На правах рукописи

Thin

Приходченко Петр Валерьевич

Пероксосоединения олова и сурьмы: синтез, строение и применение для получения наноматериалов

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Официальные оппоненты:	член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Кукушкин Вадим Юрьевич, заведующий кафедрой физической органической химии, Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет					
	доктор химических наук, профессор Шубина Елена Соломоновна, заведующая лабораторией гидридов металлов, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН					
	член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Гудилин Евгений Алексеевич, заместитель декана, факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова					
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук					

Защита состоится «21» мая 2014 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте http://www.igic.ras.ru/ и в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан «13» февраля 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.021.01. кандидат химических наук

Deef

Генералова Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наноматериалы на основе соединений олова и сурьмы представляют большой научный и практический интерес. Так, диоксид олова находит широкое применение в качестве электродного материала в солнечных батареях, компонента в светоиспускающих диодах, жидкокристаллических дисплеях, в транзисторах и так называемых «умных окнах», а также является активным материалом в газовых сенсорах. Оксиды сурьмы используются в качестве ультрафиолетовых фильтров и ингибиторов пламени в составе пластиков и тканей. Наиболее широко оксиды сурьмы применяются как допирующие агенты в составе допированного сурьмой диоксида олова (antimony-doped tin oxide, ATO), обеспечивая хорошую проводимость данного материала. Оксиды и сульфиды олова и сурьмы предлагаются как перспективные анодные материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Среди наноматериалов, содержащих в своем составе соединения олова и сурьмы, значительную часть составляют композиты с наноразмерными покрытиями. В литературе описаны различные способы получения тонких пленок на основе оксидов олова и сурьмы. Большинство «сухих» методов заключается в осаждении готовых стабилизированных нанокристаллических дисперсий оксида на поверхность подложки и неприменимы в тех случаях, когда субстратом являются нано- или микроразмерные частицы. Значительная часть «мокрых» методов формирования пленок оксидов олова и сурьмы основана на принципах золь-гель химии и использовании кислых растворов, содержащих заключается В хлорили алкоксипрекурсоры, гидролиз которых приводит к образованию соответствующих оксидов. При этом проблема высокой скорости гидролиза исходных соединений олова и сурьмы, как правило, решается двумя способами. Во-первых, можно использовать специальную процедуру (dip-coating) - погружение подложки в раствор, содержащий соответствующий прекурсор, когда процесс гидролиза определяется составом и концентрацией исходного соединения, выбором растворителя и скоростью извлечения подложки из раствора. Во-вторых, скорость гидролиза прекурсора можно снизить, добавляя в исходный раствор соединение (capping agent), которое образует устойчивые комплексы с атомами олова и/или сурьмы; в дальнейшем остаточные количества лиганда удаляют в ходе термической обработки. Гидроксокомплексы олова и сурьмы, образующиеся при высоких значениях рН, устойчивы, поэтому в этих условиях органические лиганды неэффективны для регулирования скорости гидролиза, и основные растворы соединений олова и сурьмы до последнего времени не применялись в качестве прекурсоров соответствующих наноразмерных покрытий.

Таким образом, известные методы нанесения тонких пленок оксидов олова и сурьмы на микро- или наноразмерные подложки неприменимы для

кислотонеустойчивых субстратов, требуют добавления в исходные системы органических лигандов и высокотемпературной обработки. В связи с этим, разработка новых методов формирования наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы представляется актуальной.

Одним ИЗ важных направлений В разработке методов получения наноматериалов является поиск новых прекурсоров, поскольку именно состав и свойства прекурсора во многом определяют характеристики получаемого материала. В последнее время для получения материалов на основе соединений переходных элементов **IV-VI** групп предложено использовать соответствующие пероксокомплексы [J.-Y. Piquemal et al. Dalton Trans., 2013, 42, 29-45], которые были подробно охарактеризованы ранее. Возможность достаточно использования пероксосоединений олова и сурьмы в качестве прекурсоров наноматериалов до недавнего времени не рассматривалась, поскольку указанные соединения не были подробно исследованы. Вместе с тем, водно-пероксидные растворы гидроксосоединений олова(IV) давно известны и по сей день используются как эффективные стабилизаторы пероксида водорода в твердых и жидких системах. Данная работа является продолжением начатого в лаборатории окислителей ИОНХ РАН Е.Г. Ипполитовым и Т.А. Трипольской изучения пероксостанната натрия [Е.Г. Ипполитов и др. // Журн. неорган. химии, 1994, т.36, №7, с.1214-1216] и пероксоантимонатов натрия, калия и бария [Е.Г. Ипполитов и др. // Журн. неорган. химии, 1998, T43, N3, c.370 -374] и представляется актуальной как в качестве фундаментального исследования строения и свойств пероксосоединений олова и сурьмы, так и для решения важных прикладных задач получения новых наноматериалов.

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

В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование равновесия в водно-пероксидных растворах соединений олова методом ЯМР (¹¹⁹Sn, ¹⁷O) и определение условий образования пероксокомплексов (pH, концентрация пероксида водорода).

2. Разработка методов синтеза гидропероксостаннатов щелочных металлов и определение их состава и особенностей строения различными химическими и физическими методами.

3. Исследование механизма образования и стабилизации золя пероксостанната.

4. Разработка синтеза и определение особенностей строения гидроксо- и пероксосоединений сурьмы(V).

5. Разработка метода формирования тонких пленок пероксостанната и пероксоантимоната на поверхности подложек различной природы.

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

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

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

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

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

Научная новизна.

1. Впервые охарактеризованы водно-пероксидные системы соединений олова(IV) и показано, что в основных средах происходит замещение гидроксолигандов в координационной сфере атомов олова с образованием гидропероксостаннатов.

2. Впервые выделены и охарактеризованы кристаллические гидропероксостаннаты натрия, калия, рубидия и цезия, в которых октаэдрическую координационную сферу атомов олова образуют только монодентатные гидропероксолиганды. Установлена определяющая роль межанионных водородных связей в образовании кристаллической структуры гидропероксостаннатов щелочных металлов.

3. Показано, что в водно-пероксидных растворах гидроксосоединений олова при концентрации пероксида водорода 5-25% существуют устойчивые гидроксомостиковые олигомеры олова с концевыми гидропероксолиганадами. Образование и стабилизация золя пероксостанната происходит за счет кислотных и координационных свойств пероксида водорода.

4. Впервые систематически охарактеризованы гидроксоантимонаты щелочных металлов в растворе и твердом виде. Показано, что их взаимодействие с пероксидом водорода приводит к образованию гидропероксокомплексов сурьмы.

5. Впервые получены и охарактеризованы более 20 новых пероксогидратов органических и неорганических соединений. Показано, что протонодонорные водородные связи пероксида водорода являются определяющими при формировании структур пероксогидратов органических соединений и, вероятно, обеспечивают преимущественное осаждение золя пероксосоединений олова и сурьмы на поверхности подложки.

6. Разработан новый метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы, который основан на использовании водно-пероксидных растворов пероксостаннатов и пероксоантимонатов в качестве прекурсоров. Предложенный "пероксидный" метод позволяет получать широкий спектр композитных наноматериалов, в которых наночастицы оксидов или сульфидов олова и/или сурьмы образуют тонкие пленки на поверхности подложек различного состава и морфологии.

7. "Пероксидным" методом получены композиционные наноматериалы на основе восстановленного оксида графена и оксидов и сульфидов олова и сурьмы, причем нанокомпозиты на основе оксидов и сульфида сурьмы и восстановленного оксида графена получены впервые. Показано, что использование пероксосоединений олова и сурьмы в качестве прекурсоров позволяет получить широкий спектр наноматериалов, в том числе, перспективных анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Предложено распространить данный метод получения тонких пленок на соединения других р-элементов.

Практическая значимость работы.

Полученные сведения о химии пероксида водорода и пероксокомплексов олова будут востребованы в лабораторных и технологических процессах с участием пероксида водорода, в том числе, пероксида водорода, стабилизированного станнатами. Методические подходы, использованные в данной работе при изучении равновесий в водно-пероксидных системах олова и сурьмы, могут быть применены для исследования водно-пероксидных систем других элементов. Предложенный метод получения тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы открывает новые возможности для получения широкого спектра наноматериалов, в том числе новых анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов с улучшенными электрохимическими характеристиками. Данная работа помимо решения задач фундаментальной химии направлена на решение проблемы разработки и получения новых функциональных наноматериалов, имеющей важное социальноэкономическое и хозяйственное значение, и создает задел для научно обоснованных технических и технологических решений, внедрение которых позволит внести значительный вклад в научно-техническое развитие.

