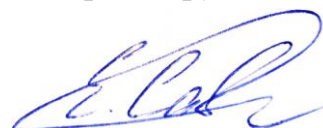


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

---

*На правах рукописи*



САВЕРИНА ЕВГЕНИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

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

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., старший научный сотрудник

**СЫРОЕШКИН МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

Москва – 2020

## Оглавление

Оглавление .....	2
Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1. Кремний и германий – тяжёлые аналоги углерода.....	9
1.1.1. Органическая химия кремния и германия в сопоставлении с классической органической химией.....	9
1.1.2. Сравнение C, Si, Ge в элементном виде.....	20
1.2. Получение и применение наноматериалов на основе кремния и германия .....	23
1.2.1 Наноразмерные кремний и германий в литий-ионных батареях.....	25
1.2.2 Квантовые точки, пористые и флуоресцентные материалы на основе кремния и германия .....	30
1.3. Зеленая химия. Основные принципы, подходы, состояние области. ....	40
1.4. Заключение к литературному обзору.....	43
Глава 2. Обсуждение результатов .....	45
2.1. Предложенные в данном исследовании подходы к безгалогенной конверсии германия .....	45
2.1.1. Синтез электрохимически активных производных германия на основе диолов и N-донорных лигандов.....	46
2.1.2. Безгалогенный способ получения наночастиц германия из его органических производных и литий-ионные батареи высокой мощности и емкости на их основе .....	53
2.2. Наноразмерный сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания (2-CEGS) как перспективная альтернатива неорганическим материалам.....	70
2.3. Методы получения нанопористого кремния путем электрохимического травления без использования плавиковой кислоты ....	81

2.3.1. Органические растворы силикофильных реагентов для электрохимического травления кремния.....	82
2.3.2. Электрохимическое травление кремния в системах ионных жидкостей.....	87
Глава 3. Экспериментальная часть.....	97
3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1.1 Синтез способных к электрохимическому восстановлению производных германия с диолами и N-донорными лигандами.....	100
3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.1.2. Безгалогенный способ получения наночастиц германия из его органических производных и литий-ионные батареи высокой мощности и емкости на их основе.....	102
3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.2 Наноразмерный сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания (2-CEGS) как перспективная альтернатива неорганическим материалам.....	107
3.4. Экспериментальная часть к разделу 2.3 Методы получения нанопористого кремния путем электрохимического травления без использования плавиковой кислоты.....	109
Выводы.....	111
Список сокращений и условных обозначений.....	113
Список литературы.....	115

## Введение

**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 (коррозийных, токсичных, летучих и легкогидролизующихся), 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 воспроизводящейся 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:

- Впервые 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 (1С) и превосходящие по емкости ( $\sim 600 \text{ мА ч г}^{-1}$ ) использующийся в настоящее время на практике графит до двух раз.

- Впервые предложен подход к получению перспективных материалов для анодов литий-ионных батарей на основе сесквиоксидов германия. Показано, что способность сесквиоксида 2-карбок시에тилгермания 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-карбоксиетилгермания с помощью простой и широко распространенной техники – лиофильной сушки. Показано, что изготовленные на основе наноразмерного сесквиоксида 2-карбоксиетилгермания аноды литий-ионных батарей имеют удельную емкость до  $700 \text{ мА ч г}^{-1}$ , 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.

- Впервые 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.

Опубликованы статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

1. **E.A. Saverina**, V. Sivasankaran, R.R. Kapayev, 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. Kapayev, 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 GeO<sub>2</sub> conversion: electrochemical reduction vs. complexation in (DTBC)<sub>2</sub>Ge[Py(CN)<sub>n</sub>] (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.

**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.



## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Кремний и германий – тяжёлые аналоги углерода

#### *1.1.1. Органическая химия кремния и германия в сопоставлении с классической органической химией*

В Периодической системе элементов сложно найти более интересные и поразительные химические тенденции, чем те, что зафиксированы в подгруппе углерода. Обладая уникальным положением непосредственно между металлами и неметаллами, элементы 14-ой группы демонстрируют всю гамму металличности, переходя от неметаллического углерода к металлическому Pb [1]. Органическая химия кремния и германия занимает особое место в химии элементоорганических соединений. Объясняется это, прежде всего тем, что, являясь ближайшими аналогами углерода, данные элементы во многом повторяют его свойства. Однако наличие более сложной, по сравнению с углеродом, электронной конфигурации, большего атомного радиуса, диффузных орбиталей и способности к гиперкоординации добавляет химии кремния и германия новые особенности, делая ее сложнее и разнообразнее [2].

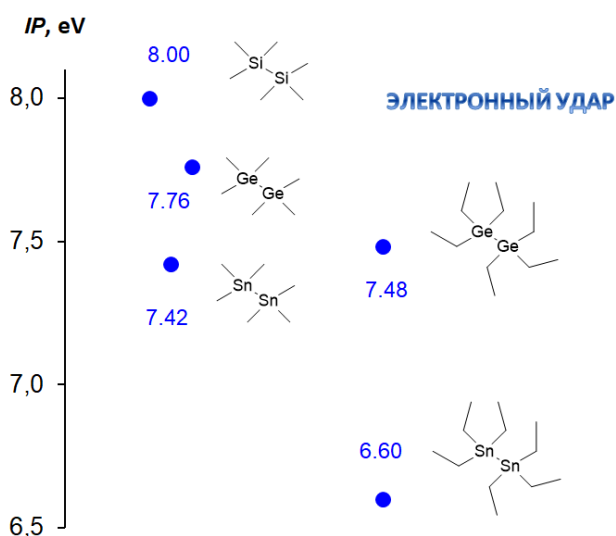
Характерным свойством углерода, определяющим широкое многообразие органических соединений, является способность к образованию разветвленных и неразветвленных цепей – катенация. Хотя и не столь значительная, как в химии углерода, эта особенность так же свойственна другим элементам 14 группы. Так, обширные цепи встречаются в гидридах кремния и германия, в хлоридах кремния и в некоторых кремний- и германийорганических соединениях. Однако в ряду  $C \gg Si > Ge \approx Sn$  прослеживается тенденция к снижению катенации и ослаблению связей C – C, Si – Si, Ge – Ge, Sn – Sn [3]. Кроме того, по сравнению с углеродными аналогами, элементоорганические соединения, содержащие связи Si – Si, Ge

– Ge (катенаты), являются превосходными донорами электрона [4], легко окисляясь в достаточно ранней области потенциалов. С одной стороны, это вызывает определенные трудности при работе с ними, связанные с нестабильностью данных соединений при контакте с кислородом воздуха, с другой – относительная подвижность валентных электронов ( $\sigma$ -делокализация) в полигерманах [5] и полисиланах, [6, 7] отсутствующая у соединений углерода, придает им специфические оптоэлектронные свойства, обуславливающие перспективы их применения в фотопроводниках, оптических материалах, нелинейной оптике и пр [8].

В связи с этим процессы окисления и образования катион-радикалов соединений, содержащих связи Si – Si, Ge – Ge, за последние полвека исследованы достаточно подробно. В качестве методов ионизации и определения положения ВЗМО, являющейся донором электрона, как и в случае других объектов, использовались электронный удар при масс-спектрометрических измерениях, фотоны высоких энергий при использовании ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электрохимическое окисление в циклической вольтамперометрии и пр. Необходимо отметить, что данные, полученные разными методами, не всегда совпадают в рамках погрешности, но коррелируют в рамках серий соединений, поэтому ниже будут рассмотрены отдельно.

На рисунке 1 представлены диаграммы определенных с помощью масс-спектропии с ионизацией методом электронного удара потенциалов ионизации перметиллированных и перэтиллированных дисиланов, дигерманов и дистаннанов [9]. Видно, что в ряду Si → Ge → Sn происходит заметное облегчение отрыва электрона в газовой фазе и роста уровня ВЗМО с соответствующим снижением потенциалов ионизации. При этом наличие вместо метильных заместителей заметно более донорных этильных групп еще более облегчает отрыв первого электрона и образование

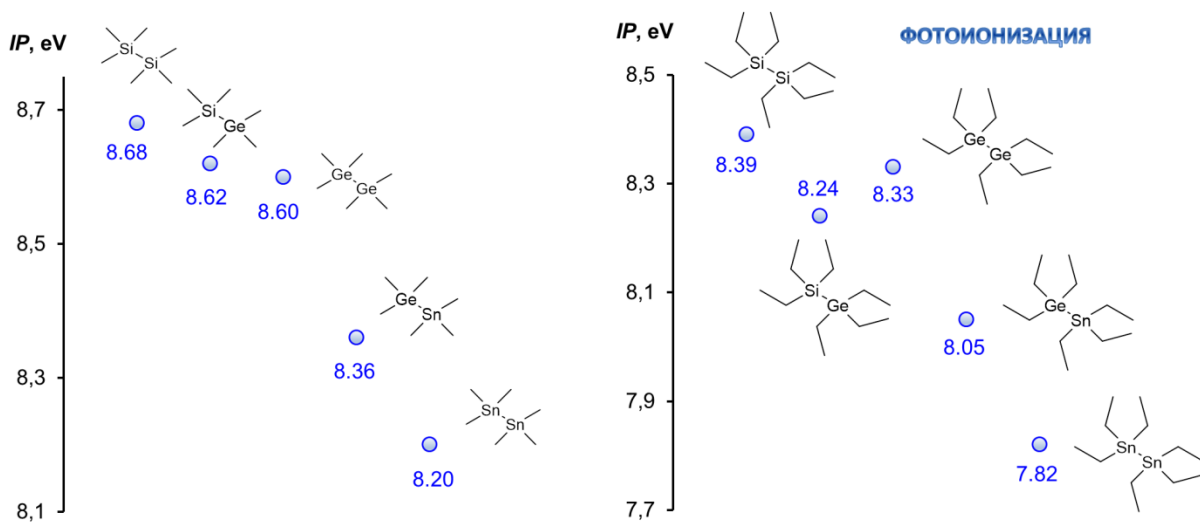
соответствующих катион-радикалов. Таким образом, в ряду  $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$  у данных соединений наблюдается выраженный рост доступности ВЗМО для отрыва электрона.



**Рисунок 1.** Потенциалы ионизации по данным масс-спектропии с ионизацией методом электронного удара перметиллированных и перэтиллированных дисиланов, дигерманов и дистаннанов [9].

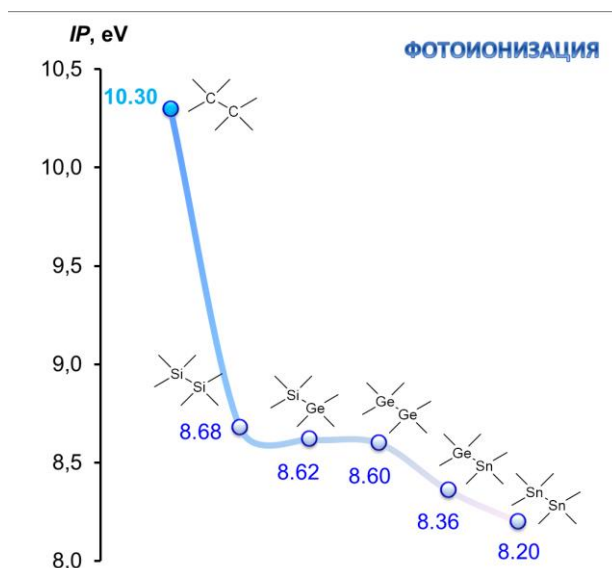
Известные из литературы данные фотоэлектронной спектроскопии показывают несколько отличающиеся результаты определения потенциалов ионизации пералкилированных дигерманов и других производных 14-й группы, однако, с теми же структурными корреляциями. На рисунке 2 представлены соответствующие результаты, опубликованные в [10].

Видно, что в ряду  $Me_3Si-SiMe_3 \rightarrow Me_3Si-GeMe_3 \rightarrow Me_3Ge-GeMe_3 \rightarrow Me_3Ge-SnMe_3 \rightarrow Me_3Sn-SnMe_3$  происходит постепенное снижение потенциалов ионизации, соответствующее облегчению отрыва электрона от соединений. При этом корреляция между кремнием и германием более плавная, с относительно резким обрывом при переходе к олову. В ряду перэтиллированных производных данная корреляция не столь четкая и силагермапроизводное по величине потенциала ионизации оказалось ниже, чем дигерман, однако и здесь различия находятся в пределах 0.15 эВ с резким падением его величины при появлении в структуре олова.



**Рисунок 2.** Потенциалы ионизации по данным фотоэлектронной спектроскопии пералкилированных Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge, Ge-Sn и Sn-Sn производных, показанные в [10].

Для сравнения потенциал ионизации 2,2',3,3'-тетраметилбутана, углеродного аналога перметилированных производных составляет 10.3 эВ [11], т.е на 1.6 эВ выше наиболее трудноионизируемого гексаметилдисилана (рисунок 3).



**Рисунок 3.** Потенциалы ионизации по данным фотоэлектронной спектроскопии пералкилированных Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge, Ge-Sn и Sn-Sn производных, показанных в [10] в сравнении с 2,2',3,3'-тетраметилбутаном [11]

В целом это демонстрирует общую закономерность, что в 14-й группе свойства германия и кремния как полуметаллов близки относительно более

резко «металлического» олова и «неметаллического» углерода, а германийпроизводные оказываются заметно более эффективными донорами электронов, по сравнению с кремнием.

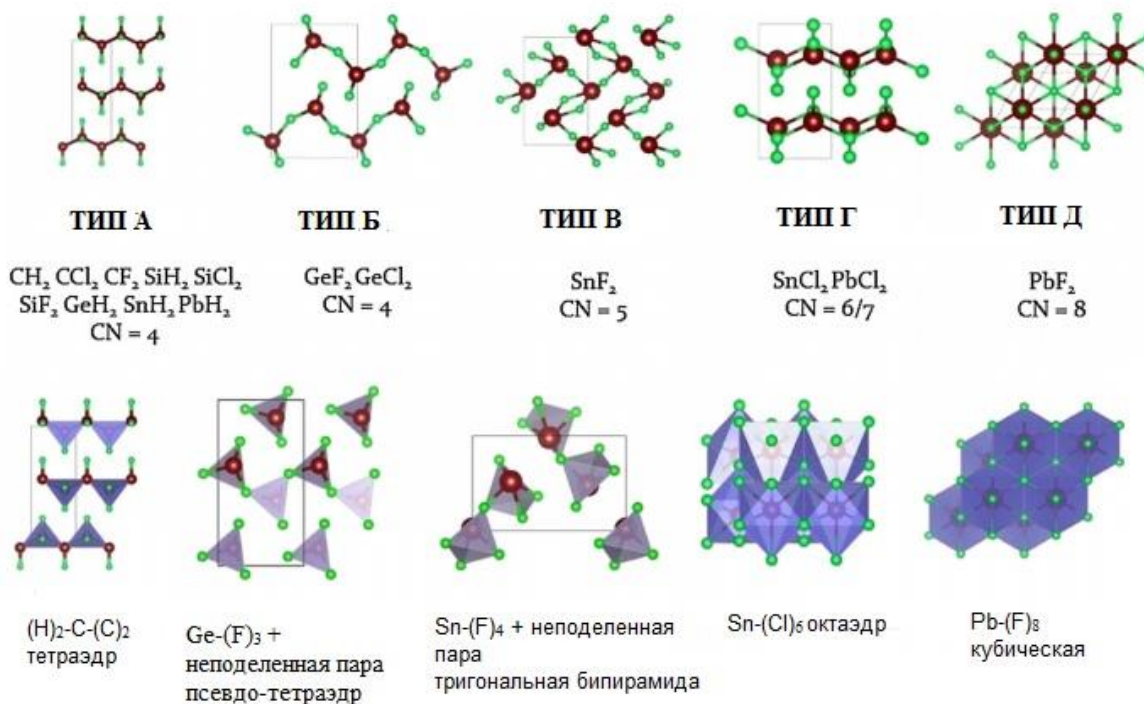
Представляют интерес общие закономерности формирования кристаллической структуры и координационные свойства полимерных цепей, состоящих из дигидридов, дихлоридов и дифторидов элементов 14 группы, так как они напрямую влияют на электронные и диэлектрические свойства указанных материалов. В своей работе [1] R. Ramprasad с соавт. исследовали данные параметры с помощью квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности.

