

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «28» ноября 2018 г., протокол № 34

О присуждении Гришанову Дмитрию Андреевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония: синтез, строение и применение для получения наноматериалов» по специальности 02.00.01-неорганическая химия принята к защите 19 сентября 2018 года, протокол №32, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Гришанов Дмитрий Андреевич, 1991 года рождения, в 2014 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», в 2018 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук). Обучение в аспирантуре совмещал с работой в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе.

Диссертационную работу соискатель Гришанов Дмитрий Андреевич выполнял в лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный руководитель - **Приходченко Петр Валерьевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

**Казин Павел Евгеньевич**, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова».

**Биляченко Алексей Николаевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

**Ведущая организация** – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, в своем положительном заключении, утвержденном директором ФГБУН ИНХ им. Николаева СО РАН **Фединым Владимиром Петровичем**, составленном главным научным сотрудником лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ им. Николаева СО РАН, доктором химических наук, профессором РАН **Соколовым Максимом Наильевичем**, указала, что соискатель успешно справился с задачами исследования, и по своей новизне, объёму, научному и практическому значению диссертация **Гришанова Дмитрия Андреевича** соответствует пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК №842 от 24 сентября 2013 г. и отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор **Гришанов Дмитрий Андреевич** заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе 17 работ по теме диссертации, из них – 6 статьи, опубликованные в профильных рецензируемых

научных журналах. В опубликованных диссертантом и соавтором работах полностью отражены основные результаты диссертационной работы (1. 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; 2. 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; 3. 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; 4. Михайлов А.А., Медведев А.Г., Гришанов Д.А., Трипольская Т.А., Мельник Е.А., Приходченко П.В., Лев О. Композит на основе германата натрия и восстановленного оксида графена: синтез из пероксогерманата и применение в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов // Журн. неорг. хим. 2017. Т. 62. № 12. С. 1620-1628; 5. Grishanov D.A., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Gun J., Prikhodchenko P.V., Xu Z.J., Nagasubramanian A., Srinivasan M., Lev O. Graphene oxide-supported  $\beta$ -tin telluride composite for sodium- and lithium-ion battery anodes // Energy Technol. 2018. V. 6. P. 127–133; 6. Grishanov D.A., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Gun J., Nagasubramanian A., Srinivasan M., Lev O., Prikhodchenko P.V. Synthesis of high volumetric capacity graphene oxide-supported telluriantimony Na- and Li-ion battery anodes by hydrogen peroxide sol gel processing // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 512. P. 165–171.), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, впервые получены и охарактеризованы комплексом физико-химических методов кристаллические пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония. В случае пероксотеллулатов аммония – это первые примеры структурно охарактеризованных неорганических пероксосоединений теллура.

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

основе восстановленного оксида графена и оксида германия(IV), а также теллуридов олова(II) и сурьмы(III), охарактеризованы в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

На автореферат поступили отзывы доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой общей, неорганической и аналитической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова» **Лыщикова Анатолия Николаевича**; кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН **Синельщиковой Анны Александровны**.

В поступивших отзывах отмечается новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечены отсутствие каких-либо сведений о возможном применении высокорастворимого аморфного диоксида германия, отсутствуют сравнения полученных композиционных материалов на основе оксида графена и соединений германия и теллура с другими известными материалами анодов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах, лишь констатируются и практически не обсуждаются электрохимические характеристики литий- и натрий-ионных аккумуляторов полученные соискателем в ходе исследования. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. *Разработаны* методы синтеза пероксогерманата и пероксотеллуридов аммония из соответствующих основных водно-пероксидных систем германия(IV) и теллура(VI).

2. *Разработан* метод синтеза композиционных материалов на основе оксида графена и соответствующих пероксосоединений с использованием водно-пероксидных растворов пероксогерманата или пероксотеллулата аммония в качестве прекурсоров.
3. *Разработан* новый метод получения высокорастворимой формы оксида германия(IV) простым термическим разложением пероксогерманата аммония при 300 °С в течение 10 минут. Полученный таким образом аморфный оксид германия(IV) обладает высокой растворимостью в воде (>100 г/л).
4. *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.

Применительно к проблематике диссертации:

1. Результативно *использован* комплекс экспериментальных методик, включающих синтез кристаллических пероксогерманата и пероксотеллулатов аммония, метод формирования тонких аморфных пленок на основе пероксогерманата и пероксотеллулатов аммония на поверхности частиц оксида графена, и их химические превращения.
2. *Впервые выделены и охарактеризованы* кристаллические пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония.
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 частиц оксида графена.
4. *Разработан* новый простой и удобный метод получения высокорастворимой формы диоксида германия. Растворимость в воде которого достигает 100 г/л. Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:
  1. *Разработан* новый метод получения высокорастворимой формы оксида германия(IV) термическим разложением пероксогерманата аммония при 300 °С в течение 10 минут.

2. *Разработан* новый метод синтеза композиционных материалов на основе оксида графена и соответствующих пероксосоединений с использованием водно-пероксидных растворов пероксогерманата или пероксотеллурата аммония в качестве прекурсоров.
3. *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.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа обеспечивалась проведением исследований с использованием широкого ряда современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, а также отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами.

Личный вклад соискателя – Гришанова Дмитрия Андреевича состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также на всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, разработки и реализации экспериментальных методик синтеза исследуемых пероксокомплексов германия и теллура (некоторые эксперименты проведены совместно с коллегами, чья роль отмечена в диссертации и автореферате), в обобщении, анализе и интерпретации полученных результатов, а также подготовке их к публикации в рецензируемых изданиях и представлению на российских и международных конференциях.

Таким образом, *диссертационная работа Гришанова Дмитрия Андреевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача неорганической химии: разработаны и реализованы подходы к синтезу пероксогерманата и пероксотеллуратов аммония – перспективных прекурсоров новых функциональных наноматериалов на основе соединений германия и теллура; созданы методы синтеза таких материалов.*

Диссертационная работа Гришанова Дмитрия Андреевича полностью соответствует паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия по формуле и областям исследований, а также критериям, установленным пп. 9 – 14 «Положения

