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

На правах рукописи

A June

Гришанов Дмитрий Андреевич

# Пероксогерманат и пероксотеллураты аммония: синтез, строение и применение для получения наноматериалов

02.00.01-Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: д.х.н. Приходченко П.В.

Москва – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8
2.1. Пероксокомплексы германия
2.2. Пероксокомплексы теллура 21
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 29
3.1. Синтез исходных веществ и материалов 29
3.2. Элементный анализ
3.3. Термический анализ 40
3.4. Сканирующая и просвечивающая микроскопия
3.5. Спектральные методы исследования
3.6. Электрохимические исследования
3.7. Рентгенофазовый анализ (РФА) 42
3.8. Рентгеноструктурный анализ (РСА) 43
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
4.1. Синтез и кристаллическая структура пероксогерманата аммония
4.1.1. Рентгенофазовый анализ пероксогерманата аммония 52
4.1.2. Термический анализ (ТГА и ДСК) пероксогерманата аммония 52
4.2. Синтез и кристаллическая структура пероксотеллуратов аммония 55
4.2.1. Условия образования пероксокомплексов теллура(VI) 55
4.2.2. Синтез и кристаллическая структура пероксотеллуратов аммония 58
4.2.3. Рентгенофазовый анализ и КР-спектроскопия пероксотеллуратов
аммония
4.2.4. Термический анализ (ТГА и ДСК) пероксотеллуратов аммония 65
4.3. Получение высокорастворимого аморфного диоксида германия 67
4.4. Синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида
графена и оксида германия(IV)71
4.5. Синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида
графена и соединений теллура (включая элементарный теллур) 79

4.6. Анодные материалы на основе восстановленного оксида графена и
соединений германия и теллура, полученные «пероксидным» методом, для
литий- и натрий-ионных аккумуляторов 92
4.6.1. Исследование материалов на основе восстановленного оксида графена
и оксида германия(IV) в составе анодов литий-ионных аккумуляторов 95
4.6.2. Исследование материалов на основе восстановленного оксида графена
и теллуридов олова(II) и сурьмы(III) в составе анодов литий- и натрий-
ионных аккумуляторов
5. ВЫВОДЫ 107
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 109

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

#### Актуальность работы

Наноматериалы на основе соединений р-элементов представляют большой научный и практический интерес, при этом значительная часть работ в этой области ориентирована на получение композиционных материалов, в которых соединения р-элементов образуют тонкие пленки. Одним из важных направлений в разработке подходов к получению данных материалов является поиск новых прекурсоров, поскольку именно состав и свойства исходных соединений во многом определяют метод синтеза и характеристики получаемого материала. Недавно было показано, что воднопероксокомплексов пероксидные растворы олова И сурьмы могут эффективно применяться в качестве исходных систем для формирования наноразмерных покрытий на основе соединений данных элементов на подложках различного состава и морфологии [1-4]. Однако применение реальных технологиях ограничено данного подхода В вследствие использования неустойчивых и/или токсичных органических оснований (например, тетраметиламмоний гидроксида) для получения исходных пероксокомплексов олова и сурьмы. Это обусловлено тем, что гидроксоокиси олова(IV) и сурьмы(V) растворяются только в сильных основаниях, а применение неорганической щелочи не позволяет в дальнейшем получать чистые оксиды (или сульфиды), не содержащие щелочных металлов. В отличие от олова(IV) и сурьмы(V), гидроксиды германия(IV) и теллура(VI) имеют более высокую растворимость в воде (и в более широком диапазоне pH) и растворяются в водном растворе аммиака. Также на примере солей щелочных металлов было показано, что, подобно другим р-элементам, германий(IV) и теллур(VI) в основных водных растворах образуют пероксокомплексы уже при относительно невысоких (3% масс.) концентрациях пероксида водорода в системе [5, 6]. В связи с выявление условий образования, получение и характеризация ЭТИМ

пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония и разработка методов их использования для получения наноматериалов представляются актуальными.

#### Цель работы

Цель работы заключается в разработке методов синтеза пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония, установлении особенностей их строения и свойств и разработке эффективных методов получения функциональных материалов с использованием пероксосоединений германия(IV) и теллура(VI) в качестве прекурсоров.

#### Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны водно-пероксидные растворы гидроксосоединений германия(IV) и теллура(VI), кристаллические пероксогерманат и пероксотеллураты аммония, композиционные материалы на основе оксида графена, полученные с использованием пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония в качестве прекурсоров.

#### Задачи

В соответствии с поставленной целью работы сформулированы следующие задачи:

- Разработка методов синтеза и получение кристаллических пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония. Исследование их структуры и свойств.
- Разработка метода формирования тонких пленок пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония, а также совместное осаждение пероксокомплексов теллура(VI) и олова(IV) или теллура(VI) и сурьмы(V) на поверхности частичек оксида графена.
- Получение композиционных материалов на основе оксида германия(IV) и восстановленного оксида графена.
- Получение композиционных материалов на основе элементарного теллура, теллуридов олова(II) и сурьмы(III) и восстановленного оксида графена из пероксидсодержащих прекурсоров.

5. Исследование электрохимических характеристик полученных композиционных материалов на основе оксида германия(IV) и теллуридов олова(II), сурьмы(III) и оксида графена в качестве анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

#### Научная новизна

1. Впервые получены кристаллические пероксогерманат и пероксотеллураты аммония, которые охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), термогравиметрии (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

2. Впервые охарактеризована кристаллическая структура пероксогерманата и пероксотеллуратов амммония. В случае пероксотеллуратов аммония- это первые примеры структурно охарактеризованных неорганических пероксосоединений теллура.

3. Впервые на примере пероксокомплексов теллура(VI) и олова(IV), а также теллура(VI) и сурьмы(V) показано, что можно совместно количественно осаждать данные соединения в виде тонких аморфных пленок на поверхности других материалов, в частности, частичек оксида графена, причем соотношение р-элементов в получаемой пленке можно регулировать, изменяя соотношение соответствующих пероксосоединений в исходном растворе.

4. Впервые с использованием пероксосоединений получены композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена и диоксида германия, элементарного германия, диоксида теллура, элементарного теллура, а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III).

5. Материалы на основе восстановленного оксида графена и оксида германия(IV), а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III), полученные с использованием соответствующих пероксокомплексов, впервые охарактеризованы в качестве анодных материалов для литий и натрий-ионных аккумуляторов.

6

#### Практическая значимость работы

Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы для получения композиционных материалов на основе оксида графена и соединений теллура и германия, которые, в свою очередь, являются перспективными анодными материалами для литий- и натрийионных аккумуляторов.

Подходы, использованные в работе при изучении равновесий в воднопероксидных растворах пероксогерманата и пероксотеллуратов, могут быть распространены на подобные системы при изучении равновесий в воднопероксидных растворах других элементов.

Полученный с помощью разработанного метода из пероксогерманата аммония высокорастворимый аморфный диоксид германия может быть использован в качестве удобного прекурсора для получения широкого спектра соединений германия.

#### На защиту выносятся:

- Метод синтеза кристаллических пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония.
- Кристаллическая структура пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).
- Метод формирования тонких аморфных пленок на основе пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония на поверхности подложки, в частности, на поверхности частиц оксида графена, и их химические превращения в другие соединения германия и теллура в составе композиционного материала.
- Результаты исследования полученных наноматериалов на основе оксида германия(IV), теллуридов олова(II), сурьмы (III) и восстановленного оксида графена в качестве анодных материалов для литий и натрий-ионных аккумуляторов.

### 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

#### 2.1. Пероксокомплексы германия

Ha сегодняшний наибольшее день число структурно охарактеризованных координационных пероксосоединений приходится на В элементов [7-15]. соединения переходных отличие от них, пероксокомплексы р-элементов исследованы в меньшей степени.

Из координационных пероксосоединений р-элементов наиболее хорошо изучены соединения бора [16, 17]. Для других р-элементов известны лишь отдельные примеры структурно охарактеризованных пероксосоединений. Так, в литературе имеются данные о пероксокомплексах кремния [17, 19], олова [20-24], сурьмы [25-27], галлия [28-30].

Пероксокомплексы германия также относятся к малоизученному классу соединений. Большинство описанных в литературе пероксосоединений германия являются германийорганическими соединениями [19, 31-37], которые, как правило, получают взаимодействием в неводном растворителе (эфир, гексан) в присутствии азотистых оснований галогенгерманатов с гидропероксидами (включая концентрированный пероксид водорода) по схемам:

 $R^{1}_{4-n}GeX_{n} + R^{2}OOH \rightarrow R^{1}_{4-n}Ge(OOR^{2})_{n}$   $R_{3}GeX + H_{2}O_{2} \rightarrow R_{3}GeOOH$   $R_{3}GeX + H_{2}O_{2} \rightarrow R_{3}GeOOGeR_{3}$ 

Однако несмотря на то, что германийорганические пероксиды давно известны, в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) к настоящему времени имеются сведения лишь о 10 структурно охарактеризованных пероксокомплексах германия с органическими лигандами [38-46] (таблица 1).

№	Комплекс	Длины связей, (Å)				cc.
		0-0	Э-ОО	Ge-µO	Ge-Э	
			[среднее	[среднее	[среднее	
			значение]	значение]	значение]	
1 <b>a</b>	TPPGe(OOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.478(6)	1.865(3)	-	-	[38]
	C11 - N1 - D1 - C23 - DC9 C10 - N2 - B61 - C24 - C10 - C12 C10 - N2 - B61 - C24 - C10 - C12 C10 - N2 - C13 - C14 - C10 - C12 C18 - C17 - C4 - C23 - C13 - C14					
1 <b>б</b>	TPPGe(OOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.478(6)	1.845(3)	-	-	
	C36 C36 C32 C32 C32 C32 C32 C32 C32 C32 C32 C32					
2 <b>a</b>	$(C_6H_5)_3$ GeOOSi $(C_6H_5)_3$	1.489(6)	1.742(5)	-	GeSi	[39]
			Ge(Si)- OO		4.116	
3 <b>a</b>	$(2,6-\text{Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ge}(\mu-\eta^2-$	1.47(1)	1.857(5)	-	Ge-Ge* -	[40]
	Arl C(11) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2				2.441(2)	

Габлица 1. Данные РСА	пероксокомплексов ге	рмания(IV) [38-46]
-----------------------	----------------------	--------------------

3 <b>б</b>	$(i-\Pr_3C_6H_2)_2Ge(\mu-\eta^2-O_2)Sn(i-P_2C_1H_2)$	1.521(3)	Ge-O2 –	-	Ge-Sn –	[41]
	$\mathbb{P}_{3}\mathbb{C}_{6}\mathbb{H}_{2})_{2}$		1.965(2);		2.6347(7)	
	and the second		Sn-O1 –			
			1.952(2)			
3в	$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\mu-\eta^2-$	1.503(11)	Ge1-O2 -	_	Ge-Pt –	[42]
	$O_2)Ge[N(SiMe_3)_2]_2$		1.847(8);		2.4286(13)	
			Pt1-O1-			
	Ptl Get Ptl Std		2.050(8)			
4 <b>a</b>	$Ar'(OH)Ge(\mu-O)(\mu-\eta^2-$	1.501(10)	Ge1-O4 -	Ge1-O3 -	Ge1Ge2	[43]
- a	O <sub>2</sub> )Ge(OH)Ar' $G_{1}$ $G_{1}$ $G_{1}$ $G_{2}$ $G_{$		1.822(7);	1.754(7);	2.885(2)	
			Ge2-O5 -	Ge2-O3 -		
			1.836(8);	1.750(7);		
			[1.829]	[1.752]		
4 <b>б</b>	Ar'Ge( $\mu$ -O) <sub>2</sub> ( $\mu$ - $\eta$ <sup>2</sup> -O <sub>2</sub> )GeAr'	1.528(7)	Ge1-O3 -	Ge1-O1 -	Ge1Ge2	[44]
	<sup>O4</sup>		1.811(6);	1.792(5);	2.4127(10)	
	Ge2 O2 Ge1 C1		Ge2-O4 -	Ge2-O2 -		
			1.825(5);	1.812 (5);		
			[1.818]	[1.802]		
5 <b>a</b>	$(2,6-Et_2C_6H_3)_2Ge(\mu-CH_2)(\mu-\eta^2-$	1.45(1)	Ge(1)-	Ge(1)-	Ge1Ge2	[45]
	$O_2)Ge(2,6-Et_2C_6H_3)_2$		O(1) -	μC(1) -	2.90(1)	
			1.80(1);	1.95(1);		
			Ge(2)-	Ge(2)-		
			O(2) -	μC(1) -		
			1.76(1);	1.90(1);		
			[1.78]	[1.925]		

5 <b>б</b>	$ \begin{array}{c c} \bullet & (Mes)_2 GeC(Ph) = C(\mu - \eta^2 - O_2) Ge(Mes)_2 \end{array} $	1.42(1)	Ge(1)-	Ge(1)-	Ge1Ge2	[46]
			O(1) -	μC(1) -	3.377	
	<i>B</i>		1.79(1);	1.94(1);		
			Ge(2)-	Ge(2)-		
			O(2) -	μC(2) -		
			1.81(1);	1.95(1);		
			[1.80]	[1.945]		

К настоящему моменту известен единственный моноядерный пероксокомплекс германия  $TPPGe(OOCH_2CH_3)_2$ [38], TPP где тетрафенилпорфирин. Данный комплекс получен при взаимодействии  $TPPGe(OH)_2$ , растворенного В дихлорметане, с раствором этилгидропероксида в эфире. В результате реакции выделено и структурно охарактеризовано два кристаллических соединения 1а и 1б (рис. 1).



Данные соединения являются двумя изомерами моноядерного комплекса, В котором атом германия координирует два концевых этилпероксидных лиганда, расположенных над под плоскостью, И образованной порфириновым кольцом. Расстояние О-О в обеих формах одинаково и составляет 1.478(6) Å, что на 0.017 Å длинее, чем расстояние О-О в молекуле пероксида водорода - 1.461(3) Å [47]. Кристаллы 1a и 1б отличаются главным образом расположением атомов в этилпероксиде. В 1а

11

атомы кислорода и углерода расположены в плоском зигзаге, расстояние Ge-OO составляет 1.865(3) Å, в то время как в 1**б** фрагмент  $O_2C_2$  неплоский с неупорядоченным положением концевого атома углерода, расстояние Ge-OO составляет 1.845(3) Å, на 0.02 Å короче, чем в 1**a**. Вследствие данной неупорядоченности в кристалле 1**б** расстояния между атомами этилпероксидного лиганда определены менее точно. На рис. 1 показана ориентация наиболее заселенной позиции (54.8%) перекисного лиганда в 1**б**.

Кристаллическая структура единственного биядерного пероксокомплекса, включающего атомы описана Geи Si, В [39]  $(C_6H_5)_3$ GeOOSi $(C_6H_5)_3$  2a (рис. 2). В симметричном комплексе атомы Ge и Si находятся в центре слегка искаженного тетраэдра, вершинами которого являются атом О пероксогруппы и атомы углерода фенильных колец С1, С7, С18. Атомы кислорода лежат в одной плоскости с атомами германия и кремния. Расстояние О-О в комплексе 1.489(6) Å, что на 0.028 Å длиннее, чем в молекуле пероксида водорода [47]. Длина связи Ge(Si)-OO равна 1.742(5) Å, что на 0.123 Å короче, чем в моноядерном комплексе 1**a** [38].



**Рис. 2.** Структура (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeOOSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>[39].

Три биядерных пероксокомплекса германия 3**а-в**, содержащие связь германий-элемент (Ge-Э), описаны в [40-42] (рис. 3).



**Рис. 3.** Структуры комплексов со связью Ge-Э.

Биядерный симметричный пероксокомплекс германия со связью Ge-Ge,  $(2,6-\text{Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ge}(\mu-\eta^2-\text{O}_2)\text{Ge}(2,6-\text{Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  [40] 3a (рис. 3) получен при взаимодействии раствора  $(2,6-\text{Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{Ge}=\text{Ge}(2,6-\text{Et}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$  в толуоле с кислородом при -78 °C и при 20 °C. Комплекс включает четырехчленный цикл с двумя атомами германия, соединенными  $\mu-\eta^2$ -ОО группой. Расстояние O-O в комплексе 1.47(1) Å, что на 0.01 Å длиннее, чем в молекуле пероксида водорода [47]. Расстояние Ge-Ge составляет 2.441(2) Å. Длины связей Ge-OO равны 1.857(5) Å, что на 0.115 Å длиннее, чем в комплексе 2a, не содержащем связи Ge-элемент.

Биядерный пероксокомплекс германия-олова со связью Ge-Sn,  $(i-\Pr_3C_6H_2)_2Ge(\mu-\eta^2-O_2)Sn(i-\Pr_3C_6H_2)_2$  [41] 36 (рис. 3) получен при пропускании сухого воздуха через раствор комплекса  $(i-\Pr_3C_6H_2)_2Ge=Sn(i-\Pr_3C_6H_2)_2$  в н-гексане при 0 °C.

Сравнивая пероксокомплексы 3**a** и 3**б** (рис. 3), можно заключить, что замена германия на олово, а также увеличение объема заместителя в фенильном лиганде (замена этильного заместителя на изопропильный) и добавление его не только в орто-положения, но и в пара приводит к удлинению расстояния О-О в комплексе 3**б** на 0.051 Å (длина связи О-О составляет 1.521(3) Å против 1.47(1) Å в комплексе 3**a**), а также существенному удлинению связи Ge-OO (на 0.098 Å, до 1.965(2) Å против 1.867(5) Å в 3**a**). Расстояние Ge-Sn в 3**б** составляет 2.6347(7) Å, что почти на 0.2 Å больше, чем в 3**a** со связью Ge-Ge (2.441(2) Å).

Биядерный пероксокомплекс германия-платины со связью Ge-Pt,  $(Et_3P)_2Pt(\mu-\eta^2-O_2)Ge[N(SiMe_3)_2]_2$  [42] 3в (рис. 3), получен в реакции  $(Et_3P)_2PtGe[N(SiMe_3)_2]_2$  с кислородом в н-гексане. Расстояние O-O 1.503(11) Å на 0.042 Å больше, чем в свободной молекуле пероксида водорода [47]. Длины связей Ge-OO 1.847(8) Å и Ge-Э (Pt) 2.4286(13) Å на 0.01 Å и на 0.0124 Å короче, чем в комплексе 3а (1.857(5) Å и 2.441(2) Å соответственно).

Два биядерных пероксокомплекса, включающие помимо пероксо- также оксомостик(и), Ar'(OH)Ge( $\mu$ -O)( $\mu$ - $\eta^2$ -O<sub>2</sub>)Ge(OH)Ar' [43] 4**a** и Ar'Ge( $\mu$ -O)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^2$ -O<sub>2</sub>)GeAr' [44] 4**6** (рис. 4) представлены ниже:



Рис. 4. Структуры комплексов, включающие оксомостики [43, 44].

Пероксокомплекс с одним оксомостиком 4a (рис. 4) получен при действии на комплекс Ar'Ge=GeAr' (Ar' - C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Pr<sup>i</sup><sub>2</sub>)<sub>2</sub>) оксида азота(I) (N<sub>2</sub>O) в толуоле при нормальном давлении. Соседние атомы Ge связаны одним оксо- и одним пероксомостиками, за счет чего и формируется пятичленный металлоцикл. Расстояние O-O 1.501(10) Å, что на 0.04 Å длиннее, чем в свободной молекуле пероксида водорода [47]. Среднее значение расстояний Ge-OO составляет 1.829 Å, что значительно короче данного расстояния в пероксокомплексах со связью Ge-элемент. Среднее значение длин связей, образованных оксомостиком, 1.752 Å. Связи Ge-Ge нет, расстояние Ge1-Ge2 равно 2.885(2) Å.

Пероксокомплекс с двумя оксомостиками 46 (рис. 4) получен в реакции Ar'Ge=GeAr' с кислородом в толуоле. Расстояние O-O самое большое из всех 10 перечисленных пероксокомплексов германия и составляет 1.528(7) Å. Среднее значение расстояний Ge-OO составляет 1.818 Å, что на 0.011 Å короче данного расстояния в пероксокомплексе 4a с одним оксомостиком. Среднее значение длин связей, образованных оксомостиком, 1.802 Å, напротив, длиннее на 0.05 Å, чем в комплексе 4a. Интересно отметить, что несмотря на то, что расстояние Ge-Ge довольно короткое и составляет 2.4127(10) Å, связи Ge-Ge нет, поскольку все 4 координационные возможности атомов Ge реализованы.

Два пероксокомплекса,  $(2,6-Et_2C_6H_3)_2Ge(\mu-CH_2)(\mu-\eta^2-O_2)Ge(2,6-Et_2C_6H_3)_2$ [45] **5а** и (Mes)<sub>2</sub>GeC(Ph)=C( $\mu-\eta^2-O_2$ )Ge(Mes)<sub>2</sub> [46] **5б**, содержащие помимо пероксо- также углеродные мостики, представлены на рис. 5.



Рис. 5. Структуры пероксокомплексов с углеродными мостиками [45, 46].

Биядерный комплекс 5a (рис. 5), содержащий помимо пероксомостика углеродный мостик с одним атомом углерода, получен в результате облучения галогеновой лампой раствора  $(2,6-Et_2C_6H_3)_2Ge(\mu-CH_2)Ge(2,6-Et_2C_6H_3)_2$  в сухом бензоле при барботировании его кислородом в присутствии тетрафенилпорфирина в качестве сенсибилизатора. Комплекс включает пятичленный цикл, в котором атомы германия соединены одним пероксо- и одним углеродным мостиками. Расстояние O-O 1.45(1) Å, что на 0.01 Å короче, чем в молекуле пероксида водорода [47]. Среднее значение расстояний Ge-OO составляет 1.78 Å.