На защиту выносятся следующие положения:

– Метод синтеза пероксосоединений олова(IV) и сурьмы(V) различного состава из водно-пероксидных растворов соответствующих гидроксосоединений.

– Результаты спектральных исследований химии водных и водно-пероксидных систем соединений олова(IV) и сурьмы(V). Механизм образования и стабилизации золя пероксостанната.

 Кристаллическая структура гидропероксостаннатов и гидроксоантимонатов щелочных металлов, строение ксерогелей пероксосоединений олова и сурьмы по данным физических и химических методов анализа.

 Метод формирования тонких пленок на основе оксидов и сульфидов олова и сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров на подложках различного состава и морфологии, его возможности и преимущества по сравнению с известными методами.

 Кристаллическая структура органических и неорганических пероксогидратов и результаты анализа параметров водородных связей молекул пероксида водорода в кристаллических аддуктах органических и некоторых неорганических соединений.
 Закономерности в образовании водородных связей молекулой пероксида водорода.

– Вероятная роль водородных связей с участием координированных гидропероксогрупп при взаимодействии пероксосоединений олова и/или сурьмы с поверхностью подложки в ходе осаждения из раствора и получения наноразмерных покрытий.

– Результаты исследования наноматериалов, полученных из прекурсоров на основе пероксосоединений олова и/или сурьмы. Электрохимические характеристики анодных материалов на основе восстановленного оксида графена и оксидов или сульфидов олова или сурьмы в составе литий-и натрий-ионных аккумуляторов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на IV конференции молодых ученых и специалистов ОИЯИ (г. Дубна, 2000 г.), II Национальной кристаллохимической конф. (п. Черноголовка, 2000 г.), Междунар. конф. "Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика" (г. Казань, 2000 г.), Междунар. конф. Solid State Chemistry (г. Прага, 2000 г.), XX Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии (г. Ростов-на Дону, 2001 г.), IX Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (г. Плес, 2004 г.), Междунар. семинаре "Modern Development of Magnetic Resonance", XXII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии (г. Кишенев 2005 г.), VIII междунар. семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (г. Ростов-на-Дону, 2006 г.), Междунар. конф. Electron Microscopy and Multiscale Materials Modeling, (Moscow, 2007), XXIII Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии (г. Одесса, 2007 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и

прикладной химии (г. Москва, 2007 г.), Междунар. конф. Sol-Gel Approaches to Materials for Pollution Control, Water Purification and Soil Remediation (Kiev, Ukraine, 2007), XVII Украинской конф. по неорганической химии (г. Львов, 2008 г.), XXIV Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии (г. Санкт-Петербург, 2009 г.), VI Всероссийской конф. по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Казань, 2009 г.), V конф. молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (г. Москва, 2010 г.), Междунар. конф. EICC-1 First EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (г. Манчестер, 2011 г.), I конф. молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (г. Москва, 2011 г.), XXV Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии (г. Суздаль, 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011 г.), VI Всероссийской конф. молодых учёных, студентов и аспирантов с междунар. участием Менделеев-2012 (г. Санкт-Петербург, 2012 г.), Московском семинаре "Графен: молекула и кристалл", Междунар. конф. Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2013) (Sorrento, Italy, 2013), Междунар. конф. EICC-2 -Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference (Jerusalem, Israel, 2013). Работа отмечена первой премией на конкурсе научных работ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН в 2001 году и второй и третьей премиями в 2008 году.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Министерства образования и науки Российской Федерации и Президиума Российской академии наук.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 41 статья в рецензируемых журналах, в том числе 40 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ к опубликованию, глава в книге и получено два международных патента.

Личный вклад соискателя. Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке цели и задач, формулировании подходов к их решению, разработке экспериментальных методик, проведении экспериментов по синтезу образцов пероксосоединений олова и сурьмы и композиционных материалов на их основе, в том числе материалов на основе оксида графена и оксидов и сульфидов олова и сурьмы, обработке, анализе и обобщении полученных результатов и формулировании выводов. Часть синтетической работы, связанной с получением концентрированного пероксида водорода, оксида графена, наночастиц олигомерного пероксостанната, гидроксоантимонатов щелочных металлов, пероксогидратов природных аминокислот и некоторых материалов на основе оксидов олова и сурьмы, была выполнена аспирантами Е.А. Мельник, А.А. Михайловым, А.Г. Медведевым и Е.А. Устиновой под руководством автора в рамках их диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата химических наук. РСА всех соединений выполнен кл.н. А.В. Чураковым (ИОНХ РАН), рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен автором

совместно с Dr. Z. Tsakadze (Nanyang Technological University, Сингапур, NTU) и Dr. V. (The Hebrew University of Jerusalem, Uvarov Израиль, HUJI). Рентгенофотоэлектронные спектры и изображения сканирующей-просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) получены Dr. V. Gutkin (HUJI). Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены Dr. S. Sladkevich (HUJI), изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) получены Dr. I. Popov (HUJI) и Dr. Y.Y. Tay (NTU). Нейтронография порошка К₂Sn(OOH)₆ выполнена д.ф.-м.н., проф. А.М. Балагуровым. ИК- и электроспрей массспектры измерены соискателем. Раман-спектры получены д.х.н., проф. Н.А. Чумаевским (ИОНХ РАН) и сотрудниками HUJI. ЯМР спектры зарегистрированы д.ф.-м.н., проф. В.П. Тарасовым, к.х.н. Г.А. Киракосян (ИОНХ РАН), д.х.н. М.А. Федотовым к.ф.-м.н. Д.Ф. Хабибулиным (ИК СО РАН, Новосибирск). И Мессбауэровские спектры измерены соискателем совместно с к.х.н. Д.А. Панкратовым (хим. факультет МГУ). Химический анализ на содержание олова, щелочных металлов и активного кислорода выполнен автором. Термический анализ (ТГ и ДСК) проведен Dr. J. Gun (HUJI). Элементный анализ на содержание C,H,N, и Sb выполнен к.х.н. И.П. Столяровым и к.х.н. В.И. Жиловым (ЦКП ИОНХ РАН). Квантово-химические и молекулярно динамические расчеты выполнены д.ф.-м.н., проф. М.В. Венером (РХТУ). Электрохимические исследования проведены prof. Alex Yan Qingyu и Dr Denis Y.W Yu (NTU). Автор искренне признателен prof. Ovadia Lev (HUJI), академику, д.х.н., проф. В.М. Новоторцеву и к.х.н. Т.А. Трипольской (ИОНХ РАН) за постоянную поддержку и неоценимую помощь в данной работе. Автор выражает искреннюю благодарность за сотрудничество всем коллегам и соавторам публикаций.

<u>Объем и структура диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, восьми глав, в которых представлены результаты и их обсуждение, заключения, выводов, приложений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 238 страницах и содержит 15 таблиц, 106 рисунков и 6 схем. Список цитируемой литературы включает 303 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко представлен обзорный материал по теме диссертации, обосновывается актуальность темы, выбор объектов и цели исследования.

В первой главе описаны результаты исследования химии водно-пероксидных растворов соединений олова(IV).

Равновесие в водно-пероксидных растворах соединений олова(IV) изучали методом ЯМР ¹¹⁹Sn и ¹⁷O. Было исследовано взаимодействие пероксида водорода с оловом(IV) в кислой и основной средах (системы $SnCl_4$ -MeOH-H₂O₂ и $[Sn(OH)_6]^{2-}$ -H₂O-H₂O₂, соответственно).

В ходе исследований методом ЯМР ¹¹⁹Sn системы тетрахлорид олова – метанол - пероксид водорода установлено, что при добавлении безводного пероксида водорода к раствору SnCl₄ в метаноле (MeOH) не происходит замещения лигандов в исходном комплексе $SnCl_4(MeOH)_2$: спектр ЯМР ¹¹⁹Sn с единственным интенсивным сигналом с химическим сдвигом (XC) -599 м.д. остается неизменным. Однако вода легко вытесняет молекулы метанола из координационной сферы атомов олова(IV) с образованием комплекса SnCl₄(H₂O)₂ и последующим гидролизом тетрахлорида олова. При выдерживании в течение двух недель 0.5М раствора безводного тетрахлорида олова в концентрированном (98.5% масс.) пероксиде водорода в вакуум-эксикаторе над Р₂О₅ наблюдается образование крупных кристаллов пентагидрата хлорида олова SnCl₄(H₂O)₂•3H₂O, что подтверждает отсутствие координации пероксида водорода с атомами олова(IV) в кислой среде при наличии воды в системе. Действительно, только в спектре ЯМР ¹¹⁹Sn не содержащего воду раствора тетрахлорида олова в 100% пероксиде водорода регистрируется сигнал с ХС -587 м.д., который может быть отнесен к пероксидному комплексу олова $SnCl_4(H_2O_2)_2$.

