

Саверина Евгения Александровна

«Органические реагенты и лиганды в реакциях германия и кремния для получения новых материалов»

Шифр специальности 02.00.03 Органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.01

Федеральное государственное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>
«14» октября 2020 года

Дата приема к защите «15» октября 2020 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>
«19» октября 2020 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



САВЕРИНА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И ЛИГАНДЫ В РЕАКЦИЯХ ГЕРМАНИЯ И
КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории химии аналогов карбенов и родственных интермедиатов №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Сыроешкин Михаил Александрович,
к.х.н., старший научный сотрудник
лаборатории химии аналогов карбенов и
родственных интермедиатов №1 Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Карлов Сергей Сергеевич,
д.х.н., профессор кафедры органической
химии, химического факультета
Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова,
профессор РАН

Скорб Екатерина Владимировна,
к.х.н., директор научно-образовательного
центра Инфохимии Национального
исследовательского университета ИТМО,
профессор кафедры химии и молекулярной
биологии Национального
исследовательского университета ИТМО, г.
Санкт-Петербург

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН

Защита диссертации состоится «23» декабря 2020 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>.

Автореферат разослан « » октября 2020 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 002.222.01 ИОХ РАН
доктор химических наук

Г. А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы материалы на основе германия и кремния - тяжелых аналогов углерода - вызывают широкий интерес материаловедческого сообщества благодаря своим выдающимся оптическим и полупроводниковым свойствам. Помимо инфракрасных оптических волокон и устройств, фотоэлектрических систем и полупроводниковой электроники, данные элементы пользуются широким спросом на рынке солнечной энергии, а также обладают огромным потенциалом в качестве анодных материалов в литий-ионных батареях нового поколения. Применение таких материалов позволяет повысить емкость литий-ионных батарей в 5-10 раз по сравнению с графитом, используемым на сегодняшний день.

Актуальной задачей современной органической химии является переход к экологически чистой и ресурсосберегающей технологии. Практика зеленой химии и инженерии не только способствует улучшению экологической ситуации в мире, но также, в большинстве случаев, является экономически выгодной и имеет множество положительных социальных последствий.

Одним из принципов зеленой химии является отказ от опасных и нестабильных соединений в пользу практически нетоксичных для человека или окружающей среды. В то же время методы, используемые сегодня для получения наночастиц и материалов кремния и германия, требуют применения их галогенпроизводных (коррозионных, токсичных, летучих и легкогидролизуемых), что значительно усложняет технику эксперимента и создает очевидные трудности при масштабировании процесса.

Таким образом, разработка новых, простых, доступных, экологически безопасных и экономически выгодных методов получения наночастиц и материалов на основе кремния и германия путем отказа от токсичных и лабильных галогенидов в пользу безопасных органических производных, в том числе ионных жидкостей, имеет исключительное значение для современной зеленой химической технологии.

Цель работы – разработка новых, пригодных к практической реализации, экологически безопасных, ресурсо- и энергосберегающих, простых и высокоэффективных методов получения материалов на основе кремния и германия высокой степени чистоты, заданной, контролируемой и воспроизводимой морфологии путём замены токсичных и нестабильных неорганических реагентов на стабильные и безопасные органические производные. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- разработка методов и подходов, позволяющих отказаться от токсичных и лабильных галогенидов германия в пользу его стабильных и

безопасных производных с органическими кислотами, катехолами и азотсодержащими гетероциклами;

- разработка техники травления кремния в среде ионных жидкостей, не требующей применения плавиковой кислоты (данное соединение имеет наивысший уровень опасности для здоровья по стандарту NFPA 704);
- подбор эффективного и стабильного органического аналога диоксида германия (эффективного, но нестабильного материала) для анодов литий-ионных батарей.

Научная новизна и практическая значимость работы заключается в следующем:

- Разработаны подходы к безгалогенному синтезу производных германия с органическими диолами и N-донорными лигандами, способными подобно его галогенидам к электрохимическому восстановлению. Исследовано их электрохимическое поведение и другие физико-химические свойства.

• Предложен новый безгалогенный способ получения наночастиц германия из продуктов реакции его диоксида с нетоксичными органическими кислотами. Методом катодного электроосаждения из раствора цитрата германия в пропиленгликоле получена серия образцов наночастиц германия, нанесенных на медную подложку. С использованием данного материала изготовлены прототипы литий-ионных батарей, показавшие хорошие результаты по циклируемости даже на высоких скоростях заряда-разряда (1C) и превосходящие по емкости ($\sim 600 \text{ мА ч г}^{-1}$) использующийся в настоящее время на практике графит до двух раз.

• Предложен подход к получению перспективных материалов для анодов литий-ионных батарей на основе сесквиоксидов германия. Показано, что способность сесквиоксида 2-карбоксиэтилгермания образовывать 1D и 2D полимеры облегчает обратимое проникновение в его структуру малых молекул, по сравнению с диоксидом германия, имеющим жесткое трехмерное пространственное строение. Предложен новый перспективный подход к получению наноразмерного препарата сесквиоксида 2-карбоксиэтилгермания с помощью простой и широко распространенной техники – лиофильной сушки. Показано, что изготовленные на основе наноразмерного сесквиоксида 2-карбоксиэтилгермания аноды литий-ионных батарей имеют удельную емкость до 700 мА ч г^{-1} , что значительно превышает теоретическую удельную емкость графита. В отличие от анодов, изготовленных на основе диоксида германия, аноды на основе сесквиоксида германия стабильны во время циклирования с различной скоростью.

• Предложен и отработан подход к не требующему использования плавиковой кислоты травлению кремния с целью получения нанопористого материала. Для этого из азотсодержащих гетероциклов (пиридин, хинолин, фенантролин) и тетрафторборной кислоты синтезированы соответствующие соли,

которые использовались в качестве силикофильных реагентов при электрохимическом травлении. В серии опытов по травлению получен ряд образцов нанопористого кремния, морфология и химический состав которого исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

- Предложен подход к травлению кремния в системах типа «растворитель в соли» на основе ионных жидкостей. Данные системы не содержат плавиковую кислоту и являются безопасными для окружающей среды. Показано, что данный подход позволяет получать образцы кремния с равномерными и контролируемыми по размеру порами.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 5 статей в ведущих международных журналах, а также 5 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на Russian-French Workshop on hyper- and hypocoordinated compounds of the group 14 elements (Москва, Россия, 2017, устный доклад); 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Болонья, Италия, 2018, стендовый доклад); ChemTrends-2018: Международная научная конференция «Органические и гибридные функциональные материалы и аддитивные технологии» (Москва, Россия, 2018, стендовый доклад); 2nd Russian-French workshop on chemistry of hyper- and hypocoordinated compounds of the group 14 elements (Ренн, Франция, 2019, устный доклад); The 16th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (Сайтама, Япония, 2019, устный доклад).

Структура и объем работы. Материал диссертации изложен на 144 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка литературы. Библиографический список состоит из 250 наименований.

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя заключается в получении, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации материалов и соединений. Автор принимал участие в установлении строения полученных соединений и материалов с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

Автор искренне благодарит всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций. Особую благодарность автор выражает Р.Р. Капаеву и В. Сивасанкарану (Сколтех), выполнивших работы по изготовлению и тестированию полужеек литий-ионных батарей (рук. работ проф. П.А. Трошин), А.С. Галушко (ИОХ РАН) за изучение образцов с помощью электронной микроскопии (рук. академик РАН В.П. Анаников), д.х.н. А.Б. Илюхину и д.х.н. М.А. Кискину (ИОНХ РАН) за

проведение рентгеноструктурных и рентгенофазовых исследований, д.х.н. С.С. Букалову (ИНЭОС РАН) за исследование образцов методом КР-спектроскопии, а также инж.-иссл. А.Н. Фахрутдинову за запись ЯМР спектров на приборе Bruker Avance 600 и ценные советы.

Основная часть работы выполнена при поддержке гранта РНФ 17-73-20281, за что автор искренне признателен Фонду.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Подходы к безгалогенной конверсии германия с применением его производных с органическими кислотами и другими лигандами

Нanomатериалы на основе германия широко применяются в таких областях как оптоэлектроника, полупроводниковая электроника, инфракрасная фотоника и т.д. Кроме того, они рассматриваются как перспективная альтернатива графиту в анодах литий-ионных батарей. Практически все известные методы получения наночастиц германия основаны на использовании его галогенидов, обычно тетрахлорида германия, - высокотоксичного и химически лабильного соединения. В рамках данного диссертационного исследования были предложены варианты отказа от последнего в пользу его стабильных и безопасных производных с органическими кислотами, катехолами и азотсодержащими гетероциклами.

1.1. Синтез способных к электрохимическому восстановлению производных германия и кремния с диолами и N-донорными лигандами

Источником германия для любого практического применения служит диоксид германия GeO_2 - нетоксичное соединение, представляющее собой химически инертный 3D полимер. Для запуска дальнейшего преобразования полимерная матрица последнего должна быть химически "разобрана". Обычно это осуществляется путём превращения GeO_2 в GeCl_4 , подходящий для проведения реакций нуклеофильного замещения, а также для электровосстановления, которое приводит к образованию наночастиц германия.

Одной из доступных альтернатив для разработки безгалогенных методов конверсии GeO_2 в целевые продукты является реакция с ароматическими 1,2-диолами (катехолами) с образованием соответствующих производных тетра- и гиперкоординированного германия. В результате образуются стабильные продукты, растворимые в органических растворителях, однако достаточно химически инертные, что является обратной стороной их стабильности и безопасности. Данное препятствие можно преодолеть путем введения в координационную сферу катехолатного производного редокс-активного лиганда, в частности производных пиридина, способных к электрохимическому восстановлению. В рамках выполнения данной работы нами было показано, что

попадая в координационную сферу металлоида, такой фрагмент может выступать внутренним редокс-медиатором, позволяющим принять электрон и «запереть» его в координационной молекуле.

Нами была исследована возможность получения подобных комплексов на основе 3,5-ди-трет-бутилкатехола и цианозамещенных пиридинов и оценена их пригодность для электрохимической активации с точки зрения разработки безгалогенного окислительно-восстановительного способа конверсии германия.

На первом этапе исследований были синтезированы 3,5-ди-трет-бутилкатехолатные комплексы германия по реакции оксида германия, 3,5-ди-трет-бутилкатехола и различных N-донорных лигандов в соотношении 1:2:2 в смеси толуол / H₂O. Комплексы с 4-циано и 3-цианопиридином были получены с высокими выходами (89% и 79% соответственно) после кристаллизации из толуола (Схема 1). Полученные комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Молекулярная структура комплекса с 4-цианопиридином была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (рисунок 1).