Сопоставляя расстояния O-O (1.45(1) Å) и Ge-OO (среднее значение 1.78 Å) в комплексе 5а и в комплексе 3а O-O (1.47(1) Å) и Ge-OO (1.857 Å), имеющих 2,6-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> заместители, можно сделать вывод, что введение метиленовой группы, занимающей мостиковое положение между двумя атомами германия, приводит к укорочению расстояний O-O (на 0.02 Å) и Ge-OO (0.077 Å) в комплексе 5а.

Биядерный пероксокомплекс 56 (рис. 5), содержащий помимо пероксомостика углеродный мостик с двумя атомами углерода, получен в результате облучения галогеновой лампой (Mes)<sub>2</sub>GeC(Ph)=CGe(Mes)<sub>2</sub> в смеси ацетонитрила-дихлорметана (4:1). Комплекс включает шестичленный цикл, в котором атомы германия связаны одним пероксо- и одним углеродным мостиками. Расстояние O-O самое короткое из всех 10 структурно охарактеризованных германийорганических пероксокомплексов - 1.42(1) Å, что на 0.04 Å короче, чем в молекуле пероксида водорода [47]. Среднее значение расстояний Ge-OO составляет 1.80 Å, на 0.02 Å больше, чем в комплексе 5а с одним мостиковым атомом углерода метиленовой группы.

До последнего времени в литературе отсутствовали какие-либо сведения о существовании неорганических пероксокомплексов германия, выделенных из водных растворов. Недавно в лаборатории пероксидных соединений ИОНХ РАН были изучены водно-пероксидные растворы германатов и впервые выделены и охарактеризованы методами рентгеноструктурного, рентгенофазового и термического анализа неорганические кристаллические пероксокомплексы германия 6**a**, 6**б** и 6**в** [5]:

$$\begin{split} & K_6[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 14H_2O~(6a),\\ & Cs_{4.2}(NH_4)_{1.8}[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 8H_2O~(6b),\\ & K_{2.4}(NH_4)_{3.6}[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O~(6b). \end{split}$$

16

Бесцветные кристаллы пероксогерманатов образуются при добавлении 3% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к растворам гидроксогерманатов калия, калия/аммония и цезия/аммония.

Кристаллическая структура всех трех соединений 6**а-в** содержит в своем составе центросимметричный гексаядерный пероксогерманат-анион  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$  (рис. 6).



**Рис. 6.** Строение пероксогерманат-аниона [Ge<sub>6</sub>(µ-OO)<sub>6</sub>(µ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>6–</sup> в структуре K<sub>6</sub>[Ge<sub>6</sub>(µ-OO)<sub>6</sub>(µ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]·14H<sub>2</sub>O [5] (6**a**).

Неорганический пероксокомплекс германия ба состоит из гексаядерного пероксидсодержащего аниона  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$  (рис. 6), катионов калия и молекул воды. В центросимметричном анионе все шесть атомов германия обладают тригональным бипирамидальным координационным окружением. Вершины заняты пероксолигандами, в то время как оксо- и гидроксогруппы лежат в экваториальной плоскости. Соседние атомы Ge связаны одним пероксомостиками, одним оксо- и за счет чего И формируются пятичленные металлоциклы. Расстояния О-О в анионе 1.4896(15) - 1.4908(14) Å, что примерно на 0.03 Å длиннее, чем в молекуле пероксида водорода 1.461(3) Å [47], и на 0.0114 – 0.0102 Å короче, чем в (1.501(10))Å), германийорганическом пероксокомплексе 4**a** также

включающем пятичленный цикл и координированные германиями ОН-группы. Расстояния Ge-OO (1.884(1) - 1.916(1) Å) значительно длиннее (на 0.055 - 0.087 Å), чем расстояние в германийорганическом пероксокомплексе 4**a** (среднее значение 1.829 Å).

Все концевые ОН-группы направлены наружу от центра аниона. Очевидно, такое расположение гидроксогрупп способствует формированию межанионных водородных связей (Н-связей).

Одна элементарная ячейка содержит семь молекул воды. Шесть молекул воды координируются катионами калия, одна из них занимает внешнесферное положение. Все атомы водорода молекул воды участвуют в образовании H-связей.

Все шесть гидроксолигандов аниона [Ge<sub>6</sub>(µ-OO)<sub>6</sub>(µ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> принимают участие в образовании водородных связей с четырьмя соседними анионами. Последние формируют отрицательно заряженные слои перпендикулярно *ас*-диагонали (рис. 7**a**). Пространство между этими слоями заполнено катионами калия и молекулами воды.



**Рис. 7.** Образование водородных связей и анионных слоев в структурах  $K_{6}[Ge_{6}(\mu-OO)_{6}(\mu-O)_{6}(OH)_{6}]\cdot 14H_{2}O(a),$   $Cs_{4,2}(NH_{4})_{1.8}[Ge_{6}(\mu-OO)_{6}(\mu-O)_{6}(O)_{6}(OH)_{6}]\cdot 8H_{2}O(b).$ 

Соединение 66 состоит из аниона  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$ , катионов цезия/аммония и молекул воды. В отличие от 6а, все молекулы воды в структуре 66 координируются катионами цезия и, выступая в качестве доноров протонов, образуют две водородные связи с соседними анионами или с кислородными атомами молекул воды. Четыре из шести терминальных гидроксогрупп каждого аниона участвуют в образовании водородных связей с пероксолигандами четырех соседних  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$  анионов, образуя отрицательно заряженные слои, перпендикулярные оси *a* (рис. 76). Как и в структуре 6а, в 66 пространство между этими слоями заполнено катионами цезия/аммония и молекулами воды. В соединении 6в анионы объединены системой водородных связей в слои, которые подобны слоям структуре 6б.

Большое значение в исследовании условий образования, состава, строения и свойств целого ряда пероксидных соединений как переходных [48-50], так и непереходных [51-53] элементов до выделения их в виде индивидуальных кристаллических соединений играет спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Учитывая высокую чувствительность данного метода к изменениям в координационной сфере, можно ожидать, что ЯМР <sup>73</sup>Ge является наилучшим методом изучения пероксидных растворов германия. Однако в литературе описано мало примеров использования метода ЯМР <sup>73</sup>Ge ввиду его сильной ограниченности из-за ряда сложностей, таких как низкое гиромагнитное отношение и резонансная частота, а также малое природное содержание единственного магнитного изотопа <sup>73</sup>Ge [54].

В работе [55] методом ЯМР <sup>19</sup>F исследованы водно-пероксидные растворы ( $NH_4$ )<sub>2</sub>[GeF<sub>6</sub>], которые получали путем растворения гексафторгерманата аммония в растворах пероксида водорода с добавлением водного раствора аммиака до рН 6-7. Последующая отгонка растворителя приводила к концентрированию  $H_2O_2$  и образованию в полученной системе по данным ЯМР <sup>19</sup>F октаэдрических фторидных пероксокомплексов германия

состава [GeF<sub>n</sub>(OOH)<sub>6-n</sub>]<sup>2-</sup>. Попытки выделить подобные гидропероксофторокомплексы германия в твердом виде не предпринимались.

Авторы [5] исследовали водно-пероксидные растворы германатов с использованием метода ЯМР <sup>17</sup>О.



**Рис. 8.** Спектры ЯМР <sup>17</sup>О 1М раствора германата цезия в H<sub>2</sub>O (**a**) и в 8% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**б**); 1М NaOH в 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**в**).

В результате исследований показано, что после добавления 8% раствора пероксида водорода к исходному раствору гидроксогерманата цезия с химическим сдвигом (XC) 67.1 м.д. (рис. 8, кривая a, сигнал A) происходит резкое снижение интенсивности первоначального сигнала, отвечающего кислород-анионам, и появляется сигнал пероксида с ХС 219.7 м.д. (рис. 8, кривая **б**). Учитывая тот факт, что аналогичный сдвиг сигнала H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в спектрах ЯМР <sup>17</sup>О происходит при добавлении к раствору NaOH 4% раствора 8, пероксида водорода (рис. кривая **B**), авторами [5] высказано предположение, значительное снижение интенсивности ЧТО сигнала гидроксо- и оксогрупп, координированных атомом германия(IV), после добавления пероксида водорода может косвенно свидетельствовать о превращениях в исходной координационной сфере атомов германия(IV) и их замене на гидропероксо- и пероксогруппы.

#### 2.2. Пероксокомплексы теллура

В настоящее время растет интерес к химии теллура, особенно в связи с её сходством с химией серы и селена. Теллур, наряду с другими халькогенами (за исключением Ро), может существовать в различных степенях окисления, от -2 до +6, участвовать в окислительновосстановительных процессах, формировать полиядерные цепочки (Te)<sub>n</sub>, S-Te или Se-Te, а также, несмотря на металлические свойства, способен формировать прочные связи C-Te в органотеллуридах [56, 57].

Сера и селен, которые входят в состав многих ферментов, являются наиболее изученными элементами среди халькогенов с точки зрения биохимии [58-60]. Биохимические свойства соединений серы исследовались многих лет. Подробное изучение соединений селена – течение протеиногенной аминокислоты селеноцистеина и белков на его основе началось относительно недавно [59-61]. Аналогичные теллурсодержащие ферменты до сих пор не выявлены, т.к. теллур не является важным элементом в живых организмах, но имеются синтетические аналоги обладающие антиоксидантными свойствами. аминокислот, Таковыми являются теллуроцистеин, теллурометионин и теллуросубтилизин [56, 57, 62, 63]. Соединения теллура известны как ингибиторы ферментов за счет взаимодействия с ферментами на основе цистеина и селеноцистеина, а вследствие этого токсичны, а также генерируют активные формы кислорода, в частности, пероксид водорода. С другой стороны, в клетке всегда присутствует пероксид водорода, концентрация которого на порядок выше других форм активного кислорода (гидроксил-радикал и другие) и определяет количество последних [64].

Среди пероксосоединений халькогенов наиболее изучены пероксосоединения серы. Например, при взаимодействии пероксида водорода с серной кислотой образуется пероксомоносерная кислота (кислота Каро) H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> [65]. Также получены и охарактеризованы различные пероксомоносульфаты [66-70] и пероксодисульфаты [71-76].

В 1901 году был описан электрохимический синтез перселената калия [77]. Авторами [78] сообщалось о получении пероксомоноселеновой кислоты при пергидролизе хлорселеновой кислоты, а также при взаимодействии водного раствора селеновой кислоты с пероксидом водорода. В то же время в работе [79] описывался способ получения пероксомонотеллуровой кислоты взаимодействием хлортеллуровой кислоты с пероксидом водорода, но получали ее обменной реакцией в ионообменной колонне. Влияние пероксида водорода на ионизацию теллуровой кислоты в водном растворе исследовали потенциометрическим методом [80]; реакцию между водорода и теллуровой кислотой описывали следующим пероксидом уравнением:

$$xTe(OH)_6 + yH_2O_2 \leftrightarrow H^+ + Te_x(H_2O_2)_y^-$$

Однако несмотря на бурное развитие химии халькогенов, в литературе отсутствуют какие-либо сведения о кристаллических структурах пероксосоединений селена и неорганических пероксосоединений теллура. Большинство исследований, посвященных соединениям теллура, а также материалам на их основе связано с изучением теллуридов, элементарного теллура и его оксидов. В частности, мало исследовано взаимодействие соединений теллура с водно-пероксидными растворами.

На настоящий момент структурно охарактеризован лишь один органический комплекс теллура с пероксидом водорода –  $[Te-\mu(O(CH_2)_2-CH_2)_2]_2(\mu-O)(\mu-\eta^2-O_2)$  [81] 7в (рис. 9), который получен при взаимодействии  $Te[(CH_2)_3OH]_2$  7а в дихлорметане с 29% раствором пероксида водорода по схеме:



При этом на первой стадии под действием пероксида водорода происходит депротонирование гидроксипропильных групп комплекса 7**a** и координация теллуром атомов кислорода лигандов с образованием двух симметричных пятичленных хелатных циклов у атома теллура в интермедиате 7**6**, который затем димеризуется за счет связывания двух атомов теллура одним оксо- и одним пероксомостиками с образованием пероксокомплекса 7**в**. Данный пероксокомплекс теллура не растворим в воде.



**Рис. 9.** Структура пероксокомплекса теллура [Te-μ(O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-O)(μη<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>) 7**6**, охарактеризованного методом PCA [81].

В димерном симметричном комплексе 7в атомы теллура имеют октаэдрическое координационное окружение. Каждый гипервалентный атом теллура связан с четырьмя атомами кислорода, образующими искаженное плоскоквадратное окружение, о чем свидетельствуют значения углов O1-Te1-O3 (O1\*-Te1\*-O3) и O2-Te1-O4 (O2\*-Te1\*-O4), равные 175.0° и 172.3(1)° соответственно. Центральное кольцо комплекса 7в содержит 1,2,4-триокса-3,5-дителлуролановую часть, которая включает в себя пероксидную связь O4-O4\* с расстоянием O-O 1.477(4) Å, которое больше на 0.01 Å, чем в молекуле пероксида водорода 1.461(3) Å [47]. Два атома теллура связаны

одним оксо- (расстояния Te1-O3 (Te1\*-O3) 1.968 Å) и одним пероксомостиками. Расстояния Te1-O2 (Te1\*-O2\*) 1.983(3) Å короче на 0.01 Å, чем расстояния Te1-O1 (Te1\*-O1\*) 1.993(3) Å. Расстояния Te1-C6 (Te1\*-C6\*) 1.124(6) Å и Te1-C3 (Te1\*-C3\*) 1.125(6) практически равны. Таким образом, комплекс является высоко симметричным.

Данный пероксокомплекс теллура 7в исследован методом <sup>125</sup>Те ЯМР в дейтерохлороформе (CDCl<sub>3</sub>). В спектре регистрируется единственный интенсивный сигнал с химическим сдвигом 1123.7 м.д. (рис. 10).



**Рис. 10.** Спектр ЯМР <sup>125</sup> Те пероксокомплекса теллура (7в) [81].

В литературе также имеются сведения о единственном кристаллическом аддукте пероксида водорода и органического комплекса теллура –  $(8-Me_2NC_{10}H_6)_2TeO_2\cdot 3H_2O\cdot H_2O_2$  [82] (рис. 11), который получен при добавлении 35% водного раствора пероксида водорода к суспензии комплекса ( $8-Me_2NC_{10}H_6$ ) $_2TeO_2$  в воде. По данным РСА в кристаллизационной молекуле пероксида водорода расстояние O4'-O5', равное 1.447(8) Å, меньше на 0.014 Å, чем в свободной молекуле пероксида водорода [47], что может быть обусловлено образованием межмолекулярных контактов с молекулами воды (расстояния O4'-O3'H<sub>2</sub>O и O5'-O3''H<sub>2</sub>O равны 2.97(1) Å и 2.71(1) Å соответственно), а также с кислородом O1 комплекса (расстояние O1-O4' равно 2.611(9) Å).



**Рис. 11.** Структура сокристаллизата (8-Me<sub>2</sub>NC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>TeO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, охарактеризованного методом PCA [82].

Многие органические пероксосоединения теллура не выделены и структурно не охарактеризованы, однако часто применяются для осуществления ряда каталитических процессов. Так, например, они принимают участие в реакциях окисления сульфидов до сульфоксидов [83], реакциях бромирования [84, 85], а также преобразования синглетного кислорода и воды в пероксид водорода посредством теллурпирилиевых красителей [86].

Таким образом, можно сделать вывод о значимости и актуальности исследований взаимодействия соединений халькогенов и пероксида водорода, в частности, соединений теллура.

Неорганические пероксокомплексы теллура до настоящего времени не были описаны. Следует отметить, что несмотря на отсутствие комплексов такого типа, замена органических лигандов неорганическими могла бы

решить несколько важных задач, возникающих при применении пероксотеллуратов, в частности, проблему растворимости.

В литературе описано мало примеров использования метода ЯМР <sup>125</sup>Те для исследования водных растворов теллуратов. Например, имеются сведения об использовании ЯМР <sup>125</sup>Те для исследования равновесий водных растворов теллуровой кислоты, описывающего существование линейного трехъядерного теллурат-аниона [87]. В работе [88] изучалось взаимодействие TeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-анионов с водой для получения октаэдрических теллуратов.

В работе [52] методом ЯМР <sup>125</sup>Те спектроскопии исследованы воднопероксидные растворы гидроксосоединений теллура(VI) на примере теллурата цезия. Авторами предположено, что в водном растворе при высоких значениях рН в равновесии находятся тримерные и димерные формы теллура(VI).



Показано, что при взаимодействии исходных теллурат-анионов с пероксидом водорода исчезают исходные резонансные сигналы и появляются новые, различной формы и интенсивности, что объясняется замещением оксо- и гидроксогрупп на пероксо- и гидропероксогруппы. Предположено, что в первую очередь образуются симметричные формы теллура (VI), в которых атомы теллура(VI) связаны между собой одним или двумя пероксомостиками, например, димерные анионы:



Таким образом, на сегодняшний день сруктурно охарактеризовано 10 германийорганических пероксокомплексов: один моноядерный комплекс, включающий концевой этилпероксидный лиганд, представленный двумя изомерами; один биядерный комплекс с мостиковой пероксогруппой между атомами Ge и Si; три биядерных комплекса со связями Ge-элемент (Ge-Ge, Ge-Sn, Ge-Pt), В которых атомы германия соединены ОДНИМ пероксомостиком, таким образом создавая четырехъядерный цикл; два пероксокомплекса, включающие помимо пероксомостика один или два оксомостика, образуя пятичленный цикл, и не содержащие связи Ge-Ge; а также два комплекса, содержащие помимо связи О-О углеродные мостики, включающие один и два атома углерода, создавая пятичленный и шестичленный циклы, соответственно. А также 3 неорганических пероксокомплекса германия, содержащие в своем составе центросимметричный гексаядерный пероксогерманат-анион  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$  и катионы калия, калия/аммония и цезия/аммония.

Что касается теллура, то на настоящий момент структурно охарактеризован только один органический пероксокомплекс теллура. На основании данных спектроскопии ЯМР <sup>125</sup>Те предположено существование симметричных неорганических биядерных пероксотеллуратов.

В связи с вышеизложенным представляется актуальным изучение особенностей строения и свойств твердых форм неорганических пероксокомплексов германия и теллура, а также исследование воднопероксидных систем, содержащих соединения данных элементов, как перспективных прекурсоров для получения наноматериалов на основе соединений теллура и германия.

#### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Синтез исходных веществ и материалов

Синтез пероксогерманата аммония  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O(1)$ 

Метод 1. 0.5 мл тетрахлорида германия (4.38 ммоль) (Aldrich) растворяли в 5 мл деионизированной воды и нейтрализовали раствором аммиака до значения pH 7. Полученный в результате нейтрализации осадок отделяли центрифугированием и промывали водой. Далее полученный гидроксид германия(IV) растворяли в 9 мл воды при ультразвуковой обработке (90 °C) в соответствии с описанной методикой [89]. Процесс растворения занимал около 1 часа, после чего получали прозрачный раствору добавляли последовательно 1 мл 50% раствора пероксида водорода и 0.5 мл водного раствора аммиака. Полученный раствор перемешивали, в результате чего происходило выпадение белого кристаллического осадка. Далее добавляли 10 мл этанола для полного осаждения пероксогерманата аммония. Затем осадок отфильтровывали, промывали этанолом (3x15 мл), эфиром (15 мл) и сушили на воздухе в течение 30 минут. Получено 0.3669 г вещества, выход 48% (по германию).

Вычислено для Ge<sub>6</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>30</sub> (%): H, 4.06; N, 8.07; Ge, 41.80. ОО(пероксид), 19.82. Найдено (%): H, 3.94; N, 7.80; Ge, 41.2. ОО(пероксид), 19.25.

*Метод 2.* 0.5208 г GeCl<sub>4</sub> (2.43 ммоль) растворяли в 3 мл воды и полученный раствор добавляли к 20 мл 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Выпавший в результате гидролиза осадок диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 3 минут. Затем дисперсию нейтрализовали 2 мл водного раствора аммиака (12.5%) до рН 9, перемешивали несколько минут и добавляли 20 мл этанола для полного осаждения пероксогерманата аммония. Осадок отфильтровывали, промывали

50% этанолом (5х10 мл), затем 96% этанолом (10 мл) и эфиром (10 мл). Продукт сушили на воздухе в течение 30 минут. Получено 0.3892 г вещества, выход 92% (по германию).

Вычислено для Ge<sub>6</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>30</sub> (%): H, 8.07: 4.06; N, Ge. 41.80. ОО(пероксид). 19.82. Найдено (%): H. 3.85: N. 7.73: Ge. 41.5. ОО(пероксид), 19.46.

#### Метод 3. Синтез монокристаллов пероксогерманата аммония

К 0.45 мл 0.9 М раствора оксида германия(IV), полученного по *методу 1*, добавляли последовательно 1 мл 50% раствора пероксида водорода и 0.1 мл водного раствора аммиака. Полученный раствор выдерживали в закрытом бюксе при комнатной температуре. Через 24 часа образовавшиеся бесцветные призматические кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром (2x5 мл) и сушили на воздухе в течение 30 минут. Получено 0.0162 г вещества, выход 23% (по германию).

Вычислено для Ge<sub>6</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>30</sub> (%): H, 4.06; N, 8.07; Ge, 41.80. ОО(пероксид), 19.82. Найдено (%): H, 3.98; N, 7.88; Ge, 41.3. ОО(пероксид), 19.54.