Так, полиэтилен представляет собой линейный полимер, кристаллизующийся в орторомбической сингонии, в котором длинные цепи  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  слабо взаимодействуют друг с другом (рисунок 4, Тип А), обладает стабильной полимерной структурой и замена в нем атомов водорода на фтор или хлор не меняет ни координационное число (КЧ) углерода, равное 4, ни кристаллическую структуру соединения.

Как и для углерода, для кремния предпочтительным является четырехвалентное состояние, и он образует стабильные связи  $\text{Si} - \text{Si}$ , вследствие чего  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiF}_2$  и  $\text{SiCl}_2$  представляют собой полимеры с кристаллической структурой Типа А в строго тетракоординированном виде.

Несмотря на то, что при движении вниз по 14 группе двухвалентное состояние становится всё более стабильным, а формы  $\text{Ge}(\text{II})$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$  и  $\text{Pb}(\text{II})$  очень распространены, для  $\text{GeH}_2$ ,  $\text{SnH}_2$ ,  $\text{PbH}_2$  структура Типа А остается предпочтительной. Однако ситуация меняется при переходе к соответствующим дифторидам и дихлоридам. Как  $\text{GeF}_2$ , так и  $\text{GeCl}_2$  кристаллизуются в орторомбической структуре Типа Б [12, 13], где звенья  $\text{GeY}_2$  ( $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$ ) последовательно связаны друг с другом через мостиковый атом  $\text{Y}$ . Германий образует прочные связи с тремя атомами  $\text{Y}$ , а также слабо связан с еще одним  $\text{Y}$ , т.е. хотя в данном случае также можно наблюдать

укладку в цепи, между ними наблюдается более прочная связь, чем в полиэтилене. Как было показано в [12], наличие трех атомов F с неподеленной электронной парой вокруг Ge способствует формированию псевдотетраэдрической геометрии (КЧ = 4).



**Рисунок 4.** Структурные типы А, Б, В, Г и Д вместе с соответствующими КЧ и примерами систем. [1]

При этом структура Типа Б является метастабильной для  $\text{SiF}_2$  и  $\text{SiCl}_2$ , но может быть предпочтительной при относительно высоких температурах.

Необходимо обратить внимание на то, что в структуре Типа А присутствуют как связи  $\text{X} - \text{X}$ , так и  $\text{X} - \text{Y}$ , а в структуре Типа Б только  $\text{X} - \text{Y}$ . Это связано с уменьшением стремления к катенации в ряду  $\text{C} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Ge}$ . В то время как углерод и кремний образуют очень прочные связи  $\text{C} - \text{C}$  и  $\text{Si} - \text{Si}$ , для германия предпочтительно связывание с электроотрицательными элементами (Cl, F).

При переходе к дифторидам и дихлоридам Sn и Pb становится возможным образование структур, отличающихся от вышеописанных. В

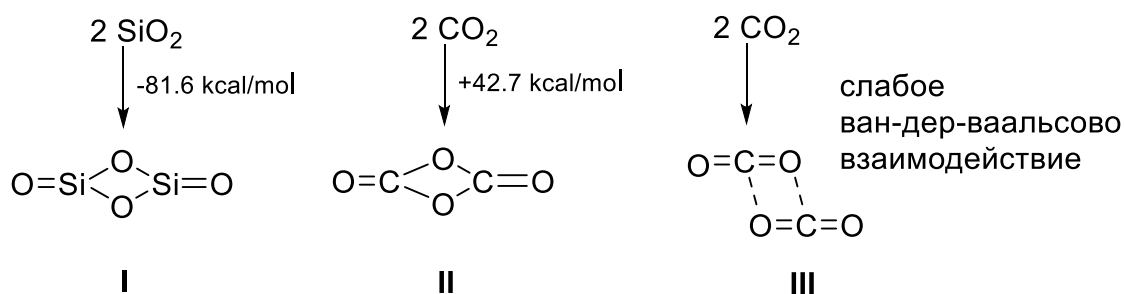
отличие от структур Типа А и Б, могут появляться выраженные трехмерные сети, и, как следствие, происходит увеличение степени координации вокруг центрального атома (рисунок 4, Типы В, Г, Д).

Таким образом, при переходе от соединений на основе С к соединениям на основе Рb снижается тенденция к полимеризации, наблюдается общее увеличение предпочтительного КЧ, а также переход к плотной трехмерной упаковке. Координационные геометрии и стабильные конформации соединений на основе кремния и германия близки к углероду, что подчеркивает промежуточное положение химии данных элементов между классической органической и элементарноорганической химией.

Однако глубокое убеждение в практически полной аналогии изоструктурных соединений углерода и кремния, господствовавшее на заре кремнийорганической химии, для некоторых соединений оказалось в корне неверным [14]. Так, два типичных оксида 14-й группы –  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  имеют абсолютно различные физические и химические свойства [15, 16].  $\text{CO}_2$  представляет собой термодинамически стабильную газовую молекулу, удерживаемую двойными связями  $\text{C} = \text{O}$ , и свободно существующую в условиях окружающей среды. Мономерная форма  $\text{SiO}_2$ , напротив, является очень нестабильной частицей и образует чрезвычайно стабильные трехмерные структуры, состоящие только из  $\text{Si} - \text{O}$   $\sigma$ -связей [17]. В природе диоксид кремния встречается в различных формах, таких как песок, кварц или кремнезем  $(\text{SiO}_2)_n$ , и является наиболее распространенным компонентом земной коры. Процессы димеризации  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  ясно указывают на их различия. Действительно, в отличие от сильно экзотермической димеризации  $\text{SiO}_2$  ( $\Delta E = -81.6$  ккал моль<sup>-1</sup>), приводящей к [2 + 2] циклоаддукту  $\text{Si}_2\text{O}_4$  (схема 1, структура **I**), димеризация  $\text{CO}_2$  с образованием структуры **II** не является термодинамически выгодным процессом ( $\Delta E = +42.7$  ккал моль<sup>-1</sup>) [18, 19]. Вместо этого  $\text{CO}_2$  образует слабоустойчивый димер **III**, в котором две молекулы удерживаются вместе за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий

[20]. В то же время,  $\text{SiO}_2$ , имеющий структуру, подобную  $\text{CO}_2$ , был охарактеризован только с помощью матричной инфракрасной спектроскопии при 11 К [15], а в газовой фазе - с помощью фотоэлектронной спектроскопии [21, 22]. При комнатной температуре в конденсированной фазе он остается эфемерным.

Подобным образом, кетоны, являющиеся важнейшим классом органических соединений в промышленности и биологии, существуют, как правило, в виде мономерных форм. В то же время, гомологи кетонов  $\text{R}_2\text{E} = \text{O}$  (где E - Si, Ge, Sn или Pb) существуют в виде олигомерных или полимерных материалов  $(-\text{R}_2\text{EO}-)_n$ . В отличие от кетонов, их тяжелые аналоги чрезвычайно реакционноспособны. Это обусловлено, во-первых, слабой  $\pi$ -связью в  $\text{E} = \text{O}$  фрагменте с небольшим энергетическим интервалом между ВЗМО – НСМО, который возникает из-за неблагоприятного перекрывания между  $p_\pi(\text{E})$  и  $p_\pi(\text{O})$  орбиталями, и, во-вторых, сильной поляризацией связи  $\text{E}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ . В результате связь  $\text{E} = \text{O}$  имеет крайне высокую склонность к олигомеризации даже при обычных условиях [23, 24, 25].



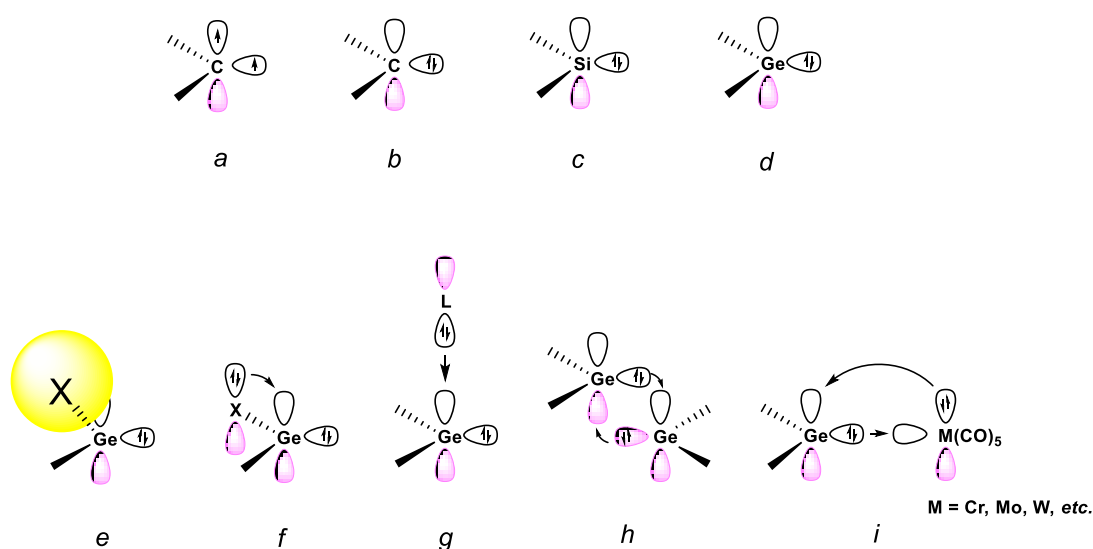
**Схема 1**

Другим наиболее существенным отличием органической химии кремния и германия от химии углерода является способность к образованию гипо- и гиперкоординированных соединений. [26, 27].

Так, для германия и кремния достаточно характерно образование соединений валентности (II) – гермиленов и силиленов. В отличие от своих углеродных аналогов – карбенов, которые в зависимости от условий и



структуры могут существовать как в триплетной, так и в синглетной форме, силилены и гермилены, как правило, синглетны, т.е. содержат как доступную свободную орбиталь, так и неподеленную электронную пару (рисунок 5, a-d).[28, 29] Это делает их одновременно прекрасными кислотами и основаниями Льюиса, потенциальными участниками разнообразных реакций окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, т.е. каталитических циклов [30, 31]. Данная область – редокс-катализ гермиленами – интенсивно развивается в последние годы и привела к ряду интересных достижений.[32, 33, 34, 35, 36]



**Рисунок 5.** Триплетный (a) и синглетный (b) карбен, синглетные силилен (c) и гермилен (d), а также варианты стабилизации гермиленов: «кинетический» - состоящий в наличии объемного заместителя (e) и термодинамические: наличие p-электрон донорного заместителя (f; X = Cl, N, O, S etc.), лиганда-донора электронной пары (g; N-, O-, S-, P-содержащий и др.), димеризация (h), комплексы с карбонилами переходных металлов (i).

На практике, как правило, используют стабилизированные гермилены и силилены. Нестабильность – обратная сторона высокой и разнообразной реакционной способности данных соединений. Подходы к их стабилизации различны, однако так или иначе основаны на том, чтобы обезопасить от нежелательных атак их свободную орбиталь, уязвимость которой к образованию ковалентных связей с нуклеофильными соединениями определяет нестабильность гермиленов и силиленов. Кинетический подход (рисунок 5, e) к увеличению стабильности предполагает введение в

структуру гермилена объемных заместителей, затрудняющих доступ реагента к атому германия, а термодинамический – в частичной компенсации донором электронной пары ее отсутствия на германии. Таким донором может выступать атом, непосредственно ковалентно связанный с германием, но содержащий неподеленную электронную пару и путем обратного р-донирования стабилизирующий гермилен, в частности атом галогена, азота, серы, кислорода и др. (рисунок 5, f). Им может быть и внешний лиганд-донор электронной пары, либо такое донирование может быть осуществлено внутримолекулярно, по трансаннулярному механизму (рисунок 5, g). Гермилен может стабилизироваться путем взаимного донирования своей неподеленной пары и частичного приема на свою пустую орбиталь электронной пары второй молекулы гермилена в ходе димеризации (рисунок 5, h) – при ковалентном взаимодействии это также может приводить к дигерменам. Аналогичные процессы связанные с донорно-акцепторными взаимодействиями с другими соединениями, содержащими одновременно неподеленную электронную пару и свободную орбиталь, в частности комплексами переходных металлов, также способны повысить стабильность гермилена (рисунок 5, i). Зачастую в одном соединении одновременно реализуются несколько сценариев стабилизации. Так, наиболее распространенный на практике и коммерчески доступный гермилен – комплекс  $\text{GeCl}_2$  с диоксаном – стабилизирован как обратным р-донированием неподеленных электронных пар атомов хлора, так и участием лиганда – диоксана, а также склонен к димеризации.

Наряду со способностью образовывать гипокоординированные соединения, склонность германия и кремния к экстраординации является характерным отличием химии этих элементов от химии углерода. Будучи в полностью ковалентно насыщенном состоянии, германий и кремний способны координироваться с донорами электронов (тетрельное связывание),

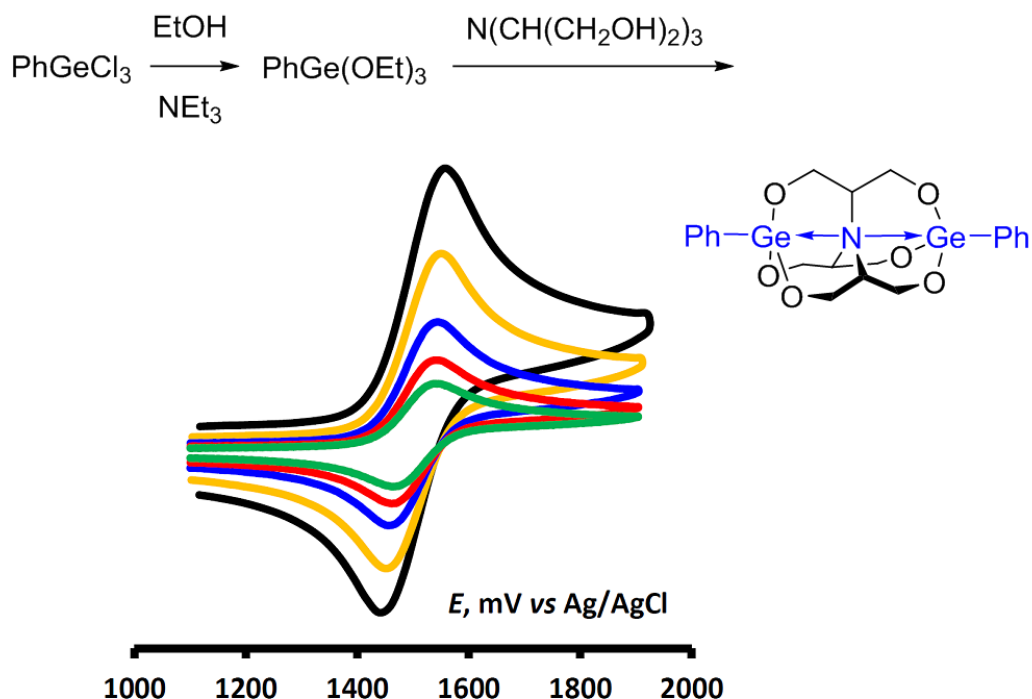
что может приводить к расширению координационной сферы элемента с 4 до 5, 6 и выше.