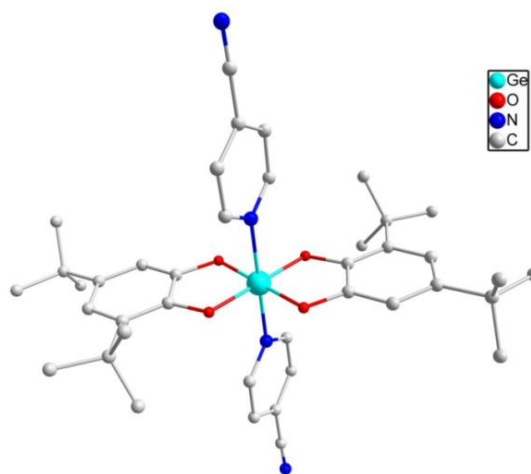


Рисунок 1. Молекулярная структура 3,5-ди-трет-бутилкатехолатного комплекса германия с 4-цианопиридином.

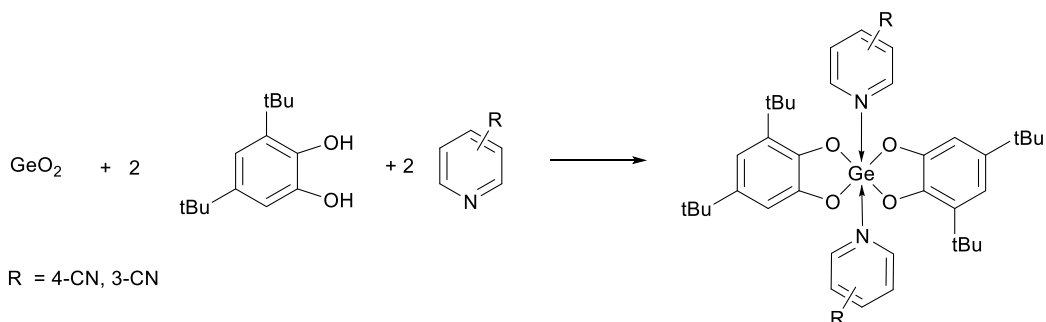


Схема 1

Нами было показано, что комплексы с 4-циано и 3-цианопиридином электрохимически восстанавливаются в CH₂Cl₂ / 0,1 М Bu₄NBF₄ (при T = 293 К) или в толуоле / 1 М Bu₄NBF₄ (T = 313 К). Потенциалы пиков восстановления этих комплексов E_p (-1,275 В и -1,670 В отн. Ag / AgCl для комплексов с 4-циано и 3-цианопиридином соответственно) существенно смещены в положительную область по сравнению с E_p исходных цианопиридинов (рисунок 2).

Таким образом, введение пиридинового лиганда в невосстанавливаемые производные бис-катехолата германия позволяет активировать подобные комплексы и вовлекать их в реакции присоединения электронов.

Данный подход может быть использован для конверсии элементного Ge в безгалогенном процессе и в других областях. Важно подчеркнуть, что производные пиридина нетоксичны и широко распространены в живой природе в виде соединений с ярко выраженными полезными биологическими свойствами.

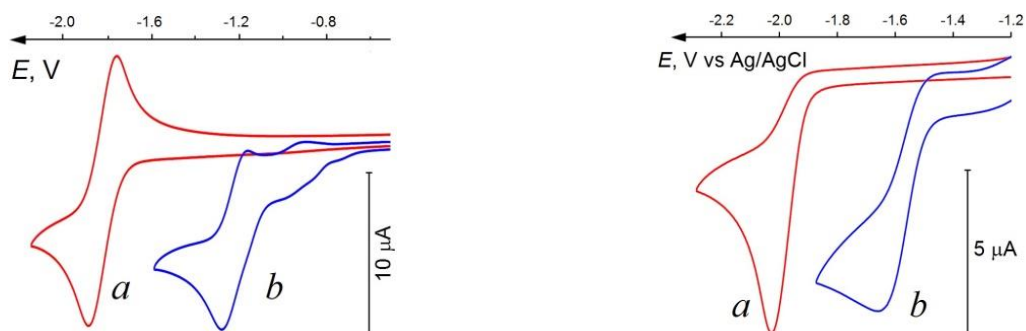


Рисунок 2. Циклические вольтамперные кривые (ЦВА-кривые), записанные на стеклоуглеродном рабочем электроде в толуоле с использованием 0.1 М Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита. Скорость развертки потенциала $v = 0,1 \text{ В с}^{-1}$, $T = 313 \text{ К}$. Восстановление (а) 4 ммоль л^{-1} 4-циано- (слева) и 3-цианопиридина (справа); (b) 2 ммоль л^{-1} комплексов с 4-циано- (слева) и 3-цианопиридином (справа).

1.2. Безгалогенный способ получения наночастиц германия из его органических производных и литий-ионные батареи высокой мощности и емкости на их основе

Нами был предложен экологически безопасный метод безгалогенной конверсии диоксида германия в наночастицы германия. Он позволил отказаться от использования агрессивных, токсичных и нестабильных галогенидов в пользу лишенных этих недостатков органических производных.

Осуществленный нами поиск подходящих субстратов для электроосаждения наночастиц германия позволил предложить для этой цели цитрат германия – высокостабильное вещество, которое может быть получено из диоксида германия в водном растворе лимонной кислоты (Схема 2).

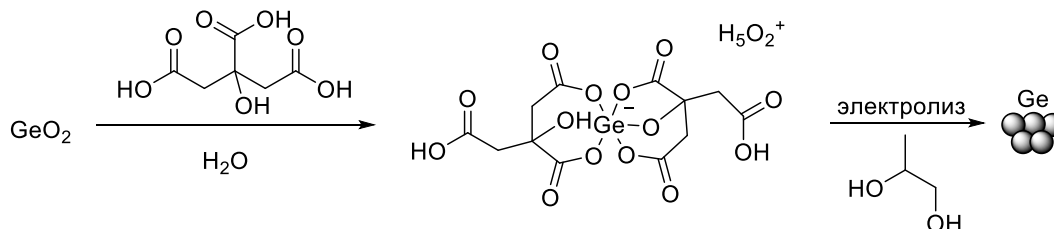


Схема 2

Растворы цитрата германия показывают достаточно высокую электропроводность, а его токсичность (по литературным данным) настолько низкая, что может быть сопоставима с поваренной солью.

В качестве среды для электроосаждения наночастиц германия на практике зачастую применяются неводные среды – пропилен- и этиленгликоли, глицерин.

Протестировав эти растворители, мы остановились на пропиленгликоле, так как он показал наилучшие результаты.

Исследование электрохимического поведения цитрата германия методом циклической вольтамперометрии на рабочих электродах из стеклоуглерода, платины, золота, нержавеющей стали, латуни, никеля, титана и меди показало, что сам он электрохимически неактивен как в растворах пропиленгликоля, так и ДМФА, и до разряда фоновых электролитов соответствующих пиков восстановления соединения на вольтамперных кривых не наблюдается (рисунок 3). Однако при достижении разряда фона (-2,4 В) на реверсной части кривой появляется пик (+0,75 В), относящийся к окислению металлического германия. Этот результат свидетельствует о том, что восстановление цитрата германия происходит не напрямую - электрохимически, а при протекании катодной реакции с фоновым электролитом - образовании водорода. Кроме того, выделение газообразного водорода визуально фиксируется во время электролиза на катоде, что также свидетельствует о том, что восстановление происходит с его участием.

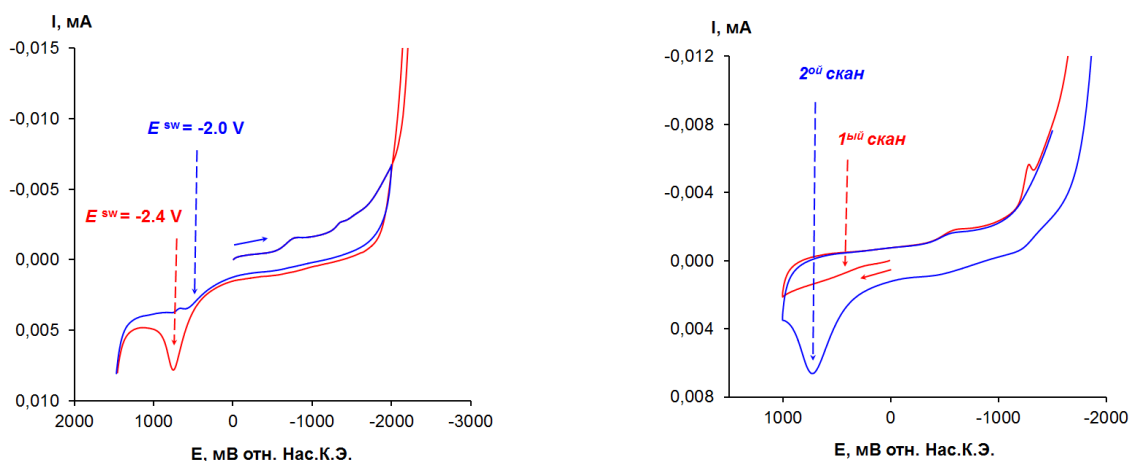


Рисунок 3. Слева: ЦВА-кривые восстановления $5 \cdot 10^{-3}$ М цитрата германия в ДМФА с использованием 0,1 М Bu_4NBF_4 в качестве фоновых электролитов с реверсом направления сканирования -2,0 В (синий) и -2,4 В (красный).

Справа: ЦВА-кривые окисления 3% раствора цитрата германия в ДМФА: первое сканирование (красное) и второе сканирование после достижения катодного разряда фоновых электролитов (синее).

ЦВА-кривые были записаны на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала $0,1 \text{ В с}^{-1}$, $T = 298 \text{ К}$.

Данное обстоятельство позволило нам проводить электролиз в максимально простых условиях – в гальваностатическом режиме, не требующем контроля потенциала (необходимо отметить, что при масштабировании принципиально реализуем только гальваностатический электролиз, а электролиз при контролируемом потенциале остается лабораторной техникой), а также без использования диафрагмы, поскольку субстрат не окисляется на аноде.

Дальнейшие исследования показали, что электролиз 1-5% растворов цитрата германия в пропиленгликоле при потенциалах разряда фона сопровождается образованием черного осадка на катоде. Во время электролиза происходит

активное выделение водорода. Было показано, что при комнатной температуре процесс электролиза является чрезвычайно медленным и практически неэффективным, однако при увеличении температуры до 100-120 °С металлические поверхности начинают заметно чернеть уже после 10-20 минут электролиза. Хотя на стеклоуглероде могут быть получены только тонкие пленки осажденного германия, на электродах из платины, нержавеющей стали, никеля, меди и латуни можно получить относительно толстые и пористые пленки.

В дальнейшем в инновационно-техническом отделе ИОХ РАН по нашим эскизам были изготовлены электролизеры из политетрафторэтилена (ПТФЭ) различного размера, позволяющие наносить наночастицы германия на медную подложку с целью дальнейшего тестирования в образцах литий-ионных батарей (рисунок 4).

