheres: High-yield synthesis, characterization, their optical and electrochemical hydrogen storage properties // *Solid State Sci.* 2011. V. 13. PP. 1226–1231.
269. Choi J., Jin J., Jung I.G., Kim J.M., Kim H.J., Son S.U. SnSe_2 nanoplate-graphene composites as anode materials for lithium ion batteries. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. PP. 5241–5243.
270. Chen W.X., Lee J.Y., Liu Z.L. The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and $\text{SnSb}_{0.5}$ as li-ion battery anodes // *Carbon* 2003. V. 41. PP. 959–966.
271. Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K.B., Carretero-Gonzalez J., Rojo T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems // *Energy & Environ. Sci.* 2011. V. 5. PP. 5884-5901.
272. Kim S. W., Seo D.H., Ma X.H., Ceder G., Kang K. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries // *Adv. Energy Mat.* 2012. V. 2. PP. 710-721.

273. Hong S.Y., Kim Y., Park Y., Choi A., Choic N.-S., Lee K.T. Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. PP. 2067-2081.
274. Vikstrom H., Davidsson S., Hook M. Lithium availability and future production outlooks // *Appl. Energy.* 2013. V. 110. PP. 252-266.
275. Vanýsek P. "Electrochemical Series", in *Handbook of Chemistry and Physics: 92nd Edition.* 2011.
276. Stevens D. A., Dahn J. R. High capacity anode materials for rechargeable sodium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. PP. 1271-1273
277. Pan H. L., Hu Y. S., Chen L. Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage // *Energy & Environ. Sci.* 2013. V. 6. PP. 2338.
278. Whittingham M. S. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts // *Prog. Solid State Chem.* 1978. V. 12. PP. 41-99.
279. Komaba S., Matsuura Y., Ishikawa T., Yabuuchi, N. Murata W., Kuze S. Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell // *Electrochem. Commun.* 2012. V. 21. PP. 65-68.
280. Datta M. K., Epur R., Saha P., Kadakia K., Park S. K., Kuma P. N Tin and graphite based nanocomposites: Potential anode for sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. V. 225. PP. 316-322.
281. Xiao L. F., Cao Y. L., Xiao J., Wang W., Kovarik L., Nie Z. M., Liu J. High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. PP. 3321-3323.
282. Ellis B. L., Nazar L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. // *Current Opinion in Solid State & Materials Science.* 2012. V. 16. PP. 168-177.
283. Dell R. M., Rand D.A.J., Clark J. H. *Clean Energy*, RSC, 2004.
284. Kamyshny A., Gun J., Rizkov D., Voitsekovski T., Lev O. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization // *Environmental Science & Technology.* 2007. V. 41. PP. 2395-2400.

285. Kamyshny A., Goifman A., Gun J., Rizkov D., Lev O. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 degrees c: A new approach for the study of polysulfides equilibria // *Environmental Science & Technology*. 2004. V. 38. PP. 6633-6644.
286. Wang, J. Yang J., Nuli Y., Holze R. Room temperature na/s batteries with sulfur composite cathode materials. // *Electrochemistry Communications*. 2007. V. 9. PP. 31-34.
287. Park C.-W., Ryu H.-S., Kim K.-W., Ahn J.-H., Lee J.-Y., Ahn H.-J. Discharge properties of all-solid sodium–sulfur battery using poly (ethylene oxide) electrolyte // *Journal of Power Sources*. 2007. V. 165. PP. 450-454.
288. Park C-M, Hwa Y, Sung N-E, Sohn H-J. Stibnite (Sb_2S_3) and its amorphous composite as dual electrodes for rechargeable lithium batteries // *Journal of Materials Chemistry* 2010. V. 20. PP. 1097-1102.
289. Qian J., Chen Y., Wu L., Cao Y., Ai X., Yang H. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries // *Chemical Communications*. 2012. V. 48. PP. 7070-7072.
290. Yu D.Y.W., **Prihodchenko P.V.**, Masonc C.W., Batabyal S.K., Gun J., Sladkevich S., Medvedev A.G., Lev O.. High-capacity antimony sulphide nanoparticle- decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries // *Nature Communication*. 2013. V. 4. PP. 2922.
291. Y. Wolanov, **P.V. Prihodchenko**, A.G. Medvedev, R. Pedahzur , O.Lev. Zinc dioxide nanoparticulates: a hydrogen peroxide source at moderate pH. // *Environmental Science and Technology*, (2013), 47 (15), pp 8769–8774.
292. **P.V. Prihodchenko**, A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, T.A. Tripol'skaya, R. Shelkov, Y. Wolanov, J. Gun. Renewable zinc dioxide nanoparticles and coatings. // *Material Letters*, (2014), 116, PP. 282–285.
293. Zocher H. Über zinnsaure und bleisaure Salze. // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1920, bd.112, PP. 1-66.
294. Руководство по неорганическому синтезу. / Под ред. Брауэра Г. – М.: Мир, 1986, т.6, с.1887.