Спектры ЯМР ¹¹⁹Sn 1М растворов гидроксостанната калия K₂Sn(OH)₆ в воде и 1%, 18% и 70% пероксиде водорода представлены на рис.1 (кривые $A - \Gamma$, соответственно). Единственный сигнал в спектре водного раствора гексагидроксостанната калия (рис.1, кривая A) с XC –590.5 м.д. отвечает гексагидроксостаннат-иону [Sn(OH)₆]^{2–}. При взаимодействии гидроксостанната с пероксидом водорода происходит последовательное замещение координированных с атомом олова(IV) гидроксогрупп гидропероксогруппами по уравнению:

 $[Sn(OH)_6]^{2-} + H_2O_2 \implies [Sn(OH)_5(OOH)]^{2-} + H_2O \quad (I).$

Конечным продуктом данной реакции является гексагидропероксостаннат-ион $[Sn(OOH)_6]^{2-}$, которому в спектре ЯМР ¹¹⁹Sn отвечает сигнал с XC в области –660 м.д. (сигнал ж на кривых Г и Д, рис.1). Промежуточными продуктами реакции замещения координационной сфере олова(IV) являются гидроксогрупп В смешанные гидроксо(гидропероксо)станнат-анионы, которые в спектрах ЯМР ¹¹⁹Sn проявляются в виде дополнительных сигналов в диапазоне XC $-590 \div -660$ м.д. (рис.1, кривые **Б** – **Г**, сигналы $\delta - e$). В спектрах ЯМР ¹¹⁹Sn растворов гидроксостанната с концентрацией пероксида водорода 5÷25% помимо острых резонансных сигналов моноядерных форм появляется широкий резонансный сигнал, который, вероятно, следует отнести к полиядерным формам олова(IV). Обсуждаемый широкий сигнал в спектре регистрируется в диапазоне XC –580÷–630 м.д. В этом же спектре помимо широкого сигнала полиядерных форм регистрируются относительно узкие сигналы (сигналы *в* – ∂ , кривая **B**, рис.1), которые, вероятно, относятся к анионам олова(IV) меньшей ядерности (и/или «периферийным» атомам в составе олигомера) с гетеролигандным

(гидроксо/гидропероксо) координационным окружением. Параметры указанного широкого резонансного сигнала (положение и форма линии) в спектре ЯМP^{119} Sn водно-пероксидного раствора (рис.1, кривая *B*) близки к таковым для сигнала спектра ЯMP^{119} Sn не содержащего пероксид водорода раствора гидроксомостиковых олигомеров олова(IV) (рис.1, кривая *E*).



Рис.1. Спектры ЯМР ¹¹⁹Sn 1М растворов $K_2Sn(OH)_6$ в H_2O и 1%, 18% и 70% H_2O_2 (кривые $A - \Gamma$, соответственно), 1М раствора $K_2Sn(OOH)_6$ в 96% H_2O_2 (кривая Д) и олигомерного гидроксостанната в H_2O (кривая **E**).

Данные наблюдения, а также дальнейшие спектральные исследования твердых образцов соединений олова(IV), выделенных из данной системы, позволяют сделать вывод о том, что олигомеризация станната обусловлена понижением pH при добавлении в систему пероксида водорода и осуществляется за счет образования гидроксомостиковых структур олова(IV) по уравнению:

 $2[Sn(OH)_6]^{2-}$ \longrightarrow $[(HO)_5Sn-(OH)-Sn(OH)_5]^{3-} + OH^-$ **(II**). Такой процесс описан ранее для водных растворов соединений олова(IV), не содержащих пероксид водорода, и в данной системе осуществляется за счет пероксида водорода. Действительно, кислотных свойств при увеличении концентрации пероксида водорода с 0 до 20% в водно-пероксидных растворах гидроксостанната с концентрацией олова 1М происходит постепенное снижение рН с исходного значения 12.6 до значения 8.4. При дальнейшем возрастании концентрации пероксида водорода в данной системе концентрация олигомерных форм олова(IV) уменьшается 3a последовательного замещения гидроксогрупп, счет координированных с атомом олова(IV), гидропероксогруппами с образованием моноядерных гидропероксостаннат-анионов. Результаты исследования воднопероксидных растворов гидроксостанната методом ¹⁷О подтверждают замещение гидроксолигандов гидропероксогруппами в координационной сфере атомов Sn(IV).

Во второй главе описаны подходы к синтезу и результаты исследования строения гидропероксостаннатов щелочных металлов.

Кристаллические гексагидропероксостаннаты натрия, калия, рубидия и цезия выделены при охлаждении до 4°С растворов, полученных взаимодействием гидроксостаннатов соответствующих щелочных металлов с концентрированным (более 80%) пероксидом водорода. Полученные соединения представляют собой бесцветные поликристаллические порошки, стабильные до 100°С (при более высоких температурах разлагаются со взрывом), растворимые в воде и пероксиде водорода и нерастворимые в стандартных органических растворителях.

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

По данным РСА гидропероксостаннат цезия Cs₂[Sn(OOH)₆] кристаллизуется в тригональной пространственной группе *P*-3 с параметрами элементарной ячейки a = 7.5575(4), c = 5.1050(6) Å, V = 252.51(4) Å³, Z = 1; кристаллы гидропероксостанната рубидия Rb₂[Sn(OOH)₆] также тригональные, но относятся к пространственной группе *P*-3*c1* с параметрами элементарной ячейки a = 7.454(2), c = 10.066(3) Å, V = 484.4(2) Å³, Z = 2. По данным рентгенографии и нейтронографии порошка гидропероксостаннат калия K₂[Sn(OOH)₆], изоструктурен рубидиевому аналогу (параметры элементарной ячейки a=7.264(7) Å, c=10.168(4) Å, V=464.6 Å³). Характеристики, полученные в результате различных спектральных исследований

гидропероксостаннатов калия и рубидия, очень близки между собой, что также подтверждает изоструктурность указанных соединений. Гидропероксостаннат натрия рентгенографии порошка кристаллизуется В гексагональной по данным пространственной группе Р6/тсс с параметрами элементарной ячейки: *a*=6.728(4), c=10.228(3) Å, V=399.2(2) Å³. Проведенные химические, спектральные и структурные исследования гидропероксостаннатов натрия, калия, рубидия и цезия позволяют утверждать, что структура данных соединений образована катионами щелочного металла и гексагидропероксостаннат-анионами [Sn(OOH)₆]²⁻, в которых слабо искаженный координационный октаэдр атома олова(IV) образован шестью координированными (рис. гидропероксогруппами 2). Каждый монодентатно 6 гексагидропероксостаннат-анион участвует В протонодонорных И 6 протоноакцепторных водородных связях средней силы.



Рис.2. Координационное окружение атома олова (A) и анионные цепочки, образованные водородными связями (\mathbf{b}), в кристаллической структуре $Cs_2Sn(OOH)_6$.

Добавление этанола или метанола к водно-пероксидному раствору олигомерных гидроксокомплексов олова с концентрацией пероксида водорода в растворе 5-25% приводит к образованию устойчивых наночастиц пероксостанната (рис. 3). При этом морфологию и состав данных пероксидсодержащих наночастиц, в том числе содержание активного кислорода, можно регулировать, изменяя концентрацию пероксида водорода и гидроксостанната в исходном растворе, а также путем добавления ацетата магния или других солей к суспензии наночастиц в этаноле. Результаты исследования наночастиц пероксостанната методами электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ), РФЭС, MAS ЯМР¹¹⁹Sn и колебательной спектроскопии показали, что пероксид в составе наночастиц пероксостанната находится преимущественно в виде концевых гидропероксогрупп, координированных с атомом олова(IV), а полимерная структура образована мостиковыми гидроксогруппами.



Рис.3. Изображения СЭМ наночастиц пероксостанната калия, полученных из растворов с концентрацией олова 335.6 мМ (А), 33.5 мМ (Б), 8.4 мМ (В), и после обработки раствором ацетата магния в этаноле (Г).

В третьей главе представлены сведения о синтезе и строении гидроксо- и гидропероксосоединений сурьмы(V).