#### Синтез пероксотеллурата аммония $(NH_4)_4 Te_2(\mu - OO)_2(\mu - O)O_4(OH)_2$ (2)

К 0.65 мл 0.5 М раствора теллуровой кислоты  $H_6$ TeO<sub>6</sub> (Aldrich) добавляли 2 мл воды и 2 мл водного раствора аммиака по каплям. Затем к полученному раствору добавляли 0.45 мл 50% пероксида водорода  $H_2O_2$ , таким образом, концентрация пероксида водорода в конечном растворе составляла 5%. Полученный раствор выдерживали в закрытом бюксе при 4 °C. Через 24 часа образовавшиеся бесцветные призматические кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром (2x5 мл) и сушили на воздухе в течение 30 минут. Получено 0.0174 г вещества, выход 21% (по теллуру).

Вычислено для Te<sub>2</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (%): H, 3.59; N, 11.09; Te, 50.50. ОО(пероксид), 12.66. Найдено (%): H, 3.20; N, 10.84; Te, 50.1. ОО(пероксид), 12.15.

Синтез пероксотеллурата аммония  $(NH_4)_4 Te_2(\mu - OO)_2(\mu - O)O_4(OH)_2 \cdot 1.28H_2O \cdot 0.72H_2O_2$  (3)

К 3 мл водного раствора аммиака добавляли последовательно 0.75 мл воды и 0.42 мл 50% пероксида водорода  $H_2O_2$ . Затем к полученному раствору добавляли 0.75 мл 0.5 М раствора теллуровой кислоты  $H_6TeO_6$  (Aldrich), таким образом концентрация пероксида водорода в конечном растворе составляла 5%. Полученный раствор выдерживали в закрытом бюксе при 4 °C. Через 24 часа образовавшиеся бесцветные игольчатые кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром (2x5 мл) и сушили на воздухе в течение 30 минут. Получено 0.0194 г вещества, выход 18% (по теллуру).

Вычислено для Te<sub>2</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>13.72</sub> (%): H, 4.42; N, 12.29; Te, 44.78. ОО(пероксид), 11.23. Найдено (%): H, 4.15; N, 11.91; Te, 44.3 ОО(пероксид), 10.84.

#### Синтез пероксосольвата 2-аминоникотиновой кислоты (4)

Кристаллы пероксосольвата 2-аминоникотиновой кислоты  $2C_6H_6N_2O_2\cdot 3H_2O_2$  получали путем растворения 0.1 г 2-аминоникотиновой кислоты в 0.4 мл 96% пероксида водорода с последующим выдерживанием полученного раствора при -20 °C в течение 1 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 1 часа. Получено 0.0951 г вещества, выход 69%.

Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (%): C, 38.10; H, 4.80; N, 14.81; ОО(пероксид) 25.40. Найдено (%): C, 38.14; H, 4.75; N, 14.52; ОО(пероксид) 25.12.

#### Синтез пероксосольвата N-оксида лидокаина (5)

Кристаллы пероксосольвата N-оксида лидокаина  $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$  получали путем растворения 0.25 г лидокаина в 0.4 мл 96% (или 68%) пероксида водорода с последующим выдерживанием полученного раствора при -20 °C в течение 1 часа. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 1 часа. Получено 0.3110 г вещества, выход 83%.

Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (%): C, 47.72; H, 8.01; N, 7.95; ОО(пероксид) 27.24. Найдено (%): C, 47.66; H, 8.11; N, 7.63; ОО(пероксид) 27.02.

#### Получение концентрированного пероксида водорода

Высококонцентрированный пероксид водорода (96% масс. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) получали из коммерчески доступного 50% масс. пероксида водорода путем многократной перегонки в вакууме согласно методикам [90, 91]. На первом этапе дистилляции смесь пероксида водорода и воды отгоняли для удаления от растворенных стабилизирующих добавок. На втором этапе происходило концентрирование дистиллята с получением 96% масс. пероксида водорода.

#### Синтез высокорастворимого аморфного оксида германия(IV)

0.3892 г пероксогерманата аммония прогревали в предварительно разогретой до 300 °С муфельной печи в течение 10 минут, в результате чего получали 0.2493 г аморфного GeO<sub>2</sub>. Содержание германия в соединении (%): вычислено 69.41; найдено 68.9.

#### Синтез гидроксоантимоната тетраметиламмония

Раствор гидроксоантимоната тетраметиламмония (ТМА) получали по опубликованной методике [2]. 10 мл пентахлорида сурьмы (0.078 моль) (Aldrich) растворяли в 100 мл воды и нейтрализовали раствором аммиака до значения рН 7. Полученный осадок отделяли центрифугированием и промывали водой (5х50 мл). 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 для получения 1.4 М раствора гидроксоантимоната.

#### Синтез гидроксостанната тетраметиламмония

Раствор гидроксостанната тетраметиламмония (ТМА) получали по методике [1]. 10 мл тетрахлорида олова SnCl<sub>4</sub> (Aldrich, 99.0%) (0.086 моль) растворяли в 100 мл воды. К полученному раствору прикапывали раствор аммиака до рН 7. Полученный в результате белый осадок гидроксида олова промывали водой (5х50 мл) и затем растворяли при нагревании в 31 мл 25% гидроксида 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 синтезировали путем окисления расширенного графита по модифицированному методому Хаммерса [92]. На первом этапе к 1 г порошка графита добавляли раствор  $K_2S_2O_8$  (1.67 г) и  $P_2O_5$  (1.67 г) в 8 мл концентрированной серной кислоты. Полученную смесь нагревали на водяной бане до 80 °C и выдерживали в течение 4.5 часов. Затем охлажденную до комнатной температуры смесь разбавляли 350 мл холодной отфильтровывали. Полученный деионизированной воды И материал деионизированной водой (3x50)мл) промывали И сушили при 60-70 °С в течение 12 часов.

На втором этапе синтеза полученный материал диспергировали в 40 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и помещали в ледяную ванну. Затем при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляли 5 г KMnO<sub>4</sub>. Реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов при 35 °C при постоянном перемешивании. Далее добавляли 80 мл холодной деионизированной воды. Во избежание перегрева процесс проводили в ледяной ванне. По прошествии еще двух часов перемешивания массу

разбавляли 250 мл деионизированной воды и добавляли 6 мл 30% 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 деионизированной воде в ультразвуковой ванне в течение 6 часов.

## Формирование покрытия пероксогерманата аммония на поверхности оксида графена (GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT)

8.5 г водной дисперсии GO (0.44% масс.) смешивали с 10 мл пероксида водорода (30% масс.). Затем к полученной дисперсии добавляли 5 мл свежеприготовленного раствора пероксогерманата аммония (0.36 М), который готовили по методу 1 (см. стр. 29) путем добавления к водному раствору оксида германия(IV) раствора аммиака. Полученную смесь перемешивали в течение 5 минут, в результате чего получали дисперсию GO в растворе пероксогерманата. Осаждение частиц на поверхность GO осуществляли добавлением 50 мл этилового спирта. Далее полученный материал GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT отфильтровывали и промывали этиловым спиртом (3х20 мл), затем диэтиловым эфиром (2х15 мл) и сушили в вакуумэксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса. Содержание пероксогрупп – 6.8% масс.

#### Получение rGO-Ge-80, rGO-Ge-200, rGO-Ge-650, rGO-Ge-900

Полученный материал GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT помещали в трубчатую печь и нагревали со скоростью 0.8 °C/мин в условиях вакуума при температурах 80, 200, 650, и 900 °C соответственно. Материалы выдерживали при заданной температуре 3 часа.

Формирование покрытия пероксотеллурата аммония на поверхности оксида графена (GO-TeOOH-RT-1)

10 г водной дисперсии GO (1% масс.) смешивали с 10 мл пероксида водорода (30% масс.). Затем к полученной дисперсии добавляли раствор (0.8 г теллуровой кислоты растворяли в 10 мл воды, затем добавляли 4 мл 50% раствора пероксида водорода и 2 мл 25% раствора аммиака). Полученную смесь перемешивали в течение 5 мин, в результате чего получали дисперсию GO в растворе пероксотеллурата. Осаждение частиц на поверхность GO осуществляли добавлением 150 мл этилового спирта. Материал GO-TeOOH-RT-1 отфильтровывали и промывали этиловым спиртом (3x25 мл), затем диэтиловым эфиром (2x15 мл) и сушили в вакуумэксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса. Содержание пероксогрупп – 5.6% масс.

## Формирование покрытия пероксотеллурата аммония на поверхности оксида графена (GO-TeOOH-RT-2)

10 г водной дисперсии GO (1% масс.) смешивали с 10 мл пероксида водорода (20% масс.). Затем к полученной дисперсии добавляли раствор (0.4 г теллуровой кислоты растворяли в 5 мл воды, затем добавляли 2 мл 50% раствора пероксида водорода и 1 мл 25% раствора аммиака). Полученную смесь перемешивали в течение 5 мин, в результате чего получали дисперсию GO в растворе пероксотеллурата. Осаждение частиц на поверхность GO осуществляли добавлением 150 этилового спирта. Материал ΜЛ GO-TeOOH-RT-2 отфильтровывали И промывали этиловым спиртом (3х25 мл), затем диэтиловым эфиром (2х15 мл) и сушили в вакуумэксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса. Содержание пероксогрупп – 4.2% масс.

#### Получение $rGO-TeO_2$

Полученный материал GO-TeOOH-RT-1 с покрытием пероксотеллура на поверхности оксида графена помещали в трубчатую печь и нагревали со скоростью 0.8 °C/мин в условиях вакуума до 400 °C. Материал выдерживали при заданной температуре 1 час.

#### Получение rGO-Te-1

Материал GO-TeOOH-RT-2 помещали в трубчатую печь и нагревали со скоростью 0.8 °С/мин в условиях вакуума до 400 °С. Материал выдерживали при заданной температуре 1 час.

#### Получение rGO-Te-2

0.5 г материала GO-TeOOH-RT-1 помещали в круглодонную колбу объемом 50 мл и приливали 20 мл изопропилового спирта, затем добавляли 0.5 мл гидразина гидрата 100%. Смесь кипятили с обратным холодильником 15 минут. Затем материал отфильтровывали, промывали изопропанолом (2x15 мл), затем диэтиловым эфиром (2x10 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса.

#### Получение rGO-Te-3

0.5 г материала GO-TeOOH-RT-1 помещали в круглодонную колбу объемом 50 мл и приливали 20 мл изопропилового спирта, затем добавляли 0.5 мл гидразина гидрата (100%). Смесь кипятили с обратным холодильником 6 часов. Затем материал отфильтровывали, промывали изопропанолом (2x15 мл), затем диэтиловым эфиром (2x10 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса.
Формирование покрытия пероксотеллурата-пероксостанната на поверхности оксида графена (GO-SnTeOOH-RT)

11 г водной дисперсии GO (1.1% масс.) смешивали с 10 мл пероксида водорода (30%). Затем к полученной дисперсии добавляли раствор (0.9 г теллуровой кислоты растворяли в 10 мл воды, затем добавляли 5 мл 50% раствора пероксида водорода и 3.6 мл 1.4 М раствора гидроксостанната TMA). Полученную смесь перемешивали в течение 5 мин, в результате чего получали дисперсию GO в водно-пероксидном растворе пероксотеллурата и пероксостанната. Осаждение частиц на поверхность GO осуществляли добавлением 200 мл этилового спирта. Материал GO-SnTeOOH-RT промывали этиловым спиртом (3х25 мл), затем диэтиловым эфиром (2х15 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса. Содержание пероксогрупп – 6.5% масс.

#### Получение rGO-SnTe

0.5 г полученного материала GO-SnTeOOH-RT диспергировали в 20 мл глицерина, затем добавляли 0.5 мл гидразина гидрата (100%). Смесь кипятили с обратным холодильником при 260 °C 35 минут, затем отфильтровывали и промывали сначала водой (2x15 мл), а затем ацетоном (3x15 мл). Полученный материал сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса.

#### Получение SnTeOOH

0.9 г теллуровой кислоты растворяли в 10 мл воды, затем добавляли 5 мл 50% раствора пероксида водорода и 3.6 мл 1.4 М раствора гидроксостанната ТМА. Смесь перемешивали в течение 5 минут и затем осаждали избытком этилового спирта (200 мл). Полученный гелеобразный осадок декантировали, добавляли 20 мл этанола и растирали осадок. Затем осадок отфильтровывали, промывали спиртом (3x15 мл), затем эфиром

(2x10 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса.

#### Получение SnTe

0.5 г SnTeOOH диспергировалили в 20 мл глицерина, затем добавляли 0.5 мл гидразина гидрата (100%). Смесь кипятили с обратным холодильником при 260 °C 35 минут, затем отфильтровывали и промывали сначала водой (2x15 мл), а затем ацетоном (3x15 мл). Полученный образец сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса.

Формирование покрытия пероксотеллурата-пероксоантимоната на поверхности оксида графена (GO-SbTeOOH-RT)

11 г водной дисперсии GO (1.1% масс.) смешивали с 10 мл пероксида водорода (30%). Затем к полученной дисперсии добавляли раствор (0.9 г теллуровой кислоты растворяли в 10 мл воды, затем добавляли 5 мл 50% 4.2 1.4 раствора пероксида водорода ΜЛ Μ И раствора гидроксоантимоната ТМА). Полученную смесь перемешивали в течение 5 МИН. результате чего получали дисперсию GO В В растворе пероксотеллурата-пероксоантимоната. Осаждение частиц на поверхность GO осуществляли добавлением смеси 150 мл этилового спирта и 50 мл Материал GO-SbTeOOH-RT эфира. отфильтровывали и ДИЭТИЛОВОГО промывали этиловым спиртом (3x25 мл), затем диэтиловым эфиром (2x15 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса. Содержание пероксогрупп – 5.7% масс.

#### Получение rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

0.5 г полученного материала GO-SbTeOOH-RT диспергировали в 20 мл глицерина, затем добавляли 0.5 мл гидразина гидрата (100%). Смесь кипятили с обратным холодильником при 260 °C 35 минут, затем

отфильтровывали и промывали сначала водой (2x15 мл), а затем ацетоном (3x15 мл). Полученный материал сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса.

#### Приготовление анодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов

(*rGO-Ge-80*, *rGO-Ge-200*, *rGO-Ge-650*, Активные материалы rGO-Ge-900, rGO-SnTe, rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) перемешивали с высокодисперсным аморфным углеродом (acetylene black) И натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (CMC, Sigma Aldrich) в массовом соотношении 6:2:2 в деионизированной воде до образования однородной пасты. Для изготовления рабочего электрода пасту наносили с использованием ракеля (doctor blade) на медную фольгу, применяемую в качестве токоприемника. Медную фольгу с нанесенным активным материалом сушили в вакууме при температуре 80 °C в течение 12 ч для удаления растворителя, прессовали на прокатном стане и нарезали диски диаметром 16 мм. Диски сушили при температуре 110 °С в течение 4 часов в вакууме.

Сборка полуячеек с металлическим противоэлектродом для электрохимических испытаний

Электроды были испытаны в составе аккумуляторов типа 2016, сборку которого осуществляли в сухом перчаточном боксе, заполненном аргоном, с содержанием влаги и кислорода менее 1.0 ррт. В качестве электролита в литий-ионных аккумуляторах применяли 1 М раствор гексафторфосфата лития (LiPF<sub>6</sub>) в смеси этиленкарбонат (EC) – диэтилкарбонат (DEC) (объемное соотношение 1:1). Сборку осуществляли с металлическим литиевым противоэлектродом и сепаратором CELGARD 2400.

Электролитом в натрий-ионных аккумуляторах выступал 1 М раствор перхлората натрия (NaClO<sub>4</sub>) в пропилен карбонате (PC), содержащий 5% фторированного этиленкарбоната (FEC). Сборку осуществляли с металлическим натриевым противоэлектродом и сепаратором Glass Microfiber.

#### 3.2. Элементный анализ

Содержание углерода, водорода и азота определяли с помощью CHNанализатора EA 3000 (EuroVector, Italia). Количество германия, теллура, а также соотношения теллур/олово и теллур/сурьма в композитах определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDX) на микроанализаторе X-MAX20 SDD Inca 450 EDS LN2 free detector (Oxford instruments). Измерения проводили в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Содержание пероксогрупп определяли перманганатометрическим титрованием [93].

Содержание пероксогрупп в образцах GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT, GO-TeOOH-RT-1, GO-SnTeOOH-RT и GO-SbTeOOH-RT определяли по следующей методике: образцы тщательно сушили при комнатной температуре в вакуумэксикаторе. Далее 100 мг сухого материала диспергировали в смеси кислот (5 мл насыщенного раствора H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 1 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 мл дистиллированной воды). Полученную смесь перемешивали в течение 15 часов. Затем твердую фазу отделяли фильтрованием, а жидкую фазу титровали перманганатом калия 0.03 H.

#### 3.3. Термический анализ

Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей дифференциальном калориметрии (ДСК) выполняли на сканирующем DSC 822 **DSC-60** калориметре Mettler. Toledo И Shimadzu; термогравиметрический анализ (ТГА) на приборе Thermobalance, TG50 Mettler, Toledo в токе азота при скорости нагревания образцов 5 °С/мин в интервале температур 25-400 °С. Исследования проведены автором, к.х.н. Михайловым А.А. и к.х.н. Медведевым А.Г. (The Hebrew University of Jerusalem).

#### 3.4. 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 (EDX). Ускоряющая разность потенциалов устанавливалась на значении 5-15 кВ, рабочая дистанция 5 мм. Исследования проводили в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии 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 сетку (400 mesh), покрытую тонкой аморфной углеродной пленкой.

Также для отдельных измерений использовали сканирующийпросвечивающий электронный микроскоп MagellanMT 400L. Исследования проведены к.х.н. Михайловым А.А., к.х.н. Медведевым А.Г. и Dr. Sergei Sladkevich (The Hebrew University of Jerusalem).

#### 3.5. Спектральные методы исследования

#### КР-спектроскопия

КР-спектры измеряли при комнатной температуре с помощью рамановского микроскопа inVia – Renishaw. В качестве источника возбуждения использовали лазер с длиной волны 514 нм и мощностью 5 мВт. Исследования проведены к.х.н. Михайловым А.А. и к.х.н. Медведевым А.Г. (The Hebrew University of Jerusalem).

#### Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФСЭ)

Исследования образцов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проводили на фотоэлектронном спектрометре Kratos Axis (Manchester, UK), оборудованном рентгеновским монохроматором с алюминиевым источником MgKa (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). Исследования проведены Dr. Vitaliy Gutkin (The Hebrew University of Jerusalem).

### ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР <sup>125</sup>Те пероксотеллурата цезия записывали на спектрометре Bruker Avance-500 (Germany) (11.7483 T) с резонансной частотой накопления 157.8 МГц при температуре 25 °C. Химические сдвиги (ХС) <sup>125</sup>Те измерены относительно теллуровой кислоты Te(OH)<sub>6</sub> (707 м.д.) [87, 94]. Растворы для <sup>125</sup>Те ЯМР-спектроскопии получены путем взаимодействия водного раствора теллуровой кислоты с цезиевой щелочью с последующим добавлением пероксида водорода согласно методике [52]. Исследования проведены д.х.н. Приходченко П.В. (The Hebrew University of Jerusalem).

Спектры ЯМР <sup>125</sup>Те пероксотеллурата аммония записывали на спектрометре Bruker Avance-300 (Germany) (7.049 T) с резонансной частотой накопления 94.68 МГц при температуре 25 °C. Химические сдвиги <sup>125</sup>Те измерены относительно теллуровой кислоты Te(OH)<sub>6</sub> (707 м.д.) [87, 94]. Растворы для <sup>125</sup>Те ЯМР-спектроскопии получены путем взаимодействия водного раствора теллуровой кислоты с водным раствором аммиака с последующим добавлением пероксида водорода. Исследования проведены к.х.н. Киракосян Г.А. в ЦКП ИОНХ РАН.

#### 3.6. Электрохимические исследования

Вольтамперограммы электродов литий- и натрий-ионных аккумуляторов записаны при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с в интервале напряжений 0.005-2.5 В. Вольтамперограммы записаны на потенциостате VMP3 (Biologic, France). Скоростные характеристики аккумуляторов испытаны при различных величинах плотности тока в течение пяти циклов для каждого значения плотности тока. Гальваностатическое циклирование ячеек (циклы заряда-разряда) проведено на оборудовании NEWARE (China). Электрохимические исследования проведены к.х.н. Михайловым А.А. и к.х.н. Медведевым А.Г. (Nanyang Tehnological University, Singapore).

#### 3.7. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы образцов записывали на автоматическом порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance (Germany) с использованием CuK $\alpha$ 1-излучения,  $\lambda = 1.5406$  Å с Ni-фильтром, детектора LYNXEYE при диапазоне съемки  $2\theta = 5-75^{\circ}$  с шагом  $0.02^{\circ}$  и временем накопления 1 с/шаг. Дифрактограммы получены при геометрии съемки на отражение при рабочем напряжении на рентгеновской трубке – 40 кВ, силе анодного тока – 40 мА. Для интерпретации результатов эксперимента использовали программу Bruker EVA, TOPAS 4.2 и базу данных ICDD PDF-2. Измерения выполняли в ЦКП ИОНХ РАН.

#### 3.8. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Бесцветные монокристаллы пероксогерманата 1 и пероксотеллуратов аммония 2 и 3 вынимали из маточного раствора и покрывали слоем инертного масла для предотвращения взаимодействия исследуемого вещества с окружающей средой. Затем монокристаллы устанавливали на гониометрическую головку дифрактометра. Сбор экспериментальных интенсивностей отражений выполняли на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II (Germany) при температурах 150 и 183 К с использованием Мо-Кα излучения (λ=0,71073 Å, графитовый монохроматор) в режиме ω-сканирования. Рентгеноструктурный анализ, расшифровка и уточнение струтур выполнены к.х.н. Чураковым А.В.