295. Медведев А.Г., Жубриков А.В., Бобров Д.А., Михайлов А.А., Артемов А.В., **Приходченко П.В.** Перспективный метод оценки стабильности твердых форм пероксида водорода. // Вода: химия и экология, №3, (2012), с. 65-68.
296. Dirschell W., Moersler B. Perhydrate von Aminosäuren und Säureamiden. // J. Liebigs. Ann. Chem. 1964. V.677. Is.1. P.177 – 184.
297. Giguère P.A., Liu I.D., Dugdale J.S., Morrison J.A. Hydrogen peroxide: the low temperature heat capacity of the solid and the third law entropy. // Can. J. Chem. 1954. V.32. Is.2. P.117 – 128.
298. Wolanov Y., Lev O., Churakov A.V., Medvedev A.G., Novotortsev V.M., **Prihodchenko P.V.** Preparation of pure hydrogen peroxide and anhydrous peroxide solutions from crystalline serine perhydrate. // Tetrahedron, (2010), 66, pp. 5130-5133.
299. Шарло Г. / Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. Ч.II.
300. Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. М.Е. Позина. – Л.: Госхимиздат. 1951. С.445.
301. G. Charlot, Les methods de la Chimie Analytique Analyse Quantitative Minerale, Masson et Cie., Paris, 1961.
302. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of Gottingen. 1997. Germany.
303. I. Weissbuch, F. Frolow, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz. Oriented crystallization as a tool for detecting ordered aggregates of water-soluble hydrophobic α -amino acids at the air-solution interface. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. PP. 7718-7724.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен заведующему лабораторией магнитных материалов академику, д.х.н., проф. В.М. Новоторцеву за внимание, помощь и постоянную поддержку.

Автор выражает искреннюю признательность зав. сектором окислителей к.х.н. Т.А. Трипольской за дружеское участие, неоценимую помощь в данной работе и постоянную заботу.

Автор благодарен prof. Ovadia Lev (The Hebrew University of Jerusalem, Израиль) за сотрудничество, неоценимый вклад в эту работу и поддержку.

Автор благодарен член-корр. РАН, д.х.н., проф. Ипполитову Е.Г. за тему и идею данного исследования и за научное руководство на первом этапе работы.

Автор благодарен к.х.н. А.В. Чуракову за дружбу, сотрудничество, постоянную помощь, поддержку и ценные идеи и советы.

Автор благодарен своим бывшим аспирантам к.х.н. А.Г. Медведеву, к.х.н. А.А. Михайлову и к.х.н. Е.А. Мельник за дружбу и помощь в данной работе.

Автор признателен за помощь и сотрудничество коллегам из Иерусалимского университета: Dr. J. Gun, Dr. S. Sladkevich, Dr. V.Gutkin, Dr. V. Uvarov, Y. Wolanov, Dr. R. Shelkov, Dr. D. Ryzkov, A. Voloshenko, Dr. A. Kamishny, Dr. I. Popov.

Автор благодарен за помощь и поддержку сотрудникам ИОНХ РАН: И.В. Шабаловой, д.ф.-м.н., проф. В.П. Тарасову, к.х.н. И.П. Столярову, д.х.н., проф. В.П. Данилову, к.х.н. Л.С. Скогаревой, к.х.н. Д.Г. Лемешевой, Е.С. Румянцеву, Г.П. Пилипенко, д.х.н., проф. Ю.Г. Горбуновой, к.х.н. Г.А. Киракосян, к.х.н. Л.И. Деминой, к.х.н. Жилкову В.И., д.х.н., проф. Н.А. Чумаевскому, д.х.н., проф. Л.Г. Кузьминой, д.х.н., проф. С.П. Губину, д.х.н. М.Н. Родниковой., к.х.н. А.Е. Баранчикову, д.х.н. В.К. Иванову, к.х.н. В.И. Привалову, к.х.н. В.А. Тарнопольскому, к.х.н. Л.В. Горобинскому,

д.х.н. А.С. Лилееву, к.х.н. Л.Х. Миначевой, к.х.н. Н.А. Минаевой, к.х.н. Ю.Б. Новгородову, д.х.н. К.Ю. Жижину.

Автор благодарен за сотрудничество д.х.н. М.А. Федотову, к.ф.-м.н. Д.Ф. Хабибулину (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН), prof. J.A.K. Howard (Durham University, Великобритания), Dr. Y.Y.Tay, Dr. Z. Tsakadze, prof. Alex Qingyu, Dr. D.Y.W.Yu (Nanyang Technological University, Сингапур), prof. R. Poli (UPR CNRS, Франция), к.х.н. Д.А. Панкратову (хим.факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), д.ф.-м.н., проф. М.В. Венеру (РХТУ им Д.И. Менделеева), д.х.н. Т.Л. Куловой (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН).

Автор благодарен за внимание и поддержку академику, проф., д.х.н. И.И. Моиссееву и академику, проф., д.х.н. И.Л. Еременко.

Автор благодарен за любовь к науке и терпение своим учителям в неорганической химии доценту И.Г. Присягиной и доценту, к.х.н. Ю.Н. Сычеву (МПУ, химический факультет).

Автор выражает признательность всем соавторам публикаций и коллегам по исследовательской работе.

Автор благодарит за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследований, Президиум РАН, Министерство образования и науки России, Israeli Ministry of Science, European Commission, National Foundation of Singapore.

Автор посвящает эту работу светлой памяти Инны Федоровны Голованевой (1939-2007).