В отличие ОТ гидроксостаннатов, исследование растворов водных гидроксоантимонатов методом ЯМР неэффективно, поэтому исследование химии водных и водно-пероксидных систем гидроксосоединений сурьмы(V) проводили с помощью непрямых методов. В данной работе выделены и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, РСА, ИК-спектроскопии и термогравиметрии гидроксоантимонаты Na, K и Cs: $K_2[Sb(O)(OH)_5]$, Na[Sb(OH)₆], Cs[Sb(OH)₆], $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$, причем соли калия и цезия синтезированы и охарактеризованы впервые. Полученные гидроксоантимонаты калия и цезия хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из концентрированных растворов в качестве основной фазы, что подтверждается результатами рентгенографии порошков. Это позволяет предположить, что координационное строение Sb(V) в кристаллической структуре соответствует гидроксоантимонатов строению антимонат-ионов В растворе. Димерный анион $[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]^{2-}$ в структуре биядерного гидроксоантимоната цезия (рис.4 *a*) выделен и охарактеризован впервые. В отличие от изоэлектронного олова (IV), для которого при значениях pH, близких к нейтральному, характерно образование гидроксомостиковых димерных и полиядерных форм, сурьма(V) образует оксомостиковые димерные и полиядерные комплексы, что аналогично изоэлектронному теллуру(VI).



Рис.4. Строение гидроксоантимонат-анионов в $Cs_2[Sb_2(\mu-O)_2(OH)_8]$ (**a**) и $K_2[Sb(O)(OH)_5]$ (**б**).

Изучение разбавленных водных растворов (1 мМ) гидроксоантимоната натрия методом электроспрей масс-спектрометрии высокого разрешения показывает, что в диапазоне значений pH 4÷10 доминирующими в системе являются моно- и биядерные комплексы сурьмы(V), находящиеся В равновесии c трехъядерными гидроксокомплексами и антимонат-анионами большей ядерности, концентрация меньше. Добавление пероксида водорода которых значительно К раствору гидроксоантимоната не приводит к заметному изменению масс-спектра, что нестабильности закономерно вследствие пероксосоединений условиях В электроспрей-ионизации.

При добавлении избытка этанола к водному раствору, содержащему гидроксоантимонаты щелочных металлов или тетраметиламмония (TMA) с концентрацией 1М и пероксида водорода с концентрацией 30%, выделяются вязкие жидкости, которые при многократном промывании спиртом и диэтиловым эфиром и высушивании в вакууме образуют рентгеноаморфные ксерогели пероксоантимонатов с содержанием пероксида в диапазоне 10.5÷20.5 % масс.

ИК-спектры гидропероксоантимонатов были ранее подробно изучены в работе [Е.Г. Ипполитов и др. // Журн. неорган. химии, 1994, т.36, №7, с.1214-1216] и подтверждают наличие гидропероксогрупп в составе соединений. Раман-спектры образцов ксерогеля пероксоантимоната (рис. 5) вне зависимости от природы катиона в составе соединения содержат узкую линию при 868 см⁻¹, отвечающую валентным колебаниям пероксогруппы v(O-O), которая смещена по сравнению с таковой для спектров сольватированного и свободного пероксида водорода (880 см⁻¹). Указанное отнесение не вызывает сомнений, поскольку колебаниям Sb-O антимонат-аниона CM^{-1} . 700 Аналогичное раман-спектра с частотами ниже отвечают линии смещение незначительное линии пероксогрупп В низкочастотную область наблюдается в раман-спектрах гидропероксостаннатов щелочных металлов И объясняется координацией гидропероксогрупп с тяжелым атомом олова(IV). В случае

пероксоантимонатов это также свидетельствует об образовании пероксокомплексов. Линии в раман-спектрах пероксоантимонатов, отвечающие колебаниям Sb-O, уширяются по сравнению с таковыми для исходных гидроксокомплексов сурьмы(V), что соответствует переходу от кристаллической к аморфной структуре соединений, а смещение их в низкочастотную область может быть вызвано координацией гидропероксогрупп. Малоинтенсивные линии в области 2900-3400 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям O-H гидроксо- и гидропероксогрупп. Таким образом, результаты исследования образцов пероксоантимонатов методом раманспектроскопии позволяют утверждать, что гидропероксогруппы в составе данного соединения координированы с атомами сурьмы(V).



Рис.5. Раман-спектры пероксоантимонатов цезия (**A**), калия (**Б**) и ТМА (**B**) и гидроксоантимоната калия (**Г**).

В четвертой главе описан метод получения тонких пленок на основе оксидов олова и/или сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров.

Идея "пероксидного" метода получения тонких пленок на основе оксидов олова и/или сурьмы заключается в использовании водно-пероксидных растворов гидроксосоединений олова(IV) и/или сурьмы(V) в качестве исходных систем (прекурсоров) для получения наноразмерных оксидных покрытий. В данной работе раствор прекурсоров – пероксостанната или пероксоантимоната тетраметиламмония (TMA) получали растворением свежеосажденного гидроксида олова(IV) или сурьмы(V), соответственно, в 25% водном растворе гидроксида TMA с последующей

фильтрацией и добавлением пероксида водорода. Концентрация пероксида водорода 17% в растворе прекурсора соответствовала условиям образования олигомерных форм олова(IV). Образование тонкой пленки пероксостанната и/или пероксоантимоната на поверхности предварительно помещенного в исходную воднопероксидную систему материала подложки осуществляли путем добавления избытка органического "антирастворителя" (этанол, метанол, диэтиловый эфир или их смесь), что обеспечивало максимально полное осаждение пероксидсодержащего прекурсора. Полученный после осаждения пероксостанната продукт отделяли центрифугированием, промывали этанолом и диэтиловым эфиром и сушили в вакуумэксикаторе.



Рис.6. Изображения СЭМ (**A**, **Б**, **Г**) и ПЭМ (**B**) образцов мусковита без покрытия (**A**) и с частицами допированного сурьмой диоксида олова, полученных из пероксидсодержащего прекурсора (**Б**, **B**) и из раствора гидроксостанната и гидроксоантимоната, не содержащего пероксид водорода (**Г**).

Наночастицы оксидов олова и сурьмы образуют сплошное покрытие (рис. 6Б и B), что подтверждается низким удельным сопротивлением (15 Ом•см) композитов, в которых в качестве материала подложки выступает мусковит, а допированный сурьмой диоксид олова (АТО) образует тонкую проводящую пленку. Наличие пероксида водорода в исходной системе играет определяющую роль в формировании тонких пленок пероксидсодержащего прекурсора в ходе синтеза: в случае использования водных растворов гидроксостаннатов и/или гидроксоантимонатов, не содержащих пероксид водорода, происходит агломерация оксидных наночастиц и преимущественное осаждение ИХ вне поверхности подложки (рис **6Γ**).

Дальнейшая химическая (например, сероводородом) и/или термическая обработка полученного продукта позволяет получать наноразмерные покрытия соответствующих оксидов или сульфидов на подложках различного состава и морфологии, в том числе, на поверхности оксида графена и кислотонеустойчивых неорганических материалов. "Пероксидный" метод позволяет также получать оксидные и сульфидные покрытия смешанного состава, содержащие олово и сурьму в различном соотношении, и тонкие пленки оксидов и сульфидов олова и сурьмы, допированные литием, натрием или другими элементами.

В пятой главе изложены результаты исследования водородных связей с участием молекул пероксида водорода в кристаллических пероксогидратах, и обсуждаются особенности взаимодействия пероксидсодержащего прекурсора с поверхностью подложки.

пероксогидраты Кристаллические (пероксосольваты, пергидраты) молекулярные аддукты пероксида водорода - являются удобными объектами для изучения водородных связей с участием молекулы пероксида водорода. Особый интерес представляют органические пероксогидраты, поскольку содержат в своем составе только атомы водорода и элементов второго периода, и поэтому результаты их исследований методом РСА могут быть использованы в качестве исходных данных для точных теоретических исследований. Однако структурным исследованиям пероксида водорода в составе пероксогидратов не уделялось должного внимания: на сегодняшний день в Кембриджском банке структурных данных имеются сведения о 61 структурно охарактеризованном пероксогидрате, большинство из которых является случайными продуктами реакций, в которых пероксид водорода использовался в качестве окислителя или лиганда, а другие 17 синтезированы В выполнения данной работы получены нами. ходе И PCA 23 охарактеризованы методом ранее неизвестных кристаллических пероксогидрата, среди которых 20 являются молекулярными аддуктами пероксида водорода с органическими молекулами.

Некоторые структурные параметры синтезированных в данной работе кристаллических пероксогидратов представлены в таблице **1**. Анализ результатов проведенных структурных исследований позволяет сделать следующий вывод: молекула пероксида водорода в кристаллических пероксогидратах всегда участвует в образовании двух протонодонорных водородных связей вне зависимости от природы других молекул или ионов, образующих аддукт. Количество протоноакцепторных водородных связей изменяется от 0 до 4. В большинстве случаев молекула пероксида водорода участвует в образовании четырех водородных связей, две из которых протонодонорные и две протоноакцепторные.