**Таблица 2.** Основные кристаллографические данные, условия съемки пероксогерманата (1) и пероксотеллуратов (2, 3) аммония

Параметр	1	2	3
Брутто-формула	Ge <sub>6</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>30</sub>	$H_{18}N_4O_{11}Te_2$	$H_{25}N_5O_{13.72}Te_2$
M	1041.94	505.38	569.97
Т, К	150	183	183
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	P-1	<i>C2/c</i>	$P2_{l}/c$
a, Å	7.9089(5)	11.5911(18)	12.7586(18)
b, Å	10.2832(6)	6.9644(11)	6.6783(10)
<i>c</i> , Å	19.5804(12)	16.086(3)	18.008(3)
α, град	78.9761(8)	90	90
β, град	88.9836(9)	101.307(2)	99.028(2)
ү, град	71.5949(8)	90	90
$V, Å^3$	1481.56(16)	1273.4(3)	1515.4(4)
Ζ	2	4	4
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.336	2.636	2.498
$\mu_{Mo}, MM^{-1}$	6.129	4.639	3.928
<i>F</i> (000)	1032	952	1095
Разм. кр., мм	0.20 x 0.16 x 0.08	0.25 x 0.20 x 0.05	0.38 x 0.20 x 0.20
θ интервал, град	1.06-29.00	2.58-28.99	2.29-29.00
Число отражений: измеренных / независимых (N) [ <i>R<sub>int</sub></i> ] с <i>I</i> >2 $\sigma(I)$ (N <sub>o</sub> )	16593 / 7854, 0.0201	6776 / 1692, 0.0205	16074 / 4025, 0.0247
Завершенность θ=29.00°, %	99.7	99.9	100
$T_{min}, T_{max}$	0.3737, 0.6399	0.3901, 0.8012	0.3168, 0.5072
GOOF	1.060	1.068	1.131

<i>R1, wR2</i> по <i>N</i> <sub>o</sub>	0.0241, 0.0599	0.0147, 0.0379	0.0184, 0.0411
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i>	0.0327, 0.0628	0.0155, 0.0383	0.0198, 0.0416
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ , э/Å <sup>3</sup>	0.906 / -0.505	0.853 / -0.682	0.733 / -0.620

Таблица З. Длины связей (.	Å)	) и углы (°)	) пероксогерманата аммония (1	1)
----------------------------	----	--------------	-------------------------------	----

	1
Ge-OH	1.7729(16) - 1.7995(15)
Ge-µO	1.7733(14) - 1.7913(14)
Ge-OO	1.8925(15) - 1.9280(15)
O-O	1.4897(19) - 1.4985(19)
Ge-Pl{OOO}	0.0010(9) - 0.0453(9)
OO-Ge-OO	174.57(6) - 177.65(6)
OO-Ge-OH	86.24(7) - 93.09(7)
OO-Ge-μO	84.78(6) - 92.03(7)
HO-Ge-μO	117.36(7) - 121.68(7)
μO-Ge-μO	118.95(7) - 122.32(7)
O-O-Ge	102.16(9) - 109.17(10)
Ge-O-Ge	117.55(8) - 118.57(8)
Ge-O-O-Ge	55.58(11) - 59.26(10)

Таблица 4. Длины связей ( $\mathring{A}$ ) и углы (°) пероксотеллуратов аммония (2) и (3)

	2		3	
Те-µО	Te(1)-O(3)	1.9554(10)	Te(1)-O(33)	1.9462(14)
			Te(2)-O(33)	1.9735(14)
Те-ОН	Te(1)-O(5)	1.9397(14)	Te(1)-O(16)	1.9445(17)
Te=O	Te(1)-O(4)	1.8451(13)	Te(1)-O(14)	1.8445(16)
	Te(1)-O(6)	1.8458(12)	Te(1)-O(15)	1.8543(15)
			Te(2)-O(24)	1.8567(16)
			Te(2)-O(25)	1.8604(15)
			Te(2)-O(26)	1.8648(17)
Te-OO	Te(1)-O(1)	2.0421(13)	Te(1)-O(11)	2.0240(16)
	Te(1)-O(2)	2.0253(13)	Te(1)-O(22)	2.0083(17)

			Te(2)-O(12)	2.0585(17)
			Te(2)-O(21)	2.0489(17)
0-0	O(1)-O(2A)	1.4735(18)	O(11)-O(12)	1.475(2)
			O(21)-O(22)	1.475(2)
<i>trans-µ</i> O-Te-O	O(3)-Te(1)-O(5)	163.20(6)	O(33)-Te(1)-O(15)	169.70(6)
			O(33)-Te(2)-O(25)	164.88(7)
trans-O-Te-OO	O(4)-Te(1)-O(1)	173.53(5)	O(14)-Te(1)-O(11)	178.24(7)
_	O(6)-Te(1)-O(2)	169.16(6)	O(16)-Te(1)-O(22)	169.03(7)
_			O(24)-Te(2)-O(21)	170.78(7)
			O(26)-Te(2)-O(12)	171.64(7)
Те-μΟ-Те	Te(1)-O(3)- Te(1A)	112.76(9)	Te(1)-O(33)-Te(2)	114.40(7)
Te-O-O	Te(1)-O(1)-O(2A)	110.21(9)	Te(1)-O(11)-O(12)	114.43(11)
	Te(1)-O(2)- O(1A)	111.34(9)	Te(2)-O(12)-O(11)	110.70(11)
			Te(2)-O(21)-O(22)	114.35(11)
			Te(1)-O(22)-O(21)	108.83(11)
Те-О-О-Те	Te(1)-O(1)- O(2A)-Te(1A)	44.8(1)	Te(1)-O(11)- O(12)-Te(2)	39.3(1)
			Te(1)-O(22)- O(21)-Te(2)	44.6(2)
HO-OH			O(1)-O(2)	1.454(3)
Н-О-О-Н			H(1)-O(1)-O(2)- H(2)	99(6)

**Таблица 5.** Основные кристаллографические данные, условия съемки пероксосольватов 2-аминоникотиновой кислоты (4)

и N-оксида лидокаина (5)

Параметр	4	5
Брутто-формула	$C_{12}H_{18}N_4O_{10}$	$C_{14}H_{28}N_2O_8$
М	378.30	352.38
Т, К	150	150
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	P-1	P-1
a, Å	10.2710(4)	8.3688(8)
b, Å	12.3992(5)	8.6038(8)
<i>c</i> , Å	14.0420(6)	13.3589(13)

α, град	71.941(1)	77.4155(15)
β, град	73.299(1)	84.6898(16)
ү, град	89.189(1)	69.7197(15)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1622.94(11)	880.43(15)
Ζ	4	2
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	1.548	1.329
$\mu_{Mo}, MM^{-1}$	0.136	0.109
F(000)	792	380
Разм. кр., мм	0.3 x 0.25 x 0.2	0.25 x 0.18 x 0.04
θ интервал, град	1.60-29.00	2.58-29.00
Число отражений:	18066 / 8574	9945 / 4673
измеренных /	0.0170	0.0178
независимых $(N) [R_{int}]$		
$c I > 2\sigma(I) (N_o)$		
Завершенность	99.6	99.7
θ=29.00°, %		
$T_{min}, T_{max}$	0.9603, 0.9733	0.9734, 0.9957
GOOF	1.032	1.051
<i>R1, wR2</i> по <i>N</i> <sub>o</sub>	0.0376, 0.1049	0.0396, 0.0998
R1, wR2 по N	0.0482, 0.1122	0.051, 0.1061
$\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ , $3 / Å^3$	0.425 and -0.279	0.361 / -0.230

# 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 4.1. Синтез и кристаллическая структура пероксогерманата аммония

Кристаллический пероксогерманат  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu - OO)_6(\mu$ аммония  $O_{6}(OH)_{6}$ ]·6H<sub>2</sub>O (1) выделен при комнатной температуре из воднопероксидного раствора, полученного путем смешения водного раствора оксида германия(IV) с 50% раствором пероксида водорода (5% в конечном растворе) И водным раствором аммиака. Выделенное соединение представляет собой бесцветный кристаллический порошок, стабильный при нагревании до 70 °C, плохо растворимый в воде и нерастворимый в большинстве органических растворителей.

По данным РСА кристаллическая структура пероксогерманата аммония **1** состоит из двух кристаллографически независимых гексаядерных пероксидсодержащих анионов  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$ , катионов аммония и молекул сольватированной воды. В пероксогерманат-анионе все шесть атомов германия обладают тригональным бипирамидальным координационным окружением (рис. 12).



**Рис. 12.** Строение пероксогерманат-аниона [Ge<sub>6</sub>(µ-OO)<sub>6</sub>(µ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>6–</sup> в (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Ge<sub>6</sub>(µ-OO)<sub>6</sub>(µ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]•6H<sub>2</sub>O (**1**).

Вершины заняты пероксолигандами, в то время как оксо- и гидроксогруппы лежат в экваториальной плоскости. Углы между ОО-Ge-ОО больше 174.57(6)° (174.57(6) - 177.65(6)°). В то время как углы НО-Ge-µО близки к 120° (117.36(7) – 121.68(7)°), а углы между ОО-Ge-µО и ОО-Ge-ОН колеблются в пределах 84.78(6) – 93.09(7)°.

Соседние атомы Ge в пероксогерманат-анионе связаны одной  $\mu$ -оксо и одной  $\mu$ -пероксо-группами, образуя пятичленные циклы. Согласно данным, полученным из Кембриджского банка структурных данных, длины связей Ge-OH и Ge- $\mu$ O имеют нормальные значения [95]. Напротив, значения длин связей Ge-OO (1.8925(15) – 1.9280(15) Å) заметно больше, чем для известных комплексов германия, в которых два атома германия соединены между собой пероксомостиком (1.76(1) – 1.857(5) Å) [40, 43-46]. Расстояния О-O (1.4897(19) – 1.4985(19) Å) лежат в диапазоне, найденном ранее для мостиковых фрагментов Ge-O-O-Ge (1.42(1) – 1.528(7) Å) [5, 44, 46]. Все пероксогруппы демонстрируют гош-конформацию с углами Ge-O-O-Ge, близкими к 60°.

Все концевые ОН-группы направлены наружу от центра аниона, что способствует формированию межмолекулярных водородных связей.

Четыре из шести концевых гидроксогрупп каждого аниона участвуют в образовании водородных связей с пероксолигандами четырех соседних  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$  анионов, образующих отрицательно заряженные слои (рис. 13). Пространство между этими слоями заполнено катионами аммония и молекулами сольватированной воды (рис. 14).

Все шесть кристаллографически независимых катионов аммония образуют четыре H-связи в качестве доноров протонов с расстоянием N····O в интервале 2.793(3) – 3.064(3) Å. Большинство из них (13 из 24 H-связей) образованы с атомами кислорода μ-пероксогрупп, в то время как только 3 из них с атомами кислорода концевых гидроксогрупп.



**Рис.** 13. Образование водородных связей и анионных слоев в структуре  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O(1).$ 

Сольватированные молекулы воды образуют 12 Н-связей в качестве доноров протонов НОН···O. Стоит отметить, что 7 Н-связей, образованных с атомами кислорода  $\mu$ -пероксогрупп анионов, заметно короче (2.266(2) – 2.756(2) Å) остальных 5 Н-связей НОН···· $\mu$ -оксо, НОН····гидроксо и НОН····OH<sub>2</sub>, в которых расстояния О····О варьируются в пределах 2.718(2) – 2.942(2) Å. С другой стороны, 6 сольватированных молекул воды принимают участие в образовании 11 водородных связей в качестве акцепторов протонов (H<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>····OH<sub>2</sub>, Ge-OH····OH<sub>2</sub> и HOH····OH<sub>2</sub>).

Таким образом, структура пероксогерманата аммония **1** является высоко стабилизированной за счет образования большого количества водородных связей (88 Н-связей на одну элементарную кристаллографическую ячейку).

50



**Рис.** 14. Расположение катионов аммония (синий) и молекул сольватированной воды (красный) в межслоевом пространстве структуры  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O(1).$ 

Кристаллическая структура пероксогерманата аммония 1 установлена впервые, однако ранее в лаборатории пероксидных соединений ИОНХ РАН были выделены и охарактеризованы изоструктурные пероксогерманаты щелочных металлов, которые содержат аналогичный гексаядерный анион  $[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]^{6-}$  [5].

# 4.1.1. Рентгенофазовый анализ пероксогерманата аммония

По данным РФА в образце **1** отсутствуют какие-либо кристаллические примеси (хлориды, карбонаты) и соответствующая кристаллическая фаза отвечает установленной методом РСА (рис. 15). Дифрактограмма также не содержит широких пиков, отвечающих значительному содержанию рентгеноаморфных примесей.



**Рис. 15.**  $P\Phi A$  пероксогерманата аммония  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$  (1). Вертикальные линии соответствуют положениям рефлексов, рассчитанным для соотвествующей структуры по данным РСА.

# 4.1.2. Термический анализ (ТГА и ДСК) пероксогерманата аммония

Термическая стабильность полученного пероксогерманата аммония  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$  (1) исследована методами ТГА и ДСК в токе азота (рис. 16, кривая в). Устойчивость к нагреванию соединения 1 изучали в сравнении с ранее описанными в [5] пероксогерманатами калия/аммония  $K_{2.4}(NH_4)_{3.6}[Ge_6(\mu-OO)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$  и калия  $K_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 14H_2O$  (рис. 16, кривые **б**, **а** соответственно).





На ДСК кривой пероксогерманата аммония 1 (рис. 16 справа, кривая в) регистрируется эндотермический пик разложения, которое начинается около 60 °С и сопровождается началом потери массы за счет удаления молекул сольватной воды. Уменьшение массы образца 1 при этом процессе согласно данным ТГА (рис. 16 слева, кривая в) составляет 8.3%, что меньше значения, соответствующего полному выделению сольватной воды (10.3% масс.). Небольшое (около 2% масс.) различие может быть связано с задержкой выделения воды в результате процесса испарения. Согласно кривой ДСК вторая стадия разложения образца 1 начинается около 95 °C И характеризуется последовательностью эндотермического, экзотермического и эндотермического эффектов, связанных с разложением пероксогерманатаниона и выделением аммиака, воды и кислорода. По данным ТГА полная потеря массы для 1 достигается при температуре около 270 °C и составляет 40%, что соответствует образованию аморфного оксида германия(IV).

Сравнение данных термограмм ТГА и ДСК пероксогерманата аммония **1** с данными для пероксогерманата калия/аммония K<sub>2.4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3.6</sub>[Ge<sub>6</sub>(µ-OO)<sub>6</sub>(µ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O (рис. 16, кривая **6**) и пероксогерманата калия  $K_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]$ ·14H<sub>2</sub>O (рис. 16, кривая **a**) [5] показывает бо́льшую стабильность аммонийной соли за счет наличия в кристаллической структуре катионов аммония и, как следствие, большего количества водородных связей. Действительно, эндотермическое разложение соединения 1 с выделением сольватной воды по сравнению с пероксогерманатами калия/аммония и калия (рис. 16, кривые **б**, **a** соответственно) замедляется на 7 и 20 °С соответственно, таким образом, 1 является наиболее устойчивым к нагреванию соединением среди исследуемых пероксогерманатов. Кроме того, интегральная величина эндотермического эффекта для 1 составляет 27 Дж/г и превышает таковую для пероксогерманата калия/аммония на 10 Дж/г, хотя содержание сольватной воды в данных соединениях имеет близкие значения (10.3 и 9.9% масс. соответственно). На основании этого можно сделать вывод о термической устойчивости пероксогерманата аммония 1, структура которого стабилизирована за счет большого числа водородных связей (88 Н-связей на одну кристаллографическую ячейку), которые образуют катионы аммония, молекулы воды и пероксогерманатанионы.

#### 4.2. Синтез и кристаллическая структура пероксотеллуратов аммония

#### 4.2.1. Условия образования пероксокомплексов теллура(VI)

С целью установления условий образования и свойств пероксотеллуратов нами исследованы водные и водно-пероксидные растворы гидроксо- и пероксосоединений теллура методом <sup>125</sup>Те ЯМР спектроскопии, которая обладает высокой чувствительностью к химическому окружению центрального атома теллура благодаря широкому диапазону химических сдвигов [96, 97].

Исследования водно-пероксидных растворов сосоединений теллура(VI) методом ЯМР <sup>125</sup>Те проводили по аналогии с работой [52]. Большинство спектров записывали для солей цезия как обладающих наибольшей растворимостью. Методом ЯМР <sup>125</sup>Те спектроскопии исследовали основные растворы в системах {Cs<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>10</sub>H<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O} – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при различном соотношении [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Te(VI)], а также кислые растворы в системах Te(OH)<sub>6</sub> – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В качестве исходного соединения для приготовления растворов системы Cs<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>10</sub>H<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при различном соотношении [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Te(VI)], а также кислые растворы в системах Te(OH)<sub>6</sub> – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В качестве исходного соединения для приготовления растворов системы Cs<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>10</sub>H<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O [98]. Для того, чтобы подтвердить идентичность спектров солей цезия и аммония и отсутствие влияния катиона на равновесие с участием теллурат-анионов, отдельные спектры были записаны для аналогичных аммонийных растворов, которые получали растворением ортотеллуровой кислоты Te(OH)<sub>6</sub> в аммиаке с добавлением пероксида водорода.

В спектре ЯМР <sup>125</sup>Те 1М раствора теллуровой кислоты в воде регистрируется один сигнал с ХС 707 м.д. (рис. 17, сигнал **A**, спектр **1**). Спектр водного раствора гидроксотеллурата цезия содержит интенсивный сигнал с ХС 710 м.д., который соответствует димерному симметричному теллурат-аниону [( $Te_2(\mu-O)_2(O)_4$ )O\_4]<sup>4-</sup> (рис. 17, сигнал **Б**, спектр **2**), а также два дополнительных сигнала с соотношением интенсивностей 2:1 с ХС 714 и 703 м.д., которые относятся к концевым и центральному атомам теллура в

линейном тримере  $[(Te_3(\mu-O)_4(O)_6)O_4]^{4-}$  (рис. 17, сигналы **В** и **Г**, спектр **2**) соответственно.



**Рис.** 17. Спектры ЯМР <sup>125</sup>Te 1M раствора  $Te(OH)_6$  в  $H_2O$  (спектр 1) и 3.4%  $H_2O_2$  (спектр 6), 1M растворов { $Cs_4Te_2O_{10}H_4 \cdot 8H_2O$ } в  $H_2O$  и 3.4%, 6.8% и 50%  $H_2O_2$  (спектры 2-5 соответственно), 0.25M раствора теллурата аммония в 5%  $H_2O_2$  (спектр 7).

При добавлении пероксида водорода к водному раствору теллурата цезия в спектре ЯМР <sup>125</sup>Те исчезают резонансные сигналы, отвечающие исходным теллурат-анионам, и появляются новые с XC 780 и 777 м.д., в которых атомы теллура(VI) связаны между собой двумя и одним пероксомостиками соответственно (рис. 17, сигналы Е и Д, спектр 3). Подобные изменения в спектрах ЯМР <sup>125</sup>Те могут быть объяснены только превращениями в координационной сфере атомов теллура(VI). Вероятно, гидроксо-И оксогруппы, координированные атомами теллура(VI), замещаются на гидропероксо- и пероксогруппы при взаимодействии теллурат-анионов с пероксидом водорода с образованием пероксотеллуратанионов. Увеличение концентрации пероксида водорода в два раза (до 6.8% масс.) приводит к уменьшению интенсивности сигнала Д, представленного на спектре 4. Дальнейшее добавление пероксида водорода приводит к небольшому смещению основного сигнала в слабое поле (из-за сольватации  $H_2O_2$ ), исчезновению сигнала Д, а также образованию других форм теллура(VI) (рис. 17, сигналы Ж и 3, спектр 5).

В спектре ЯМР <sup>125</sup>Те водно-пероксидного раствора пероксотеллурата аммония (рис. 17, сигнал E, спектр 7) регистрируется один сигнал с XC 780 м.д. При этом малоинтенсивные сигналы не регистрируются, повидимому, вследствие низкой концентрации по теллуру, что обусловлено низкой растворимостью теллуратов аммония.

Спектр ЯМР <sup>125</sup>Те раствора теллуровой кислоты в пероксиде водорода идентичен таковому для водного раствора теллуровой кислоты, что говорит о том, что теллуровая кислота не реагирует с пероксидом водорода в кислых средах (рН 1М водного раствора теллуровой кислоты около 3) (рис. 17, сигнал **A**, спектр **6**).

Таким образом, по данным ЯМР <sup>125</sup>Те спектроскопии гидроксотеллуратанионы взаимодействуют с пероксидом водорода уже при небольших (>3% масс.) концентрациях пероксида водорода, при этом происходит координация пероксогрупп атомами Te(VI) и образуются симметричные (предположительно димерные) пероксотеллурат-анионы, которым в спектрах ЯМР <sup>125</sup>Те отвечает резонансный сигнал с ХС 780 м.д. (рис. 17, сигнал E). При этом указанный сигнал является основным в диапазоне концентраций пероксида водорода от 3 до 6% масс. В связи с этим в дальнейшем для синтеза пероксотеллуратов аммония использовали исходные растворы с концентрацией пероксида водорода 5% масс.