В качестве катода во всех случаях использовали медную фольгу как единственный получивший применение на практике в силу доступности, хороших конструкционных качеств и электрохимической устойчивости материал подложки отрицательных электродов литий-ионных батарей с нанесенными наночастицами элементов 14-й группы.

Выбор анода при оптимизации условий масштабируемых электрохимических процессов зачастую представляет собой непростую задачу. В общем случае это должен быть трудноокисляемый и плохокорродирующий материал. Исследование показало, что хорошие результаты можно получить, используя в этом качестве платину, однако в силу ее дороговизны нами был произведен поиск более доступных материалов. Электроды из черной или нержавеющей стали, никеля и других хорошо доступных металлов разрушались в процессе электролиза, что не только вызывало необходимость их замены, но и влияло на химический состав ванны и осадка наноматериала на катоде, а также вызывало плохую воспроизводимость результатов в разных опытах. Наконец, мы остановили поиск на промышленном листовом неармированном графите ТМГ-Л/В2 как доступном, дешевом, хорошо проводящем, химически и электрохимически устойчивом материале.

Электролиз цитрата германия проводили в среде пропиленгликоля при концентрации 1-5 % в присутствии 5 % уксусной кислоты при плотности тока 5-20 мА / см² и температуре 110 °С. В таких условиях удается получить хорошо



Рисунок 4. Конструкция электролизера из ПТФЭ. Стенка анода удалена для демонстрации катода из медной фольги, покрытого электроосажденными наночастицами германия

воспроизводящиеся результаты по составу и морфологии осадка на всем пространстве медной подложки в разных экспериментах. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) показала, что осадок представляет собой наноструктурированный металлический германий, который, по данным картирования, очень равномерно покрывает медную подложку (рисунок 5).

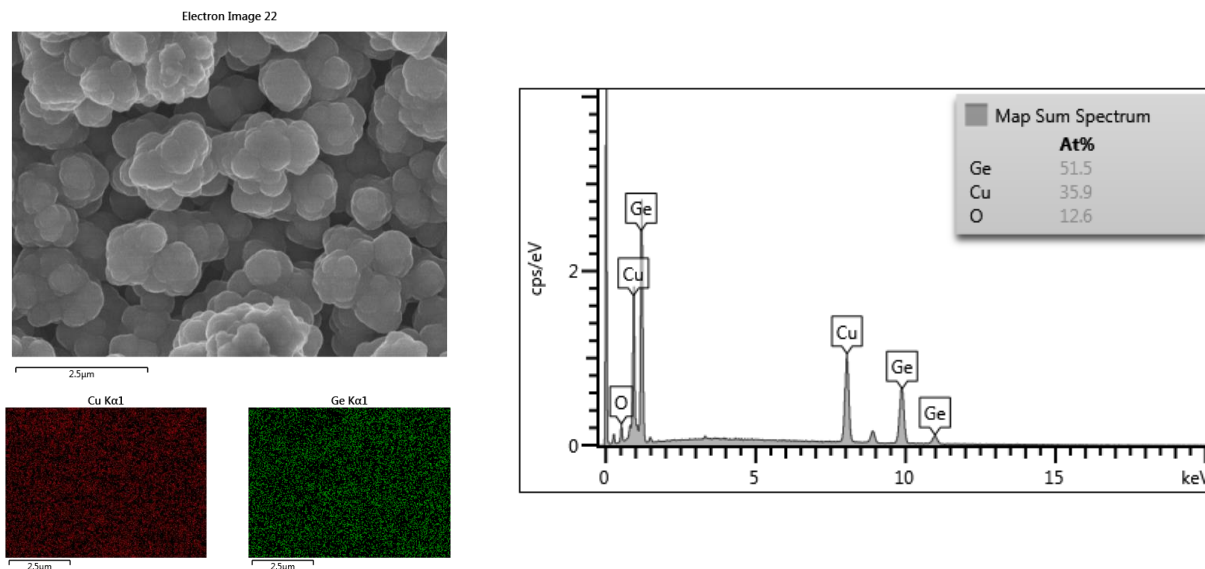


Рисунок 5. СЭМ-изображение и энергодисперсионное рентгеновское картирование соответствующей области образца электроосажденного германия.

Результаты исследования морфологии осадка методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показаны на рисунке 6 (слева и по центру). Видно, что частицы германия образуют агломераты размером ~ 2 мкм, состоящие из множества отдельных зерен размером 200-300 нм.

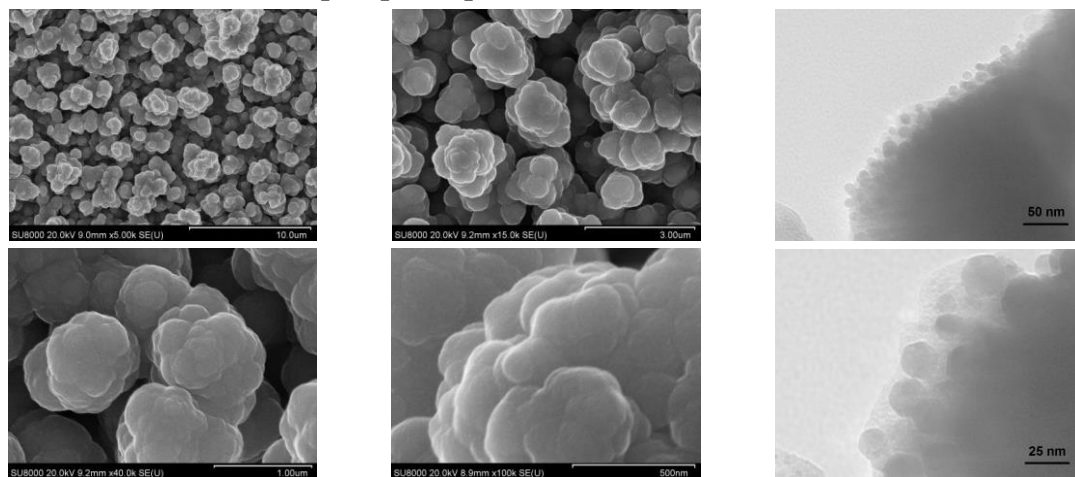


Рисунок 6. СЭМ- (слева и по центру) и ПЭМ- (справа) изображения электроосажденных германиевых образцов с различным увеличением.

В дальнейшем исследование частиц методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 6, справа) позволило обнаружить у них тонкую субструктуру, образованную частицами германия размером не более 25 нм, а исследование полученного материала методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показало его аморфную природу (рисунок 7). Кроме того, обнаружено, что под действием лазерного луча,

используемого в спектрометре комбинационного рассеяния, аморфный германий может превращаться в нанокристаллический (рисунок 7, справа), что открывает новые перспективы для предложенного подхода.

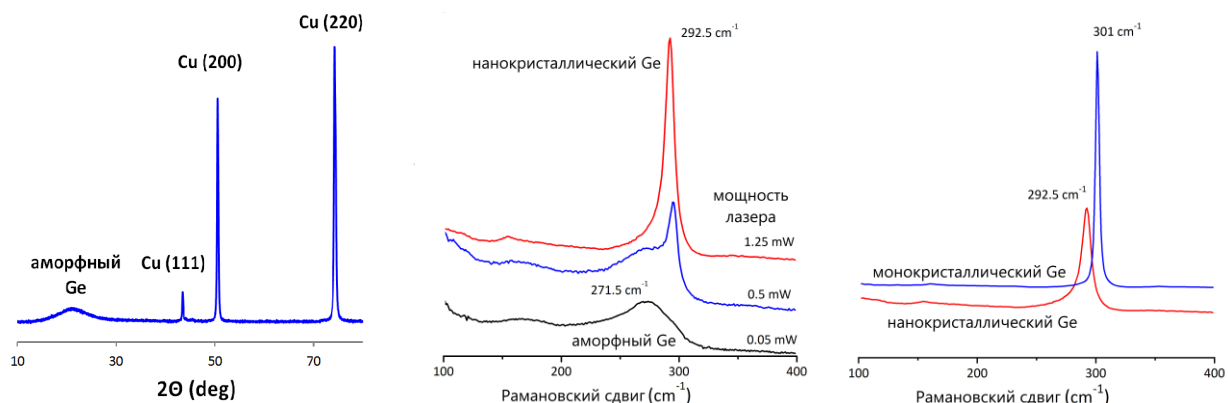


Рисунок 7. Дифрактограмма (слева) и спектры комбинационного рассеяния (по центру, справа) германия, электроосажденного на медную фольгу, при различной мощности He-Ne лазера 632,8 нм. Справа представлены результаты, полученные при 1.25 мВт, в сопоставлении с монокристаллическим германием

Исследование показало, что полученный осадок обладает достаточно высокой адгезией к медной поверхности, позволяющей наносить необходимое количество материала, а его ионная и электрическая проводимость оказалась подходящей для непосредственного использования в прототипах литий-ионных батарей без модифицирующих добавок, которые обычно используются для повышения электропроводности, но, не обладая собственной емкостью, снижают относительную энергоемкость образца.

Для оценки электрохимических характеристик разработанных электродов Cu / Ge в Центре электрохимического хранения энергии в Сколтехе были изготовлены прототипы литий-ионных батарей. Они показали хорошие результаты по циклируемости даже на высоких скоростях заряда-разряда (1С) и емкость (~ 600 мА ч г⁻¹), превосходящую емкость используемого в настоящее время на практике графита до двух раз (рисунок 8).

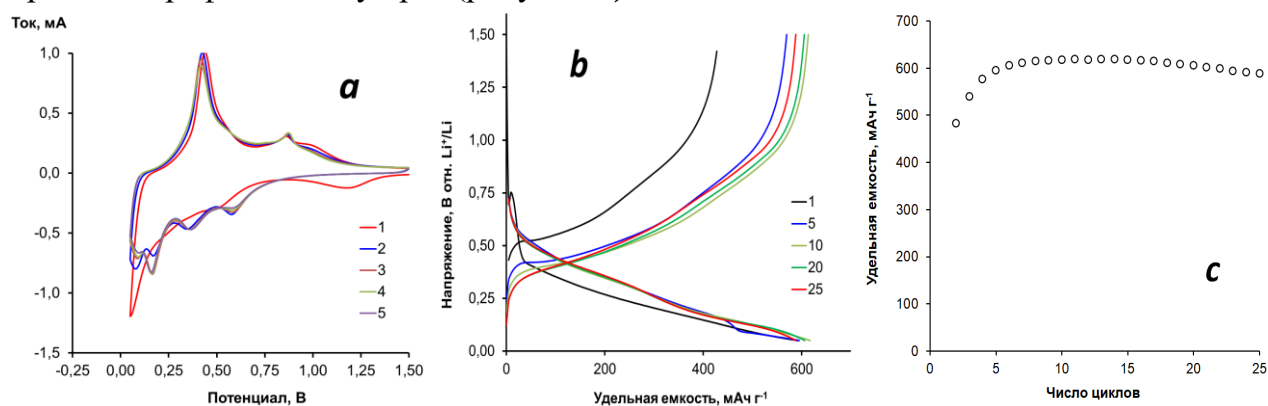


Рисунок 8. ЦВА-кривые (а, 0,1 мВ с⁻¹), характеристики заряда-разряда (b) и циклическое поведение (с) полужеек Cu / Ge // Li, испытанных в гальваностатическом режиме при скорости тока 1С.