Таблица 1.

Параметры водородных связей с участием молекулы пероксида водорода в кристаллических пероксогидратах по данным РСА.

Соединение	Число протоно- донорных (D) и протоно- акцепторных (A) водородных связей H ₂ O ₂ ^а		Диапазон расстояний А ⁶ …O(H ₂ O ₂) /Å	Диапазон расстояний D ^в …O(H ₂ O ₂)/Å	Торсион ный угол Н-О-О- Н/°
	D	А			
$Ph_4P^+Cl^- \cdot 1.85H_2O_2 \cdot 0.15H_2O$	2	0	3.087(2)-3.176(3)	_	90(2)
Ph P ⁺ Cl ⁻ .1 00H O .0 10H O	2	0	3 (197(2) 3 176(3)		9/(3)
FII_4F CI $1.90H_2O_2$ $0.10H_2O_2$	2	0	5.087(2)-5.170(5)	_	90(2) 97(3)
$Ph_4P^+Cl^- \cdot 1.73H_2O_2 \cdot 0.27H_2O_2$	2	0	3.087(2)-3.176(3)	_	90(2)
	2	Ő			97(3)
$Ph_4P^+Br^- \cdot 1.84H_2O_2 \cdot 0.16H_2O_2 \cdot 0.$	2	0	3.236(3)-3.317(3)	_	84(3)
	2	0			92(4)
$Ph_4P^+Br^- \cdot 1.50H_2O_2 \cdot 0.50H_2O$	2	0	3.185(5)- 3.307(2)	_	96(3)
	2	0			87(7)
$Ph_4As^+Cl^- \cdot 1.85H_2O_2 \cdot 0.15H_2O_2$	2	0	3.068(3)- 3.182(3)	_	96(3)
	2	0			102(3)
$Ph_4As^+Cl^-\cdot 1.50H_2O_2$	2	0	3.102(2)- 3.153(2)	_	88(3)
	2	0			180
$Ph_4As Cl \cdot 0.98H_2O_2 \cdot 0.02H_2O_2$	2	0	3.022(2)- 3.086(2)	_	104(3)
	2	0	2620(2) 2624(2)	2762(2) 2 875(2)	103(3)
$\frac{PIICH_2CH(NH_3)COO \cdot H_2O_2 \cdot 0.5H_2O}{CH(CH(CH))CH(NH^+)COO^-}$	2	2	2.030(2)-2.034(2)	2.102(2)-2.813(2)	121(3) 120(2)
$H_2O_3 \cdot 0.5H_2O_3$	2	2	2.034(2)-2.032(2)	2.823(2)-2.801(2)	120(2)
$H_{2}O_{2} \text{ 0.5}H_{2}O_{2}O_{2}O_{2}O_{2}O_{2}O_{2}O_{2}O$	2	1	2.678(2)-2.707(2)	2.913(2)-2.944(2)	120(2)
$CH_3CH_2CH(NH_3^+)COO^- \cdot 1.5H_2O_2$	2	2	2.607(1)-2.664(1)	2.856(2)-2.904(2)	95(2)
	2	1	2.697(1)-2.776(1)	2.846(2)	129(2)
	2	1	2.682(1)-2.717(1)	2.886(2)	98(2)
$CH_2(OH)CH(NH_3^+)COO^- H_2O_2$	2	2	2.692(2)-2.716(2)	2.833(2)-2.876(2)	109(2)
$CH_2(NH_3^+)COO^- \cdot 1.5H_2O_2$	2	2	2.648(1)-2.671(1)	2.890(1)-2.902(1)	167(2)
	2	2	2.636(1)-2.671(1)	2.817(1)-2.821(1)	96(2)
	2	1	2.635(1)-2.645(1)	2.841(1)	95(2)
n-HOPhCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)COO ⁻ ·2H ₂ O ₂	2	2	2.604(4)-2.965(3)	2.706(5)-3.065(4)	135(5)
	2	1	2.706(5)-2.760(3)	2.872(4)	105(4)
$CH_3CH(OH)CH(NH_3^+)COO^- H_2O_2$	2	3	2.637(2)-2.681(2)	2.866(2)-3.067(2)	101(3)
$(\mathrm{NH}_3^{-})(\mathrm{CH}_2)_2\mathrm{COO}^{-}\cdot 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$	2	2	2.666(1)-2.686(1)	2.808(1)-3.019(1)	102(1)
	2	0	2.725(1)-2.753(1)	-	91(1)
α - C ₅ H ₄ N (H)COO H ₂ O ₂	2	1	2.650(1)-2.680(1)	2.744(1)	174(2)
$\frac{\beta - C_5 H_4 N (H) COO}{G H N^{1/2} (H) COO^{-2} 2 H O}$	2	0	$\frac{2.658(1) - 2.722(1)}{2.660(1) - 2.722(1)}$	-	82(2)
γ - C ₅ H ₄ N (H)COO 2H ₂ O ₂	2		2.669(1)-2.733(1)	2./54(1)	93(2)
$(NH^{+}) CO^{2} HO$	2	0	2.091(1)-2.713(2)	_	104(2)
$(\Pi \Pi_4)_2 \cup U_3 : \Pi_2 \cup_2$	2	0	2.008(1) 2 665(1)	_	133(2) 137(2)
	4	0	2.003(1)		157(2)

^а Количество водородных связей указано отдельно для каждой независимой молекулы H₂O₂

⁶ Протоноакцепторы водородных связей с участием молекул H_2O_2 водорода A= Cl⁻, Br⁻, O. ^в Протонодоноры водородных связей с участием молекул H_2O_2 D=N, O.

Особый интерес представляют впервые синтезированные и структурно охарактеризованные в данной работе пероксогидраты природных аминокислот. Нами установлены методом РСА геометрические параметры 26 протонодонорных водородных связей молекул пероксида водорода и карбоксильных групп аминокислот ($-CO_2^-...HOOH$) в пероксогидратах: расстояние О...О для них находится в интервале 2.604÷2.776 Å (среднее значение 2.67 Å). Соответствующее расстояние О...О

протонодонорных водородных связей молекул воды ($-CO_2^-...HOH$) в известных гидратах α -аминокислот (190 водородных связей в 105 гидратах) изменяется в интервале 2.596÷3.063 Å, среднее значение 2.78 Å. Таким образом, протонодонорные водородные связи молекул пероксида водорода сильнее протонодонорных водородных связей молекул воды, что согласуется со значительно большей кислотностью пероксида водорода по сравнению с водой.

теоретического моделирования изоструктурных Результаты кристаллов пероксогидрата и гидрата *L*-серина позволяют оценить и сравнить величины энергии протонодонорных водородных связей молекул пероксида водорода и воды. Периодическая электронная волновая функция кристаллов пероксогидрата и гидрата *L*-серина была рассчитана в приближении BLYP/6-311G** с помощью программного пакета CRYSTAL98. При этом использовались оптимизированные геометрические параметры кристаллов. Топологический анализ распределения функции электронной плотности был выполнен программным пакетом TOPOND в рамках теории «атомы в молекулах» Бейдера (AIM). Значения энергии донорных водородных связей молекул пероксида водорода превышают соответствующие значения энергий водородных связей молекул воды на 31.5 и 7.5 кДж/моль. Суммарная энергия шести водородных связей в пероксогидрате *L*-серина больше таковой для гидрата на ~30 кДж/моль. Очевидно, основной вклад в эту величину вносят значения энергии донорных водородных связей молекул пероксида водорода, тогда как энергии акцепторных водородных связей молекул пероксида водорода и воды примерно равны. Таким образом, результаты расчетов подтверждают предположение о больших значениях энергии протонодонорных водородных связей молекул пероксида водорода по сравнению с аналогичными значениями для молекул воды. Протонодонорные водородные связи пероксида водорода являются определяющими при формировании структур пероксогидратов органических соединений. Именно этот вывод объясняет тот факт, что среди соединений, образующих кристаллические аддукты с пероксидом водорода, отсутствуют кислоты: в кислых средах значительная часть потенциальных протоноакцепторов протонирована И очевидно поэтому все известные пероксогидраты образованы солями или молекулами нейтральной или основной природы.

Анализируя результаты проведенных исследований кристаллических пероксогидратов можно сделать следующие выводы о закономерностях образования водородных связей молекулами пероксида водорода. Во-первых, геометрия водородных связей, образуемых пероксидом водорода, более разнообразна по сравнению с водородными связями молекул воды в гидратах вследствие свободного вращения вокруг связей О-О. Во-вторых, протонодонорные водородные связи молекул пероксида водорода заметно прочнее, чем образуемые водой. В-третьих, в

гидратах органических соединений вода, как правило, образует две-три водородные связи [A.L. Gillon et al., Cryst. Growth Des., 2003, 3, p.663-673], в то время как пероксид водорода может давать четыре и более водородных связей.