Ранее при изучении взаимодействия пероксида водорода с порфиринатом галлия проф. Майер [99] предложил общее правило, согласно которому пероксид водорода является «слабым» лигандом по отношению к металлам, и гидропероксо- и пероксокомплексы формируются только после депротонирования пероксида водорода в основных средах. Стоит обратить внимание на то, что подробные исследования систем пероксида водорода и соединений галлия [99], бора [100], алюминия [101] и германия [5], проводимые при низких значениях pH, не выявили взаимодействия между пероксидом водорода и соответствующим р-элементом. Полученные нами результаты показывают, что правило Майера справедливо также для соединений германия [5] и теллура [6], когда образование пероксогерманатов и пероксотеллуратов происходит только при высоких значениях рН.

# 4.2.2. Синтез и кристаллическая структура пероксотеллуратов аммония

Пероксотеллураты  $(NH_4)_4Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_4(OH)_2$ аммония (2)И  $(NH_4)_5 Te_2(\mu - OO)_2(\mu - O)O_5(OH) \cdot 1.28H_2O \cdot 0.72H_2O_2$ (3) выделены при охлаждении до 4 °C растворов, полученных взаимодействием водного раствора теллуровой кислоты с пероксидом водорода (5% масс. в конечном растворе) и водным раствором аммиака. Полученные соединения 2 и 3 представляют собой призматические И игольчатые кристаллы соответственно, которые кристаллизуются ИЗ исходного раствора одновременно. Далее с использованием метода затравки были получены отдельные фазы пероксотеллуратов аммония 2 и 3, чистоту которых подтверждали методом рентгенофазового анализа и элементным анализом. Оба соединения стабильны при нагревании до 148 °C и 70 °C соответственно, растворимы в воде и пероксиде водорода и не растворимы в большинстве органических растворителей.

По данным РСА структура 2 состоит из симметричного биядерного пероксотеллурат-аниона  $[Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_4(OH)_2]^{4-}$ , в котором два атома теллура соединены двумя мостиковыми пероксогруппами и одной мостиковой оксогруппой (рис. 18а), и катионов аммония.



**Рис.** 18. Строение биядерного симметричного аниона  $[Te_2O_{11}H_2]^{4-}$  (**a**) в структуре  $(NH_4)_4Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_4(OH)_2$  (**2**) и несимметричного аниона  $[Te_2O_{11}H]^{5-}$  (**б**) в структуре  $(NH_4)_5Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_5(OH)\cdot 1.28H_2O\cdot 0.72H_2O_2$  (**3**)[6].

Атомы теллура обладают слегка искаженным октаэдрическим окружением с *цис*-О-Те-О углами, которые варьируются в пределах 78.87(6) - 98.78(6)°. Обе ОН-группы находятся в *транс*-положении по отношению к  $\mu$ -О атому. Расстояния Те- $\mu$ О, Те-ОН и Те-О<sup>-</sup> (см. табл. 4) немного длиннее таковых для широкого спектра биядерных теллуратов [102, 98]. Значения длин связей Те-ОО (2.0421(13) и 2.0253(13) Å) и О-О (1.4735(18) Å) в анионе близки к ранее обнаруженным в структуре [Te- $\mu$ (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu$ -O)( $\mu$ - $\eta$ <sup>2</sup>-O<sub>2</sub>) – 2.032(3) и 1.477(6) Å соответственно [81]. Расстояние О-О в среднем только на 0.01 Å длиннее, чем расстояние для опубликованных ранее кристаллического пероксида водорода (1.461(3) Å) [47], пергидрата мочевины (1.4573(8) Å) [103] и пергидрата серина (1.461(2) Å) [104].

В кристаллической структуре 2 соседние анионы объединены за счет образования водородных связей Te-O-H····O=Te (O...O = 2.632(2) Å) в цепочки, параллельные оси *c* (рис. 19).



**Рис.** 19. Анионные цепи, образованные водородными связями, в кристаллической структуре (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>(µ-OO)<sub>2</sub>(µ-O)O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (2) [6].

Пространство между этими цепями заполнено катионами аммония (рис. 20). Атомы водорода катионов аммония участвуют в образовании водородных связей с атомами кислорода пероксотеллурат-аниона. Атом кислорода  $\mu$ -O (O(3)) не участвует в образовании водородных связей.



**Рис. 20.** Кристаллическая упаковка и расположение катионов аммония в межслоевом пространстве структуры  $(NH_4)_4 Te_2(\mu - OO)_2(\mu - O)O_4(OH)_2$  (2) [6].

В отличие от структуры 2, структура 3 (рис. 186) состоит из несимметричного биядерного пероксотеллурат-аниона  $[Te_2(\mu$ -OO)\_2( $\mu$ -O)O\_5(OH)]^{5-}, катионов аммония, а также сольватных молекул воды и пероксида водорода. В отличие от аниона  $[Te_2O_{11}H_2]^{4-}$  в структуре 2, в анионе  $[Te_2O_{11}H]^{5-}$  (структура 3) гидроксогруппа лежит напротив  $\mu$ -OO группы. Тем не менее, основные геометрические характеристики анионов в 2 и 3 достаточно близки друг к другу (см. табл. 4). Расстояния O-O пероксогрупп в 3 равны 1.475(2) Å.

В структуре **3** по сравнению с **2** нет межанионных водородных связей, все катионы аммония, воды и пероксида водорода участвуют в образовании водородных связей с атомами кислорода в анионе. Атом кислорода  $\mu$ -O (O'(33)) не участвует в образовании водородных связей.

61

В **3** молекула пероксида водорода частично замещена на воду (в соотношении 0.72/0.28). Ранее было показано, что изоморфное замещение пероксида водорода молекулами воды характерно только для органических пероксосольватов [105-107]. В данной работе впервые установлено, что такое замещение может происходить и в неорганических кристаллах. Поэтому можно сделать вывод, что данное явление является общим.

Несмотря на TO, что биядерные комплексы с  $M(\mu-O)(\mu-OO)M$ фрагментом хорошо известны как для переходных, так и для непереходных элементов, в Кембриджском банке структурных данных имеются сведения об одном примере со скелетом  $M(\mu-O)(\mu-OO)_2M$ , ЛИШЬ a именно  $[(\text{Me}_3\text{tacn})_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)_2]^{2+1}$ [108], таким образом, структуры пероксотеллуратов полученных аммония являются первыми представителями, содержащими фрагмент  $M(\mu - O)(\mu - OO)_2M$ , среди соединений р-элементов.

# 4.2.3. Рентгенофазовый анализ и КР-спектроскопия пероксотеллуратов аммония

По данным РФА в образцах 2 и 3 отсутствуют какие-либо кристаллические примеси, кристаллические фазы отвечают структурам, определенным методом PCA для соответствующих монокристаллов (рис. 21а, б). Дифрактограммы также не содержат широких рефлексов, отвечающих значительному содержанию рентгеноаморфных примесей. Таким образом, результаты РФА подтверждают, что разработанный метод синтеза позволяет получать индивидуальные фазы пероксотеллуратов аммония 2 и 3. Результаты элементного анализа также подтверждают чистоту соответствующих фаз (см. экспериментаьную часть, с. 30-31).



**Рис. 21.**  $P\Phi A$  пероксотеллуратов аммония  $(NH_4)_4Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_4(OH)_2$  (**a**) и  $(NH_4)_5Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_5(OH)\cdot 1.28H_2O\cdot 0.72H_2O_2$  (**б**). Вертикальные линии соответствуют положениям рефлексов, рассчитанным для соответствующих структур по данным РСА.

Спектры КР кристаллических пероксотеллуратов аммония 2 и 3 представлены на рис. 22 (спектры **a** и **б** соответственно) и подтверждают наличие мостиковых пероксогрупп в соответствующих пероксотеллуратах. В спектрах 2 и 3 регистрируются линии, отвечающие колебаниям пероксогрупп v(O-O) при 858 и 844 см<sup>-1</sup> соответственно. Незначительное смещение указанных линий в низкочастотную область спектра по сравнению с аналогичным спектром пероксида водорода (880 см<sup>-1</sup>), по-видимому, обусловлено координацией пероксогрупп таким тяжелым атомом, как теллур. Подобные смещения характерны для пероксокомплексов р-элементов

и наблюдаются в пероксокомплексах олова [21], сурьмы [2] и германия [5] (865, 868 и 872-874 см<sup>-1</sup> соответственно). Для сравнения приведен КР-спектр кристаллического теллурата цезия Cs<sub>4</sub>[Te<sub>2</sub>O<sub>10</sub>H<sub>4</sub>]·8H<sub>2</sub>O [98] (рис. 22 в), в котором остутствуют линии КР в рассматриваемой области.



**Рис.** 22. Спектры КР: (a)  $(NH_4)_4Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_4(OH)_2$  (2), (б)  $(NH_4)_5Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_5(OH)\cdot 1.28H_2O\cdot 0.72H_2O_2$  (3), и (в) теллурата цезия  $Cs_4[Te_2O_{10}H_4]\cdot 8H_2O$  [98].

КР-спектры пероксотеллуратов аммония **2** и **3** (рис. 22, спектры **а** и **б** соответственно) содержат линии, относящиеся к колебаниям связей Те-О (линии ниже 800 см<sup>-1</sup>), а также колебаниям NH- и OH-групп (выше 1000 см<sup>-1</sup>) в соответствии с предыдущим исследованием теллуратов [109].

## 4.2.4. Термический анализ (ТГА и ДСК) пероксотеллуратов аммония

Термическая стабильность полученных пероксотеллуратов аммония 2 и 3 охарактеризована методами ТГА и ДСК. Результаты исследований термической стабильности представлены на рис. 23.



**Рис.** 23. Термический анализ ТГА и ДСК (вставка) пероксотеллуратов аммония: (**a**)  $(NH_4)_4Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_4(OH)_2$  (2) и (**б**)  $(NH_4)_5Te_2(\mu-OO)_2(\mu-O)O_5(OH)\cdot 1.28H_2O\cdot 0.72H_2O_2$  (3).

Кривая ДСК пероксотеллурата аммония **3** (рис. 23, вставка, кривая **б**) содержит выраженный эндотермический пик, который начинается при 74 °C и достигает максимума при 90 °C, что соответствует удалению молекул сольватной воды. Соответствующий эндотермический пик на кривой ДСК для перокстеллурата аммония **2** не наблюдается (рис. 23, вставка, кривая **a**). При дальнейшем увеличении температуры для соединений **2** и **3** регистрируются экзотермические пики с началами при 131 и 148 °C и максимумами при 154 и 159 °C соответственно. Данные пики относятся к реакции разложения пероксида водорода и процессу выделения кислорода.

Кривая ТГА пероксотеллурата аммония **3** соответствует результатам ДСК и содержит две ступени потери массы образцом: первая относится к удалению сольватных молекул воды и пероксида водорода, которое начинается с 74 °C, вторая – отвечает разложению пероксотеллурат-аниона с началом при 128 °C. Для пероксотеллурата **2** характерна одна ступень на кривой ТГА с началом при 142 °C, что соответствует выделению кислорода в результате разложения пероксотеллурат-аниона. Следующая постепенная потеря массы для **2** и **3** соответствует разложению гидроксотеллуратов, процессам выделения воды и аммиака.

Таким образом, на основе термических исследований можно сделать вывод, что пероксотеллурат-анион является относительно устойчивым к нагреванию и не разлагается при температуре ниже 130°С.

#### 4.3. Получение высокорастворимого аморфного диоксида германия

 $(GeO_2)$ представляет собой Диоксид германия химический И структурный аналог диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), демонстрируя интересные сходства и различия [110], а также представляет значительный научный и практический интерес. Однако до последнего времени он не был предметом широкого круга исследований. Несмотря на то, что у оксида германия(IV) меньше применений по сравнению с оксидом кремния(IV) [111, 112], именно GeO2 благодаря своим уникальным физико-химическим, в первую очередь оптическим свойствам [113, 114] играет ключевую роль в изготовлении высококачественного оптического стекла с низким показателем дисперсии и активно применяется в создании объективов и оптических линз [115, 116], оптоволокна [117]. Также диоксид германия используется в качестве катализатора в производстве полиэтилентерефталата [118].

Оксид германия(IV) существует в виде гексагональной, тетрагональной и аморфной форм [119]. Аморфный оксид германия(IV) обладает наиболее высокой растворимостью в воде по сравнению с другими оксидами германия, вследствие этого именно данный полиморф зачастую определяет химию водных растворов германия. Тем не менее, процесс растворения проходит растворимость недостаточно высокой медленно, И сама является (4 г/л, [120]). Кроме того, существует проблема старения исходного оксида образование германия(IV), вследствие чего происходит его менее растворимой формы, а также существует проблема избавления от лигандов или противоионов, которые образуются в результате гидролиза исходного соединения германия (алкоксида или галогенида). В данной главе приведен новый метод получения высокорастворимого аморфного диоксида германия.

Разработанный метод получения высокорастворимого аморфного оксида германия(IV) заключается в термическом разложении при 300 °C в течение 10 минут кристаллов пероксогерманата аммония, выделяемых из раствора, полученного путем добавления пероксида водорода и раствора аммиака к водному раствору свежеполученного оксида германия(IV). В последующем нами был разработан метод синтеза пероксогерманата аммония с высоким выходом (более 92%) прямым взаимодействием тетрахлорида германия(IV), пероксида водорода и водного раствора аммиака, исключая стадию получения и выделения гидроксокомплексов германия(IV) (см. экспериментальную часть, с. 29).

По данным РФА пероксогерманат аммония **1** (рис. 24**a**) представляет собой однофазный образец с высокой степенью кристалличности, который в результате термической обработки при 300 °C в течение 10 минут становится рентгеноаморфным (рис. 24**б**).



**Рис. 24.** Результаты  $P\Phi A$  пероксогерманата аммония  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$  (1) до (а) и после прогрева при 300 °C (б).

На изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлена морфология исходных кристаллов пероксогерманата аммония (рис. 25а, б). В ходе термообработки кристаллы разрушаются с образованием макропористых частиц оксида германия(IV) (рис. 25в-д). Элементный состав конечного продукта подтвержден методом EDX (рис. 25е).



**Рис. 25.** Изображения СЭМ кристаллов пероксогерманата аммония  $(NH_4)_6[Ge_6(\mu-OO)_6(\mu-O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$  (1) до (*a*, *б*) и после термической обработки при 300 °C (*в-д*). EDX-спектр аморфного диоксида германия (*е*).

Ключевой особенностью получаемого аморфного GeO<sub>2</sub> является его высокая растворимость в воде (до 100 г/л) в течение короткого промежутка времени (1-2 секунд). Концентрация оксида германия(IV) в момент растворения примерно в 20 раз выше, чем максимальная величина

69

растворимости аморфного оксида германия(IV), полученного классическим способом из GeCl<sub>4</sub> [120]. С течением времени из насыщенного раствора кристаллизуется гексагональный GeO<sub>2</sub>. На рис. 26 представлено изображение СЭМ кристаллического гексагонального оксида германия(IV), полученного кристаллизацией из раствора, содержащего 50 г/л аморфного GeO<sub>2</sub> в воде.



**Рис. 26.** Изображения СЭМ гексагонального GeO<sub>2</sub> при различном увеличении.

# 4.4. Синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида графена и оксида германия(IV)

Фундаментальной проблемой, на решение которой направлена данная работа, является разработка и совершенствование новых подходов к формированию тонких пленок на основе соединений германия и теллура с использованием в качестве прекурсоров соответствующих пероксосоединений.

В последнее время появляется значительный интерес к материалам на основе оксида графена (GO), который обладает высокой механической прочностью, удельной поверхностью, электропроводностью, а также выполняет роль подложки для осаждения тонких пленок из наночастиц различных соединений.

Разработанный ранее в лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН «пероксидный» метод является хорошей альтернативой сольвотермальным И физическим методам формирования тонких пленок, поскольку не требует использования дорогостоящего оборудования и экологически безопасен. Кроме того, термическое разложение пероксокомплексов не требует высоких температур и осуществляется без выделения каких-либо токсичных соединений. Проведенные ранее исследования водно-пероксидных растворов гидроксосоединений олова методом ЯМР <sup>119</sup>Sn позволили предположить механизм формирования наноразмерного покрытия пероксостанната на поверхности частиц GO. Исходный раствор гексагидроксостанната при pH>12 содержит мономерные гексагидроксостаннат-анионы  $[Sn(OH)_6]^{2-}$ . Введение в систему пероксида водорода обеспечивает снижение pH до 8, что приводит к поликонденсации олова(IV) и образованию гидроксомостиковых олигомерных структур. Однако протекающая одновременно реакция гидроксостанната с пероксидом водорода, при которой в координационной сфере олова(IV) атомов происходит замещение гидроксогрупп гидропероксогруппами образованием с гидропероксостаннат-анионов  $[Sn(OOH)_x(OH)_{6-x}]^{2-}$ , препятствует полной поликонденсации прекурсора и тем самым стабилизирует золь. Данный метод успешно применялся для формирования тонких пленок на основе оксидов и сульфидов р-элементов (Sn, Sb) из пероксидсодержащих прекурсоров на подложках различного состава и морфологии, в том числе и на частичках оксида графена [1, 2, 121-125].

В данной работе «пероксидный» метод применялся для получения композиционных материалов на основе оксида графена. Получение тонкой пленки пероксогерманата аммония на поверхности частиц GO. предварительно помещенных в исходную водно-пероксидную систему, осуществляли путем добавления избытка «антирастворителя» (этанол, метанол). При ЭТОМ происходило количественное осаждение пероксидсодержащего прекурсора на поверхность подложки. Полученный материал отфильтровывали, промывали несколько раз органическими растворителями (этанолом, диэтиловым эфиром) и сушили в вакуумэксикаторе. Таким образом образуется рентгеноаморфный композит, в котором на поверхности частиц оксида графена сформирована тонкая равномерная пленка из наночастиц пероксогерманата аммония.

Следует отметить, что добавление «антирастворителя» к исходному водно-пероксидному раствору, содержащему прекурсор германия без добавления дисперсии подложки (GO), приводит к кристаллизации пероксогерманата аммония, что подтверждается результатами рентгенографии порошка (рис. 27**a**).

По-видимому, оксид графена обеспечивает большое количество центров зародышеобразования благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп, что приводит к формированию на его поверхности аморфного покрытия. Поскольку процесс гетерогенной нуклеации происходит быстрее, чем гомогенное зародышеобразование, присутствие оксида графена предотвращает рост кристаллов пероксогерманата аммония в растворе.


**Рис. 27.** Рентгенограммы образцов порошка пероксогерманата аммония (**a**), GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT до (**б**), и после термической обработки в вакууме при 80 °C (**в**), 200 °C (**г**), 650 °C (**д**), 900 °C (**е**).

По данным РФА композиционный материал оксид графенапероксогерманат аммония GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT является рентгеноаморфным и не содержит выраженных дифракционных рефлексов (рис. 276). При этом по данным сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) (рис. 28a) не наблюдается образования агломератов или осаждения частиц пероксогерманата вне поверхности листочков оксида графена. Термическая обработка в вакууме при температурах 80 °C и 200 °C не приводит к существенным изменениям морфологии образца (рис. 286).

Композиционные материалы rGO-Ge-80, rGO-Ge-200 остаются рентгеноаморфными (рис. 27в, г). При повышении температуры обработки до 650 °C происходит формирование гексагонального оксида германия(IV) и восстановление оксида графена (рис. 27д; рис. 28в, г).

Электронная дифракция на выделенной области образца rGO-Ge-650 (рис. 28г) содержит рефлексы, соответствующие фазе гексагонального GeO<sub>2</sub>. В ходе дальнейшей термообработки в вакууме при 900 °C происходит последующее восстановление за счет взаимодействия диоксида германия с углеродной подложкой и образование крупных частиц элементарного германия (рис. 28д, е; рис. 27е). Электронная дифракция на выделенной области соответствует кубической фазе элементарного германия с межплоскостными расстояниями 3.3, 2.0 и 1.7 (рис. 28е).



**Рис. 28.** Изображения СПЭМ частиц оксида графена с покрытием пероксогерманата аммония GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT до (**a**) и после восстановления в вакууме при 200 °C (**б**), 650 °C (**в**, г) и 900 °C (**д**, е).

Согласно перманганатометрическому титрованию, содержание активного кислорода в образце GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT составляет 3.4 % масс., что соответствует содержанию пероксогрупп 6.8 %. Уже при нагревании до 80 °C наблюдается полное разложение пероксогрупп.

Следует отметить, что состав и морфологию конечного продукта можно легко регулировать, изменяя концентрацию исходного водно-пероксидного раствора германия(VI), а также режим термообработки.

Результаты исследования образцов GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT, rGO-Ge-80, rGO-Ge-200, rGO-Ge-650 и rGO-Ge-900 методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) представлены на рис. 29.



**Рис.** 29. Спектры  $P\Phi \ni C$  Ge (3d) и C (1s) образцов оксид графенапероксогерманат аммония до (a) и после термической обработки в вакууме при 200 °C (b), 650 °C (в), 900 °C (г).

По данным РФЭС (рис. 29) в ходе термической обработки при 200 °С в ваккуме наблюдаются изменения соотношения интенсивностей сигналов в спектре С 1s (рис. 29 справа, **а-г**), отвечающих окисленному и неокисленному углероду в образцах. При этом происходит восстановление

углеродной подложки и образование восстановленного оксида графена. При увеличении температуры обработки до 650 °С происходит более глубокое восстановление оксида графена, при этом содержание кислорода в образце снижается (рис. 29 справа, в).

Согласно спектрам Ge 3d (рис. 29 слева, **а-г**), в результате термообработки в вакууме при температурах до 650 °С германий находится в степени окисления +4, а его восстановление до элементарного германия происходит после повышения температуры до 900 °С (рис. 29 слева, **г**). Однако в отличие от данных РФА (рис. 27е), в спектрах РФЭС образца rGO-Ge-900 регистрируется наличие Ge(IV), что говорит о присутствии диоксида германия на поверхности исследуемого материала.

