

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им.

Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В.К. Иванов

«11» июня 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертация «Пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония: синтез,
строение и применение для получения наноматериалов» выполнена 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).

В период подготовки диссертации в 2014-2018 г.г. Гришанов Дмитрий
Андреевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН (удостоверение о сдаче
кандидатских экзаменов № 49/18).

Научный руководитель – заведующий лабораторией, доктор химических
наук, Приходченко Петр Валерьевич, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

В диссертации Гришанова Д.А. «Пероксогерманат и пероксотеллулаты
аммония: синтез, строение и применение для получения наноматериалов»

поставлены и решены практически значимые и актуальные проблемы неорганической химии, заключающиеся в разработке методов синтеза и получении кристаллических пероксогерманата и пероксотеллуридов аммония, исследовании их структуры и свойств, а также разработке методов формирования тонких пленок пероксогерманата и пероксотеллуридов аммония, совместного осаждения пероксокомплексов теллура(VI) и олова(IV) или теллура(VI) и сурьмы(V) на поверхности частичек оксида графена. Автором получены композиционные материалы на основе оксида германия(IV) и восстановленного оксида графена, а также композиционные материалы на основе теллуридов олова(II) и сурьмы(III) и восстановленного оксида графена из пероксидсодержащих прекурсоров. Показано, что данные композиционные материалы являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Полученные данные о синтезе ранее неизвестных пероксотеллуридов и пероксогерманата аммония вносят весомый вклад в развитие фундаментальных исследований химии р-элементов, а также могут быть использованы для получения новых функциональных материалов.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Гришанова Д.А. в работы, выполненные в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задач (в соответствии с развиваемым направлением), а также во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, обобщении, анализе и интерпретации результатов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Результаты научной работы Гришанова Д.А. по теме диссертации отражены в 6 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также в 11 тезисах докладов всероссийских и международных научных конференций. Общее число работ Гришанова Д.А., индексируемых Web of Science и/или Scopus – 14.

Использование в работе современных методов исследования, опубликованные статьи, представление и обсуждение полученных результатов на российских и международных конференциях позволяют судить о достоверности проведенных исследований и корректности сделанных выводов.

Выводы, сделанные Гришановым Д.А. в диссертации, научно обоснованы и представляют собой аналитическое обобщение результатов экспериментальной работы, выполненной с применением современных физико-химических методов анализа.

Научная новизна результатов проведенных исследований

Впервые получены кристаллические пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония, которые охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГА), КР-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Впервые охарактеризована кристаллическая структура пероксогерманата и пероксотеллулатов аммония. В случае пероксотеллулатов аммония - это первые примеры структурно охарактеризованных неорганических пероксосоединений теллура. 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. Впервые с использованием пероксосоединений 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). 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 литий и натрий-ионных аккумуляторов.

Практическая значимость результатов проведенных исследований

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 натрий-ионных аккумуляторов.

Подходы, использованные в работе при изучении равновесий в водно-пероксидных растворах пероксогерманата и пероксотеллуридов, могут быть распространены на подобные системы при изучении равновесий в водно-пероксидных 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.

Ценность научных работ соискателя заключается в определении условий образования и выделении кристаллических пероксогерманата $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и пероксотеллуридов аммония $(\text{NH}_4)_4\text{Te}_2(\mu\text{-OO})_2(\mu\text{-O})\text{O}_4(\text{OH})_2$ и $(\text{NH}_4)_5\text{Te}_2(\mu\text{-OO})_2(\mu\text{-O})\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 1.28\text{H}_2\text{O} \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}_2$, которые охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, КР-спектроскопии. Композиционные материалы на основе оксида германия(IV), теллуридов олова(II), сурьмы(III), а также восстановленного оксида графена являются перспективными анодными материалами для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация Гришанова Д.А. соответствует паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия по формуле и областям исследований (П.1, П.2, П.3, П.5, П.7).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, 11 тезисах российских и международных конференций:

1. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Churakov A.V., Grishanov D.A., Prihodchenko 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., Prihodchenko P.V. GeO₂ 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., Prihodchenko 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. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Tripol'skaya T.A., Mel'nik E.A., Prihodchenko P.V., Lev O. A composite based on sodium germanate and reduced graphene oxide: Synthesis from peroxogermanate and application as anode material for lithium ion batteries // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 1624–1631.
5. Grishanov D.A., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Gun J., Prihodchenko P.V., Xu Z.J., Nagasubramanian A., Srinivasan M., Lev O. Graphene oxide-supported β-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., Prihodchenko P.V. Synthesis of high volumetric capacity graphene oxide-supported tellurantimony Na- and Li-ion battery anodes by hydrogen peroxide sol gel processing // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 512. P. 165–171.

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Таким образом, диссертация Гришанова Д.А. является **научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи современной неорганической химии, а именно определены условия образования и разработаны методы синтеза пероксогерманата и пероксотеллуриатов аммония, установлены особенности их строения и свойств и разработаны эффективные методы получения функциональных**

материалов с использованием пероксосоединений теллура и германия в качестве прекурсоров.

Работа Гришанова Д.А. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 21.04.2016), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Пероксогерманат и пероксотеллураны аммония: синтез, строение и применение для получения наноматериалов» Гришанова Д.А. рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе от 8 июня 2018 г.

Присутствовало на заседании 23 человека, из них: докторов химических наук – 11.

Результаты голосования: «за» - 23 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел. Протокол № 1 от 8 июня 2018 г.

Председатель коллоквиума, Заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе, д.х.н.

Приходченко П.В.

Секретарь коллоквиума лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе, к.х.н.

Трипольская Т.А.