Также материал был испытан при более высоких (по сравнению с проверенными на предыдущем этапе) скоростях циклирования – 2С и 10С. Показано, что даже в таких экстремальных условиях он сохраняет хорошие потребительские качества.

Таким образом, в данной работе был произведен отказ от использования агрессивных, токсичных и химически нестабильных галогенидов в пользу экологически безопасных органических реагентов - лимонной кислоты, уксусной кислоты и пропиленгликоля. Цитрат германия не только легко синтезируется, но также удобен для хранения и транспортировки. Тот факт, что цитрат германия электрохимически инертен и его восстановление протекает за счет катодного водорода, позволяет производить электроосаждение наночастиц в максимально простых и пригодных для масштабирования условиях. При этом нет необходимости использовать диафрагму, разделяющую катодное и анодное пространства, а также контролировать потенциал во время электролиза.

2. Наноразмерный сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания (2-CEGS), как перспективная альтернатива неорганическим материалам

В настоящее время диоксид германия рассматривается как перспективная альтернатива графиту в анодах литий-ионных батарей, способная увеличить их емкость более чем в два раза. Основная проблема его использования заключается в том, что, обладая жесткой трехмерной структурой, диоксид германия не способен к обратимой интеркаляции катионов лития, и в процессе литирования-делитирования быстро разрушается. Поэтому все успешные работы в этой области основаны на использовании наноформ и композитов на основе диоксида германия, получение которых, зачастую, затруднительно даже в лабораторных условиях и чрезвычайно усложняет возможность масштабирования.

Нами был предложен очень простой и доступный подход, основанный на использовании сесквиоксида 2-карбоксиэтилгермания (2-CEGS) в качестве альтернативы его диоксиду. Впервые это соединение было синтезировано более полувека назад в ИОХ АН СССР В.Ф. Мироновым. До сих пор оно изучалось только с точки зрения его биологической активности, а возможность использования данного соединения в области материаловедения ранее не исследовалась. Особенностью 2-CEGS является то, что замена в нем, по сравнению с диоксидом германия, одной валентности органическим заместителем предотвращает упаковку молекул в трехмерный полимер, вместо которого образуются двумерные слои и одномерные цепочки (рисунок. 9). В отличие от диоксида германия, эти структуры легко гидролизуются водой и, следовательно, относительно растворимы. В разбавленном водном растворе наблюдается только мономерная форма триола, но формы сесквиоксида также можно наблюдать в

смесях с органическими растворителями или в условиях, благоприятствующих дегидратации.

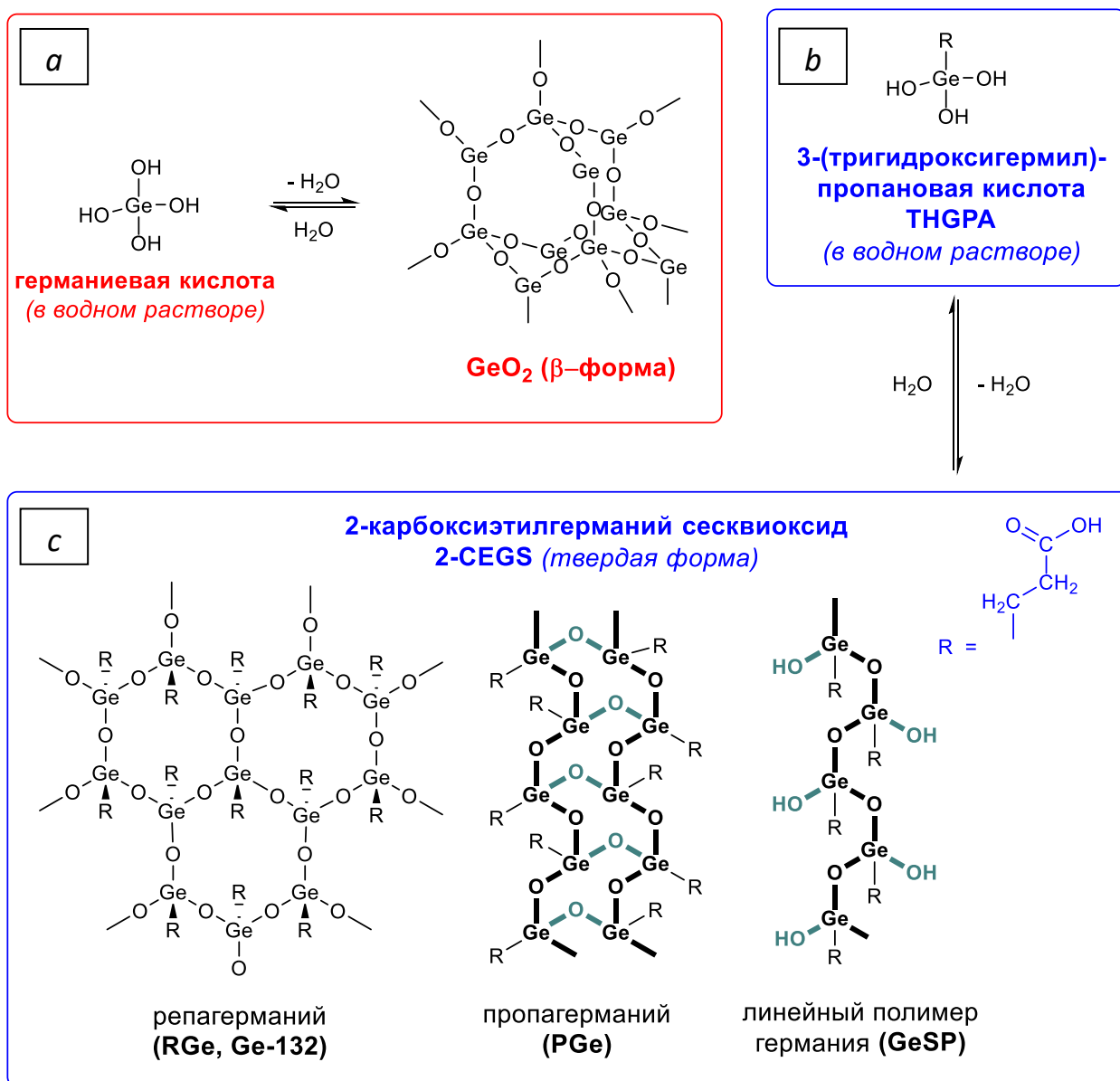


Рисунок 9. а) Диоксид германия в водном растворе (германиевая кислота) и в отсутствие воды (3D-полимер, представлена β -форма); б) сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания (2-CEGS) в водном растворе (3-(тригидрогисермил)-пропановая кислота); в) его различные структурные формы, возникающие в результате дегидратации – репагерманий - RGe (2D полимер), пропагерманий - PGe и GeSP (линейные полимеры).

В частности, на масс-спектрах высокого разрешения, записанных путем распыления в электрическом поле (ESI) раствора 2-CEGS в смеси вода / ацетонитрил 1:1, видны сигналы как мономерного триола, так и дегидратированной формы, а также димерных и тримерных частиц (рисунок 10).

Таким образом, сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания в определенной степени можно рассматривать как аналог диоксида германия, который относительно более доступен для проникновения и взаимодействия с центральными германо-кислородными связями малых молекул. Мы предположили,

что благодаря этому свойству 2-CEGS может представлять интерес в качестве материала анода в литий-ионных батареях.

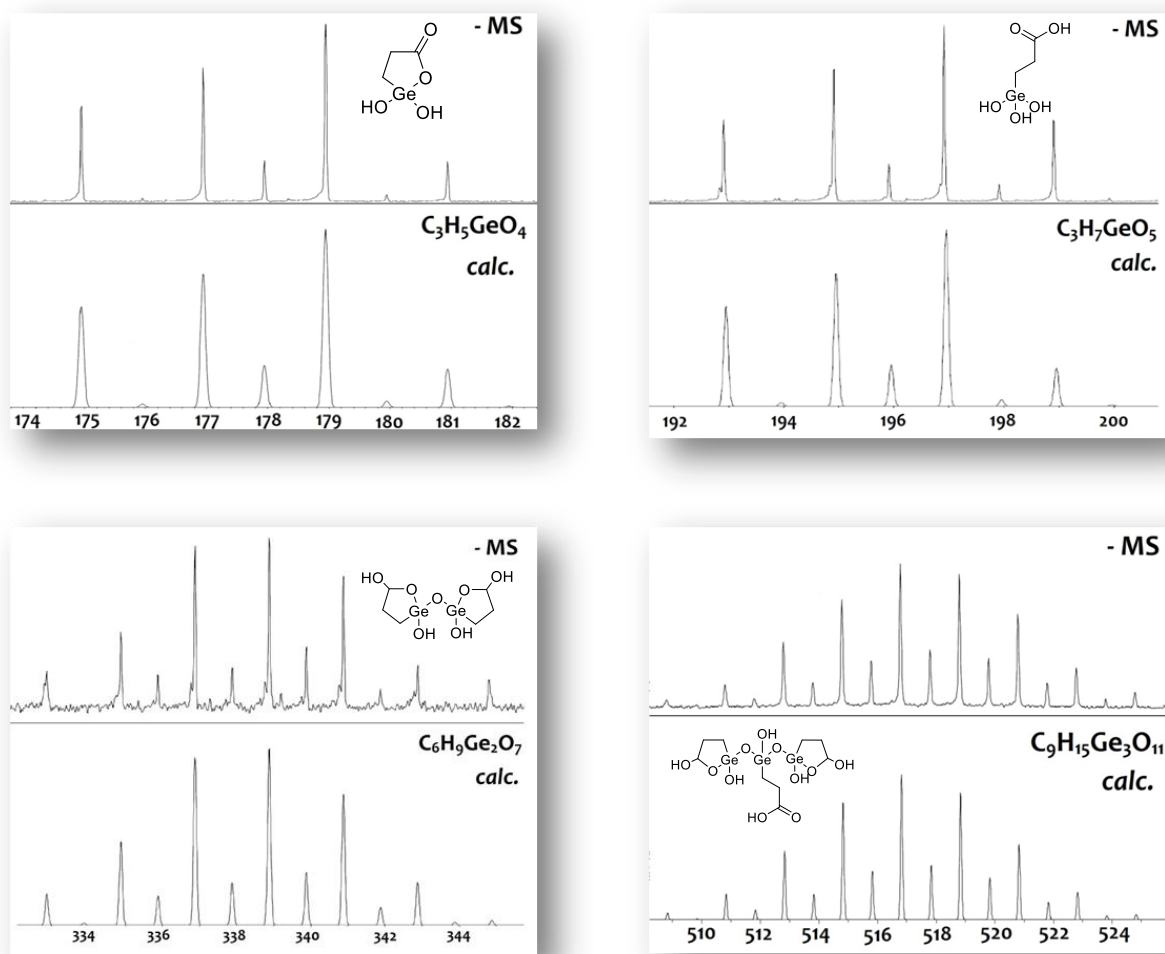


Рисунок 10. Фрагменты спектра ESI-HRMS Ge-132 в CH_3CN . Ионизация при напряжении распылительной иглы 3,2 кВ, $T = 180^\circ\text{C}$

2-CEGS был получен из диоксида германия по известной методике (схема 3). На заключительной стадии синтеза водный раствор содержит 3- (тригидроксигермил) пропановую кислоту (THGPA). Отсутствие других форм было подтверждено данными ЯМР-спектроскопии.