Процесс восстановления оксида графена при термической обрабокте – хорошо известное явление [126, 127], которое в данной работе подтверждено, в том числе, результатами исследования образцов GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT, rGO-Ge-200 и rGO-Ge-650 методом KP-спектроскопии (рис. 30**а-в** соответственно).



**Рис. 30.** КР-спектры образца оксид графена-пероксогерманат аммония до (**a**) и после термообработки в вакууме при 200 °C (**b**) и 650 °C (**b**).

В КР-спектрах образца GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT до температурной обработки соотношение между интенсивностями D и G полос составляет 0.89 (рис. 30**a**). После термообработки в вакууме при температурах 200 и 650 °C соотношение интенсивностей указанных полос в раман-спектрах возрастает до 0.92 и 0.99 соответственно (рис. 30**б**, **в**), в области 2500-3000 см<sup>-1</sup> появляется широкая линия 2D полосы. Увеличение соотношения интенсивностей I(D)/I(G) в КР-спектрах оксида графена после температурной обработки согласуется с литературными данными [128-130] и соответствует процессам восстановления оксида графена.

В таблице 6 приведен элементный анализ композиционных материалов на основе оксида графена и пероксогерманата аммония до и после температурной обработки.

Образец	Температура	Ge:C:O	Ge:C:O	Ge,
	обработки,	(EDX)	(ПЭМ)	% масс.
	°C			
GO-NH <sub>4</sub> GeOOH-	25	1.13:1:1.03		36
RT				
rGO-Ge-80	80	3.50:1:2.50		50
rGO-Ge-200	200	2.68:1:1.53		51
rGO-Ge-650	650	4.54:1:2.15	34:1:15	59
			кристаллический	
			GeO <sub>2</sub>	
			1.78:1:1.04	
			аморфный GeO <sub>2</sub>	
rGO-Ge-900	900	0.38:1:0.31		22

**Таблица 6.** Элементный анализ композиционных материалов на основе оксида графена и соединений германия

## 4.5. Синтез и морфология композиционных материалов на основе оксида

#### графена и соединений теллура (включая элементарный теллур)

Данные, полученные при исследовании структуры кристаллических пероксотеллуратов, а также при изучении водно-пероксидных растворов пероксотеллуратов методом ЯМР <sup>125</sup>Те спектроскопии, подтвердили предположение о возможности использования пероксотеллуратов аммония в качестве прекурсоров для формирования тонких пленок на различных подложках.

Как и в случае пероксокомплексов олова(IV) [1], сурьмы(V) [2, 4] и германия(IV) [131] при добавлении «антирастворителя» к основным воднопероксидным системам, содержащим прекурсор теллура(VI), происходит тонкой аморфной формирование пленки на поверхности частиц предварительно помещенной в систему подложки, в частности, оксида графена. Причем увеличение количества прекурсора по отношению к количеству оксида графена позволяет увеличивать толщину осаждаемой пленки пероксотеллурата. Термическая или химическая обработка позволяет получать наноразмерное покрытие оксида теллура(IV) или элементарного теллура на поверхности оксида графена.

При температурной обработке графенакомпозитов оксид пероксотеллурат аммония GO-TeOOH-RT-1 и GO-TeOOH-RT-2 в вакууме при 400 °C в течение 1 часа в зависимости от соотношения оксид графена/пероксотеллурат В исходной системе ДО осаждения (см. экспериментальную часть, стр. 34-35) были получены композиты на основе восстановленного оксида графена и оксида теллура(IV) (rGO-TeO<sub>2</sub>) и элементарного теллура (rGO-Te-1) соответственно.

Результаты исследования образцов GO-TeOOH-RT-1, rGO-TeO<sub>2</sub> и rGO-Te-1 методом СПЭМ представлены на рис. 31.



**Рис. 31.** Изображения СПЭМ частиц оксида графена с покрытием пероксотеллурата аммония GO-TeOOH-RT-1 (**a**, **б**), GO-TeO<sub>2</sub> и GO-Te-1 (после восстановления в вакууме при 400 °C) (**в**, г), GO-Te-2 и GO-Te-3 (после восстановления гидразином в течение 15 минут и 6 часов соответственно) (**д**, *е*).

80

Согласно представленным изображениям СПЭМ, пероксотеллурат аммония формирует равномерную тонкую пленку на поверхности оксида графена (рис. 31**a**, **б**), крупные частицы и агломераты отсутствуют как на, так и вне поверхности оксида графена. В ходе термообработки материала при 400 °C в течение 1 часа морфология сохраняется (рис. 31**в**, **г**).

По данным РФА композиционный материал оксид графенапероксотеллурат аммония GO-TeOOH-RT-1 является рентгеноаморфным и не содержит выраженных дифракционных рефлексов (рис. 32**a**).

В зависимости от загрузки прекурсора теллура на поверхности оксида графена формируются покрытия разной толщины. Последующая термическая обработка порошков приводит к разложению пероксотеллурата и его восстановлению с образованием оксида теллура (в случае GO-TeOOH-RT-1) (рис. 326) или элементарного теллура (в случае GO-TeOOH-RT-2) (рис. 32в).

В результате восстановления образца GO-TeOOH-RT-1 гидразином в изопропаноле в течение 15 минут образуется композиционный материал – восстановленный оксид графена-элементарный теллур rGO-Te-2 (рис. 31д). По данным РФА после восстановления гидразином образец rGO-Te-2 содержит нанокристаллический Те (рис. 32г), при этом средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шерера, составляет около 10 нм.

Размер кристаллитов можно регулировать изменением длительности нагрева. Таким образом, восстановление образца GO-TeOOH-RT-1 гидразином в изопропаноле в течение 6 часов приводит к образованию композиционного материала – восстановленный оксид графенаэлементарный теллур rGO-Te-3 (рис. 31e, 32д) со средним размером кристаллитов около 35 нм.

Содержание активного кислорода в образце GO-TeOOH-RT-1, определенное перманганатометрическим титрованием, составляет 2.8% масс., что соответствует содержанию пероксогрупп 5.6% масс.



**Рис. 32.** Рентгенограммы оксида графена, покрытого пероксотеллуратом аммония до (**a**) и после восстановления в вакууме при 400 °C (**б**, **в**), а также в результате восстановления гидразином в течение 15 минут (**г**) и 6 часов (**д**).

Пероксокомплексы р-элементов образуются в одинаковых условиях с точки зрения значения рН и концентрации пероксида водорода (основные водно-пероксидные растворы с концентрацией пероксида водорода 5-20% масс.). В связи с этим возможно использование водно-пероксидных систем, содержащих прекурсоры различных р-элементов (бора, германия, олова, сурьмы, теллура) для получения смешанного золя соответствующих пероксокомплексов для последующего совместного осаждения на поверхность оксида графена. Поскольку частиц осаждение пероксидсодержащего золя осуществляется количественно, то, изменяя молярное соотношение реагентов в исходном растворе, можно регулировать соотношение соответствующих р-элементов в составе композиционного материала.

С использованием данного подхода получены тонкие смешанные покрытия пероксотеллурата и пероксоантимоната на поверхности частиц оксида графена, а также пероксотеллурата и пероксостанната на поверхности частиц оксида графена. Химическое восстановление гидразином позволило получить композиты на основе восстановленного оксида графена и олова(II) теллурида сурьмы(III) И соответственно. Восстановление пероксокомплексов на поверхности частиц оксида графена осуществляли по следующей методике. Композиционный материал на основе оксида графена с покрытием пероксокомплексов олова и теллура или сурьмы и теллура диспергировали в глицерине и добавляли 100%-ный гидразин гидрат (~ 2.5% по массе). Смесь нагревали до 290 °С и выдерживали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут. Полученный материал фильтрованием и промывали водой, спиртом и ацетоном. отделяли Высушенные в вакуум-эксикаторе образцы rGO-SnTe и rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> исследовали методами СПЭМ, РФА, а также РФЭС.

Результаты элементного анализа представлены в таблице 7. Атомное соотношение Sn:Те для пероксидсодержащего композита на основе оксида графена составляет 1.33:1, что соответствует начальной загрузке прекурсоров

олова и теллура. Небольшой избыток прекурсора олова необходим вследствие частичной растворимости пероксокомплексов олова в глицерине. Соотношение элементов в восстановленном образце практически соответствует таковому для фазы SnTe. Соотношение олова и теллура в составе композиционного материала можно количественно регулировать, изменяя соотношение компонентов в исходном растворе. Аналогичная закономерность наблюдается и для образца на основе оксида графена и пероксоантимоната и пероксотеллурата.

**Таблица 7.** Элементный анализ композиционных материалов на основе оксида графена и соединений теллура

Образец	Sn(Sb):Te:C:O <sup>(a)</sup> ,	Sn(Sb):Te:C:O <sup>(a)</sup> ,		
	атом.	масс.		
GO-SnTe-RT	0.4:0.3:1:2.1	4.0:3.2:1:2.8		
rGO-SnTe	0.6:0.5:1:0.3	6.0:5.3:1:0.4		
GO-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -RT	0.2:0.1:1:1	2.0:1.1:1:1.3		
rGO-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0.4:0.6:1:0.3	4.1:6.4:1:0.4		

<sup>(a)</sup> Содержание Sn(Sb), Те и О определяли методом EDX, С - методом CHN-анализа.

Изображения СПЭМ полученных материалов на основе соединений олова и теллура и оксида графена до (GO-SnTeOOH-RT) и после восстановления (rGO-SnTe) представлены на рис. 33. Изображения СПЭМ образца GO-SnTeOOH-RT (рис. 33а-в) демонстрируют равномерное сплошное покрытие пероксокомплексов олова и теллура на поверхности листочков оксида графена и отсутствие каких-либо агломератов на и вне поверхности подложки.



**Рис. 33.** Изображения СПЭМ композиционных материалов GO-SnTeOOH-RT (*a-в*) и rGO-SnTe (*г-е*).

Исследование методом РФА композита на основе соединений олова и теллура и оксида графена GO-SnTeOOH-RT показало, что образец до химического восстановления представляет собой аморфный материал с небольшой примесью фазы диоксида олова (SnO<sub>2</sub>) с размером частиц около 1-2 нм (рис. 34**a**). Образование SnO<sub>2</sub> на поверхности оксида графена при комнатной температуре было описано ранее [1, 124].

Обработка GO-SnTeOOH-RT в кипящем глицерине в присутствии гидразина приводит к формированию фазы кубического SnTe (рис. 346), при этом на поверхности восстановленного оксида графена образуются относительно крупные частицы теллурида олова(II), размер которых менее 500 нм (рис. 33г-е).



**Рис. 34.** Рентгенограммы образца GO-SnTeOOH-RT до (**a**) и после восстановления гидразином в кипящем глицерине (**б**).

Изображения СПЭМ композиционных материалов на основе соединений сурьмы и теллура и оксида графена до (GO-SbTeOOH-RT) и после химической обработки гидразином (rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) представлены на рис. 35. До восстановления образца GO-SbTeOOH-RT пероксокомплексы сурьмы и теллура образуют равномерную сплошную пленку на поверхности частиц оксида графена (рис. 35**a**, **б**).



**Рис. 35.** Изображения СПЭМ композиционных материалов GO-SbTeOOH-RT (*a*, *б*) и rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (*в*, *г*).

Исследование методом РФА композита на основе соединений сурьмы и теллура и оксида графена GO-SbTeOOH-RT показало, что образец до химического восстановления представляет собой аморфный материал (рис. 36а). Обработка GO-SbTeOOH-RT в кипящем глицерине в присутствии гидразина приводит к формированию фазы Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 36б), при этом на поверхности восстановленного оксида графена происходит образование крупных частиц (около 300 нм) теллурида сурьмы(III) (рис. 35в, г).



**Рис. 36.** Рентгенограммы образца GO-SbTeOOH-RT до (**a**) и после восстановления гидразином в кипящем глицерине (**б**).

Равномерное распределение пероксокомплексов сурьмы или олова и теллура на поверхности частиц оксида графена подтверждается результатами элементного анализа. Результаты картирования элементного состава образца GO-SbTeOOH-RT методом EDX представлены на рис. 37 и демонстрируют равномерное распределение элементов на поверности подложки.



**Рис. 37.** Изображения СЭМ (**a**) и элементного анализа GO-SbTeOOH-RT: углерод (**b**), сурьма (**b**) и теллур (**г**).

По данным РФЭС (рис. 38**a**, **б**) в результате кипячения GO-SbTeOOH-RT в глицерине с гидразином наблюдаются изменения соотношения интенсивностей сигналов в спектре C 1s, отвечающих окисленному и неокисленному углероду в образцах. При этом происходит восстановление углеродной подложки и образование восстановленного оксида графена.



**Рис. 38.** Спектры РФЭС С (1s) образца GO-SbTeOOH-RT до (a) и после восстановления (**б**).

89

В данной работе впервые показана принципиальная возможность использования совместного осаждения пероксокомплексов различных элементов для получения композиционных анодных материалов. Повидимому, использование пероксосоединений в качестве прекурсоров для получения тонких пленок является универсальным подходом и не ограничивается химией какого-либо элемента или группы элементов.

Ранее было показано [132], что пероксид водорода образует более прочные водородные связи в качестве донора протонов по сравнению с таковыми для воды, поэтому в основных условиях, когда значительная часть потенциальных акцепторов водородной связи депротонирована, координация гидропероксогрупп с частицами прекурсора, вероятно, способна активировать частицы и увеличить их сродство к поверхности субстрата.

Подобный механизм также можно применить и к данной работе, в которой пероксокомплесы германия и теллура образуют стабильные золи, которые в ходе осаждения образуют прочные водородные связи с поверхностью оксида графена, обеспечивающие равномерное осаждение соответствующих частиц.

Роль обеспечении взаимодействия пероксогрупп В частиц пероксогерманата или пероксотеллурата с поверхностью оксида графена подтверждается тем фактом, что в случае добавления гидразина к дисперсии в изопропаноле композиционного материала на основе пероксотеллурата аммония и оксида графена (GO-TeOOH-RT-1) происходит отслоение теллурсодержащей элементарного пленки, И частицы теллура кристаллизуются вне поверхности частиц оксида графена (рис. 31д, е). Аналогичное наблюдение можно сделать и в случае добавления гидразина к дисперсии композиционных материалов на основе пероксотеллурата и пероксостанната (или пероксоантимоната) И оксида графена, когда кристаллы соответствующих теллуридов образуются вне поверхности частиц оксида графена (рис. 33г-е и рис. 35в, г соответственно). Это объясняется тем, что добавление гидразина приводит к мгновенному восстановлению

пероксогрупп, которые обеспечивают взаимодействие оксида графена и частиц золя. Если гидразин не использовать в синтезе, то отслоения пленки, содержащей частицы р-элементов, от поверхности частиц оксида графена не наблюдается (рис. 31в, г).

Предположение определяющей взаимодействия об роли гидропероксогрупп пероксокомплексов с атомами кислорода на поверхности субстрата при преимущественном осаждении тонкой пленки наночастиц пероксокомплексов поверхности подложки может быть на проиллюстрирована на примере 2-х полученных кристаллических структур пероксосольватов [133]: пероксосольвата 2-аминоникотиновой кислоты (4) (рис. 39a) и N-оксида лидокаина (5) (рис. 39b). В пероксосольвате 4 все молекулы пероксида водорода участвуют в качестве доноров протонов в образовании двух H-связей с атомами кислорода соседних молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> либо карбоксилат-анионов. При этом молекулы пероксида водорода также участвуют в образовании одной или двух водородных связей в качестве акцепторов протонов с атомами кислородов соседних молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и аминогруппами коформера.

Характерно, что молекулы пероксида водорода в указанной структуре формируют 12-членные кластеры (рис. 39**а**\*) за счет формирования развитой сети водородных связей.

Молекулы пероксида водорода в структуре пероксосольвата N-оксида лидокаина формируют 5-членные кластеры (рис. 396\*), причем указанные кластеры образуются в структуре при кристаллизации из водно-пероксидного раствора с концентрацией пероксида водорода 68% масс., что близко к эквимолярному соотношению пероксида водорода и воды. Указанный результат является наглядной иллюстрацией того, что молекулы пероксида водорода склонны к образованию прочных водородных связей.



**Рис. 39.** Водородные связи молекул пероксида водорода в кристаллических структурах 2-аминоникотиновой кислоты (**a**) и N-оксида лидокаина (**б**), а также кластеры  $(H_2O_2)_{12}(a^*)$  и  $(H_2O_2)_5$  (**б**\*) [133].

# 4.6. Анодные материалы на основе восстановленного оксида графена и соединений германия и теллура, полученные «пероксидным» методом, для литий- и натрий-ионных аккумуляторов

Разработка новых эффективных электродных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов – актуальная задача современной химии материалов, решение которой во многом определяет перспективы развития производства портативных электронных устройств, медицинской и другой высокотехнологичной техники, электротранспорта. В настоящее время необходимы аккумуляторы нового поколения с улучшенными электрохимическими характеристиками, которые бы обеспечивали высокую удельную энергию, длительный срок эксплуатации и возможность питания

92

устройств высокой мощности. С другой стороны, постоянное увеличение темпов роста производства наиболее широко используемых литий-ионных аккумуляторов приводит к удорожанию литиевого сырья и создает проблему их утилизации. Вместе с тем, стоимость аккумуляторов ограничивается высокой конкуренцией и постоянно растущим предложением на рынке портативной техники. Это объясняет актуальность разработки новых технологий, которые бы позволили создавать источники тока с улучшенными электрохимическими характеристиками, но при ЭТОМ недорогие И экологически безопасные в производстве и утилизации. Возможность создания таких технологий в значительной мере определяется решением научных проблем химии материалов, среди которых особенно актуальна проблема разработки новых электродных материалов для литий- и натрийионных аккумуляторов.

Использование оксида графена в качестве материала подложки позволяет улучшить адаптируемость к изменению объема неорганических частиц электродного материала, взаимодействующих в ходе циклов заряда/разряда с литием или натрием, а также увеличить электронную проводимость И площадь поверхности материала, что приводит К стабильности электродного повышению материала при длительном циклировании и улучшению скоростных характеристик. При этом наличие в композиционном материале неорганической компоненты обеспечивает высокие значения удельной электрохимической емкости анода в литий- или натрий-ионном аккумуляторе.

Полученные в ходе выполнения работ композиты на основе оксида графена и оксида германия(IV) были исследованы в составе анодных материалов литий-ионных аккумуляторов, композиты на основе оксида графена и теллуридов олова(II) и сурьмы(III) – в составе анодов литий- и натрий-ионных акумуляторов. Некоторые электрохимические характеристики, полученные в ходе данных исследований, представлены в таблице 8.

93

Тип	Материал	ω(C),	Teop.	Парам	метры	Средняя
аккуму-	(Тобработки, °С)	%	емкость	циклирования 2-го цикла		кулоновская
лятора		масс.	неоргани-			эффективность
-			ческой	Ток	Емкост	циклирования
			фазы,	заряда,	ь,	(циклы) %
			мАч/г	мА/г	мАч/г	
Li/Li <sup>+</sup>	rGO-GeO <sub>2</sub>	19	960	100	1085	
	(80)			250	960	99.7 (2-50)
	amorphous			500	828	
				1000	701	
				1500	622	
				2000	545	
	rGO-GeO <sub>2</sub>	13	960	100	1317	
	(650)			250	1190	99.7 (2-50)
				500	1077	
				1000	948	
				1500	839	
				2000	747	
	rGO-Ge	58	1384	100	600	99.8 (2-50)
	(900)	50	1501	100	000	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	rGO-SnTe	18	696	100	658	98.6 (2-50)
				200	642	
				500	594	
				1000	527	
				2000	448	
	rGO-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	16	514	100	511	99.2 (2-80)
				200	448	
				500	373	
				1000	342	
				2000	286	
Na/Na <sup>+</sup>	rGO-SnTe	18	696	100	283	98.2 (2-100)
				200	255	
				500	220	
				1000	194	
				2000	165	
	rGO-Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	16	514	100	375	98.5 (2-140)
				200	356	
				500	331	
				1000	303	
				2000	262	

материалов, полученные в ходе исследований

## 4.6.1. Исследование материалов на основе восстановленного оксида

#### графена и оксида германия(IV) в составе анодов литий-ионных

#### аккумуляторов

Одним ИЗ перспективных направлений развития материалов положительного электрода является разработка материалов на основе  $GeO_2$ , обладающего высокой удельной диоксида германия электрохимической емкостью (960) мАч/г), высокой химической устойчивостью и стабильностью при длительном циклировании [134]. Разработанный ранее метод получения наночастиц и тонких пленок на оксидов сульфидов р-элементов основе И ИЗ пероксидсодержащих прекурсоров позволяет получать композиционные материалы на основе графена, восстановленного оксида демонстрирующие хорошие электрохимические характеристики в составе анодов литий- [1-4, 122, 131], натрий- [123, 124] и калий-ионных аккумуляторов [125].

В настоящей работе выполнены электрохимические исследования композиционных материалов, полученных при температурной обработке наноматериала оксид графена-пероксогерманат аммония (GO-NH<sub>4</sub>GeOOH-RT) в вакууме при 80 °C, 200 °C, 650 °C и 900 °C (rGO-Ge-80, rGO-Ge-200, rGO-Ge-650 и rGO-Ge-900 соответственно).