Тетрельное связывание – это нековалентное взаимодействие между атомами элементов 14 группы (Si, Ge, Sn), действующими как кислоты Льюиса, и любым объектом способным действовать как донор электронов (неподеленная электронная пара, анион и т.д.). Тетрельные связи имеют прочность сравнимую, как минимум, с водородными связями, они сильно направлены и могут служить новым возможным молекулярным линкером [37].

Способность германия и кремния к тетрельному связыванию открывает новые перспективы для инженерии кристаллов, супрамолекулярной химии, биохимии и т.д [38, 39, 40]. Эта способность особенно важна в катализе, когда за счет повышения стабильности соединения гиперкоординирующая добавка обеспечивает более быстрое протекание реакции [41]. Не менее перспективны гиперкоординированные соединения кремния и германия и для использования в редокс-коммутируемых молекулярных устройствах. Так, например, герматраны – производные германия и триэтанолamina с тремя ковалентными связями Ge-O, вместе с метиленовыми мостиками, изолирующими центральную донорно-акцепторную связь N->Ge, – обладают специфическими редокс-свойствами, которые обуславливают увеличение длины N->Ge-связи при окислении, и позволяют предложить их в качестве основы для нового типа молекулярных машин, коммутируемых переносом электрона [42]. В частности, было показано, что 1,1'-бис-фенил-бис-герматран обратимо окисляется в области умеренных потенциалов с образованием очень стабильного катион-радикала, что позволяет рассматривать данное соединение, как перспективное для применения в современных молекулярных технологиях. (рисунок 6) [43].

Для данной диссертационной работы наиболее важным является тот факт, что образование комплексов гексакоординированного германия – это

эффективный путь к получению стабильных и безопасных прекурсоров для последующего синтеза германиевых наноматериалов.



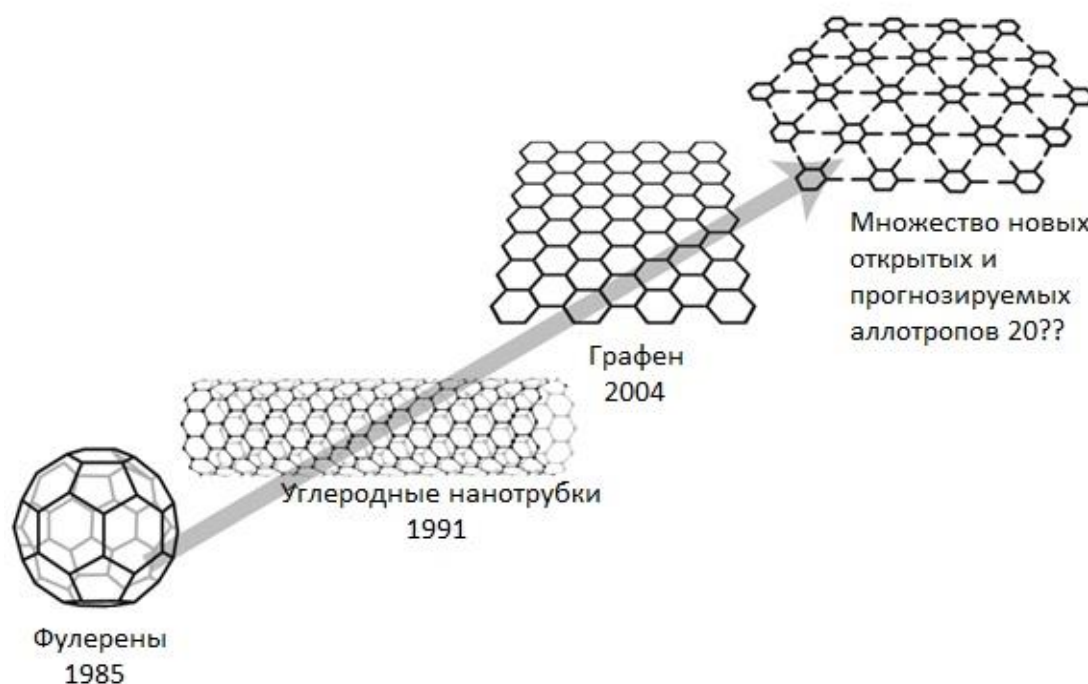
**Рисунок 6.** Схема синтеза и циклические вольт-амперные кривые (ЦВА-кривые) окисления 1,1'-бис-фенил-бис-герматрана на стеклоуглеродном дисковом рабочем электроде при скоростях наложения потенциала 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1  $\text{V s}^{-1}$ . [43]

### 1.1.2. Сравнение C, Si, Ge в элементном виде

В предыдущем разделе были рассмотрены аналогии и различия в строении и химическом поведении соединений углерода, кремния и германия. Ряд подобий и отличий также может быть обнаружен при анализе литературы, касающейся их элементных форм. Как известно, в природе углерод представлен главным образом в  $sp^2$  (графит) и  $sp^3$ -гибридной (алмаз) формах [44]. Наиболее доступным является технический углерод, который представляет собой сферические частицы размером от 20 до нескольких сотен нм и их сплавленные агрегаты размером менее 1000 нм и в химическом смысле является смесью обеих гибридованных форм [45]. Долгое время графит и алмаз были единственными известными аллотропами углерода, но ситуация изменилась в 1985 году с появлением фуллеренов, которые впервые

наблюдали Kroto с соавт. [46] (рисунок 7). С момента их открытия были предприняты значительные теоретические и экспериментальные усилия для поиска и оценки новых синтетических аллотропных форм углерода, особенностью которых является высокая степень упорядоченности атомов углерода при варьировании геометрических параметров взаимной ориентации и химического связывания [47]. Так, в 1991 г. были синтезированы углеродные нанотрубки [48], а в 2004 г. К.С. Новоселовым был впервые выделен графен [49], важность получения которого в 2010 году была отмечена вручением Нобелевской премии [50]. Графен – это двумерная аллотропная форма углерода, состоящая из одного слоя атомов, соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решётку [51].

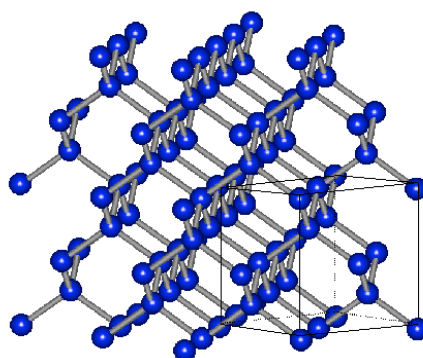
В настоящее время продолжают интенсивно развиваться теоретические исследования и новые подходы к получению углеродных материалов – прежде всего нанотрубок [47], квантовых точек [52], углеродных чаш [53], различных производных графена, таких как графин, графон, графан, галогеновые графены, карбоксиграфен и др. [54, 55, 56].



**Рисунок 7.** История открытия синтетических аллотропов углерода [44].

Наноматериалы на основе углерода активно применяются или являются перспективными в самых различных сферах, в частности в области топливных элементов [57], фотокатализаторов [58], волоконно-оптических датчиков [52], а также в устройствах для хранения и преобразования энергии, включая суперконденсаторы, литий-ионные батареи и солнечные элементы [59].

Кремний, как и германий, в индивидуальном виде, как правило, имеет кристаллическую решетку алмазного типа (рисунок 8), а также может быть получен в аморфном состоянии [60].



**Рисунок 8.** Кристаллическая структура кремния [60].

Важно, что кремний и в большей степени германий имеют намного более низкие потенциалы ионизации по сравнению с углеродом (8,15 эВ и 7,89 эВ против 11,26 эВ), более высокую ионную проводимость по отношению к катионам металлов, важны их специфические полупроводниковые и фотоэлектронные свойства [61, 62, 63].

Несмотря на то, что отрасль материаловедения, связанная с получением наночастиц кремния и германия, в настоящее время не столь обширна, как в случае с углеродом, она интенсивно развивается и имеет значительные перспективы, связанные, в частности, с преимуществами данных элементов перед углеродом принципиальными в различных областях, например для новых литий-ионных батарей (см. ниже) и других источников тока и средств хранения энергии. В химическом отношении важна способность кремния и

германия образовывать более разнообразные интерметаллиды, в том числе с высоким содержанием лития, например  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  [64], и  $\text{Li}_7\text{Ge}_2$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  и  $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$  [65] против характерного для современных графитных литий-ионных батарей  $\text{LiC}_6$  [66].

В связи с этим в области получения наноматериалов на основе германия и кремния уже достигнуты значительные успехи, а разнообразные сферы их применения будут рассмотрены ниже.

## **1.2. Получение и применение наноматериалов на основе кремния и германия**

Масштабы использования и перспективы развития наноматериалов на основе кремния и германия обусловлены рядом причин. Кремний, являясь самым распространенным элементом земной коры после кислорода, представляет собой неиссякаемый природный ресурс, обладающий такими привлекательными качествами, как доступность, экологичность, биосовместимость, выдающимися оптическими и полупроводниковыми свойствами. Кремний лидирует и на рынке полупроводниковой промышленности. Так, согласно статистическим данным опубликованным в отчете World Semiconductor Trade Statistics за 2017 год, полупроводниковые изделия на основе кремния занимают около 90 % мирового рынка полупроводников [67]. В частности, благодаря наличию широкой запрещенной зоны, способности поглощать свет в широком диапазоне длин волн и антиотражающим свойствам кремний безоговорочно доминирует на рынке солнечной энергии [68, 69].

Значительным преимуществом данного материала является его способность разлагаться в физиологических условиях до биосовместимой и инертной кремниевой кислоты, что открывает большой потенциал для использования наноразмерного кремния в качестве привлекательной альтернативы токсичным квантовым точкам, содержащим тяжелые металлы,

и делает его перспективным веществом для других биомедицинских приложений.[70, 71, 72, 73, 74, 75, 76]

Как и кремний, наноразмерный германий демонстрирует очень хорошие полупроводниковые, оптические и люминесцентные свойства [77, 78], является экологичным и нетоксичным материалом [79]. Он активно исследуется в сферах инфракрасных оптических волокон и устройств [80], фотоэлектрических систем [81], полупроводниковой электроники [82], а также имеет огромный потенциал в качестве анодных материалов в литий-ионных батареях нового поколения (см. ниже). Однако, несмотря на свою схожесть с кремнием, германий - это принципиально другой материал, который обладает длительным временем когерентности, является нечувствительным к колебаниям обменной связи и имеет высокую подвижность носителей заряда (в два раза выше, чем у кремния для электронов и в четыре раза для дырок), что делает его привлекательным для приложений спинтроники [83]. Уникальные свойства германия представляют большой интерес для полупроводниковой промышленности и позволяют рассматривать его как потенциальную замену кремнию при разработке передовых наноразмерных транзисторных структур. Такие преимущества, как превосходная подвижность электронов и дырок, позволяющая увеличить управляющий ток транзисторов, и меньшая ширина запрещенной зоны (0,66 эВ для Ge против 1,1 эВ для Si), способствующая дальнейшему увеличению напряжения стока, делают его потенциально более перспективным даже по сравнению с передовыми материалами на основе напряженного кремния [84, 85]. Обладая большим борновским радиусом экситона (24,3 нм) и меньшей шириной запрещенной зоны, чем кремний, наночастицы германия демонстрируют более выраженные эффекты квантовых ограничений и более сильную фотолюминесценцию в видимом диапазоне [78], что делает их перспективными материалами для потенциального применения, связанного с



солнечными элементами [86], биовизуализацией [79], фотодетекторами [87] и др.

### *1.2.1 Наноразмерные кремний и германий в литий-ионных батареях*

Говоря о сферах применения наноматериалов на основе кремния и германия, необходимо подчеркнуть широкие перспективы их использования в качестве анодов в литий-ионных батареях нового поколения.

Сегодня литий-ионные батареи практически полностью заняли рынок аккумуляторов для портативных электронных устройств, планшетных компьютеров и ноутбуков, мобильных телефонов, смартфонов и другого коммуникационного и навигационного оборудования, а также электромобилей, гибридных автомобилей, других транспортных средств, дронов и т. д, с общим мировым производством, достигающим 5 миллиардов штук [88]. Появление и развитие литий-ионных аккумуляторов как мощных и компактных источников энергии сыграло ключевую роль в революции бытовой электроники [89]. Чрезвычайная важность разработки литий-ионных аккумуляторов также была отмечена вручением в 2019 году Нобелевской премии по химии [90].

Такое положение обусловлено, прежде всего, более высокой, по сравнению с другими источниками тока, удельной энергоемкостью литий-ионных батарей при доступности производства, а также хорошими показателями стабильности при многократном заряде и разряде. Высокие энергетические характеристики литий-ионных батарей обеспечиваются малыми размерами катиона лития, а так же его низким электрохимическим потенциалом. Также не менее важна способность материалов электродов удерживать и связывать максимально возможное количество лития при протекании окислительно-восстановительного процесса, во время зарядки и разрядки аккумулятора. Естественно, что дальнейшее развитие индустрии литий-ионных батарей направлено на повышение их удельной

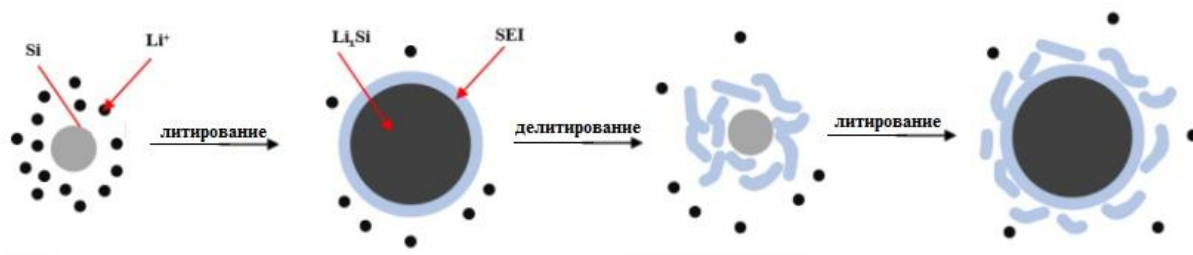
энергоёмкости, которое связано прежде всего с развитием новых технологий производства катодных и анодных материалов с более высокой по сравнению с существующими способностью к интеркаляции катионов лития.