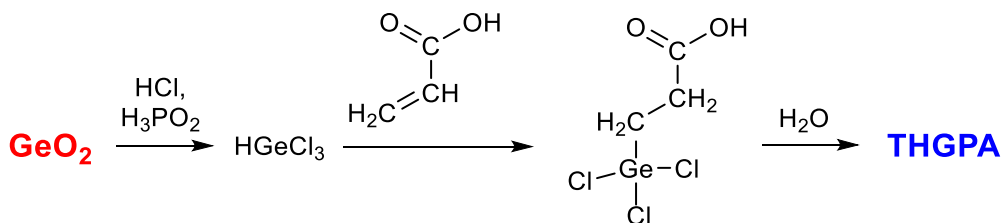


Схема 3

Логично было предположить, что на целевые качества полученного материала при использовании в литий-ионных батареях будут влиять как морфология образца на микро- и наноуровне, так и его химический полимерный состав, поэтому нами было проведено соответствующее исследование.

Упаривание водного раствора THGRA под вакуумом приводит к образованию плотного белого порошка, состоящего по данным СЭМ из тонких агломератов в форме цветочных бутонов размером 50-70 мкм, образованных пластинками толщиной ~ 1 мкм и диаметром 10-20 мкм (рисунок 11, слева).

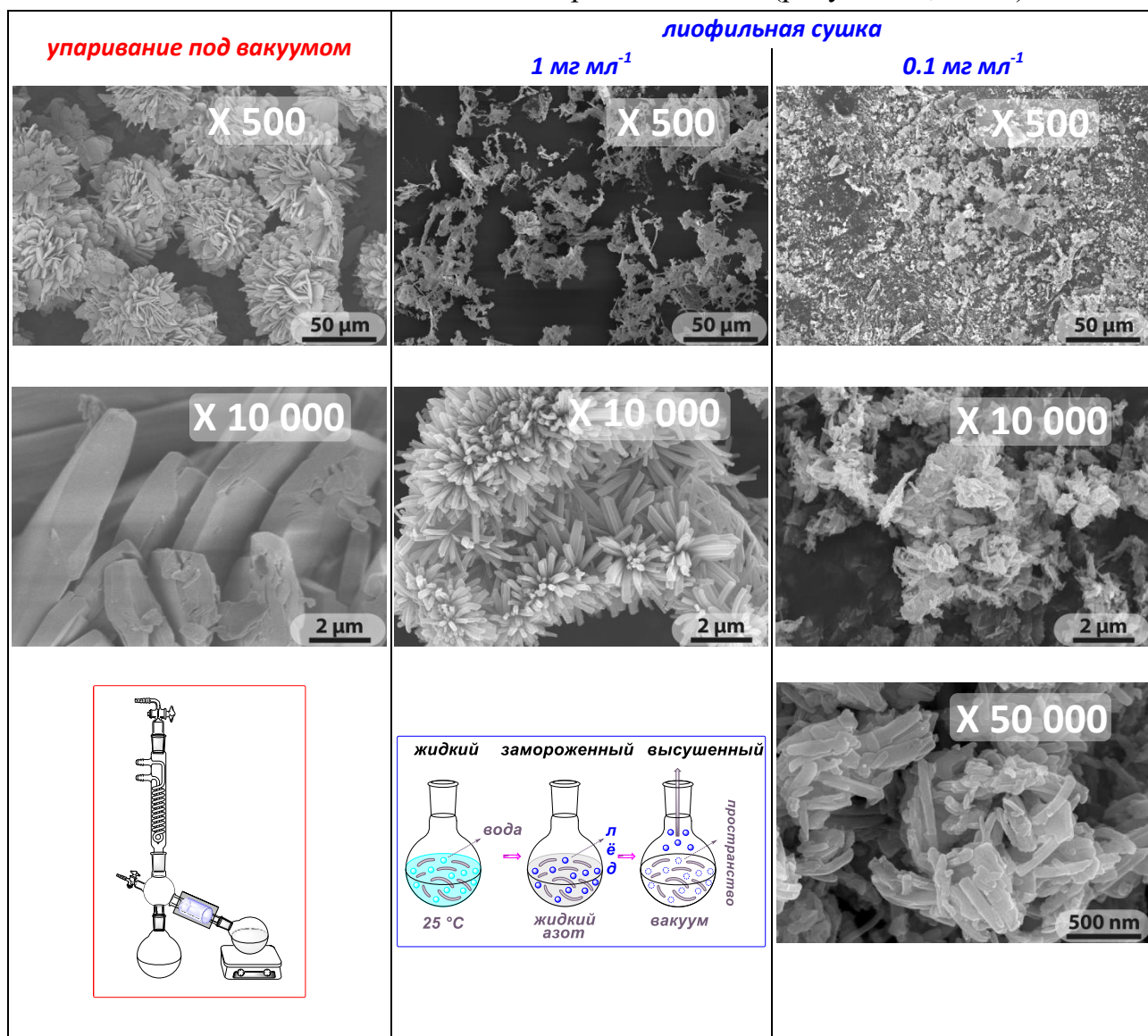


Рисунок 11. Данные СЭМ образцов 2-CEGS, полученных вакуумным упариванием (слева) и лиофилизацией его водных растворов 1 мг / мл (в центре) и 0.1 мг / мл (справа)

Медленная кристаллизация данного образца в течение от нескольких дней до нескольких недель приводит к кристаллическому продукту, по данным рентгеноструктурного анализа идентичному по параметрам 2D-полимерной форме 2-CEGS (RGe, рисунок 9). При этом рентгенофазовый анализ образца, полученного вакуумным упариванием, показывает наличие как сигналов, отвечающих RGe, так и другим фазам. На рисунке 12 приведена соответствующая экспериментальная дифрактограмма в сопоставлении с расчетной.

Из литературы известны рентгеноструктурные параметры еще двух упорядоченных фаз 2-CEGS – линейного полимера пропагермания (PGe), состоящего из двух переплетенных нитей сесквиоксида, и линейной формы GeSP,

образованной одной нитью не полностью дегидратированного (сохранившего часть гидроксильных групп) полимера (рисунок 9). На рисунке 12 представлены их модельные дифрактограммы, построенные на основании данных рентгеноструктурного анализа этих форм.

Видно, что образец, полученный вакуумным упариванием THGPA, содержит все представленные структурные мотивы. Таким образом, несмотря на плотное и относительно упорядоченное морфологическое строение, химическая полимерная структура препарата является неоднородной, что, в целом, является благоприятным фактором для использования данного материала в качестве анода в литий-ионных батареях.

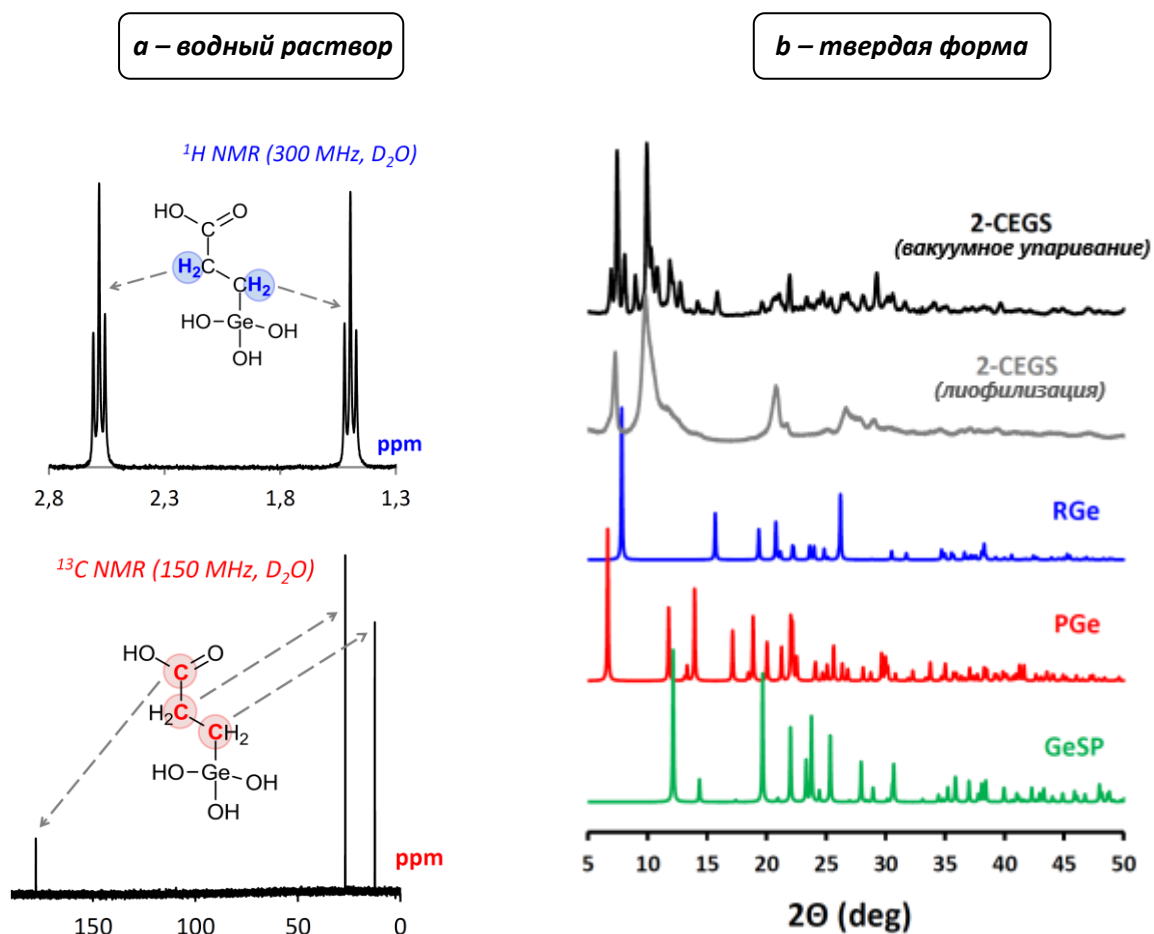


Рисунок 12. (а) ^1H и ^{13}C -ЯМР-спектры 2-CEGS (10 мг / мл, водный раствор) и (б) данные рентгенофазового анализа образцов 2-CEGS, полученных вакуумным упариванием (черный) и лиофилизацией (серый) его 0.1 мг / мл водного раствора в сопоставлении с модельными рентгенограммами RGe, PGe и GeSP.