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



Схема. Образование и стабилизация золя пероксостанната и его осаждение на поверхности подложки.

Таким образом, в описываемом методе получения тонких пленок оксидов олова или сурьмы пероксид водорода одновременно выполняет несколько функций. Вопервых, пероксид водорода обладает кислотными свойствами, и его добавление к исходному водному раствору, содержащему мономерные анионы $[Sn(OH)_6]^{2^-}$, обеспечивает снижение pH, что приводит к поликонденсации олова(IV) и образованию гидроксомостиковых олигомерных структур. Во-вторых, пероксид водорода выступает в роли лиганда и взаимодействует с гидроксостаннатом, замещая гидроксогруппы в координационной сфере атомов олова(IV) с образованием гидроксостаннат-анионов $[Sn(OOH)_x(OH)_{6-x}]^{2^-}$; этот процесс препятствует полной поликонденсации прекурсора и тем самым стабилизирует золь. Кроме того, в основных условиях, в которых осуществляется осаждение прекурсора, когда значительная часть потенциальных акцепторов водородной связи на поверхности субстрата депротонирована, гидропероксогруппы на поверхности частиц золя пероксостанната или пероксоантимоната, вероятно, обеспечивают их высокое сродство к поверхности подложки за счет образования водородных связей с кислородсодержащими группами материала подложки (схема).

В шестой главе описаны синтез и результаты исследования наноматериалов на основе оксидов олова и сурьмы и оксида графена и продуктов их восстановления.

"Пероксидный" метод получения тонких пленок на основе оксидов олова и сурьмы позволяет использовать в качестве материала подложки не только неорганические, но и органические, устойчивые к действию пероксида водорода частицы. В данной работе в качестве такого органического субстрата использовали оксид графена (GO), который получали по модифицированному методу Хаммерса окислением расширенного графита. В полученном композитном материале пероксостаннат–оксид графена (*GO-SnOOH*) по данным СПЭМ наночастицы пероксокомплексов олова(IV) образуют сплошное равномерное покрытие на поверхности частиц оксида графена.



Рис.7. Изображения ПЭМ (A, **Б** и **Г**) и СЭМ (B) частиц оксида графена с покрытием пероксостанната GO-SnOOH до (A) и после (**Б**-**Г**) термообработки в атмосфере аргона при 500°С. Электронная дифракция выделенной области (вставка **Г**).

По данным ПЭМ (*Puc.* 7*A*) вследствие частичного разложения пероксостанната ТМА на поверхности исследуемых частиц GO уже при комнатной температуре образуются кристаллы диоксида олова размером около 3 нм, которые равномерно распределены по поверхности. Образование нанокристаллов диоксида олова из пероксостанната ТМА при комнатной температуре подтверждается исследованиями образцов ксерогеля пероксостанната ТМА и GO-SnOOH методами электронной и рентгеновской дифракции. В ходе последующей термической обработки при 500°С образца GO-SnOOH в аргоне по данным электронной микроскопии (рис. 7**Б-Г**) происходит полная кристаллизация пероксидсодержащего прекурсора с образованием наночастиц диоксида олова размером около 5 нм, которые формируют сплошное равномерное покрытие на поверхности GO. По данным рентгенографии порошка (рис. 8) и РФЭС температурная обработка до 500°С в условиях вакуума приводит к частичному восстановлению диоксида олова на поверхности GO до элементарного образование металлического состояния. По-видимому, олова при высоких температурах в инертных условиях является результатом взаимодействия покрытия с оксидом графена, который нагревании инертных сам при В условиях восстанавливается, образуя восстановленный оксид графена (*r-GO*). Восстановление оксида графена подтверждено результатами РФЭС и раман-спектроскопии.



Рис.8. Результаты РФА образцов ксерогеля пероксостанната ТМА (**a**), GO-SnOOH до (**б**) и после температурной обработки при 500 °C в вакууме (**в**) и аргоне (**г**).

Использование водно-пероксидных растворов гидроксосоединений сурьмы(V) в качестве прекурсоров и суспензии оксида графена в качестве подложки позволяет получить композиционный наноматериал, в котором гель пероксоантимоната образует тонкое (от 2 нм по данным атомно-силовой микроскопии) равномерное покрытие на поверхности частиц GO. Изображения образца графенаоксид пероксоантимонат ТМА (GO-SbOOH), полученные методом СПЭМ, демонстрируют равномерное осаждение прекурсора на поверхность GO и отсутствие агломератов. Как и в случае материала GO-SnOOH, пероксидсодержащий прекурсор в составе материала GO-SbOOH уже при комнатной температуре частично разлагается с образованием кристаллического оксида сурьмы(V). Результаты ПЭМ высокого разрешения, в том числе, электронная дифракция выделенной области, а также рентгенография порошка подтверждают образование наноразмерной кубической фазы оксида сурьмы(V) (рис. 9). Температурная обработка материала GO-SbOOH приводит к восстановлению оксида графена и сурьмы(V) с образованием оксида сурьмы(III) и элементарной сурьмы. По данным РФА в условиях вакуума кристаллизация оксида сурьмы(III) в исходном образце GO-SbOOH происходит уже при температуре 300°С, а при 650°С образуются кристаллы элементарной сурьмы.



Рис.9. Изображения ПЭМ образца GO-SbOOH до (A) и после температурной обработки в вакууме при 300 и 650°С (**Б** и **B**, соответственно). Электронная дифракция выделенной области (**Г**), соответствующей изображению **B**.

В седьмой главе описаны синтез и результаты исследования наноматериалов на основе сульфидов олова и сурьмы и восстановленного оксида графена.

В результате осаждения пероксостанната и/или пероксоантимоната из воднопероксидного раствора на поверхности подложки образуются тонкие пленки, содержащие в своем составе значительное количество пероксогрупп. Наличие пероксида на поверхности открывает дополнительные возможности для последующей химической модификации композиционного материала. В работе данной пропусканием сероводорода через суспензию материалов GO-SnOOH и GO-SbOOH в этаноле и последующей температурной обработкой в вакууме при 300°С получены композиты, в которых наноразмерные кристаллы сульфидов олова(IV) и сурьмы(III), соответственно, образуют покрытия на поверхности восстановленного оксида графена.



Рис.10. Изображения ПЭМ материала GO-SnOOH после обработки сероводородом (A и **Б**) и полученного в результате последующей термической обработки при 300°C в вакууме материала rGO-SnS₂ (**Б**-**Г**). Вставка **Г** - электронная дифракция выделенной области, соответствующей изображению **Г**.

При взаимодействии композита *GO-SnOOH* с сероводородом покрытие на поверхности оксида графена теряет активный кислород и образует, по данным химического анализа, РФЭС и РФА, смесь соединений: аморфные сульфид олова и элементарную серу (вероятно также образование полисульфидов). Нанокристаллы

диоксида олова, которые являются продуктом разложения пероксостанната и присутствуют в исходном материале, по-видимому, не реагируют с сероводородом и по-прежнему равномерно распределены по поверхности частиц оксида графена в составе продукта сульфидизации, что хорошо видно на изображениях ПЭМ (рис. 10Б). В ходе последующей температурной обработки при 300°С в вакууме кристаллизация сульфида олова(IV) на происходит поверхности частиц восстановленного оксида графена, причем ромбоэдрические кристаллы SnS₂ по данным РФА и ПЭМ представляют собой наноразмерные пластинки со средним размером по ширине 2.6 нм, преимущественно ориентированные по направлению (001) параллельно поверхности чешуек rGO (образец rGO-SnS₂, рис.10B и Γ).



Рис.11. Изображение СПЭМ материала GO-SbOOH после обработки сероводородом (A) и изображения ПЭМ полученного в результате последующей термической обработки при 300°C в вакууме материала rGO-Sb₂S₃ (**Б** и **B**). Электронная дифракция выделенной области (**Г**), соответствующей изображению **B**.

По данным РФЭС при обработке материала *GO-SbOOH* сероводородом происходит восстановление активного кислорода и образование аморфных оксида сурьмы(V) и элементарной серы, которые равномерно распределены по поверхности и не образуют видимых в условиях эксперимента СТЭМ или ПЭМ агломератов (рис.**11***A*). В процессе нагревания полученного материала в вакууме в течение 5 часов

сурьма(V) восстанавливается, взаимодействует с серой, и на поверхности частиц оксида графена образуются тонкие, прозрачные в условиях эксперимента ПЭМ кристаллы стибнита Sb_2S_3 со средним размером по ширине около 20 нм (рис. 11*Б-Г*). Очевидно, восстановление сурьмы происходит за счет взаимодействия с оксидом графена, который также восстанавливается в ходе термической обработки.