В случае анодов в качестве такой альтернативы повсеместно используемому графиту, предельная максимальная ёмкость которого составляет 372 мАч / г, что соответствует образованию  $\text{LiC}_6$  [91], предлагаются составы на основе фосфора [92], сурьмы [93], оксидов переходных металлов [94], сульфидов [95, 96], фосфидов [97, 98, 99] и т.д., вплоть до бора с максимальной теоретической ёмкостью  $> 12\ 000$  мАч / г [100]. Наиболее активно исследуются наноматериалы на основе аналогов углерода по 14-й группе Периодической системы – кремния и германия с удельной теоретической ёмкостью 4200 [101], 1600 [102] мАч / г соответственно. Несмотря на то, что в плане предельной ёмкости кремний в 2.5 раза превосходит германий, последний обладает значительно большей (в  $\sim 400$  раз) скоростью диффузии лития [102] и электропроводностью (в  $\sim 10\ 000$  раз) [103], что делает его более перспективным для использования в мощных источниках тока.

Обратной стороной высокой способности данных элементов к удержанию большого количества катионов лития являются большие объёмные деформации во время цикла заряд-разряд, способствующие быстрому износу батареи [104].

Действительно, большие изменения объёма приводят к растрескиванию частиц, что при повторяющихся циклах влечет за собой их измельчение и отсоединение от токосъёмника с потерей электрического контакта. Изолированные частицы больше не могут принимать участие в электрохимической реакции, что приводит к снижению ёмкости материала. Кроме того, образование трещин увеличивает доступность новых поверхностей электрода для электролита, что способствует непрерывному и неконтролируемому формированию нестабильной пассивирующей пленки

твёрдого электролита (SEI) на частицах. Это приводит к увеличению сопротивления электрода и необратимому расходу ионов лития. Непрерывное формирование более толстого слоя SEI увеличивает расстояние диффузии катионов лития (рисунок 9). [105, 106]



**Рисунок 9.** Значительное объемное расширение и сжатие частиц германия и кремния вызывает многократное образование пленки SEI, что приводит к снижению концентрации катионов лития в растворе электролита.

Для решения вышеупомянутых проблем интенсивно изучаются способы усовершенствования кремниевых материалов, например нанокристаллизация [107], использование композитных материалов [108], а также разработка и подбор различных электролитов и связующих [109, 110].

Не менее активно исследуются анодные характеристики наноматериалов на основе германия, включая композиты германия с кремнием [111, 112, 113, 114], оловом [115], никелем [116], медью и углеродными нанотрубками [117], матрицами из углеродных наностенок [118], а также с модифицированным полисахаридами углеродом [119] (как правило, для достижения лучшей циклируемости германий используется не в индивидуальном виде, а в виде композитных материалов [120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127]). Также рассматривается получение наночастиц германия *in-situ* из его диоксида [128, 129], сульфида [130], фосфида [97, 98], теллурида [131]. Несмотря на вышеупомянутые заметные достижения, использование наноструктурированного германия в промышленном производстве аккумуляторов все еще ограничено, главным образом, высокой стоимостью этого материала, определяемой, в основном, сложностью

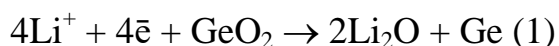
технологий, используемых для его производства и нанесения на токосъемники. В связи с этим значительный интерес привлекает получение наночастиц германия путем электроосаждения [132, 133, 134]. Этот подход имеет ряд преимуществ по сравнению с подавляющим большинством традиционных методов благодаря своей доступности при относительной простоте варьирования параметров процесса. Электроосаждение может быть реализовано при низких температурах, выполняться с использованием «зеленых» составов электролитов и, самое главное, при использовании этого метода становится возможным объединить этапы синтеза материала и анодного покрытия в один, что значительно упрощает весь производственный процесс. В качестве основного прекурсора при электроосаждении наночастиц германия обычно используется  $\text{GeCl}_4$  – высокотоксичное и летучее соединение, чувствительное к воздуху и влаге, что является существенным ограничением при масштабировании данного подхода. В связи с вышесказанным актуален поиск безгалогенных прекурсоров для электроосаждения германия [135] и других способов его получения [136].

Помимо анодных материалов на базе кремния и германия в элементном виде, в литературе активно изучается возможность использования их оксидов [106]. Обладая такими привлекательными качествами как низкая стоимость и доступность, оксиды кремния демонстрируют относительно небольшое (по сравнению с элементным кремнием) изменение объема во время циклирования [137]. Однако, несмотря на эти достоинства, им присуща низкая проводимость и низкая начальная кулоновская эффективность. Проблема объемной деформации, хотя и не столь острая, как для элементного кремния, также препятствует коммерциализации данных материалов. Для модификации анодов на основе  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$  были предложены различные подходы, такие как уменьшение размеров [138], создание пористых структур [139], нанокompозитов [140] и разработка новых

связующих [141]. Особое внимание привлекают пористые, а особенно мезопористые композиты  $\text{SiO}_2 / \text{C}$  [137]. Это связано с тем, что пористая структура не только предоставляет свободное пространство для объемного расширения  $\text{SiO}_2$  при литировании, но также обеспечивает быструю диффузию  $\text{Li}^+$ , что позволяет улучшить как стабильность при циклировании, так и характеристики скорости.

Значительный интерес для развития анодных материалов представляют и оксиды германия. Высокая обратимая емкость, приемлемое рабочее напряжение, высокая термическая стабильность и лучшая стабильность при циклировании, по сравнению с анодами из чистого германия, обеспечивает этим материалам значительный потенциал применения в литий-ионных батареях нового поколения [142].

Самым дешевым и наиболее доступным источником германия является его диоксид -  $\text{GeO}_2$ . Во время начального процесса литирования он реагирует с  $\text{Li}^+$ , с образованием наночастиц Ge, встроенных в матрицу  $\text{Li}_2\text{O}$ , что улучшает характеристики циклирования. На следующем этапе Ge реагирует с  $\text{Li}^+$  с образованием различных интерметаллидов  $\text{Li}_x\text{Ge}$ . В следующих циклах заряда / разряда происходят обратимые реакции литирования–делитирования  $\text{Li}_x\text{Ge}$ , что обеспечивает зарядную емкость батареи [128]. Общий процесс реакции для  $\text{GeO}_2$  можно описать следующими уравнениями [142]:



Образование неактивной матрицы  $\text{Li}_2\text{O}$  помогает предотвратить большое изменение объема отдельной частицы Ge. Кроме того, отмечается, что аморфный электродный материал обычно имеет высокую устойчивость к разрушению структуры во время процесса заряда / разряда, что приводит к увеличению срока службы анода. Это объясняется более низкой плотностью и изотропным напряжением в аморфных материалах, что ограничивает

измельчение частиц в повторяющихся циклах литирования / делитирования. Кристаллический материал, в свою очередь, может иметь относительно низкую структурную стабильность из-за неоднородных структурных дефектов и анизотропного расширения кристаллических зерен [128].

Несмотря на все упомянутые преимущества, оксиды германия, как и их кремниевые аналоги, страдают от низкой проводимости и большой объемной деформации. Так, например, первая известная попытка применения диоксида германия в качестве анода показала превосходное значение удельной емкости 740 мА ч / г на первом цикле, снизившееся до 220 мА ч / г уже на десятом [143]. В настоящее время подходы к применению оксидов германия базируются на использовании их наночастиц (в том числе пористых и полых структур [144, 145, 146]) и гибридации оксидов германия с эффективными буферными материалами, такими как графен, мезопористый углерод, и углеродные нанотрубки.[147, 148]

### *1.2.2 Квантовые точки, пористые и флуоресцентные материалы на основе кремния и германия*

Как уже упоминалось выше, благодаря своим уникальным оптическим и химическим свойствам кремний и германий имеют значительные конкурентные преимущества перед другими материалами в области биологической флуоресцентной визуализации и электронных устройств [78].

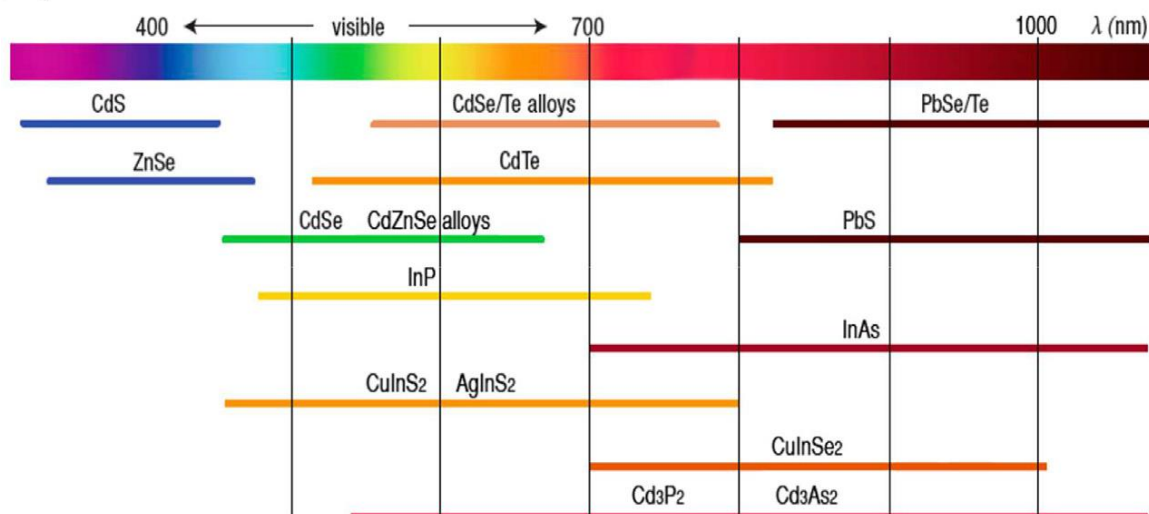
Развитие методов, основанных на флуоресценции, имеет решающее значение для современной диагностики и медицины [149]. Необходимость флуоресцентной визуализации является огромным стимулом для разработки новых датчиков для биологических применений. Флуоресцентные материалы широко используются в таких биологических приложениях как молекулярная визуализация [150], клеточный трекинг [151], контролируемая таргетная доставка лекарств [152] и биосенсирование [153, 154, 155]. Широкая распространенность флуоресцентной визуализации способствовала

разработке более универсальных флуоресцентных маркеров, которые можно использовать как для одноцветной, так и для многоцветной визуализации. На сегодняшний день наиболее часто используются органические флуорофоры, такие как генетически кодируемые флуоресцентные белки и химически синтезированные флуоресцентные красители [149]. Однако у них есть два существенных ограничения для дальнейшего применения. Во-первых, они не могут флуоресцировать непрерывно в течение длительного времени. Во-вторых, они не оптимизированы для многоцветных приложений [156], что обуславливает необходимость поиска новых биосовместимых, устойчивых к фотообесцвечиванию и доступных флуоресцентных материалов.

В связи с вышеизложенным, становятся все более востребованными для биологических применений квантовые точки на основе полупроводниковых элементов. Квантовые точки – это наночастицы полупроводников размером 1-10 нм, способные к флуоресценции [157]. Их значительным преимуществом являются настраиваемые оптические и электронные свойства. Точно контролируя размер, форму, состав и структуру квантовых точек, можно контролировать длины волн поглощаемого света и флуоресцентного излучения [158]. Например, известно, что квантовые точки на основе CdS и ZnSe флуоресцируют в диапазоне от синего до ближнего ультрафиолетового света, а излучение квантовых точек на основе CdSe разного размера распространяется по всему видимому спектру, в то время как квантовые точки, состоящие из InP и InAs, излучают в красном и ближнем инфракрасном диапазоне [159] (см. рисунок 10).

Эта характеристика чрезвычайно привлекательна для большого количества приложений, поскольку квантовые точки различных размеров могут возбуждаться одним источником света, излучая при этом в широком спектральном диапазоне с минимальным спектральным перекрытием. Превосходная яркость сигнала в сочетании с устойчивостью к фотообесцвечиванию делает квантовые точки прекрасной альтернативой

органическим флуорофорам и позволяет использовать их для долговременной визуализации *in vitro* и *in vivo*.



**Рисунок 10.** Спектральный диапазон излучения для некоторых типов полупроводниковых нанокристаллов [159].

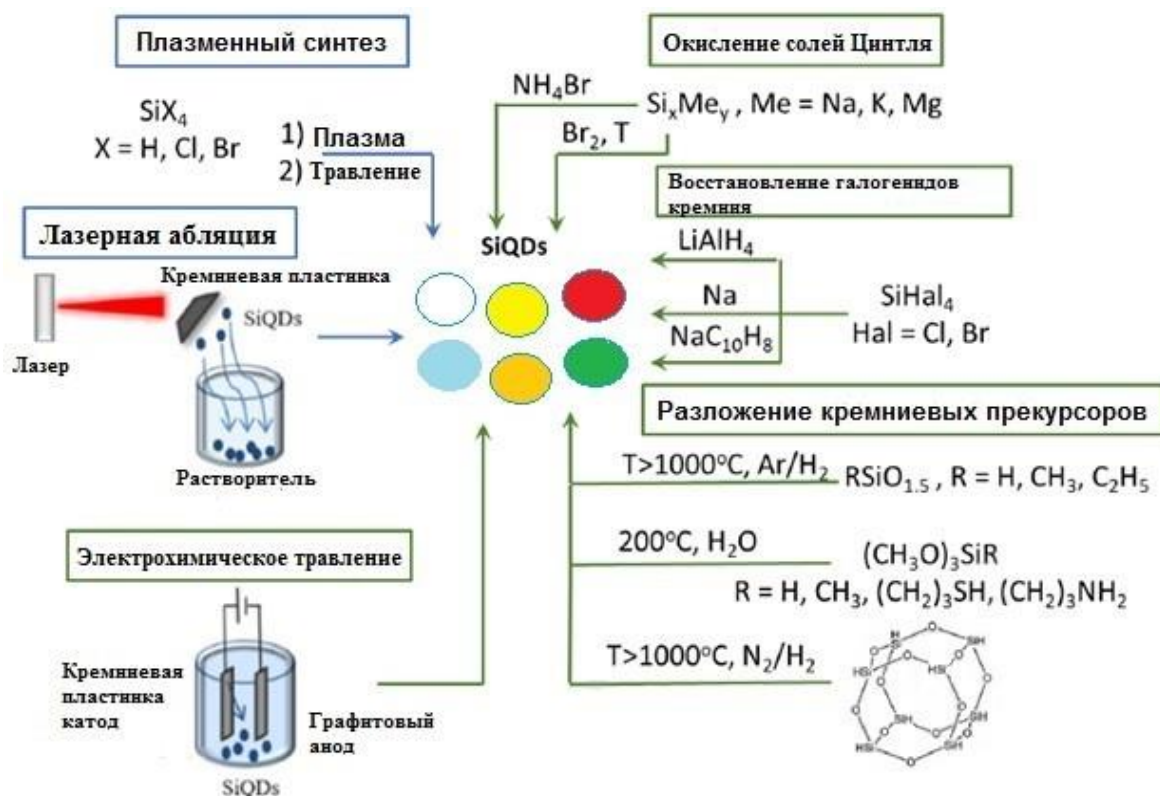
Стоит отметить, что помимо биомедицинских приложений, квантовые точки находят широкое применение в самых разных областях, в частности в светоизлучающих устройствах и дисплеях [160], а также в солнечных элементах [161].