Максимальное уменьшение размера частиц 2-CEGS, полученных после удаления воды, вплоть до наноуровня потенциально могло бы улучшить качество материала, участвующего в обратимом гетерогенном процессе. Поэтому нами была исследована соответствующая возможность путем отказа от прямого упаривания раствора THGPA под вакуумом в пользу его лиофилизации. Этот метод удаления воды технически прост и широко распространен в лабораторной и промышленной практике.

На рисунке 11 (центр) представлены СЭМ-изображения образца 2-CEGS, полученного путем лиофильной сушки водного раствора THGPA концентрацией 1 мг мл⁻¹. Видно, что при этом произошло не только уменьшение размера частиц (примерно на порядок), но и качественное изменение их морфологического строения. В отличие от пластинчатого образца, полученного путем упаривания под вакуумом, лиофилизированный образец состоит из частиц игольчатой формы толщиной ~ 200 нм и длиной 1.5-2 мкм.

Дальнейшее снижение концентрации подвергающегося сушке раствора THGPA до 0.1 мг мл⁻¹ позволяет получить игольчатые наночастицы 2-CEGS толщиной до 50 нм и длиной ~500 нм (рисунок 11, справа). По внешнему виду этот образец также сильно отличается от образца, полученного вакуумным упариванием, и представляет собой очень легкие и неплотные подвижные на воздухе частицы. На Рисунке 12 представлена дифрактограмма полученного образца. Видно, что, как и в случае с образцом, полученным путем вакуумного упаривания, в данном материале также присутствуют сигналы, характерные как для RGe, так и для PGe и GeSP. Однако пики значительно уширены, что характерно для наноразмерных образцов, в которых упорядоченное расположение атомов на дальних расстояниях в кристаллитах ограничено их небольшими размерами. При этом лиофилизация 0.5 мг мл⁻¹ водного раствора 2-CEGS также позволяет получать наноразмерный материал.

Для дальнейшего изучения 2-CEGS в качестве анодного материала в Центре по электрохимическому хранению энергии в Сколковском институте науки и технологий были изготовлены прототипы литий-ионных батарей с использованием микроразмерных образцов, полученных путем вакуумного упаривания, и наноразмерных образцов, полученных путем лиофильной сушки 0.1 мг мл⁻¹ водных растворов THGPA.

Для наноразмерного 2-CEGS в пределах 0.01–3.0 В относительно Li⁺ / Li было обнаружено, что обратимая удельная емкость составляет 659 мА ч г⁻¹ при плотности тока 20 мА г⁻¹. При относительно высокой плотности тока, составляющей 500 мА г⁻¹, было достигнуто значение 274 мА ч г⁻¹ (рисунок 13). Ячейка, изготовленная аналогичным образом на основе микроразмерного образца 2-CEGS, позволяет достичь значения удельной емкости до 400 мА ч г⁻¹.

Таким образом, сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания может рассматриваться, как перспективная альтернатива его диоксиду (эффективному, но не стабильному материалу для анодов литий ионных батарей), сочетающая в себе эффективность и стабильность. Полученные результаты свидетельствуют о высокой емкости анодов на его основе, приближающейся к 700 мА ч г⁻¹ (что почти вдвое больше, чем у графита) с хорошей устойчивостью к циклированию. 2-CEGS обладает такими привлекательными потребительскими характеристиками, как растворимость в воде, стабильность и безопасность при хранении и использовании,

что делает его перспективным материалом в этой области. Следовательно, замена одной валентности в трехмерном неорганическом полимере GeO_2 органическим заместителем приводит к резкому изменению его структуры, морфологии и физико-химических свойств, в первую очередь, увеличивая способность неорганического каркаса принимать небольшие молекулы. Учитывая тот факт, что способы получения органических сесквиоксидов относительно просты и хорошо разработаны, и что палитра заместителей в принципе не ограничена, эта область, по нашему мнению, заслуживает дальнейшего развития в различных разделах материаловедения.

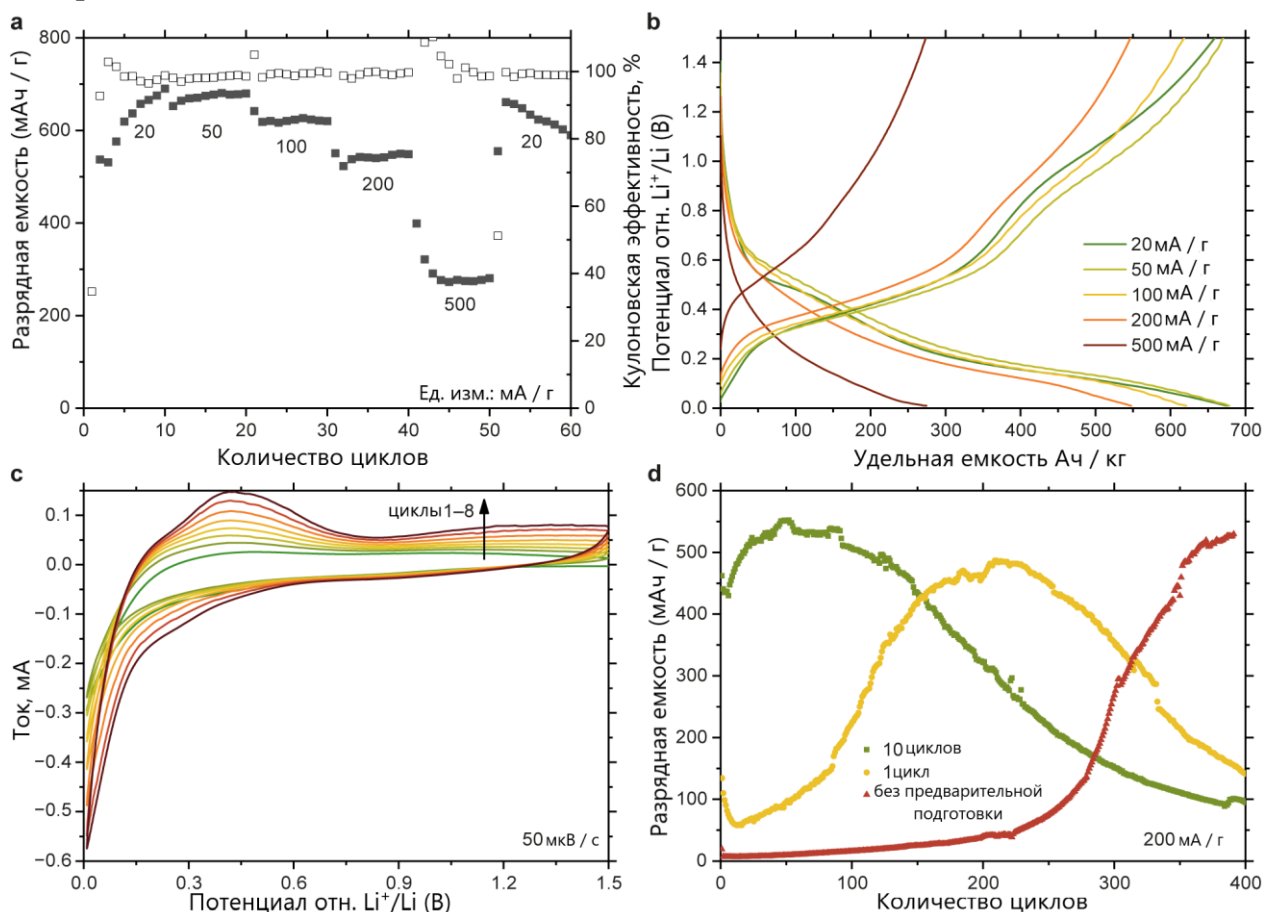


Рисунок 13. Электрохимическое поведение наноразмерного 2-CEGS, полученного лиофилизацией его 0.1 мг мл^{-1} водного раствора: (а) удельная емкость и кулоновская эффективность при различных плотностях тока; (б) профили заряд-разряд при различных плотностях тока; (с) циклические вольтамперограммы, записанные при скорости развертки потенциала 50 мкВ / с ; (д) удельная емкость при плотности тока 200 мА / г с различными вариантами предварительной активации.

3. Методы получения нанопористого кремния путем электрохимического травления без использования плавиковой кислоты

Одно из направлений данного диссертационного исследования было связано с поиском экологически безопасных способов получения перспективных наноматериалов на основе кремния путем его электрохимического травления.

Предложенный выше подход к получению германия (с использованием лимонной кислоты или аналогичный ему) в случае с кремнием оказался трудноосуществимым, что связано с большей практической сложностью получения подобных производных из диоксида кремния, а также с их относительной лабильностью (более высокой склонностью к гидролизу). Второе предложенное направление конверсии также оказалось относительно проблематичным, поскольку реакции диоксида кремния с катехолами, в отличие от диоксида германия, идут в значительно более жестких условиях (высокая температура и большая продолжительность) и на практике, вероятно, менее применимы. При этом одним из наиболее распространенных способов получения наноматериалов на основе кремния является его травление, в том числе электрохимическое, требующее, как правило, использования плавиковой кислоты – крайне опасного даже в лабораторных условиях реагента.

3.1. Органические растворы силикофильных реагентов для электрохимического травления кремния

Нами был развит подход к электрохимическому травлению кремния в неводных растворителях в присутствии силикофильных реагентов – солей азотсодержащих гетероциклов (пиридин, хинолин, фенантролин) и тетрафторборной кислоты, выполняющих в процессе также роль электролитов.

Состав и чистота синтезированных солей были подтверждены основными методами, в частности ЯМР-спектроскопией и элементным анализом. Данные соли достаточно безопасны и устойчивы при хранении и использовании. Тетрафторборат фенантролина был синтезирован впервые, и его строение было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 14).

Нами был разработан электролизер, конструкция которого позволяла осуществлять электролиз при контролируемом потенциале на кремниевых дисках, изготовленных из образцов промышленного кремния.

Результаты оптимизации условий травления позволили получить ряд образцов нанопористого кремния высокой чистоты и разнообразной морфологии (рисунок 16).