На рис. 40а представлена циклическая вольтамперограмма электрода восстановленный оксид графена-оксид германия (rGO-Ge-650) при скорости развертки потенциала 0.1 мB/с в интервале потенциалов 0-3 В отн. Li/Li<sup>+</sup>, которая демонстрирует воспроизводимые от цикла к циклу кривые заряда и разряда с пиком окисления при 0.48 В и 1.11 В отн. Li/Li+. Пик с более низким потенциалом соответствует процессу взаимодействия Ge c Li, а более высокий потенциал соответствует реакции диоксида германия с литием с образованием  $Li_2O$ . Ha зарядной части кривой вольтамперограмм регистрируется пара пиков при 0.55 В и 1.1 В. Отличие первой кривой последующих отвечает формированию твердой первого цикла OT электролитной пленки (SEI), приводящей к снижению кулоновской эффективности первого цикла (отношение зарядной и разрядной удельных электрохимических емкостей). На рис. 406 представлены кривые зарядараразряда первых двух циклов для электрода rGO-Ge-650 при токе 100 мА/г в интервале потенциалов 0-2.5 В. Разрядные и зарядные емкости первого цикла составили 2067 и 1424 мАч/г соответственно, при этом кулоновская эффективность составила 69 %. Можно выделить два плато на зарядных кривых при 0.5 и 1.1 В, что соответствует результатам циклической вольтамперометрии.



**Рис.** 40. Циклическая вольтамперометрия (**a**) при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с и кривые заряда-разряда первого и второго циклов при токе 100 мА/г (**б**) электрода на основе материала восстановленный оксид графена-оксид германия rGO-Ge-650.



**Рис.** 41. Электрохимические характеристики материалов на основе пероксогерманата аммония, полученных при указанных температурах, в составе анодов литий-ионных аккумуляторов: (*a*) зависимость зарядной удельной емкости от номера цикла при токе заряда 250 мA/г (для материала rGO-Ge-900 - 100 мA/г); (*b*) скоростные характеристики электродов -

зависимость удельной емкости от тока заряда/разряда (скоростные характеристики).

Величины удельной емкости электродов зависят от температуры обработки материала. Так, для материала, обработанного при более высокой температуре (650 °C), получены лучшие значения удельной емкости 41а). По-видимому, это связано (рис. более высокой степенью С восстановления оксида графена и степенью кристалличности оксида германия(IV), и, соответственно, лучшей электрической проводимостью материала. Эффективность циклирования материала восстановленный оксид графена-оксид германия относительно хорошая: сохраняется более 87 % емкости после 50 циклов при плотности тока 250 мА/г от первоначального значения. Однако, материал восстановленный оксид графена-элементарный германий (rGO-Ge-900) обладает низкими значениями удельной емкости: при токе заряда/разряда 100 мА/г значение емкости не превышает 600 мАч/г, что связано с низким содержанием германия в образцах, полученных при высокой температурной обработке в вакууме.

Также можно отметить хорошие скоростные характеристики материала восстановленный оксид графена-оксид германия, емкость которого составляет 740 мАч/г при токе 2000 мА/г (рис. 416).

### 4.6.2. Исследование материалов на основе восстановленного оксида графена и теллуридов олова(II) и сурьмы(III) в составе анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов

Несмотря на то, что теллур имеет более низкую теоретическую удельную массовую емкость (420 мАч/ г при образовании Li<sub>2</sub>Te) по сравнению с серой и селеном, его высокая плотность (6.24 г/см<sup>3</sup>), которая в три раза выше, чем у серы, обеспечивает высокую теоретическую удельную объемную емкость (2621 мАч/см<sup>3</sup>), эквивалентную селену Se (3253 мАч/см<sup>3</sup>) и S (3467 мАч/см<sup>3</sup>) [135, 136]. Стоит отметить, что удельная объемная емкость является более важной характеристикой, чем весовая, в первую очередь, для практических целей, таких как портативная электроника или электрический транспорт, хотя понятие удельной весовой емкости широко распространено в научной литературе. Кроме того, электропроводность Te составляет ( $2 \cdot 10^2$  См/м), что также значительно выше, чем у других халькогенов S ( $1 \cdot 10^{-17}$  См/м) и Se ( $1 \cdot 10^{-6}$  См/м) [135, 136].

В связи с этим материалы на основе Те, в частности теллуриды, могут быть использованы в качестве анодных материалов в составе электродов литий- и натрий-ионных аккумуляторов [137-139].

В ходе выполнения диссертационной работы композиционные материалы на основе восстановленного оксида графена и теллурида олова и сурьмы были синтезированы и исследованы в составе анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Результаты, полученные в ходе исследований композиционного материала на основе SnTe-rGO с литиевым противоэлектродом, представлены на рис. 42. Взаимодействие теллурида олова в литий-ионном аккумуляторе протекает по уравнениям 1 и 2.

$$2e^{-} + Te + 2Li^{+} \leftrightarrow Li_{2}Te (1)$$
$$4.4e^{-} + Sn + 4.4Li^{+} \leftrightarrow Li_{4.4}Sn (2)$$

Циклические вольтамперограммы (рис. 42а) содержат пики, отвечающие взаимодействию SnTe с литием с образованием Sn и Li<sub>2</sub>Te (1.17 B) (уравнение 1) и Li<sub>4.4</sub>Sn (менее 0.5 B) (уравнение 2).



**Рис. 42.** Исследование композиционного материала rGO-SnTe в составе анодов с литиевым противоэлектродом. Циклическая вольтамперометрия при скорости развертки потенциала 0,1 мB/с для первого, второго и пятого цикла (**a**); зарядно-разрядные кривые для 1-го, 2-го, 25-го и 50-го циклов при токе заряда-разряда 100 мA/г (**b**); стабильность при длительном циклировании электрода при токе заряда-разряда 100 мA/г в интервале напряжений 0,05-2,5 В отн. Li/Li<sup>+</sup> (**b**); зависимость удельной массовой и объемной емкостей от тока заряда-разряда (г).

Образование соответствующих фаз подтверждается рентгенограммами, полученными для электродного материала, разряженного до потенциала 0.2 В (рис. 43), отвечающего формированию фаз Sn и Li<sub>2</sub>Te. Рентгенограмма анода, не подвергавшегося циклированию, содержит пики медного токосъемника и теллурида олова (рис. 43**a**). При разряде анода до 0.2 В происходит взаимодействие теллурида олова с литием с образованием фаз олова и теллурида лития (рис. 43**б**).



**Рис.** 43. Рентгенограмма электрода на основе rGO-SnTe с медным токосъемником до циклирования (a) и разряженная до 0,2 В (2-й цикл заряда-разряда) (б).

Взаимодействие лития с оловом с образованием Li<sub>4.4</sub>Sn происходит при более низком потенциале. Величина удельной массовой зарядной емкости составила 690 мАч/г (рис. 42в). Используя экспериментально полученное значение плотности электродного материала (4.37 г/см<sup>3</sup>), можно рассчитать величину удельной объемной емкости, которая составляет 3015 мАч/см<sup>3</sup> при токе заряда-разряда 100 мА/г. Данная величина удельной объемной емкости превышает аналогичные значения, известные на данный момент для анодных материалов на основе теллура. Величина удельной массовой емкости близка к теоретической емкости для SnTe (696 мАч/г). При взаимодействии взаимодействие композиционного материала литием возможно с С восстановленным оксидом графена. Однако, с учетом содержания углерода в составе композита менее 13% и теоретической величины емкости для 372 графита мАч/г, максимальный вклад углерода В величину электрохимической емкости составляет 50 мАч/г. Электрод обладает хорошими скоростными характеристиками (рис. 42д): величина емкости составляет 448 мАч/г (1960 мАч/см<sup>3</sup>) при увеличении тока заряда-разряда до величины 2000 мА/г, что составляет 68% от величины емкости при токе заряда-разряда 100 мА/г.



**Рис.** 44. Исследование композиционного материала rGO-SnTe в составе анодов с натриевым противоэлектродом. Циклическая вольтамперометрия при скорости развертки потенциала 0,1 мB/с для первого, второго и пятого цикла (**a**); зарядно-разрядные кривые для 1-го, 2-го, 50-го и 100-го циклов при токе заряда-разряда 100 мA/г (**б**); стабильность при длительном циклировании электрода при токе заряда-разряда 100 мA/г в интервале напряжений 0,05-2,5 В отн. Na/Na<sup>+</sup> (**в**); зависимость удельной массовой и объемной емкостей от тока заряда-разряда (**г**).

Взаимодействие теллурида олова с натрием (рис. 44) происходит по аналогии с литием. Циклическая вольтамперограмма (рис. 44a) содержит пики, отвечающие образованию теллурида натрия, элементарного олова, а также продукта взаимодействия натрия с оловом. Величина удельной массовой емкости при длительном циклировании составляет 300 мАч/г (рис. 446, в), что соответствует величине удельной объемной емкости 1311  $MAy/cm^3$ . Величина удельной объемной емкости превышает опубликованные на данный момент значения для анодных материалов на основе теллура в составе натрий-ионных аккумуляторов. Материал обладает хорошей стабильностью при циклировании и приемлемыми скоростными характеристиками: при увеличении тока заряда-разряда до 2000 мА/г величина емкости составляет 165 мАч/г (рис. 44г), что составляет 60% от величины емкости при токе заряда-разряда 100 мА/г.

Для выявления роли восстановленного оксида графена был исследован теллурид олова(II), синтезированный в аналогичных условиях без добавления дисперсии оксида графена. Электрохимические исследования показали, что материал без оксида графена обладает меньшими значениями емкости, которые быстро снижаются при циклировании, и плохими скоростными характеристиками (рис. 45). Таким образом, вклад восстановленного оксида графена заключается в улучшении стабильности материала при длительном циклировании и улучшении скоростных характеристик, что, вероятно, обусловлено увеличением электронной проводимости, удельной площади поверхности, а также улучшением адаптируемости композиционного материала к изменению объема.



**Рис. 45.** Исследование материала SnTe в составе анодов с литевым (**a**, **б**) и натриевым (**b**, **г**) противоэлектродом: стабильность при длительном циклировании электродов при токе заряда-разряда 100 мA/г в интервале напряжений 0,05-2,5 В отн. Li/Li<sup>+</sup>(Na/Na<sup>+</sup>) (**a** и **b** соответственно); зависимость удельной емкости от тока заряда-разряда (**б**, **г**).

Аналогичные электрохимические исследования выполнены для композиционного материала на основе теллурида сурьмы И графена (rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) в оксида составе восстановленного анодов В полуячейках с литиевым (рис. 46) и натриевым противоэлектродами (рис. 47). Величина разрядной емкости при тестировании литиевых аккумуляторов близка к теоретической и составляет 514 мАч/г (рис. 46в), что соответствует участию в реакции 12 электронов на одну формульную Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Несмотря на относительно крупный размер частиц единицу (<200 нм), скоростные характеристики электрода хорошие. При увеличении тока заряда-разряда в 20 раз величина емкости составляет 60% от величины, соответствующей току 100 мА/г (рис. 46г).



**Рис. 46.** Исследование композиционного материала rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в составе анодов с литиевым противоэлектродом. Циклическая вольтамперометрия при скорости развертки 0,1 мB/с для 1-го, 2-го и 5-го цикла (**a**); зарядноразрядные кривые для 1-го, 2-го, 25-го и 50-го циклов при токе зарядаразряда 100 мA/г (**b**); стабильность при длительном циклировании электрода при токе заряда-разряда 100 мA/г в интервале напряжений 0,05-2,5 В отн. Li/Li<sup>+</sup> (**b**); зависимость удельной массовой и объемной емкостей от тока заряда-разряда (**г**).

Циклические вольтамперограммы, записанные относительно натриевого противоэлектрода, содержат две пары пиков восстановления-окисления: 1.38 и 1.72 В, отвечающие взаимодействию натрия с теллуридом сурьмы (уравнение 3), а также 0.28 и 0.96 В, отвечающие взаимодействию натрия с сурьмой (уравнение 4).

$$2e^{-} + Te + 2Na^{+} \leftrightarrow Na_{2}Te (3)$$
  
 $3e^{-} + Sb + 3Na^{+} \leftrightarrow Na_{3}Sb (4)$ 

Величина удельной разрядной емкости составляет 420 мАч/г (рис. 47в) при длительном циклировании (более 100 циклов). Эта величина превышает имеющиеся в литературе данные для анодов на основе теллура и составляет 82% от теоретической емкости. Величина удельной объемной емкости составляет 1635 мАч/см<sup>3</sup>. Анодный материал также обладает отличными

скоростными характеристиками. При увеличении тока разряда до 2000 мА/г величина емкости составляет 256 мАч/г (1004 мАч/см<sup>3</sup>), что соответствует 61% величины емкости при токе разряда 100 мА/г (рис. 47г).



**Рис.** 47. Исследование композиционного материала rGO-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в составе анодов с натриевым противоэлектродом. Циклическая вольтамперометрия при скорости развертки 0,1 мB/с для 1-го, 2-го и 5-го цикла (**a**); зарядноразрядные кривые для 1-го, 2-го, 50-го и 100-го циклов при токе зарядаразряда 100 мA/г (**b**); стабильность при длительном циклировании электрода при токе заряда-разряда 100 мA/г в интервале напряжений 0,05-2,5 В отн. Na/Na<sup>+</sup> (**b**); зависимость удельной массовой и объемной емкостей от тока заряда-разряда (**г**).

Таким образом, выполненные электрохимические исследования композиционных материалов на основе соединений германия и теллура в составе анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов демонстрируют хорошие электрохимические характеристики, что подтверждает эффективность и целесообразность применения пероксокомплексов теллура и германия для получения композиционных материалов с заданными свойствами. В данной работе "пероксидный" метод получения тонких пленок был распространен на р-элементы: германий и теллур, что показывает возможность его использования для получения гибридных материалов на основе соединений р- элементов.

#### 5. ВЫВОДЫ

- Разработаны методы синтеза пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония из соответствующих основных водно-пероксидных систем германия(IV) и теллура(VI). Предложен метод прямого синтеза пероксогерманата аммония из водно-пероксидного раствора тетрахлорида германия с высоким выходом.
- 2. Впервые выделен и охарактеризован кристаллический пероксогерманат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Ge<sub>6</sub>(μ-OO)<sub>6</sub>(μ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O (1). По данным PCA кристаллическая структура пероксогерманата аммония состоит из анионов [Ge<sub>6</sub>(μ-OO)<sub>6</sub>(μ-O)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>, в которых соседние атомы Ge связаны одной μ-оксо и одной μ-пероксо-группами, катионов аммония и молекул сольватированной воды и стабилизирована за счет большого количества водородных связей.
- Впервые выделены и охарактеризованы кристаллические пероксотеллураты аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>(μ-OO)<sub>2</sub>(μ-O)O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> (2) и (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Te<sub>2</sub>(μ-OO)<sub>2</sub>(μ-O)O<sub>5</sub>(OH)·1.28H<sub>2</sub>O·0.72H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3). По данным PCA кристаллические структуры 2 и 3 содержат близкие по геометрическим параметрам пероксотеллурат-анионы с одной μ-оксо и двумя μ-пероксогруппами.
- 4. Разработан метод синтеза композиционных материалов на основе оксида графена и соответствующих пероксосоединений с использованием воднопероксидных растворов пероксогерманата или пероксотеллурата аммония в качестве прекурсоров. Показано, что термическая и/или химическая обработка полученных пероксидсодержащих композитов позволяет получать наноматериалы на основе восстановленного оксида графена и оксида германия(IV), элементарного германия(0), оксида теллура(IV), элементарного теллура(0), а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III).

- 5. Разработан новый метод получения высокорастворимой формы оксида германия(IV) термическим разложением пероксогерманата аммония при 300 °C в течение 10 минут. Полученный аморфный оксид германия(IV) обладает высокой растворимостью в воде (>100 г/л) и может быть использован в качестве исходного реагента для получения различных соединений германия.
- 6. Показано, что наноматериалы на основе оксида германия(IV) и теллуридов олова(II), сурьмы(III) и восстановленного оксида графена, полученные из пероксидсодержащих прекурсоров, являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность за неоценимую помощь при проведении данного исследования и интерпретации полученных результатов:

Зав. лаб. д.х.н. П.В. Приходченко, к.х.н. Т.А. Трипольской; к.х.н. А.А. Михайлову и к.х.н. А.Г. Медведеву и всем сотрудникам лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН);

Зав. лаб. кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа к.х.н. А.В. Чуракову (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН);

Prof. Ovadia Lev, Dr. Jenny Gun, Dr. Sergey Sladkevich, Dr. Vitaly Gutkin, Dr. Vladimir Uvarov (The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel).
## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Gutkin V., Mikhaylov A.A., et. al. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries // Nanotechnology. 2012. V. 23. P. 485601-485609.
- Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Gutkin V., Mikhaylov A.A., et. al. The formation of a peroxoantimonate 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. P. 5463-5471.
- Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Mason C.W., Nagasubramanian A., Madhavi S., et. al. Graphene oxide supported sodium stannate lithium ion battery anodes by the peroxide route: low temperature and no waste processing // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 20681-20689.
- Yu D.Y.W., Batabyal S.K., Gun J., Sladkevich S., Mikhaylov A.A., et. al. Antimony and antimony oxide@graphene oxide obtained by the peroxide route as anodes for lithium-ion batteries // Main Group Met. Chem. 2015. V. 38. P. 43-50.
- Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., Vener M.V., et. al. Potassium, cesium, and ammonium peroxogermanates with inorganic hexanuclear peroxo bridged germanium anion isolated from aqueous solution // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 8058-8065.
- Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A.V., Grishanov D.A., Prikhodchenko P.V., Lev O. Peroxide Coordination of Tellurium in Aqueous Solutions // Chem. - Eur. J. 2016. V. 22. P. 2980-2986.
- Coggins M.K., Sun X., Kwak Y., Solomon E.I., Rybak-Akimova E., Kovacs J. A. Characterization of Metastable Intermediates Formed in the Reaction between a Mn(II) Complex and Dioxygen, Including a Crystallographic Structure of a Binuclear Mn(III)–Peroxo Species // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 5631-5640.

- Dickman M.H., and Pope M.T. Peroxo and Superoxo Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 569-584.
- Goberna-Ferrón S., Park D.H., Amador J.M., Keszler D.A., Nyman M. Amphoteric Aqueous Hafnium Cluster Chemistry // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 6221-6224.
- 10.Huacuja R., Graham D.J., Fafard C.M., Chen C.H., Foxman B.M., et. al. Reactivity of a Pd(I)-Pd(I) Dimer with O<sub>2</sub>: Monohapto Pd Superoxide and Dipalladium Peroxide in Equilibrium // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 3820-3823.
- 11.Krivosudský L., Schwendt P., Gyepes R. Unveiling of a Trinuclear Cyclic Peroxidovanadate: A Potential Oxidant in Vanadium-Catalyzed Reactions // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6306-6311.
- 12.Mirica L.M., Ottenwaelder X., Stack T.D. Structure and Spectroscopy of Copper–Dioxygen Complexes // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 1013-1046.
- 13.Noh H., Jeong D., Ohta T., Ogura T., et. al. Distinct Reactivity of a Mononuclear Peroxocobalt(III) Species toward Activation of Nitriles // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 10960-10963.
- 14.Shiren K., Ogo S., Fujinami S., Hayashi H., Suzuki M., et. al. Synthesis, Structures, and Properties of  $Bis(\mu-oxo)nickel(III)$  and  $Bis(\mu-superoxo)nickel(II)$  Complexes: An Unusual Conversion of a  $Ni^{III}_2(\mu-O)_2$ Core into a  $Ni^{II}_2(\mu-OO)_2$  Core by  $H_2O_2$  and Oxygenation of Ligand // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 254-262.
- 15.Wang G.C., Sung H.H., Williams I.D., Leung W.H. Tetravalent Titanium, Zirconium, and Cerium Oxo and Peroxo Complexes Containing an Imidodiphosphinate Ligand // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 3640-3647.
- 16.Carrondo M.A.A.F.C.T., Skapski A.C. Refinement of the X-ray crystal structure of the industrial bleaching agent disodium tetrahydroxo-diperoxodiborate hexahydrate, Na<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>].6H<sub>2</sub>O // Acta Cryst. 1978. V. B34. P. 3551-3554.

17.Вольнов И.И. Пероксобораты. – М.: Наука, 1984. 96 с

- 18.Davies A.G. Organosilicon peroxides: radicals and rearrangements // Tetrahedron. 2007. V. 63. P. 10385-10405.
- 19.Terent'ev A.O., Platonov M.M., Levitsky D.O., Dembitsky V.M. Organosilicon and organogermanium peroxides: synthesis and reactions // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 807-828.
- 20.Cardin C.J., Cardin D.J., Devereux M.M., Convery M.A.  $\mu$ -Peroxo- $\mu$ -oxobis[bis(trimethylsilylmethyl)tin]: the first structurally characterised main-group metal  $\eta^2$ -peroxide, a formal tin analogue of an ozonide // Chem. Commun. 1990. P. 2980-2986.
- 21.Chorley. R.W., Hitchcock P.B., Lappert M.F. Preparation and X-ray crystal structure of [Sn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>, a rare example of a bis(1,2-μ-peroxo)-bridged metal complex // Chem. Commun. 1992. P. 525-526.
- 22.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. P. 4762-4764.
- 23.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.
- 24.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.
- 25.Breunig H.J., Kruger T., Lork E. A μ<sub>4</sub>-peroxo complex of antimony: synthesis and structure of (o-Tol<sub>2</sub>SbO)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. P. 615-617.
- 26.Breunig H.J., Krüger T., Lork E. Oxidation of tetraaryldistibanes: syntheses and crystal structures of diarylantimony oxides and peroxides, (R<sub>2</sub>Sb)<sub>2</sub>O,

(R<sub>2</sub>Sb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub> and (R<sub>2</sub>SbO)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (R=Ph, o-Tol, p-Tol) // J. Organomet. Chem. 2002. V. 648. P. 209-213.