Однако, несмотря на многочисленные достоинства квантовых точек на основе тяжелых металлов, их токсичность является серьезным ограничением для использования в биомедицинских целях. Так, например, было показано, что наличие в них кадмия приводит к образованию избыточных активных форм кислорода косвенно влияющих на целостность белков, нуклеиновых кислот и мембран [162]. Для решения данной проблемы было предложено использование квантовых точек на основе германия и кремния [78, 163, 164, 165]. Последние считаются идеальными биомедицинскими датчиками из-за их низкой токсичности, биосовместимости и фотостабильности [159].

Одной из фундаментальных проблем, препятствующих более широкому использованию кремния и германия для биовизуализации, является наличие у них непрямой запрещенной зоны, что приводит к



относительно неэффективному излучению света [166]. Однако эту проблему можно решить, используя квантово-размерный эффект, что было первоначально продемонстрировано для пористого кремния [167]. Модификация поверхности частиц может также изменить оптические свойства квантовых точек и улучшить их стабильность, например, путем насыщения оборванных связей атомами водорода или углерода [166]. Окисление поверхности кремниевых квантовых точек кислородом, в свою очередь, часто приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и, как следствие, ограничивает люминесцентное излучение, что приводит к низким квантовым выходам [159].



**Рисунок 11.** Основные подходы к получению кремниевых квантовых точек. Синие линии соответствуют физическим подходам, а зеленые линии – химическим [165].

На сегодняшний день сообщается о различных путях синтеза квантовых точек на основе германия и кремния. Так, основными методами получения кремниевых квантовых точек являются: электрохимическое травление кремния [168], термическое разложение оксидов, богатых

кремнием ( $\text{SiO}_x$ ) [169], гидротермальное разложение различных Si-содержащих органических прекурсоров [170], окисление силицидов металлов или моноклинной фазы Цинтля ( $\text{Na}_4\text{Si}_4$ ) [171], разложение и повторная сборка прекурсоров с помощью лазерного пиролиза и плазменного синтеза [172, 173] и химическое восстановление предшественников кремния [174] (рисунок 11).

*Термическое разложение.* Термическое разложение разновидностей оксидов кремния (например,  $\text{SiO}_x$  ( $x = 0,4-1,8$ ) и органосиланов) является общей стратегией синтеза кремниевых квантовых точек. В качестве прекурсоров используются золь-гель-производные полимеры (например, золь-гель стекло полученное из триэтоксисилана). Отжиг этих соединений в атмосфере аргона в температурном диапазоне 1000–1200 °C позволяет получить продукт, состоящий из смеси кремний / диоксид кремния. Для придания полученной структуре флуоресцентных свойств её подвергают фторидному травлению. Размер образующихся квантовых точек контролируется путем варьирования временем травления, а также температуры термического разложения [175].

Термолиз золь-гель-производных полимеров с последующим травлением HF имеет много преимуществ, включая возможность производства в граммовых количествах, возможность контроля длин волн и излучения и экономическую эффективность. Однако данный подход требует применения агрессивной плавиковой кислоты, а полученные квантовые точки обладают нестабильной флуоресценцией и агрегируют под воздействием воздуха [175].

Гидротермальное разложение органосиликатов, таких как N-[3-(триметоксисиллил)пропил]-этилендиамин (DAMO), 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES) или 3-аминопропилтриметоксисилан (APTMS), в присутствии восстанавливающих агентов, таких как  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ , тиомочевина, также позволяет получить кремниевые квантовые

точки [176]. Варьируя время реакции, температуру и природу восстановителя и прекурсора, можно синтезировать нанокристаллы, имеющие квантовый выход 65-85% [165].

*Лазерный пиролиз / абляция.* Облучение кремниевой пластины лазерным лучом достаточной мощности приводит к формированию квантовых точек высокой чистоты и кристалличности [177]. Также, как было показано в [178], нанокристаллы, сформированные при лазерном облучении газообразного силана, позже могут подвергаться травлению в растворе HF (48%) и HNO<sub>3</sub> в отсутствие кислорода, чтобы обеспечить люминесценцию полученных кремниевых квантовых точек. Этот метод позволяет получать H-Si квантовые точки с люминесценцией, охватывающей весь видимый спектр, и квантовым выходом около 2–15%. Низкая монодисперсность и низкая стабильность полученных квантовых точек в сочетании с необходимостью в дорогом, специфическом и энергоемком оборудовании являются основными ограничениями метода.

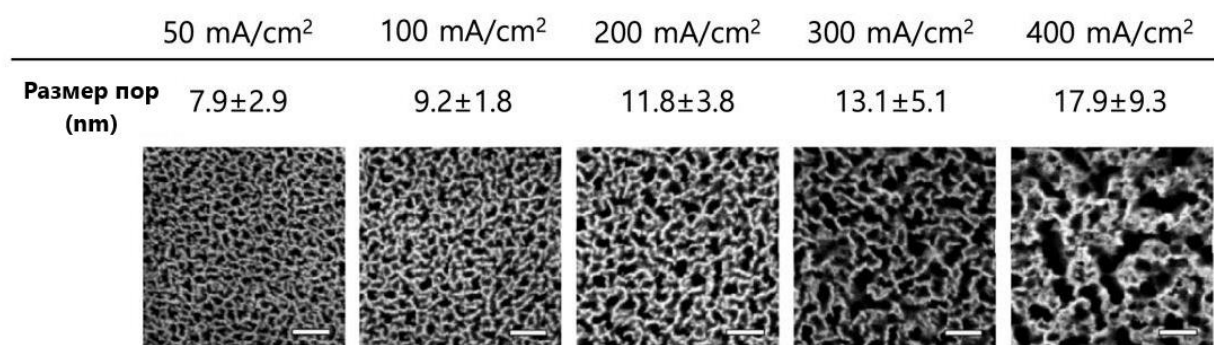
*Плазменный синтез.* Пиролиз SiH<sub>4</sub> в инертной атмосфере приводит к образованию и росту частиц кристаллического кремния [179]. Придание им фотолюминесцентных свойств достигается путем последующего травления в кислой среде, обычно с использованием плавиковой кислоты и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> в качестве окислителей [159]. Достоинством метода является доступность широкого набора полос флуоресценции получаемых наночастиц. В отличие от большинства методов, где доступны только сине-зеленые цвета, с помощью нетеплового плазменного синтеза можно получить материалы, флуоресцирующие в диапазоне от красного до оранжевого [180, 181]. Однако метод требует специального оборудования и остается дорогостоящим путем синтеза.

*Восстановление галогенидов кремния.* Исследовано восстановление SiCl<sub>4</sub> с использованием металлического натрия, нафталинида натрия или алюмогидрида лития в качестве восстановителя с образованием голубых

фотолюминесцентных квантовых точек [182]. Этот подход, однако, позволяет получить лишь полидисперсные коллоидные растворы при очень ограниченном контроле над размером частиц и монодисперсностью. Тем не менее было показано, что добавление поверхностно-активных веществ, приводящее к образованию обратных мицелл, позволяет добиться целевого контроля над осаждением кремния, ростом кристаллов и конечным размером частиц [183].

*Окисление солей Цинтля.* Кремниевые соли Цинтля ( $Me_ySi_x$ ,  $Me = Na, K, Mg$  и т.д.) реагируют с галогенидами кремния, газообразным бромом или бромидом аммония в кипящем растворе диметоксиэтана или при микроволновом облучении с образованием кремниевых квантовых точек [184]. Метод не требует специального оборудования и является доступным и масштабируемым. В то же время он позволяет получать только нанокристаллы кремния, флуоресцирующие в сине-зеленой области светового спектра, однако квантовый выход достигает 50% [185].

*Электрохимическое травление.* Электрохимическое травление кремния является простым и доступным способом получения флуоресцентных кремниевых материалов. Этот метод позволяет быстро получать кремниевые квантовые точки высокой степени монодисперсности с диапазоном флуоресценции от синего до красного [186, 187]. Первоначально полученные таким образом квантовые точки характеризовались низкими квантовыми выходами, однако достижения в модификации их поверхности позволили увеличить данный параметр до 55% [188]. При электрохимическом травлении морфология и размер пор легко регулируются путем варьирования плотности тока, концентрации электролита и времени травления, что приводит к образованию макро-, мезо- и микропор (рисунок 12). Тип и концентрация примесей, а также кристаллическая ориентация кремниевой пластины также определяют формирование пористой структуры [71].



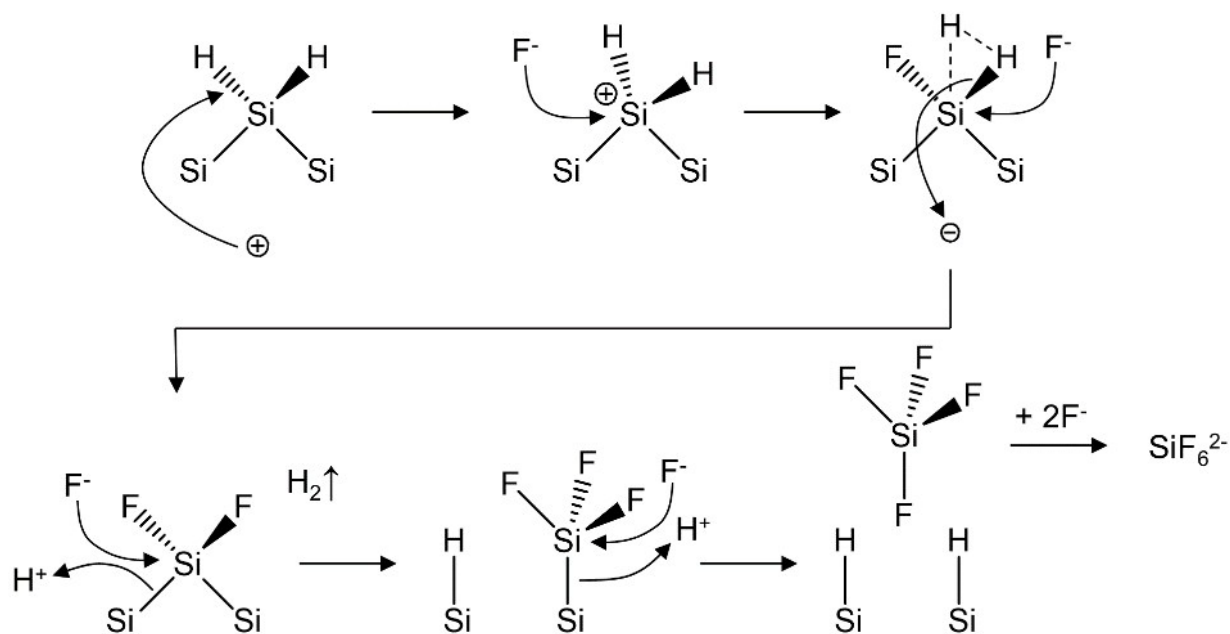
**Рисунок 12.** Зависимость размеров пор от плотности тока при электрохимическом травлении кремния [71].

В качестве электролита при электрохимическом травлении кремния обычно используют смеси плавиковой кислоты с водой или этанолом. В качестве катода обычно используют электрод, материал которого не взаимодействует с HF, например платина или графит.

Хотя многие детали механизма порообразования до сих пор не ясны и остаются объектом интенсивных и разносторонних исследований [189, 190], можно сделать несколько общих заключений. Во время образования пор прямое растворение полупроводника почти всегда конкурирует с его окислением и последующим растворением оксида. Поэтому важным фактором при подборе электролита является его способность растворять оксид, что объясняет необходимость использования фторсодержащих агентов для травления кремния. Также необходимым условием растворения и, следовательно, образования пор является наличие в полупроводнике электронных дырок [191].

Обобщая различные предложенные модели [189, 190, 191, 192], можно отметить, что механизм порообразования при электрохимическом травлении включает факторы, обусловленные химической спецификой и особенностями электронных свойств. Поверхность кремния, контактирующая с водными растворами HF, насыщается водородом и становится химически неактивной по отношению к электролиту. При подаче напряжения на электрод, дырки,

формирующиеся в пластине кремния, начинают мигрировать к границе раздела кремний / электролит. Окисленный атом кремния подвергается атаке фторид-ионом. Из-за высокой электроотрицательности фтора провзаимодействовавший кремний становится более электрофильным и более уязвим для последующих атак. Возникающие после четырех нуклеофильных атак фтором комплексные ионы  $[\text{SiF}_4]^{2-}$  реагируют с двумя фторид-ионами с образованием стабильного в водном растворе электролита гиперкоординированного комплексного иона  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  (рисунок 13).



**Рисунок 13.** Механизм электрохимического травления кремния в водном или спиртовом растворе плавиковой кислоты.

Если в процессе травления потенциал, приложенный к рабочему электроду, достаточно высок, а кремний достаточно насыщен дырками (например, кремний р-типа или сильно освещенный кремний n-типа), то последние диффундируют к поверхности, обеспечивая способность реагировать почти каждому атому кремния. Локальная плотность тока ограничена только способностью электролита «обрабатывать» дырки. Так как выступы или бугорки имеют большую площадь поверхности, чем плоские участки, они быстрее растворяются, и поверхность кремниевого

анода постепенно выравнивается - происходит процесс электрополирования. Если общая плотность тока ниже, чем та, которую способен поддерживать электролит, например, из-за отсутствия дырок в Si n-типа при слабом освещении, может происходить растворение кремния на участках поверхности с высокой плотностью тока. Поверхность электрода при этом разделяется на участки с оптимальной плотностью тока и участки, через которые ток почти не протекает, - образуются поры.

Изменение параметров травления кремния может влиять не только на морфологию пор, но и на толщину стенок, что важно для биомедицинской визуализации [71].

Таким образом, материалы на основе кремния и германия находят обширные применения в различных областях. Необходимо отметить, что массовое потребление данных материалов налагает определенные требования к доступности, простоте и безопасности их получения. Отдельно стоит подчеркнуть, что биомедицинские применения повышают необходимость в чистоте и безопасности производства, что делает крайне нежелательным использование в процессе получения германиевых и кремниевых материалов агрессивных, токсичных и иным образом опасных реагентов.

На сегодняшний день Россия входит в тройку мировых лидеров по производству германия и кремния [193], что делает вопрос «зеленого» получения данных материалов особенно актуальным для нашей страны. Более того, развитие новых экологически безопасных и эффективных подходов к конверсии германия и кремния отвечает целому ряду приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации [194], включая разработку новых материалов и способов конструирования (в частности, молекулярных машин, мускулов и проводников), переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, формирование новых источников, способов транспортировки и

хранения энергии, переход к высокотехнологичному здравоохранению и технологиям здоровьесбережения.

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что сегодня крайне востребована разработка методов конверсии германия и кремния и получения материалов на их основе с использованием принципов зеленой химии.