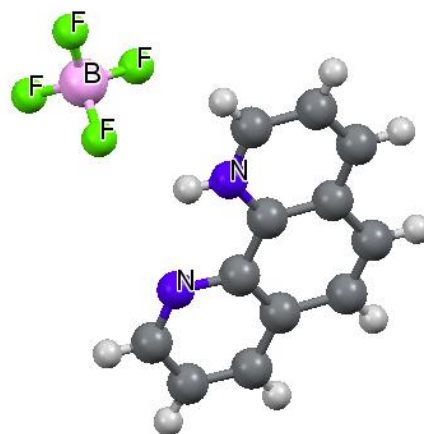


Рисунок 14. Молекулярная структура фенантролиновой соли тетрафторборной кислоты

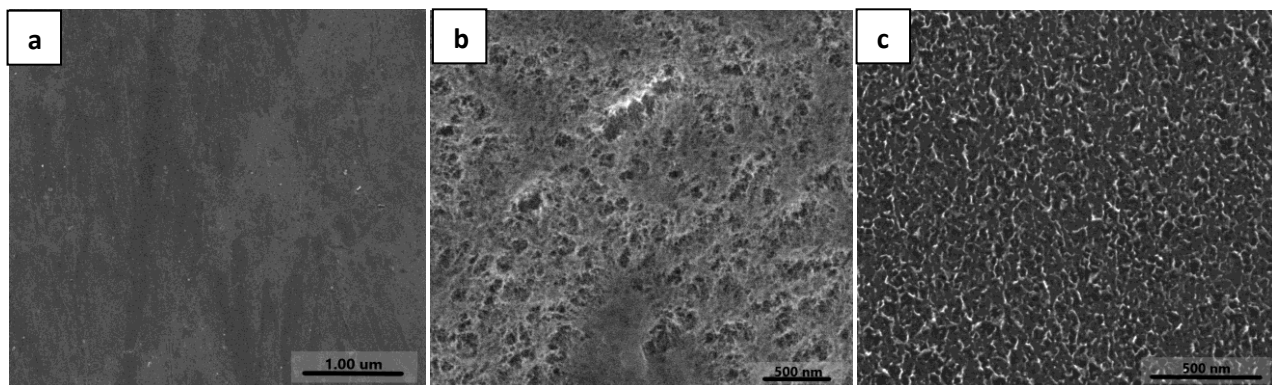


Рисунок 16. Данные SEM кремния до (а) и после травления пиридиновой солью тетрафторборной кислоты (b), хинолиновой солью тетрафторборной кислоты (с)

3.2. Электрохимическое травление кремния в системах ионных жидкостей

По результатам предварительного исследования нами был предложен простой, экологически безопасный и эффективный метод изготовления пористого кремния путем электрохимического травления в системе типа «растворитель в соли» (преимущественно на основе 1-метилимидазолия тетрафторбората [HMIM][BF₄]) без использования плавиковой кислоты. Этот метод позволяет сформировать однородные поры с возможностью контроля их размера.

Система типа «растворитель в соли» на основе ионной жидкости была получена путем взаимодействия 1-метилимидазола с тетрафторборной кислотой в молярном соотношении 1:1. Было синтезировано несколько образцов ионной жидкости [HMIM][BF₄] с содержанием воды 1%, 5% и 10%, определенным методом титрования по Фишеру. Аналогичным способом были получены системы «растворитель в соли» на основе 1-метилимидазолия гексафторфосфата [HMIM][PF₆] с содержанием воды 2%. В отличие от сухой ионной жидкости, система «растворитель в соли» остается жидкой при комнатной температуре и может быть использована для травления кремния при стандартных условиях без дополнительного нагрева.

Для проведения травления использовали полированные монокристаллические кремниевые пластины n-типа с ориентацией (111). Процесс осуществлялся в режиме постоянного тока при комнатной температуре. По нашему эскизу в инновационно-техническом отделе ИОХ РАН была изготовлена ячейка из ПТФЭ, используемая для проведения эксперимента (рисунок 17).

При этом ячейка представляла собой ПТФЭ стержень с отверстием диаметром 4 мм, поэтому геометрическая площадь травленной поверхности соответствовала размеру отверстия и не менялась от эксперимента к эксперименту. Платиновая сетка играла роль катода (рисунок 17).

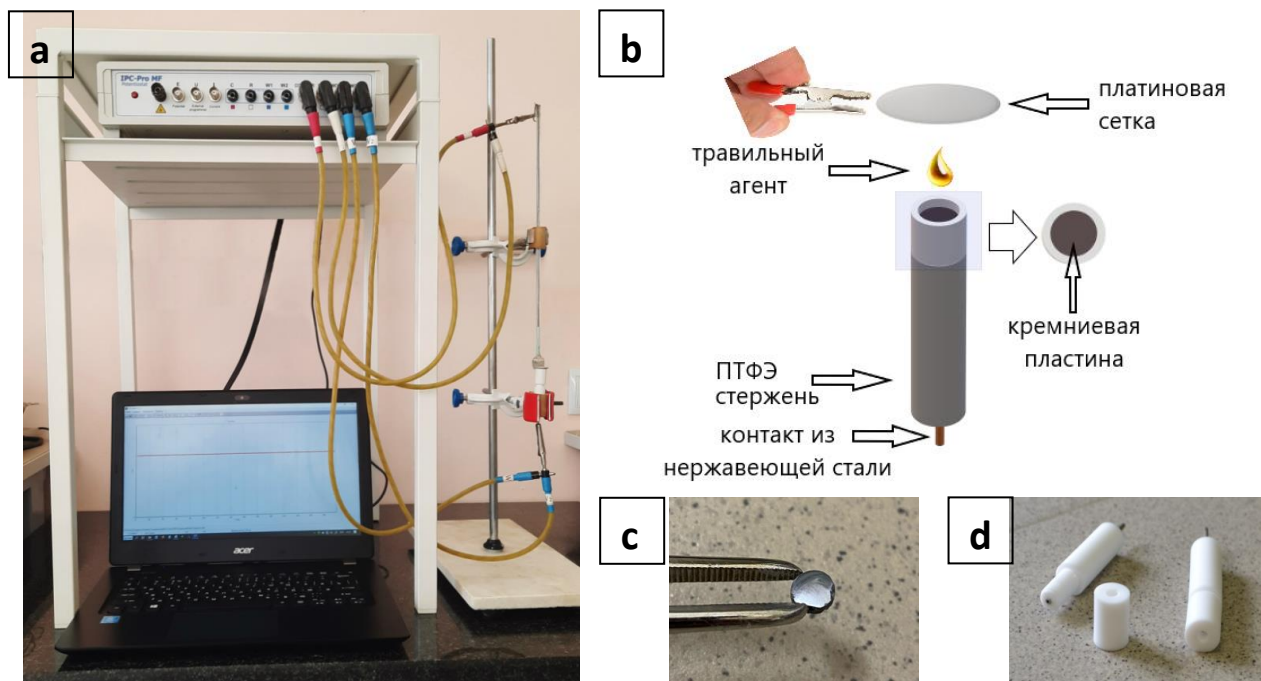


Рисунок 17. а) Фотография установки для травления кремния, б) схема сборки ячейки для травления, с) отполированный кремниевый диск, d) ячейка из ПТФЭ

Было обнаружено, что травление при плотности тока $8 \text{ mA} / \text{cm}^2$ в течение 30 минут уже приводит к значительному повышению шероховатости поверхности кремниевой пластины. При дальнейшем увеличении времени травления наблюдали формирование пор. В частности, однородная мезопористая поверхность с размерами пор и стенок $31 \pm 2 \text{ nm}$ и $8 \pm 1 \text{ nm}$ соответственно была получена при травлении в течение 5 часов (рисунок 18).

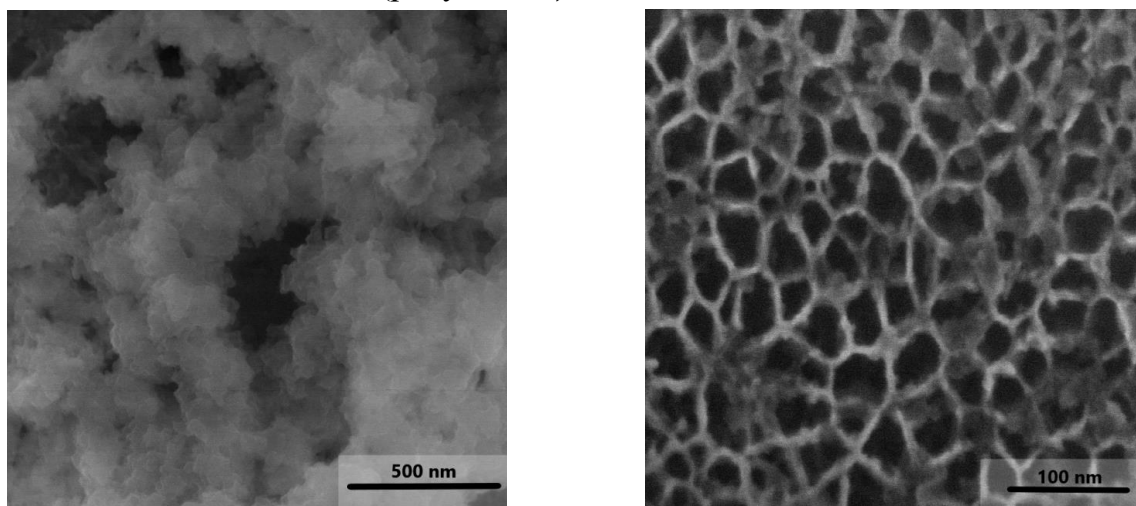


Рисунок 18. Микрофотографии пористого кремния, полученного травлением при плотности тока $8 \text{ mA} / \text{cm}^2$ в течение 30 минут (слева) и 5 часов (справа).

Для систем, содержащих HF в качестве реактива для травления, известно, что с ростом плотности тока увеличиваются средние значения диаметра и глубины пор. Эта тенденция также наблюдается при травлении кремния в системе на основе [HMIM][BF₄].

Так, для случая травления кремниевой пластины при плотности тока $24 \text{ мА} / \text{см}^2$ в течение 1 часа видно образование однородной пористой поверхности с большим средним размером пор, чем после травления в течение 5 часов при плотности тока $8 \text{ мА} / \text{см}^2$. При этом размеры пор и стенок составляли $79 \pm 6 \text{ нм}$ и $21 \pm 1 \text{ нм}$ соответственно. Стоит отметить, что подавляющее большинство пор имело 4 или 5 стенок (рисунок 19).

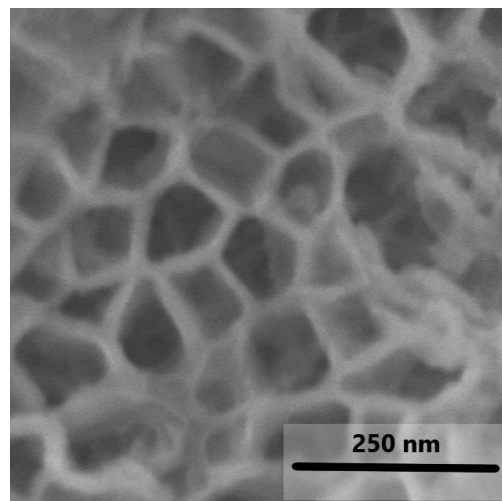


Рисунок 19. Микрофотография пористого кремния, полученного травлением при плотности тока $24 \text{ мА} / \text{см}^2$ в течение 1 часа.