В восьмой главе изложены результаты исследования анодных материалов на основе восстановленного оксида графена и оксидов или сульфидов олова или сурьмы, полученных "пероксидным" методом для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Применение композиционных наноматериалов на основе восстановленного оксида графена в качестве электродов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах позволяет добиться повышения практической электрохимической емкости за счет увеличения коэффициента использования активных масс в процессах заряда-разряда и приводит к росту структурной стабильности материала вследствие хорошей адаптируемости наночастиц к изменению объема в ходе внедрения/экстракции ионов лития или натрия. Кроме того, увеличение поверхности контакта между электродом и электролитом и уменьшение диффузионных расстояний для катионов Li или Na повышает мощность аккумулятора. Введение оксидов и сульфидов олова, сурьмы и других непереходных элементов в качестве относительно недорогих компонентов в состав углеродных анодных композитов позволяет существенно увеличить электрохимическую емкость аккумуляторов.



Рис.12. Изменение анодной емкости при циклировании электродов на основе материала $rGO-Sb_2S_3$ и коммерческого Sb_2S_3 (верхняя и нижняя кривые, соответственно) в электрохимической ячейке с натриевым противоэлектродом.

Некоторые результаты электрохимических исследований полученных в данной работе композиционных материалов на основе восстановленного оксида графена и соединений олова и сурьмы в качестве анодных материалов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Тип аккуму- лятора	Материал (Т _{обработки} , °C)	ω(C), %	Теор. емкость неоргани- ческой	 Параметры циклирования 2 ни- цикла Ток заряда, Емн 		Кулоновская эффективность циклирования (циклы 2-50), %	
	D		фазы, мАч/г	<u>MA/Γ</u>	МАЧ/Г		
Li/Li ⁺	восстан. оксид графена (rGO)	75	372	100	320	99.4 (циклы 2-30)	
	rGO-SnO ₂ (500)	17	790	158	988	99.7 (циклы 2-90)	
				790	725		
				1580	545		
				2370	298		
		44	552	100	461		
	$rGO-Sb_2O_3$			250	275	99.7	
((300)			1000	153		
	amorphous			2000	99		
		65	660	100	422		
				250	314	99.95	
rC	rGO-Sb (650)			1000	177		
				2000	111		
	rGO-Sb ₂ S ₃ (300)	22	946	100	812		
				250	755	99.8	
				1000	630		
				2000	510		
	rGO-SnS ₂ (300)	10	1208	100	1027		
				250	853	99.8	
				500	742		
				1000	613		
				2000	397		
Na/Na ⁺	rGO	75	_	50	220		
	rGO-Sb ₂ S ₃ (300)	22	946	50	736	99.9	
				250	701		
				1000	642		
				2000	574		
				3000	521		
	rGO-SnS ₂ (300)	10	1135	50	637	99.98	
				250	531		
				500	490	99.99 (циклы 2-100)	
				1000	437		
				2000	337		

Некоторые электрохимические характеристики анодных материалов.

Практически все полученные материалы показывают более высокие значения удельной электрохимической емкости и эффективности цикла и обладают

улучшенными скоростными характеристиками по сравнению с отдельными компонентами композиционного материала. При этом хорошие показатели для анодных материалов на основе rGO и сульфидов олова(IV) или сурьмы(III) получены не только в составе литий-ионных, но и натрий-ионных аккумуляторов. Исследование изменения анодной (обратимой) емкости анода на основе полученного в данной работе материала $rGO-Sb_2S_3$ в ходе циклирования в натрий-ионном аккумуляторе (рис. *12*) показало, что данный материал обладает высокой удельной емкостью (до 730 мАч/г при токе разряда 50 мА/г) и хорошей стабильностью при циклировании (коэффициент обратимости емкости более 95% после первых 50 циклов). Скоростные характеристики материала, проиллюстрированные на рис. *13*, являются лучшими среди всех известных в настоящее время показателей для анодов в натрий-ионных аккумуляторах: при увеличении тока разряда в 60 раз (3000 мА/г) значение разрядной емкости материала составляет более 70% доступной при низких скоростях разряда (50 мА/г).



Рис.13. Зарядно-разрядные кривые электрода на основе композита $rGO-Sb_2S_3$ в электрохимической ячейке с натриевым противоэлектродом при разных значениях тока. Электролит -1M NaClO₄ в смеси пропиленкарбонат - фторированный этиленкарбонат (5%).

В заключении изложено обобщение полученных результатов. Приложение A содержит методики получения высококонцентрированного пероксида водорода, синтеза гидроксо- и гидропероксокомплексов олова и сурьмы, оксида графена, образцов композитных материалов на основе оксида графена и оксидов и сульфидов олова и сурьмы. В приложении Б описаны методики и параметры физикохимических исследований и указаны характеристики оборудования. В приложении В приведено краткое описание кристаллических структур синтезированных в работе пероксогидратов.

выводы

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

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

3. Установлено, что в водно-пероксидных растворах гидроксостаннатов при концентрации пероксида водорода 5-25% существуют устойчивые гидроксомостиковые олигомеры олова(IV) с концевыми гидропероксолиганадами, причем их образование и стабилизация осуществляются за счет кислотных и координационных свойств пероксида водорода.

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

координация гидропероксогрупп с атомами сурьмы(V) в полученных пероксоантимонатах щелочных металлов.

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

6. Проведены структурные исследования пероксида водорода в составе ряда кристаллических органических и неорганических пероксогидратов, которые показали, что протонодонорные водородные связи молекул пероксида водорода являются определяющими при формировании структур пероксогидратов и существенно прочнее протонодонорных водородных связей молекул воды в изоструктурных или аналогичных по составу гидратах. Это позволяет предположить, что равномерное осаждение золя пероксидсодержащего прекурсора исключительно на поверхности материала осуществляется за счет образования прочных водородных связей между координированными с атомами олова(IV) или сурьмы(V) гидропероксолигандами и кислородсодержащими группами на поверхности подложки.

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

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1. Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., **Приходченко П.В.**, Панкратов Д.А. Синтез и строение гексагидропероксостанната калия. // Журн. неорган. химии, (2001), 46, №6, с. 955-961.
- 2. Панкратов Д.А., **Приходченко П.В.**, Перфильев Ю.Д., Ипполитов Е.Г. Мессбауэровская спектроскопия гидропероксостаннатов щелочных металлов. // Изв. АН сер. физ., (2001), 65, №7, с. 1030-1032.
- 3. **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), 46, №12, с. 2060-2065.
- 4. **Приходченко П.В.**, Привалов В.И., Трипольская Т.А., Ипполитов Е.Г. Изучение системы Rb₂Sn(OH)₆-H₂O-H₂O₂-Rb₂Sn(OOH)₆ методом ЯМР (¹¹⁹Sn, ¹⁷O) спектроскопии. // Доклады Акад. Наук, (2001), 381, №3, с. 1-3.
- 5. 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.
- 6. **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), 48, 1, с. 20-30.
- 7. Чумаевский Н.А., **Приходченко П.В.**, Минаева Н.А., Ипполитов Е.Г. Особенности строения гексагидропероксостаннатов натрия, калия и рубидия по данным колебательной спектроскопии. // Журн. неорган. химии, (2003), 48, №10, с. 1-3.
- Приходченко П.В., Ипполитов Е.Г., Устинова Е.А., Федотов М.А. Олигомерные форсы олова (IV) в системе Rb₂Sn(OH)₆-H₂O-H₂O₂-Rb₂Sn(OOH)₆ по данным спектроскопии ЯМР (¹¹⁹Sn ¹⁷O). // Журн. неорган. химии, (2004), 49, №10, с. 1562-1568.
- 9. Churakov A.V., **Prikhodchenko P.V.**, Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. Crystal structure of tetraphenylphosphonium chloride di-perhydrate. // *Chem. Listy*, (2004), 98, p. 43.
- 10. Churakov A.V., **Prikhodchenko P.V.**, Howard J.A.K. The preparation and crystal structures of novel perhydrates Ph₄X⁺Hal⁻·nH₂O₂: anionic hydrogen-bonded chains containing hydrogen peroxide. // *CrystEngComm*, (2005), 7, pp. 664-669.
- 11. Устинова Е.А., **Приходченко П.В.**, Федотов М.А., Ипполитов Е.Г. Комплексообразование олова (IV) с участием пероксида водорода. // Сб. «Научные труды Московского Педагогического Государственного Университета. Серия: естественные науки», М., «Прометей», (2005), с. 347-351.
- 12. Устинова Е.А., **Приходченко П.В.**, Федотов М.А. Равновесие в воднопероксидных растворах теллурата цезия по данным ЯМР ¹²⁵Те спектроскопии. // *Журн. неорган. химии*, (2006), 51, №4, с. 662-666.
- 13. Churakov A.V., Kuz'mina L.G., **Prikhodchenko P.V.**, Howard J.A.K. The first molecular structure containing four hydroperoxo groups: piperazine-2,3,5,6-tetrayl tetrahydroperoxide pyrazine disolvate dihydrate. // *Acta Cryst.*, (2006), E62, pp. o2265-o2267.
- 14. 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. неорган. химии, (2007), 52, №10, с. 1605–1612.
- 15. Sadeh A., Sladkevich S., Gelman F., **Prikhodchenko P.**, Baumberg I., Berezin O., Lev O. Sol-gel-derived composite antimony-doped, tin oxide-coated clay-silicate semitransparent and conductive electrodes. // *Anal. Chem.*, (2007), 79, pp. 5188-5195.