### **1.3. Зеленая химия. Основные принципы, подходы, состояние области.**

Зеленая химия - это научное направление в химии, главной целью которого является разработка химических продуктов и процессов, сокращающих или исключающих использование или образование опасных веществ [195]. Принципы зеленой химии применяются на протяжении всего жизненного цикла химического продукта, включая его проектирование, производство, использование и окончательную утилизацию. Основная идея зеленой химии заключается в рациональном подборе исходных материалов и исключении использования вредных веществ из процессов производства. Задача зеленой химии состоит в том, чтобы проблемы химического загрязнения и обращения с отходами решались не после того, как они уже возникли, а изначально предотвращались (или сводились к минимуму). В основе концепции зеленой химии лежит идея устойчивости, минимизации воздействия на окружающую среду и обеспечения доступности природных ресурсов для будущих поколений [196].

Развитие химической промышленности, безусловно, привело к прорыву во многих сферах человеческой жизни, однако, к середине 20-го века стали очевидны такие долгосрочные негативные последствия этих достижений, как загрязнение водоемов, кислотные дожди, дыры в озоновом слое Земли и другие неблагоприятные последствия для здоровья человека и окружающей среды. Многие правительства начали регулировать образование и удаление промышленных отходов и выбросов [197]. В 1998 году в своей



работе «Зеленая химия: теория и практика» [198] П.Т. Анастас и Дж.С. Уорнер сформулировали двенадцать принципов, которыми обычно описывают зеленую химию (рисунок 14).



**Рисунок 14.** 12 принципов Зеленой химии, сформулированных П.Т. Анастасом и Дж.С. Уорнером в 1998 году.

В настоящее время высокую опасность представляет массовое применение в химической промышленности различных галогенпроизводных соединений. Так, например, пятьсот компаний на 650 предприятиях по всему миру производят более 58 миллионов тонн хлора и 62 миллиона тонн его побочного продукта, каустической соды, в год [199]. В тоже время мировой рынок фторсодержащих соединений на 2018 год оценивался в 21,4 миллиард долларов и, по прогнозам, к 2026 году достигнет 29,8 миллиарда долларов

[200]. Хлор является основополагающим элементом современного химического производства. Более 90% фармацевтических препаратов содержат или производятся с использованием хлора, который также используется при производстве 86% химических средств защиты растений. Кроме того, галогены содержатся в пластмассах, растворителях для химической чистки и обезжиривания металлов, текстиле, агрохимикатах и инсектицидах, красителях, бытовых чистящих и дезинфицирующих средствах [199].

На сегодняшний день токсичность и опасность для здоровья галогенсодержащих соединений широко освещена [201, 202]. В то же время галогениды остаются основными прекурсорами для получения наночастиц германия и кремния. Так, большинство известных на данный момент методов электроосаждения наночастиц германия предполагает использование получаемого из  $\text{GeO}_2$  тетрахлорида германия – токсичного (3/4 по стандарту NFPA), летучего и нестабильного соединения (2/4 по стандарту NFPA), требующего специальных условий работы, исключающих контакт с атмосферой, тщательной осушки растворителей и инертных газов. Учитывая большой и быстрорастущий интерес к наноматериалам на основе элементов 14-й группы, возникает острая необходимость поиска альтернативных методов их получения, основанных на использовании простых, доступных и дешевых исходных материалов при возможности масштабирования процесса и минимальном экологическом воздействии.

Одним из возможных подходов к решению этой проблемы является получение непосредственно из  $\text{GeO}_2$  безгалогенных, стабильных, безопасных, хорошо растворимых в органических растворителях и активных в нуклеофильных и окислительно-восстановительных реакциях производных германия. Так, открытая П. Бевиллардом в 1954 году [203] реакция  $\text{GeO}_2$  с ароматическими 1,2-диолами (катехолами) характеризуется простотой условий (вода и умеренное нагревание) и безопасностью используемых

реагентов и позволяет получить стабильные и безопасные производные бискатехолата германия. Эти соединения могут также реагировать с N-донорными органическими основаниями с образованием гиперкоординированных комплексов германия, которые активны для дальнейшей модификации посредством нуклеофильного замещения [135] и электрохимического восстановления [204].

Как уже было показано ранее, для получения пористого кремния широко используется плавиковая кислота, так как она необходима для удаления естественных оксидов с его поверхности и для связывания кремния в продуктах травления. Однако плавиковая кислота - очень опасное и токсичное вещество. Согласно стандарту NFPA704 она имеет четвертый (максимальный) уровень опасности для здоровья. Кислотные ожоги HF вызывают сильную боль, могут разрушать глубокие слои тканей, а также кости. Более того, HF связывает ионы кальция и магния в тканях, образуя с ними нерастворимые соли, что может привести к накоплению жидкости в легких, нарушению работы сердечно-сосудистой системы и желудочно-кишечного тракта. Известно, что даже 2,5% HF вызывает ожоги кожи и может привести к смерти [202]. В связи с этим поиск различных подходов дающих возможность отказаться от использования HF-кислоты представляет большой интерес как в области травления кремния [205, 206], так и в других областях материаловедения [207, 208, 209].

#### **1.4. Заключение к литературному обзору**

Таким образом, в настоящее время сохраняется широкий интерес научного сообщества к химии элементарноорганических соединений. Без неё невозможно представить ни современные передовые разработки, ни химическую промышленность. Особое положение в этой области занимает органическая химия кремния и германия – ближайших аналогов углерода. Проявляя, зачастую, свойства аналогичные своим органическим аналогам,

кремний- и германийорганические соединения, в то же время, обладают уникальными особенностями, что делает их химию гораздо разнообразнее и открывает огромные возможности для их практического применения.

Как показал анализ литературных данных, материалы на основе германия и кремния обладают выдающимися оптическими и полупроводниковыми свойствами, что объясняет их востребованность в различных сферах материаловедения. Однако в настоящее время многие подходы к получению материалов на основе германия и кремния предполагают использование высокотоксичных, коррозионных, летучих и нестабильных галогенидов, что создает очевидные трудности при масштабировании процесса и совершенно противоречит принципам зеленой химии.

Таким образом, цель данного диссертационного исследования – развитие новых, пригодных к практической реализации, простых и доступных методов экологичной конверсии германия и кремния с использованием безопасных органических реагентов взамен токсичных и нестабильных неорганических галогенсодержащих соединений полностью отвечает актуальным задачам современной зеленой органической химии.

## Глава 2. Обсуждение результатов

### 2.1. Предложенные в данном исследовании подходы к безгалогенной конверсии германия

Как было упомянуто ранее, наноматериалы на основе германия находят широкое применение благодаря своим выдающимся полупроводниковым и оптическим свойствам [80, 81, 82, 128, 129]. Особый интерес они представляют в качестве перспективной альтернативы графиту, используемому в настоящее время в анодах литий ионных батарей. Максимальная предельная емкость графита составляет  $372 \text{ mA h g}^{-1}$  [210], в то время как аноды на основе германия теоретически могут достигать значение предельной емкости равное  $1600 \text{ mA h g}^{-1}$  [211], т.е. в несколько раз выше. Кроме того, по сравнению с кремнием, который также активно исследуется в качестве материала анода, германий обладает значительно большей электропроводностью (в  $\sim 100$  раз) [103] и скоростью диффузии лития (в  $\sim 400$  раз) [211], что делает его более перспективным для использования в мощных источниках тока.

Источником германия для любого практического применения служит его диоксид - нетоксичное и стабильное полимерное соединение. Однако для дальнейшей очистки и функционализации последнего необходимо преобразовать его в более лабильные производные. Как правило, таким производным является тетрахлорид германия - высокотоксичное и опасное соединение.

Таким образом, практически все известные на сегодняшний день методы получения наноматериалов на основе германия требуют использования токсичных и нестабильных галогенидов, либо осуществимы только в лабораторных условиях и не пригодны к масштабированию.

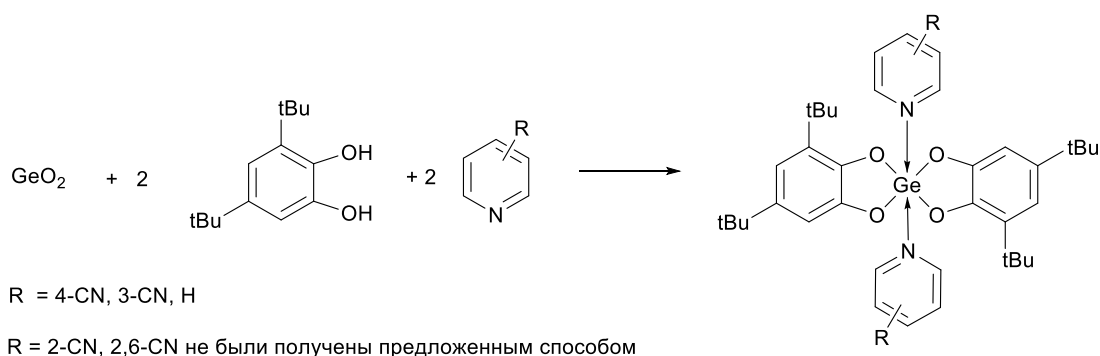
В настоящей работе были предложены простые и экономически эффективные подходы к отказу от использования неорганических

галогенсодержащих соединений германия в пользу его безопасных и стабильных органических производных.

### 2.1.1. Синтез электрохимически активных производных германия на основе диолов и N-донорных лигандов

В ходе диссертационного исследования была проверена возможность получения германиевых комплексов на основе 3,5-ди-трет-бутилпирокатехина и цианозамещенных пиридинов, способных к электрохимическому восстановлению для конверсии германия.

3,5-ди-трет-бутилкатехолатные комплексы германия были синтезированы по реакции оксида германия, 3,5-ди-трет-бутилпирокатехина и различных N-донорных лигандов в соотношении 1: 2: 2 в смеси толуол / H<sub>2</sub>O. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов до полного растворения GeO<sub>2</sub>. Комплексы с 4-циано и 3-цианопиридином были получены с высокими выходами (89% и 79% соответственно) после кристаллизации из толуола (схема 2). Ранее известный комплекс с незамещенным пиридином [212] также может быть легко и эффективно (выход 86%) получен с использованием предложенной методики. Распространить данную методику на 2-цианопиридин и 2,6-дицианопиридин не удастся, из реакционной смеси выделяются лишь исходные соединения. Эта особенность также была объяснена нами с помощью квантово-химических расчетов.

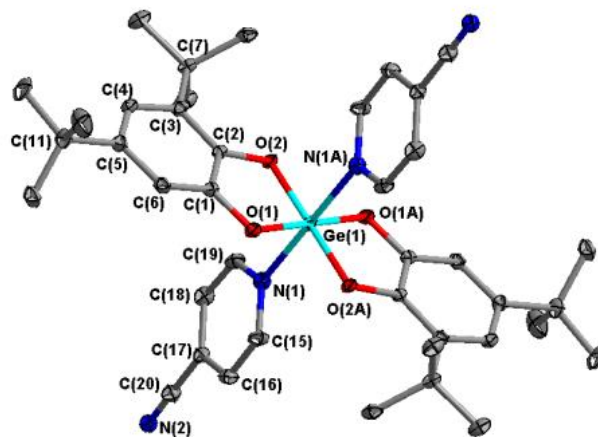


**Схема 2**

Комплексы с 4-цианопиридином и 3-цианопиридином были выделены в виде порошков оранжевого и желтого цвета, соответственно. Данные соединения плохо растворяются в насыщенных углеводородах, таких как пентан или гексан и хорошо - в толуоле,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{MeCN}$ . В УФ спектрах полученных комплексов (рисунок 17) присутствуют полосы поглощения при 406 нм.

Полученные комплексы были охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК-спектры комплексов с 4-циано и 3-цианопиридином характеризуются четко выраженными средними и сильными валентными колебаниями связей С – Н; О – Н колебания, характерные для 3,5-ди-трет-бутилкатехина,

отсутствуют. Спектры ЯМР соединений с 4-циано и 3-цианопиридином содержат сигналы третбутильных групп (1.20 и 1.41 м.д. для 4-цианопиридина и 1.21 и 1.44 м.д. для 3-цианопиридина), а также сигналы ароматических протонов катехолатного (6.57 и 6.79 м.д. для 4-цианопиридина и 6.59 и 6.82 м.д. для 3-цианопиридина) и пиридинового фрагментов (7.66 и 9.14 для 4-цианопиридина и 7.58, 8,07, 9.14, 9.25 м.д. для 3-цианопиридина). Следует отметить, что сигналы протонов цианопиридиновых лигандов в этих комплексах сдвинуты в сильное поле по сравнению с  $^1\text{H}$  ЯМР спектрами некоординированных соединений [213].



**Рисунок 15.** Структура комплекса с 4-цианопиридином. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%, атомы Н не показаны.

Молекулярная структура комплекса с 4-цианопиридином была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.\* Комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/c$  в виде сольвата с одной молекулой толуола (комплекс 3,5-ди-трет-бутилпирокатехина с 4-цианопиридином  $\cdot C_7H_8$ ). Атом Ge находится в центре инверсии и имеет октаэдрическое окружение (рисунок 15). Атом металла окружен двумя хелатными катехолатными лигандами в экваториальной плоскости и двумя атомами N пиридинов в апикальных положениях. Длины связей Ge-O (Ge(1)-O(1) 1,839 (2), Ge(1)-O(2) 1,841(2) Å) в комплексе с 4-цианопиридином несколько короче, чем в известном  $(DTBS)_2GePy_2$  (DTBS = дитретбутилкатехолат, Py = пиридин) (Ge-O(1) 1,8471, Ge-O(2) 1,8495 и Ge-N 2,0975 Å [212]), а связи Ge-N (Ge(1)-N(1) 2,135(3) Å) при этом удлинены, что может быть объяснено меньшей донорной способностью цианопиридинов по сравнению с незамещенным пиридином.

В катехолатных лигандах наблюдается классическое для таких систем альтернирование двойных и одинарных связей C-C в ароматическом кольце (C-C 1.41-1.45 Å) [214, 215, 216]. Расстояния C-O также подтверждают катехолатную природу лиганда (C-O 1.365(2), 1.374(1) Å).