При росте содержания воды в системе на основе $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$ ячеистой структуры, аналогичной полученной ранее, при травлении не наблюдали. Вместо формирования тонких стенок и относительно больших пор, увеличение содержания воды до 5% привело к формированию сети выпуклостей вокруг более глубоких зон травления сопоставимого размера. Результатом дальнейшего увеличения содержания воды (10%) явилось формирование губчатой поверхности.

Наряду с ролью содержания воды в ионной жидкости, нами было исследовано влияние аниона на протекание процесса травления. Ионные жидкости с одинаковым катионом, но разными анионами имеют различные вязкости при одинаковой температуре. Так система на основе $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$ имеет примерно в 10 раз более высокую вязкость и меньшую проводимость по сравнению с $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$, в результате чего ухудшается качество электрохимического травления поверхности. Процесс развивается локально, а разбавление ионной жидкости продуктами травления на дне пораженных зон приближает условия к менее вязким и приводит к формированию клеточной структуры аналогичной той, что формируется при травлении $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$. Таким образом, изменение противоиона на PF_6^- оказывает существенное влияние на структуру поверхности, а эффект вязкости указывает на протекание процесса, контролируемого диффузией.

Когда разница в вязкости / проводимости меньше (составляет ≈ 2 раза), видна более тонкая настройка свойств травления. Так при использовании системы на основе $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ (108,25 сП и $3,53 \text{ мСм} / \text{см}$) происходит изотропное электрополирование, а в системе $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ (284, 49 сП и $1,65 \text{ мСм} / \text{см}$) наблюдался промежуточный режим, когда мезопористое травление идет одновременно с образованием рисунка до 100 нм.

Стоит отметить, что ЭДС анализ пористых образцов, взятых после анодного травления, выявил присутствие преимущественно кремния на их поверхностях. Формирование пор происходит без значительного окисления поверхности кремния, и доля диоксида кремния в полученном материале составляет менее 1.5%.

Одним из наиболее важных свойств пористого кремния является его эффективная флуоресцентная способность. По результатам анализа методом конфокальной микроскопии образец флуоресцирует в синем свете при длине волны 475 нм (рисунок 20).

Ионную жидкость, которую использовали для травления пластины, показанной на рисунке 18 (справа), разбавляли CD_3CN и регистрировали спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{11}B и ^{19}F . Сравнение спектров ЯМР данной ионной жидкости до и после электролиза позволило нам

предположить, что она не разлагается в процессе травления и может рассматриваться как потенциально пригодный для повторного использования травильный агент.

Таким образом, нами предложен безопасный и экологичный, не требующий использования HF подход к получению наночастиц кремния высокой степени чистоты с однородными и контролируемыми по размеру порами. В качестве травильного агента была предложена система "растворитель в соли" на основе тетрафторбората 1-метилимидазолия. Тетрафторборат 1-метилимидазолия легко синтезируется и не требует специальных условий хранения, является нелетучим, невоспламеняющимся, химически и электрохимически стабильным соединением. Важно отметить, что сама процедура травления также очень проста, безопасна, не требует дополнительного нагрева, контроля потенциала или каких-либо других специальных мер предосторожности. Данная методика может рассматриваться, как перспективная для масштабирования, а система на основе тетрафторбората 1-метилимидазолия, как потенциально пригодный для повторного использования травильный агент. Таким образом, применение системы "растворитель в соли" для экологичного травления - это новый подход с отличными практическими возможностями.

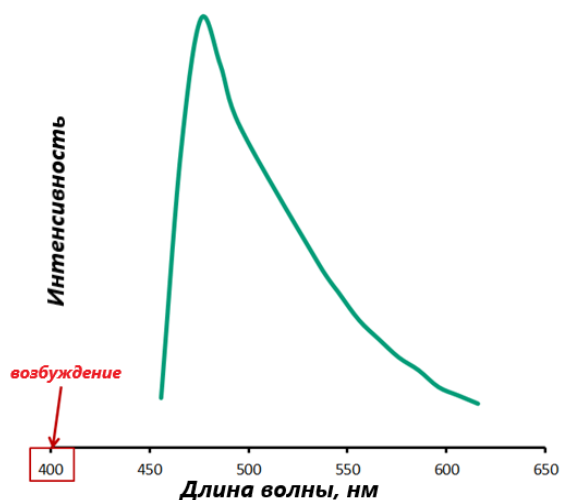


Рисунок 20. Спектр флуоресценции (возбуждение при 401 нм) образца пористого кремния, полученного травлением в системе $[\text{NMIM}][\text{BF}_4]$ с содержанием 1% воды в течение 6 часов при $j = 8 \text{ mA} / \text{cm}^2$.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны подходы к безгалогенному синтезу катехолатных производных германия с производными пиридина, способных подобно галогенидам к электрохимическому восстановлению; исследовано их электрохимическое поведение и другие физико-химические свойства.

2. Впервые предложен способ получения наночастиц германия из его диоксида, позволивший отказаться от использования токсичного тетрахлорида германия в пользу его безопасных и стабильных органических производных. Показано, что данный подход эффективен при получении материалов для анодов высокеемких литий-ионных батарей.

3. Предложена методика получения перспективных материалов для анодов литий-ионных батарей на основе сесквиоксида 2-карбоксиэтилгермания. При этом предложен новый простой, экономичный и пригодный к масштабированию подход к получению наноразмерного препарата сесквиоксида 2-карбоксиэтилгермания, превосходящего по емкости и стабильности в анодах литий-ионных батарей свой неорганический аналог - диоксид германия.

4. Предложен и отработан подход к не требующему использования плавиковой кислоты травлению кремния с целью получения нанопористого материала. Для этого из азотсодержащих гетероциклов и тетрафторборной кислоты были синтезированы соли и исследованы их электрохимические свойства. С помощью данных силикофильных реагентов была получена и охарактеризована серия образцов пористого кремния.

5. Впервые предложен и отработан подход к получению наноформ кремния без использования плавиковой кислоты путем травления в системах "растворитель в соли" на основе ионных жидкостей. Показано, что данный метод позволяет получать образцы кремния с равномерными и контролируемыми по размеру пора́ми. Предложенный подход пригоден для масштабирования, а ионная жидкость может рассматриваться как подходящий для вторичного использования травильный агент.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. **E.A. Saverina**, V. Sivasankaran, R.R. Kapaev, A.S. Galushko, V.P. Ananikov, M.P. Egorov, V.V. Jouikov, P. A. Troshin, M. A. Syroeshkin / An environment-friendly approach to produce nanostructured germanium anodes for lithium-ion batteries // *Green Chemistry*, **2020**, 22, 359-367, doi: 10.1039/C9GC02348H, 10.1039/D0GC90013C.

2. **E.A. Saverina**, R.R. Kapaev, P.V. Stishenko, A.S. Galushko, V.A. Balycheva, V.P. Ananikov, M.P. Egorov, V.V. Jouikov, P.A. Troshin, M.A. Syroeshkin /

2-Carboxyethylgermanium sesquioxide as a promising anode material for Li-ion batteries // *ChemSusChem*, **2020**, 13, 3137-3146, doi: 10.1002/cssc.202000852.

3. **E.A. Saverina**, D.Yu. Zinchenko, S.D. Farafonova, A.S. Galushko, A.A. Novikov, M.V. Gorbachevskii, V.P. Ananikov, M.P. Egorov, V.V. Jouikov, M.A. Syroeshkin / Porous silicon preparation by electrochemical etching in ionic liquids // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2020**, 8, 27, 10259–10264, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c03133.

4. E.N. Nikolaevskaya, **E.A. Saverina**, A.A. Starikova, A. Farhati, M.A. Kiskin, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov, V.V. Jouikov / Halogen-free GeO₂ conversion: electrochemical reduction vs. complexation in (DTBC)₂Ge[Py(CN)_n] (n = 0..2) complexes // *Dalton Transactions*, **2018**, 47, 17127-17133, doi: 10.1039/C8DT03397H.

5. A.A. Vishtorskaya, **E.A. Saverina**, V.M. Pechennikov, I.V. Krylova, A.V. Lalov, M.A. Syroeshkin, M.P. Egorov, V.V. Jouikov / Assessing Ge-132 as an antioxidant in organic and water-containing media // *Journal of Organometallic Chemistry*, **2018**, 858, 8-13, doi: 10.1016/j.jorganchem.2018.01.004.

6. **E.A. Saverina**, R.R. Kapaev, A.S. Galushko, V.P. Ananikov, M.P. Egorov, V.V. Jouikov, P.A. Troshin, M.A. Syroeshkin / Ge-132 as a promising anode material for Li-ion batteries // *GTL-2019: The 16th International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Saitama, Japan, Sep 1-6, **2019**, Book of Abstracts, p. 71 (устный доклад).

7. **E.A. Saverina**, R.R. Kapaev, A.S. Galushko, V.P. Ananikov, M.P. Egorov, V.V. Jouikov, P.A. Troshin, M.A. Syroeshkin / New approaches to the use of germanium in Li-ion batteries // *2nd Russian-French workshop on chemistry of hyper- and hypocoordinated compounds of the group 14 elements*, Rennes, France, June 19-21, **2019**: Book of Abstracts, p. 35 (устный доклад).

8. **E.A. Saverina**, V. Sivasankaran, M. A. Syroeshkin, V.V. Jouikov, P.A. Troshin, M.P. Egorov / Electrocatalytic approach to the deposition of Ge nanoparticles onto copper surfaces // *ChemTrends-2018: Sept. 23rd–28th 2018*, Moscow, Russia. Book of Abstracts of the International scientific conference, – Moscow : MAKS Press, **2018**. P. 90. doi: 10.29003/m216.ChemTrends-2018. (стендовый доклад).

9. **E.A. Saverina**, V. Sivasankaran, M.A. Syroeshkin, V.V. Jouikov, P.A. Troshin, M.P. Egorov / Halogen-Free Method of Preparing Germanium Nanoparticles for the Anodes of Lithium-Ion Batteries // *69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 2-7 September **2018**, Bologna, Italy, S06a-146 (стендовый доклад).

10. **E. Saverina**, K. Mitina, D. Zinchenko, I. Krylova, V. Pechennikov, M. Syroeshkin, V. Jouikov, M. Egorov / Green approach to preparation of germanium // *Russian-French Workshop on hyper- and hypocoordinated compounds of the group 14 elements*: Aug. 28th–30th **2017**, Moscow, Russia: Book of Abstracts. – Moscow, BonumPrint, 2017. – p. 26 (устный доклад).