- 16. Чураков А.В., Легурова Е.А., Дутов А.А., **Приходченко П.В.**, Трипольская Т.А. Синтез и структура пероксопроизводных гетерополисоединений с Кеггинанионами [PW₁₂O₄₀]³⁻, [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻. // Журн. неорган. химии, (2008), 53, №8, с. 1278–1284.
- 17. Трипольская Т.А., Пилипенко Г.П., Легурова Е.А., Похабова И.В., **Приходченко П.В.** Новые пероксидные производные синтетических монтмориллонитовых структур. // Журн. неорган. химии, (2009), 54, №4, с. 565–569.
- 18. Трипольская Т.А., Похабова И.В., **Приходченко П.В.**, Пилипенко Г.П., Легурова Е.А., Чумаевский Н.А. Идентификация пероксогрупп в супрамолекулярных слоистых структурах по данным Раман-спектроскопии. // *Журн. неорган. химии*, (2009), 54, №3, с. 513 – 515.
- 19. Жубриков А.В., Легурова Е.А., Гуткин В., Уваров В., Хитров Н.В., Lev O., Трипольская Т.А., **Приходченко П.В.** Исследование перкарбоната натрия, гранулированного силикатом натрия, методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. // Журн. неорган. химии (2009), 54, №9, с. 1526 – 1529.
- 20. Легурова Е.А., Сладкевич С., Лев О., Федотов М.А., Хабибулин Д.Ф., Трипольская Т.А., **Приходченко П.В.** Наночастицы пероксостанната калия. // *Журн. неорган. химии* (2009), 54, №6, с. 889 – 893.
- 21. Sladkevich S., Gutkin V., Lev O., Legurova E.A., Khabibulin D.F., Fedotov M.A., Uvarov V., Tripol'skaya T.A., **Prikhodchenko P.V.** Hydrogen peroxide induced formation of peroxystannate nanoparticles. // J. Sol-Gel Sci. Technol. (2009), 50, pp. 229 240.
- 22. Churakov A.V., **Prikhodchenko P.V.**, Howard J.A.K., Lev O. Glycine and L-serine crystalline perhydrates. // *Chem. Commun.* (2009), pp. 4224 4226.
- 23. Wolanov Y., Lev O., Churakov A.V., Medvedev A.G., Novotortsev V.M., **Prikhodchenko P.V.** Preparation of pure hydrogen peroxide and anhydrous peroxide solutions from crystalline serine perhydrate. // *Tetrahedron*, (2010), 66, pp. 5130-5133.
- 24. 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), 49. pp. 4762-4764.
- 25. Sladkevich S., Mikhaylov A.A., **Prikhodchenko P.V.**, Tripol'skaya T.A., Lev O. Antimony tin oxide (ATO) nano particle formation from H₂O₂ solutions: a new generic film coating from basic solutions. // *Inorg. Chem.*, (2010), 49 (20), pp. 9110–9112.
- 26. Churakov A.V., **Prikhodchenko P.V.**, Lev O., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Vener M.V. A model proton-transfer system in the condensed phase: NH₄⁺OOH⁻, a crystal with short intermolecular H-bonds. // J. Chem. Phys., (2010), 133, pp. 164506-164515.
- Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., T.A. Tripol'skaya, A.V. Churakov, Y. Wolanov, J. A. K. Howard, O. Lev. Crystal structures of natural amino acid perhydrates. // *CrystEngComm*, (2011), 13, pp. 2399-2407.
- 28. 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 H₂O or H₂O₂. The DFT study of Serine–H₂O and Serine–H₂O₂. // J. Phys. Chem. A, (2011), 115. pp. 13657-13663.
- 29. Mikhaylov A.A., Mel'nik E.A., Churakov A.V., Novotortsev V.M., Howard J.A.K., Sladkevich S., Gun J., Bharathi S., Lev O., **Prikhodchenko P.V.** Synthesis, crystal structure and characterization of alkali metal hydroxoantimonates. // *Inorg. Chim. Acta.* (2011), 378, pp. 24 29.
- 30. Sladkevich S., Kyi N., Gun J., **Prikhodchenko P.**, Ischuk S., Lev O. Antimony doped tin oxide coating of muscovite clays by the Pechini route. // *Thin solid Films*, (2011), 520, pp. 152-158.

- 31. Медведев А.Г., Жубриков А.В., Бобров Д.А., Михайлов А.А., Артемов А.В., **Приходченко П.В.** Перспективный метод оценки стабильности твердых форм пероксида водорода. // Вода: химия и экология, №3, (2012), с. 65-68.
- 32. Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Churakov A.V., **Prikhodchenko P.V.**, Lev O. Ammonium and caesium carbonate peroxosolvates: supramolecular networks formed by hydrogen bonds. // *Acta Cryst.* (2012), C68, pp. i20-i24.
- 33. Sladkevich S., Gun J., **Prikhodchenko P.V.**, Gutkin V., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Lev O. The formation of a 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), 50, pp. 5463-5471.
- 34. Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Gutkin V., Mikhaylov A.A., Novotortsev V.M., Zhu J.X., Yang D., Yan Q.Y., Hng H.H., Tay Y.Y., Tsakadze Z., Lev O. Peroxide induced tin oxide coating of graphene oxide at room temperature and its application for lithium ion batteries. // Nanotechnol., (2012), 23, 485601 (9pp).
- 35. Gun J., Kulkarni S.A., Xiu W., Batabyal S.K., Sladkevich S., **Prikhodchenko P.V.**, Gutkin V., Lev O. Graphene oxide organogel electrolyte for quasi solid dye sensitized solar cells. // *Electrochem. Commun.*, (2012), 19, pp. 108-110.
- 36. **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 Sb₂S₃@graphene for a superior lithium battery anode // *Chem. Mater.*, (2012), 24, (24), pp. 4750–4757.
- 37. 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), 48, pp. 11957-11959.
- 38. Wolanov Y., Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., Pedahzur R., Lev O. Zinc dioxide nanoparticulates: a hydrogen peroxide source at moderate pH. // Environ. Sci. Technol., (2013), 47 (15), pp. 8769–8774.
- 39. Медведев А.Г., Михайлов А.А., **Приходченко П.В.**, Трипольская Т.А., Лев О., Чураков А.В. Кристаллическая структура пероксосольватов пиридинмонокарбоновых кислот. // Изв. АН. Сер. хим. (2013), №8, с. 1871-1876.
- 40. Yu D.Y.W., **Prikhodchenko P.V.**, Mason 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), 4, p. 2922.
- 41. **Prikhodchenko P.V.**, Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Tripol'skaya T.A., Shelkov R., Wolanov Y., Gun J. Renewable zinc dioxide nanoparticles and coatings. // *Mater. Lett.*, (2014), 116, pp. 282–285.

Глава в книге:

Sladkevich S., Mizrahi S., Gun J., **Prikhodchenko P.**, Rizkov D., Shelkov R., Kyi N., Gutkin V., Lev O. Selected contemporary topics in sol-gel electrochemistry. // Sol-gel methods for materials processing. Focusing on materials for pollution control, water purification, and soil remediation. *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer.* - 2008. - P. 155 – 186.

Патенты:

1. Lev O., **Prikhodchenko P.V.** Amino acid perhydrates, process for their preparation and uses thereof. Patent Number: US20120264825A1. 2012.

2. Gun J., Lev O., **Prikhodchenko P.V.**, Sladkevich S. A process for the formation of metal oxide nanoparticles coating of a solid substrate. WO2012032518 A3. 2012.