С целью установления причин затруднений при попытках синтеза комплексов германия с 2-циано- и 2,6-дицианопиридинами было проведено квантово-химическое исследование [217].\*\* Полученные числовые значения энтальпий образования соответствующих комплексов представлены в таблице 1 и на рисунке 16. В случае комплексов с 4-циано-, 3-циано- и незамещенным пиридином отрицательные значения энтальпий свидетельствуют об относительной термодинамической стабильности

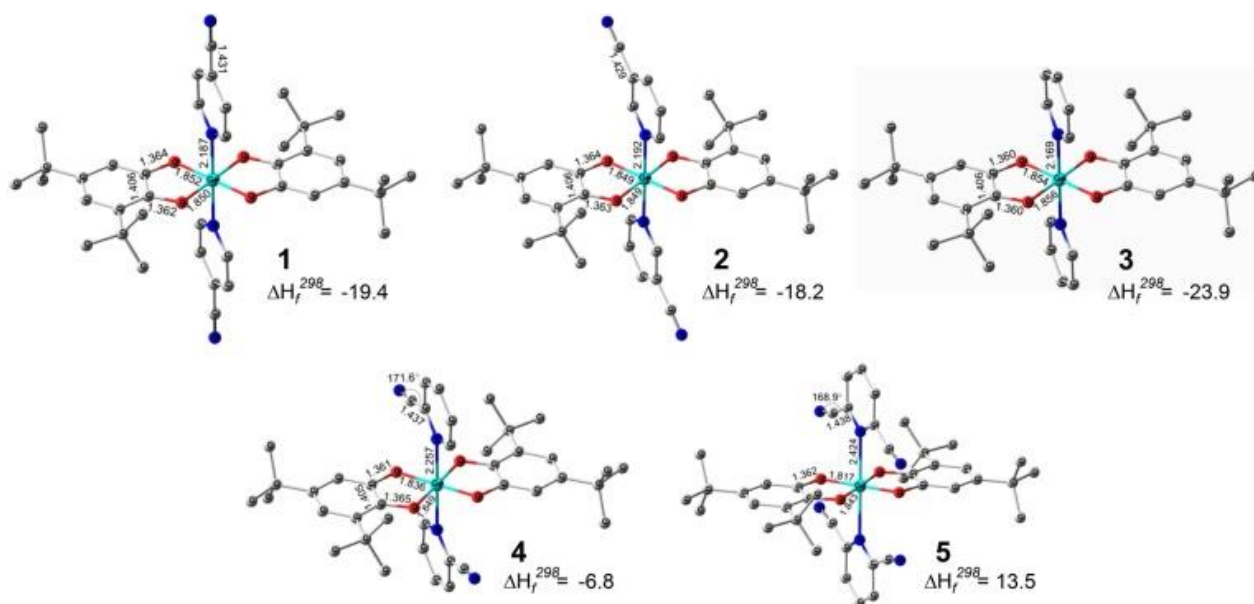
---

\* Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводился д.х.н. проф. М.А. Кискиным в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН.

\*\* Квантово-химическое исследование было проведено д.х.н. А.А. Стариковой в НИИ ФОХ Южного федерального университета.



данных соединений, что полностью согласуется с результатами экспериментальных исследований. В случае 2-цианопиридина данное значение невелико, а в случае 2,6-дицианопиридина – вообще положительная величина, что свидетельствует о термодинамической нестабильности и объясняет неудачные попытки их получения.

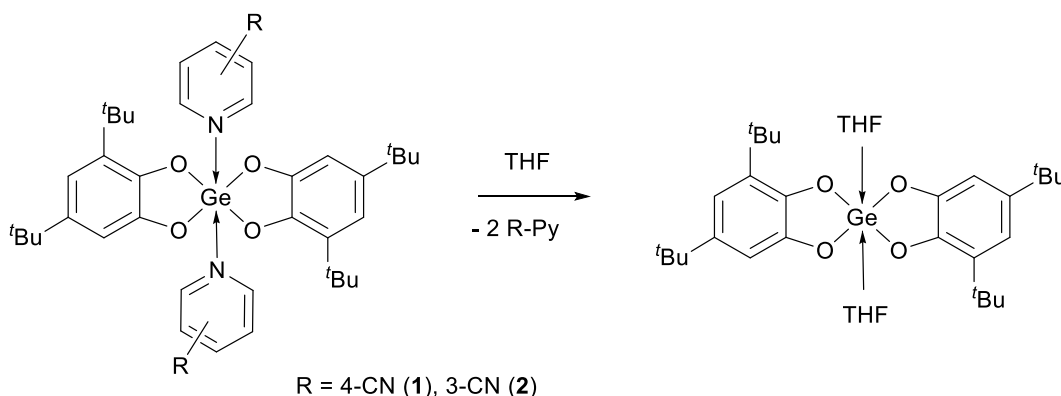


**Рисунок 16.** Оптимизированные геометрии (длины связей / Å, углы / градусы) и энтальпии образования (ккал моль<sup>-1</sup>) 3,5-ди-трет-бутилкateхoлатных комплексов германия с пиридинами. Атомы водорода не показаны. DFT B3LYP / def2tzvp.

**Таблица 1.** Относительные энтальпии комплексов с различными производными пиридина ( $\Delta H^{298}$ , ккал / моль), рассчитанные в рамках теории функционала плотности (B3LYP / def2tzvp).

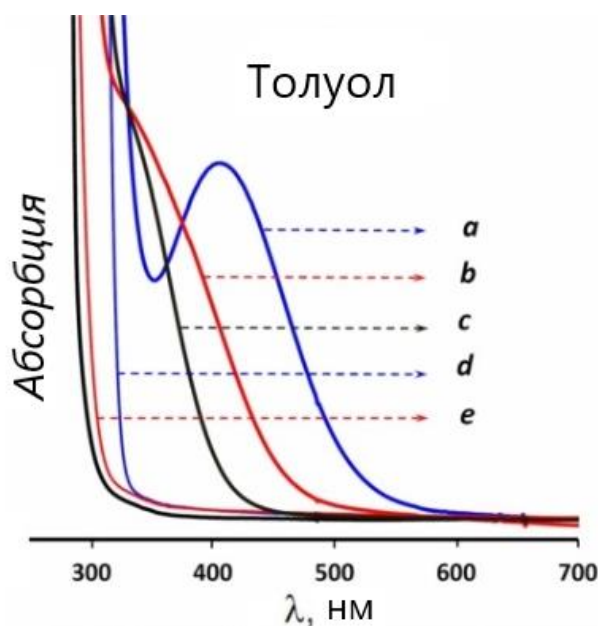
Структура	$\Delta H^{298}$
Комплекс с 4-цианопиридином	-19.2
Комплекс с 3-цианопиридином	-18.1
Комплекс с 2-цианопиридином	-7.1
Комплекс с 2,6-дицианопиридином	13.7
Комплекс с незамещенным пиридином	-23.9

Следует отметить, что комплексы с 4-циано и 3-цианопиридином показывают быстрое снижение полосы их характеристического поглощения при добавлении ТГФ или ДМФ к их толуольным растворам (схема 3).

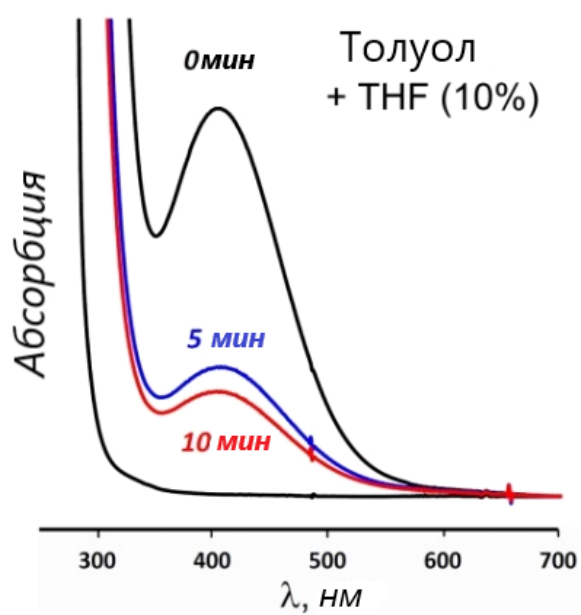


**Схема 3**

Уже через несколько минут после добавления 10 объемных % ТГФ к толуольному раствору комплекса с 4-цианопиридином, его цвет существенно ослабевает (рисунок 18).



**Рисунок 17.** УФ - спектры растворов с концентрацией  $1 \text{ ммоль л}^{-1}$  в толуоле: (а) комплекс с 4-цианопиридином, (б) комплекс с 3-цианопиридином, (с) комплекс с незамещенным пиридином, (д) некоординированный 3-цианопиридин и (е) 4-цианопиридин.  $T = 293 \text{ К}$ .

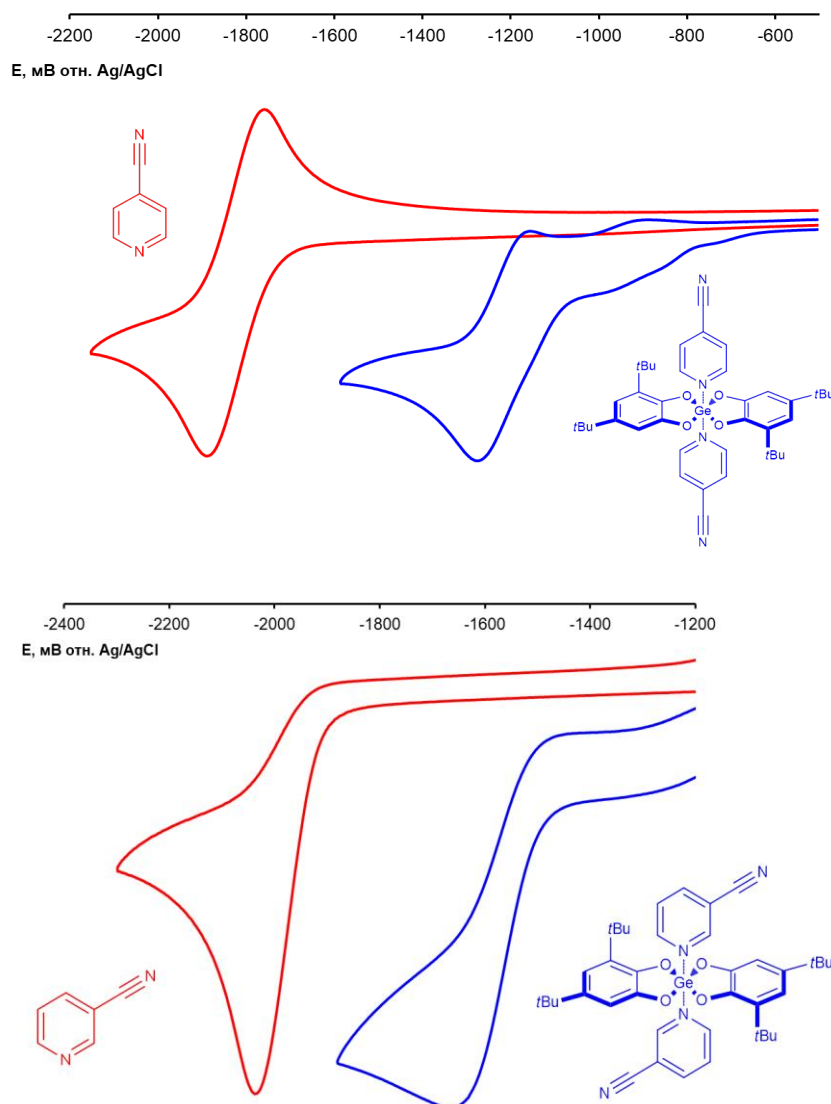


**Рисунок 18.** УФ - спектры комплекса с 4-цианопиридином ( $1 \text{ ммоль л}^{-1}$  в  $\text{PhCH}_3$ ) до и после добавления 10% (объемных) ТГФ

Это может быть объяснено лучшей координирующей способностью ТГФ по сравнению с MeCN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или толуолом (соответствующие донорные числа этих растворителей составляют 20,0, 14,1, 1 и 0,1 соответственно [218]). Бис-катехолатные комплексы германия с ТГФ (донорное число = 20) и другими эфирами также известны [216]. По-видимому, ДМФА и ТГФ являются более эффективными лигандами и могут замещать цианопиридины в координационной сфере Ge.

Было показано, что комплексы с 4-циано и 3-цианопиридином электрохимически восстанавливаются в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 0,1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (при T = 293 К) или в толуоле / 1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (T = 313 К).

Потенциалы восстановления этих комплексов E<sub>p</sub> (-1,275 В и -1,670 В относительно Ag / AgCl электрода для комплексов с 4-циано и 3-цианопиридином соответственно) существенно смещены в положительную область по сравнению с потенциалами исходных цианопиридинов (рисунок 19) [219]. Комплекс с незамещенным пиридином также восстанавливается при E<sub>p</sub> = -1,590 В. Интересно отметить, что сам пиридин не восстанавливается при обсуждаемых потенциалах (E<sub>p</sub> (пиридина) < -2,9...-3 В), что свидетельствует об облегчении процесса восстановления при координации. Большие разницы между потенциалами восстановления комплексов с 4-циано и 3-цианопиридином (увеличение E<sub>p</sub> на 630 мВ в случае комплекса с 4-цианопиридином, на 375 мВ для комплекса с 3-цианопиридином, и более чем на 1400 мВ для комплекса с незамещенным пиридином) отражают лучшую делокализацию электронов на молекуле комплекса. При этом катехолатные лиганды в комплексах проявляют себя как кислоты Льюиса и облегчают перенос электрона на пиридиновые фрагменты. Этот эффект, напоминающий введение электроноакцепторных заместителей в звенья пиридина, похож на облегчение электровосстановления комплексов галогеносиланов и галогеногерманов с 2,2'-бипиридином [220, 221].



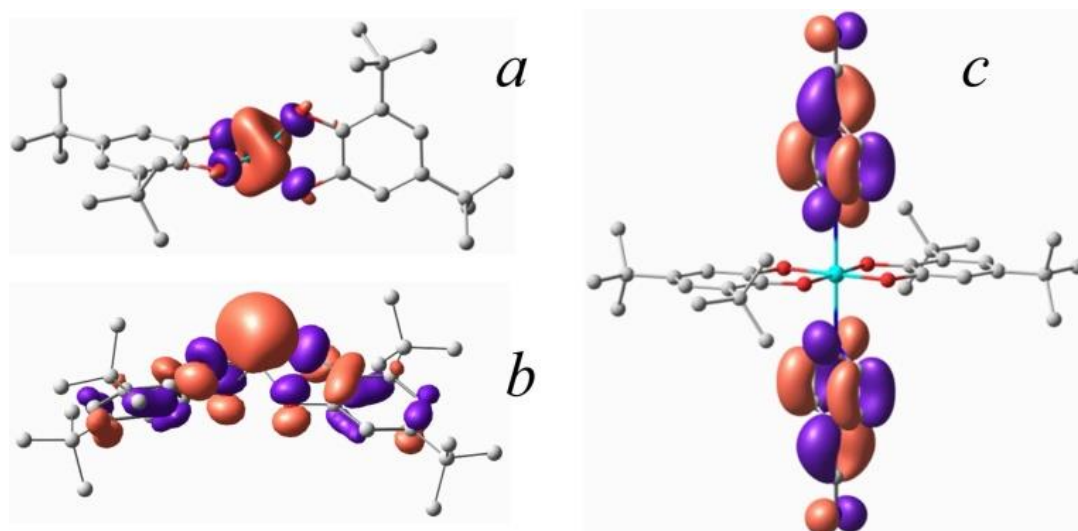
**Рисунок 19.** ЦВА-кривые, записанные на стеклоуглеродном рабочем электроде в толуоле с использованием 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в качестве фонового электролита. Скорость сканирования  $\nu = 0,1 \text{ В с}^{-1}$ ,  $T = 313 \text{ К}$ .

Восстановление 4 ммоль  $\text{л}^{-1}$  4-циано- (сверху) и 3-цианопиридина (снизу) и 2 ммоль  $\text{л}^{-1}$  комплексов с 4-циано- (сверху) и 3-цианопиридином (снизу).

При многократном сканировании потенциала происходит пассивация электрода осаждающимся элементарным Ge (см. образование Ge в результате восстановления подобных комплексов с  $\text{LiAlH}_4$  [212]).