- 27.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. P. 314-321.
- 28.Uhl W., Halvagar M.R., Layh M. A heterocyclic organogallium peroxide with two dialkylgallium groups bridged by a peroxide dianion // Chem. Commun. 2009. P. 4269-4271.
- 29.Uhl W., Halvagar M.R. Strongly oxidizing and reducing functions combined in a single compound: an alkyl gallium peroxide possessing a nine-membered (GaR)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> heterocycle // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1955-1957.
- 30.Uhl W., Melle S., Prott M.Z. 1,4-di(isopropyl)-1,4-diazabutadien als abfangreagenz für monomere bruchstücke des tetragalliumclusters Ga<sub>4</sub>[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> bildung eines ungesättigten GaN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-heterocyclus und eines oxidationsprodukts mit Ga-O-O-Ga-gruppe // Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 1377-1382.
- 31.Davies A.G. and Hall C.D. 774. Peroxides of elements other than carbon. Part VI. Peroxides of germanium // J. Chem. Soc. 1959. P. 3835-3838.
- 32.Rieche A., Dahlmann J. Metallorganische Peroxyde, IV. Organo-peroxy-Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis // Liebigs Ann. Chem. 1964. V. 675. P. 19-35.
- 33.Rieche A., Dahlmann J. Über germaniumorganische Peroxyde, I // Angew. Chem. 1959. V. 71. P. 194.
- 34.Cloutour C., Lafargue D., Richards J.A., Pommier J.-C. Preparation et oxydation de dialkylgermyl- et stannyltetraphenylporphyrines // J. Organomet. Chem. 1977. V. 137. P. 157-163.
- 35.Dannley R.L., and Farrant G.C. Metallorganische Peroxyde, IV. Synthesis and properties of germanium peroxides and hydroperoxides // J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 2428-2432.

- 36.Yablokov V.A., Tarabarina A.P., Yablokova N.V. Silicon -Germaniumorganic Peroxides // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1974. V. 4. P. 339-346.
- 37.Terent'ev A.O., Platonov M.M., Krylova I.V., et. al. First synthesis of cyclic organogermanium peroxides, 1,2,4,5,7,8-hexaoxa-3-germonanes // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 1786-1788.
- 38.Balch A.L., Cornman C.R., Olmstead M.M. Formation and structure of alkyl peroxide complexes of germanium(IV) porphyrins from direct reactions with alkyl hydroperoxides and by photolysis of alkylgermanium(IV) porphyrins in the presence of dioxygen // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 2963-2969.
- 39.Лебедев В.А., Дроздов Ю.Н., Кузьмин Э.А., Ганюшкин А.В. и др. Кристаллическая структура трифенил(трифенилгермилперокси) силана (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeOOSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. С. 601-605.
- 40.Masamune S., Batcheller S.A., Park J., Davis W.M., et. al. Oxygenation of digermene derivatives // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 1888-1889.
- 41.Schäfer A., Saak W., Weidenbruch M. Tetraarylstannagermene: A Molecule with a Ge=Sn Double Bond // Organometallics. 2003. V. 22. P. 215–217.
- 42.Litz K.E, Banaszak Holl M.M, Kampf J.W, Carpenter G.B. Active Role of a Germylene Ligand in Promoting Reactions of Platinum Complexes with Oxygen and Sulfur Dioxide // Send to Inorg Chem. 1998. V. 37. P. 6461-6469.
- 43.Cui C., Olmstead M.M., Fettinger J.C., Spikes G.H., Power P.P. Reactions of the Heavier Group 14 Element Alkyne Analogues Ar'EEAr'(Ar' = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Pri<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; E = Ge, Sn) with Unsaturated Molecules: Probing the Character of the EE Multiple Bonds // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 17530-17541.
- 44.Wang X., Peng Y., Olmstead M.M., Fettinger J.C., Power P.P. An Unsymmetric Oxo/Imido-Bridged Germanium-Centered Singlet Diradicaloid // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 14164-14165.

- 45.Kako M., Akasaka T., Ando W. Singlet oxygenation of digermiranes: formation of 1,2,3,5-dioxadigermolane // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. P. 457-458.
- 46.Ando W., Kako M., Akasaka T. Formation of 1,2,3,6-dioxadigermine in the electron-transfer oxygenation of 1,2-digermetene // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. P. 458-460.
- 47.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. P. 1298-1303.
- 48.Буслаев Ю.А., Петросянец С.П., Тарасов В.П. ЯМР водных растворов фторкомплексов. V. Оксопероксофторомолибдаты // Ж. структ. химии. 1970. Т. 11. № 4. С. 616-622.
- 49.Буслаев Ю.А., Кокунов Ю.В., Бочкарева В.А., Густякова М.П. Комплексные фториды вольфрама с гидроксо- и пероксогруппами во внутренней сфере // Коорд. химия. 1976. Т. 2. № 7. С. 921–927.
- 50.Alonso B., Livage J. Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Peroxovanadic Acid Solutions: A <sup>51</sup>V NMR Study // J.Solid State Chem. 1999. V. 148. P. 16-19.
- 51.Приходченко П.В., Привалов В.И., Трипольская Т.А., Ипполитов Е.Г. Комплексообразование олова(IV) в водно-пероксидных растворах по данным ЯМР-спектроскопии // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. №12, С. 2060-2065.
- 52.Устинова Е.А., Приходченко П.В., Федотов М.А. Равновесие в воднопероксидных растворах теллурата цезия по данным ЯМР <sup>125</sup>Те спектроскопии // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 662-666.
- 53.Чернышов Б.Н., Щетинина Г.П., Бровкина О.В., Ипполитов Е.Г. Образование перекисных соединений бора по данным ЯМР <sup>11</sup>В // Координационная химия, 1985, Т.11, №1, с. 31-35.

- 54.Michaelis V.K., Aguiar P.M., Terskikhc V.V., Kroeker S. Germanium-73 NMR of amorphous and crystalline GeO<sub>2</sub> // Chem. Commun. 2009. P. 4660-4662.
- 55.Чернышов Б.Н., Диденко Н.А., Ипполитов Е.Г. Исследование образования гидропероксофторкомплексов германия в растворах перекиси водорода методом ЯМР // Журн. коорд. химии, 1984, т.10, выпуск 12, с. 1640-1643.
- 56.Lalla A.B., Mandy D., Vincent J., Claus J. Tellurium: an element with great biological potency and potential // Org. Biomol. Chem. 2010. V. 8. P. 4203-4216.
- 57.Liu X., Silks L.A., Liu C., Ollivault-Shiflett M., et. al. Incorporation of Tellurocysteine into Glutathione Transferase Generates High Glutathione Peroxidase Efficiency // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 2020-2023.
- 58.Lill R., Mühlenhoff U. Iron-sulfur protein biogenesis in eukaryotes: components and mechanisms // Annu. Rev. Cell Dev. Biol. 2006. V. 22. P. 457-486.
- 59.Johansson L., Gafvelin G., and Amer E.S.J. Selenocysteine in proteins properties and biotechnological use // Biochimica et Biophysica Acta. 2005. V. 1726. P. 1-13.
- 60.Bayse C.A., Brumaghim J.L. Biochalcogen Chemistry: The Biological Chemistry of Sulfur, Selenium, and Tellurium // USA: A.C.S., Washington. DC. 2013. P. 1-222.
- 61.Byun B.J., Kang Y.K. Conformational preferences and pK<sub>a</sub> value of selenocysteine residue // Biopolymers. 2011. V. 95. P. 345-353.
- 62.Nogueira C.W., Zeni G., Rocha J.B.T. Organoselenium and organotellurium compounds: Toxicology and pharmacology // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 6255-6286.
- 63.Hatfield D.L, Schweizer U., Tsuji P.A., Gladyshev V.N. Selenium: Its Molecular Biology and Role in Human Health, 4th Edition. // Springer. 2016. P. 1-628.

- 64.Sies H. Role of metabolic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation: redox signaling and oxidative stress // J. of Biol. Chem. 2014. V. 289. P. 8735-8741.
- 65.Pungor E., Schulek E. Trompler J. Über Strukturfragen der Peroxyschwefelsäuren // Ann. Univ. scient. Budapest Sec. chim., 1960. V. 2. P. 199-203.
- 66.Fr.Pat. (Sept.8, 1978), Koenig B., Cluchet J., Courault J. (to Commissariat a l'Energie Atomique).
- 67.Ger.Pat. 2612712 (Oct. 6, 1977), Pietrulla W. (to Conradty C., G.m.b.H. and Co. K. G.).
- 68.Ger.Pat. 1667463 (June 7, 1973), Beer F., Pfeiffer P. (to Deutsche Gold und Sielber-Scheideanstalt vorm Roessler).
- 69.U.S.Pat. 3805809 (Apr. 23, 1974). Zeffren E., Turner J. (to Proctor and Gamble Co.).
- 70.Thilo E., Lampe F. Beiträge zur Chemie der Alkalidi( = pyro)sulfate // Z.An.Allg.Chem., 1963. V. 319. P. 387-403.
- 71.Simon A., Richter H. Die Raman-spektren des Peroxydisulfat und des Peroxydiphosphatanions // Naturforschungen. 1957. V. 44. P. 178.
- 72.Evseev A.K., Khubutiya M.Sh., Goldin M.M., Volkov A.G., Koldaev A.A. Electrochemical synthesis of peroxodisulfates from dilute sulfate solutions for detoxification of biological media // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 901-909.
- 73.Eysel H.H., Rösinger G. Single crystal Raman spectra of potassium peroxodisulphate. Assignment of the vibrations of the  $S_2O_8^{2-}$  ion // Naturforschungen. 1987. V. 18. P. 123-127.
- 74.Ипполитов Е.Г., Скогарева Л.С., Филиппова Т.В. Пероксодисульфаты лития и бария // Журн. неорг. хим. 1998. Т. 43. № 1. С. 5-12.
- 75.Miller F.A., Wilkins C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions // Anal. Chem. 1952. V. 22. P. 1253-1294.
- 76.Наумов Д.Ю., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Новиков П.Б., Политов А.А. Переопределение кристаллической структуры

пероксодисульфата калия (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) // Журн. структ. хим. 1997. Т. 38. № 5. С. 922-930.

- 77.Dennis L.M., Brown O.W. POTASSIUM PERSELENATE // J. Am. Chem. Soc. 1901. V. 23. P. 358-359.
- 78.Schmidt M., Bornmann P. Peroxomonoselensäure H<sub>2</sub>SeO<sub>5</sub> // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1964. V. 330. P. 329-332.
- 79.Schmidt M., Bornmann P. Zur Kenntnis der Peroxomonotellursäure H<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub>
   // Zeitschrift Fur Naturforschung. 1964. V. 19. P. 73.
- 80.Antikainen P.J., Tevanen K. On the formation of pertelluric acids in aqueous solutions // Suomen Kemistilehti. 1961. V. 34. P. 135-137.
- 81.Back T.G., Kuzma D., Parvez M. Aromatic Derivatives and Tellurium Analogs of Cyclic Seleninate Esters and Spirodioxyselenuranes that Act as Glutathione Peroxidase Mimetics // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 9230-9236.
- 82.Beckmann J., Bolsinger J., Duthie A., Finke P. New Series of Intramolecularly Coordinated Diaryltellurium Compounds. Rational Synthesis of the Diarylhydroxytelluronium Triflate [(8-Me<sub>2</sub>NC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Te(OH)](O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>) // Organometallics. 2012. V. 31. P. 238-245.
- 83.Kwan S.K., Hye J.H., Chan S.C., Chi S.H. Tellurium dioxide catalyzed selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 2893-2894.
- 84.Alberto E.E., Muller L.M., Detty M.R. Rate accelerations of bromination reactions with NaBr and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via the addition of catalytic quantities of diaryl ditellurides // Organometallics. 2014. V. 33. P. 5571-5581.
- 85.Abe M., You Y., Detty M.R. 21-Telluraporphyrins. 2. Catalysts for Bromination Reactions with Hydrogen Peroxide and Sodium Bromide // Organometallics. 2002. V. 21. P. 4546-4551.
- 86.Detty M.R., Gibson S.L. Tellurapyrylium dyes as catalysts for the conversion of singlet oxygen and water to hydrogen peroxide // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4086-4088.

- 87.Inamo M. <sup>125</sup>Te NMR Evidence for the Existence of Trinuclear Tellurate Ion in Aqueous Solution // Chemistry Letters. 1996. V. 25. P. 17-18.
- 88.Konaka S., Ozawa Y., Yagasaki A. Tetrahedral Tellurate // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 1244-1245.
- 89.Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Gromilov S.A., Kostrovsky V.G., et. al. Low-Temperature Chemical Synthesis and Microstructure Analysis of GeO<sub>2</sub> Crystals with α-Quartz Structure // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 1829-1832.
- 90.Dirschell W., Moersler B. Perhydrate von Aminosäuren und Säureamiden // J. Liebigs. Ann. Chem. 1964. V. 677. P. 177-184.
- 91.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. P. 117-128.
- 92.Zhou X., Huang X., Qi X., Wu S. et. al. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles on Single-Layer Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Surfaces // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 10842-10846.
- 93.Перекись водорода и перекисные соединения. Под ред. М.Е. Позина. Л.: Госхимиздат. 1951. С.445.
- 94. Tötsch W., Peringer P., Sladky F. The solvolysis of orthotelluric acid in HF // J. Chem. Soc., Chem. Commun. V. 1981. P. 841-842.
- 95.Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Cryst. 2002. V. 58. P. 380-388.
- 96.Saito S., Zhang J., Tanida K., Takahashi S., Koizumi T. A systematic <sup>125</sup>Te NMR study of organotellurium compounds: The effect of oxidation states and substituents // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 2545-2552.
- 97.Kirss R.U., Brown D.W. Ligand-exchange reactions on organotellurides by <sup>125</sup>Te NMR spectroscopy // Organometallics. 1991. V. 10. P. 3597-3599.
- 98.Чураков А.В., Устинова Е.А., Приходченко П.В., Трипольская Т.А., Ховард Дж. А.К. Синтез и кристаллическая структура новых

гидротеллуратов щелочных металлов // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. С. 1503-1510.

- 99.DiPasquale A.G., Mayer J.M. Hydrogen Peroxide: A Poor Ligand to Gallium Tetraphenylporphyrin // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 1812-1813.
- 100. Flanagan J., Griffith W.P., Powell R.D., West A.P. Nature of peroxoborate species in aqueous solution: a study by boron-11 nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. P. 1651-1655.
- 101. Wolanov Y., Shurki A., Prikhodchenko P.V., Tripol'skaya T.A., Novotortsev V.M., Pedahzur R., Lev O. Aqueous stability of alumina and silica perhydrate hydrogels: experiments and computations // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 16614-16625.
- 102. Fuchs J., Loederich R., Pickardt J. Struktur und Schwingungsspektrum des Tetraguanidiniumditellurats, [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub> // Z. Naturforsch. 1982. V. 37. P. 587-593.
- 103. Fuchs J., Loederich R., Pickardt J. Neutron diffraction study of the 1:1 urea: hydrogen peroxide complex at 81 K // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1981. V. 37. P. 1086-1091.
- 104. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Howard J.A.K., Lev O. Glycine and L-serine crystalline perhydrates // Chem. Commun. 2009. P. 4224-4226.
- 105. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Howard J.A.K. The preparation and crystal structures of novel perhydrates Ph<sub>4</sub>X+Hal-•nH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: anionic hydrogen-bonded chains containing hydrogen peroxide // CrystEngComm. 2005. V. 7. P. 664-669.
- 106. Churakov A.V., Howard J.A.K. Thymine hydrogen peroxide 0.55solvate 0.45-hydrate // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2007. V. 63. P. 04483.

- 107. Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Churakov A.V., Wolanov Y., Howard J.A.K., Lev O. Crystal structures of natural amino acid perhydrates // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 2399-2407.
- Hayashi Y., Obata M., Suzuki M., Uehara A. Synthesis and Properties of Di-μ-superoxo Dinuclear Cobalt(II, III) Complex // Chem. Lett. 1997. V. 26.
   P. 1255-1256.
- Frost R.L., Keeffe E.C. Raman spectroscopic study of the metatellurate mineral: xocomecatlite Cu<sub>3</sub>TeO<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> // J. Raman Spectrosc. 2009. V. 40. P. 866-869.
- 110. Prakapenka V.P, Shen G., Dubrovinsky L.S, Rivers M.L, Sutton S.R. High pressure induced phase transformation of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>: difference and similarity // Dalton Trans. 2004. V. 65. P. 1537-1545.
- 111. Muralidharan K., Simmons J., Deymier P., Runge K. Molecular dynamics studies of brittle fracture in vitreous silica: Review and recent progress // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. P. 1532-1542.
- Walcarius A. Analytical Applications of Silica-Modified Electrodes A Comprehensive Review // Electroanalysis. 1998. V. 10. P. 1217-1235.
- 113. Ramana C.V., Carbajal-Franco G., Vemuri R.S., Troitskaia I.B., et. al.
  Optical properties and thermal stability of germanium oxide (GeO<sub>2</sub>) nanocrystals with α-quartz structure // Materials Science and Engineering:
  B. 2010. V. 174. P. 279-284.
- Terakado N., Tanaka K. Photo-induced phenomena in GeO<sub>2</sub> glass // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 3815-3822.
- 115. Chen D.G., Potter B., Simmons J GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films for planar waveguide applications // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 178. P. 135-147.
- 116. Dalle C., Cordier P., Depecker C., Niay P., Bernage P., Douay M. Growth kinetics and thermal annealing of UV-induced H-bearing species in hydrogen loaded germanosilicate fibre preforms // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 260. P. 83-98.

- Ballato J., Hawkins T., Foy P., Morris S., Hon N.K., Jalali B., Rice R. Silica-clad crystalline germanium core optical fibers // Opt. lett. 2011. V. 36. P. 687-688.
- 118. Thiele U.K. The Current Status of Catalysis and Catalyst Development for the Industrial Process of Poly(ethylene terephthalate) Polycondensation // Int. J. Polymer. Mater. Polymer. Biomater. 2001. V. 50. P. 387-394.
- 119. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the elements // U.K. 1997.2nd. P. 396.
- 120. Xu M.F., Shi X.B., Jin Z.M., Zu F.S., et. al. Aqueous Solution-Processed GeO<sub>2</sub> : An Anode Interfacial Layer for High Performance and Air-Stable Organic Solar Cells // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 10866-10873.
- 121. Sladkevich S., Mikhaylov A.A., Prikhodchenko P.V., Tripol'skaya T.A., Lev O. Antimony tin oxide (ATO) nano particle formation from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions: a new generic film coating from basic solutions // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9110-9112.
- 122. Prikhodchenko 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<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@graphene for a superior lithium battery anode // Chem. Mater.. 2012. V. 24. P. 4750-4757.
- 123. Yu D.Y.W., Prikhodchenko 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 // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2922.
- 124. Prikhodchenko P.V., Yu D.Y.W., Batabyal S.K., Uvarov V., Gun J., et. al. Nanocrystalline tin disulfide coating of reduced graphene oxide produced by the peroxostannate deposition route for sodium ion battery anodes // J. Mat. Chem. A. 2014. V. 2. P. 8431-8437.
- 125. Lakshmi V., Chen Y., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Sultana I., Rahman M.M., et. al. Nanocrystalline SnS<sub>2</sub> coated onto reduced graphene

oxide: demonstrating the feasibility of a non-graphitic anode with sulfide chemistry for potassium-ion batteries // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 8272-8275.

- 126. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 228-240.
- 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. P. 11957-11959.
- 128. 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. P. 7985-7989.
- 129. Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C., Prud'homme R.K., et. al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets // Nano Letters. 2008. V. 8. P. 36-41.
- 130. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., et. al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy // Carbon. 2009. V. 47. P. 145-152.
- 131. Medvedev A. G., Mikhaylov A. A., Grishanov D. A., Yu D. Y. W., Gun J., Sladkevich S., Lev O., Prikhodchenko P. V. GeO<sub>2</sub> thin film deposition on graphene oxide by the hydrogen peroxide route: evaluation for lithium-ion battery anode. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 9152-9160.
- 132. Vener M.V., Medvedev A.G., Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Tripol'skaya T.A., Lev O. H-Bond Network in Amino Acid Cocrystals with H<sub>2</sub>O or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The DFT Study of Serine–H<sub>2</sub>O and Serine–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 13657-13663.
- 133. Grishanov D.A., Navasardyan M.A., Medvedev A.G., Lev O., Prikhodchenko P.V., Churakov A.V. Hydrogen Peroxide Insular

Dodecameric and Pentameric Clusters in Peroxosolvate Structures // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 48. P. 15365-15374.

- 134. Seng K.H., Park M.H., Guo Z.P., et al. Catalytic Role of Ge in Highly Reversible GeO<sub>2</sub>/Ge/C Nanocomposite Anode Material for Lithium Batteries // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 1230-1236.
- 135. Ding N., Chen S.-F., Geng D.-S., Chien S.-W., et al. Tellurium@ordered macroporous carbon composite and free-standing tellurium nanowire mat as cathode materials for rechargeable lithium-tellurium batteries // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. P. 1401999.
- 136. Seo J.U., Seong G.K., Park C.M. Te/C nanocomposites for Li–Te secondary batteries // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 7969.
- 137. Cho J.S., Lee S.Y., Lee J.K., Kang Y.C. Iron Telluride-Decorated Reduced Graphene Oxide Hybrid Microspheres as Anode Materials with Improved Na-Ion Storage Properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 21343-21349.
- 138. Nam K.H., Park C.M. Layered Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and its nanocomposite: a new and outstanding electrode material for superior rechargeable Li-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 8562-8565.
- 139. Seo J.U., Park C.M. ZnTe and ZnTe/C nanocomposite: a new electrode material for high-performance rechargeable Li-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 20075-20082.