Для выявления факторов, отвечающих за склонность бис-катехолатных комплексов германия (IV) к восстановлению и делокализации электронов был проведен квантово-химический расчет молекулярных орбиталей методом функционала плотности с использованием B3LYP / def2tzvp

протокола. Исследование показало, что в катехолате германия без N-донорных лигандов (рисунок 20a) низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) находится преимущественно на атоме германия – электрофильном центре- и перенесенные электроны располагаются именно на его орбиталях (рисунок 20b). А в комплексах с 4-циано, 3-цианопиридином и с незамещенным пиридином НСМО локализуется уже на пиридиновых фрагментах и дативные электроны распределяются по  $\pi^*$ - системе координированных пиридинов (рисунок 20c).



**Рисунок 20.** (a) НСМО  $(DTVC)_2Ge$  комплекса с 2,6-дицианопиридином и (b) его ОЗМО после одноэлектронного поглощения. (c) Лиганд-локализованные двукратно вырожденные НСМО комплекса с 4-цианопиридином, полученные методом теории функционала плотности. Атомы водорода опущены для ясности.

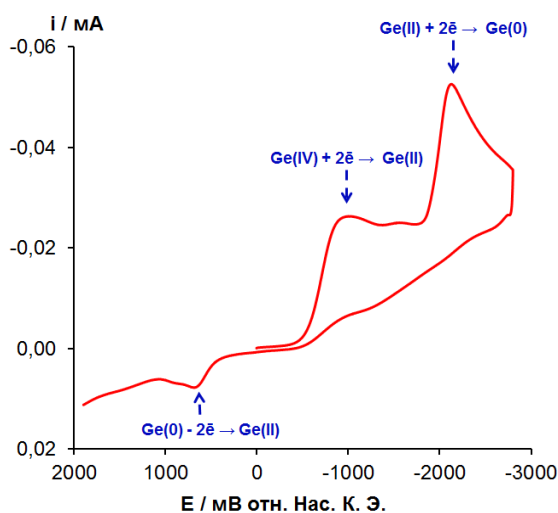
### 2.1.2. Безгалогенный способ получения наночастиц германия из его органических производных и литий-ионные батареи высокой мощности и емкости на их основе

Помимо вышеизложенного, нами был предложен еще один подход к безгалогенной конверсии диоксида германия.

Как показал анализ литературных данных, одним из основных методов получения германиевых наноматериалов является их электрохимическое осаждение из раствора тетрахлорида германия.

В данной диссертационной работе был предложен подход к электроосаждению наночастиц германия из растворов его нелетучих и стабильных гиперкоординированных производных. Данный метод позволяет полностью отказаться от использования токсичных и нестабильных неорганических соединений при получении материалов, эффективных в анодах литий-ионных батарей.

Для этого был осуществлен поиск экологически безопасных и стабильных органических производных германия, и проверена возможность электроосаждения его наночастиц из их растворов. С этой целью методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) нами были исследованы электрохимические свойства производных германия с щавелевой, винной, 2,6-пиридиндикарбоновой и лимонной кислотами (получение соединений описано в экспериментальной части). В качестве рабочего электрода были выбраны типично использующиеся в таких случаях стеклоуглеродный (как углеродный материал) и платиновый (как металл) электроды.

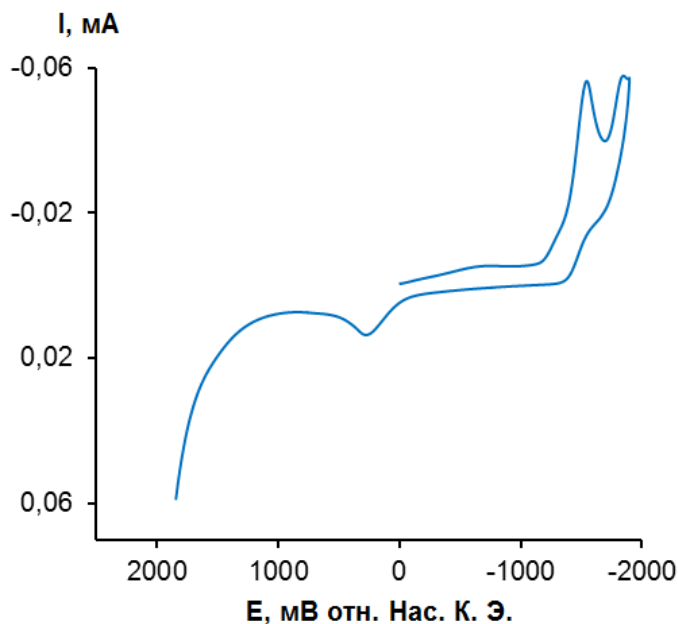


**Рисунок 21.** ЦВА-кривая 3 ммоль/л  $\text{GeCl}_4$  в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  / MeCN при скорости наложения потенциала 0.1 В/с на рабочем электроде из стеклоуглерода ( $d = 1.7$  мм),  $T = 298$  К.

Для сравнения электрохимических свойств, нами также было осуществлено электровосстановление  $\text{GeCl}_4$  в ацетонитриле на фоне 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . Из появления двух последовательных пиков восстановления на

ЦВА-кривых, представленных на рисунке 21, можно предположить, что электрохимическое восстановление тетрагалогенида германия происходит в два этапа: начальное восстановление четырехвалентного германия до Ge (II) и дальнейшее превращение Ge (II) в Ge (0), аналогично тому, как было описано в литературе [222].

Было исследовано электрохимическое поведение бис(пиридин-2,6-дикарбоната)германия (Ge-DPA) в воде на фоне 0.1 М перхлората лития. Электрохимическое окно стабильности данной среды составляет приблизительно -2..+2 В относительно насыщенного каломельного электрода (Нас. К. Э.). Из представленных на рисунке 22 кривых видно, что данное соединение восстанавливается при потенциалах пиков -1.54 В и -1.85 В, а на реверсной части кривой при этом наблюдается пик окисления 0.27 В, отсутствующий при анодном сканировании и таким образом соответствующий продукту катодной реакции. Сам Ge-DPA в таких условиях не окисляется.



**Рисунок 22.** ЦВА-кривая 4.17 ммоль/л Ge-DPA в 0,1 М LiClO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O при скорости наложения потенциала 0.1 В/с на рабочем электроде из стеклогуглерода (d = 1.7 мм), T = 298 К

Полученные вольтамперные кривые по форме близки к полученным при электровосстановлении  $\text{GeCl}_4$ : два последовательных пика восстановления отвечают протеканию реакций  $\text{Ge(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Ge(II)}$  и  $\text{Ge(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Ge(0)}$ , а пик на реверсной части кривой – окислению пленки полученного германия. Таким образом, Ge-DPA применим как потенциальный субстрат для электроосаждения германия.

Вместе с тем исследование свойств Ge-DPA выявило и его возможные недостатки. В первую очередь, данное соединение плохо растворимо в большинстве неводных сред, в то время как именно они используются для электроосаждения германия на практике [222]. Кроме того, Ge-DPA сравнительно легко гидролизуется даже при умеренном нагревании его водно-органических растворов с образованием осадка  $\text{GeO}_2$  и 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты.

Оксалат германия (Ge-oxal) при растворении в органических растворителях и умеренном нагревании (или даже без него) относительно легко гидролизовался водой с образованием осадка  $\text{GeO}_2$  и был исключен из дальнейшего рассмотрения.

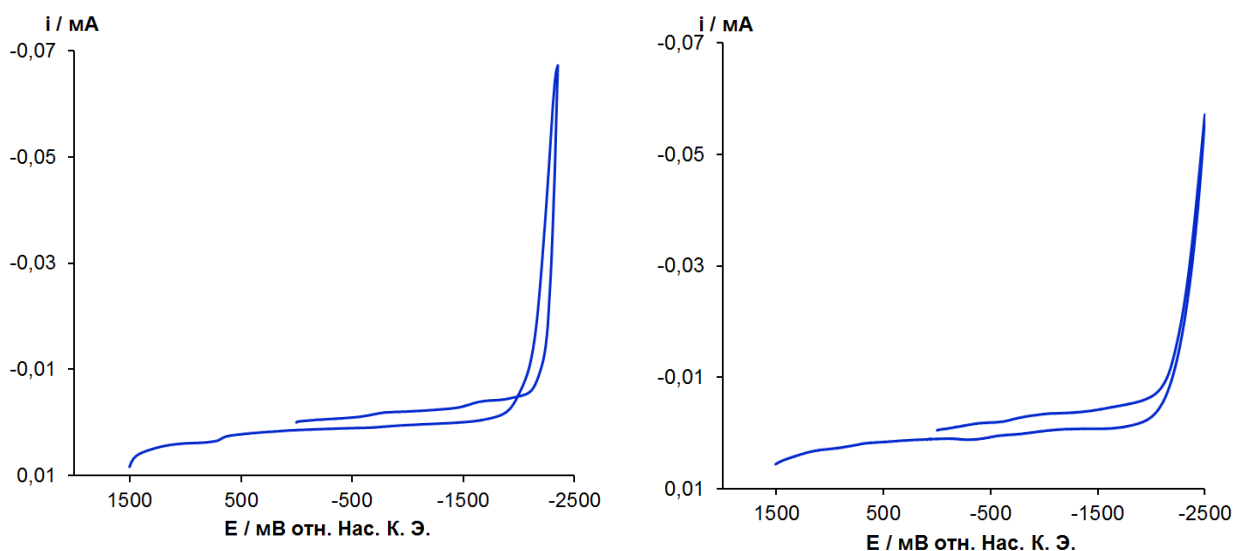
Растворимость и стабильность ранее полученных нами тартрата (Ge-tart) и цитрата (Ge-citr) германия оказалась достаточно высокой и универсальной, в связи с чем дальнейшая работа была продолжена с ними.

На Рисунке 23 представлены вольтамперные кривые Ge-tart в диметилформамиде (ДМФА) – типичном неводном апротонном растворителе, используемом для электрохимических исследований.

Видно, что данное соединение на обоих рабочих электродах не показывает электрохимической активности вплоть до активного разряда фона, а на реверсной части кривой отсутствует пик ре-окисления, соответствующий металлическому германию. Таким образом, данное соединение оказалось непригодным для электроосаждения германия из



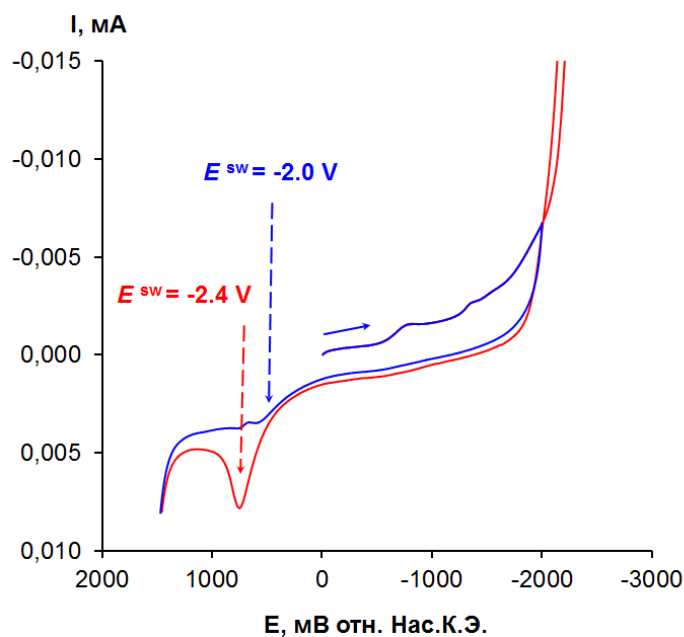
неводных сред. Дальнейшее исследование мы продолжили с цитратом германия.



**Рисунок 23.** ЦВА-кривые 2,50 ммоль/л Ge-tart в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{DMFA}$  при скорости наложения потенциала 0.1 В/с на рабочих электродах из стеклоуглерода ( $d = 1.7$  мм) (слева) и платины ( $d = 1.0$  мм) (справа),  $T = 298$  К.

Цитрат германия хорошо растворим в неводных растворителях, включая апротонные (ДМФА, ДМСО), а также в этиленгликоле, пропиленгликоле и глицерине, которые обычно используются на практике для электроосаждения германия.

Как было показано ранее, электровосстановление галогенидов германия происходит в два этапа, однако, как видно на рисунке 24, цитрат германия не имеет аналогичных пиков восстановления и может рассматриваться как электрохимически неактивный из-за сильной связи Ge (IV) с цитратными фрагментами. Однако при достижении разряда фонового электролита на реверсной части кривой появляется пик (+0,75 В), который может быть отнесен к окислению металлического германия. Этот результат свидетельствует о том, что восстановление цитрата германия происходит не напрямую - электрохимически, а в результате химического взаимодействия с водородом, образующимся при протекании катодной реакции с фоновым электролитом.

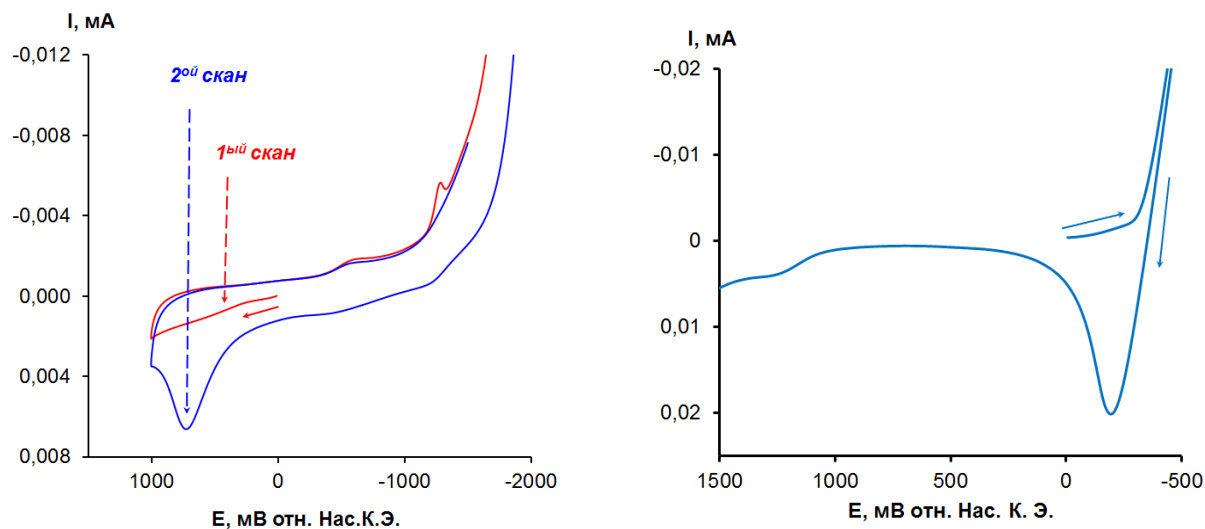


**Рисунок 24.** ЦВА-кривые 5,00 ммоль/л Ge-citr в 0,1 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ДМФА при скорости наложения потенциала 0,1 В / с на рабочем электроде из стеклоглерида (d = 1,7 мм), 298 К, реверсный потенциал -2,00 В (синий), -2,50 В (красный).

Для практической реализации электроосаждения необходимо было исследовать возможность резкого увеличения концентрации субстрата, а также возможность отказа от использования фонового электролита, ограничившись собственной электропроводностью раствора Ge-citr. Действительно, стандартный уровень концентраций субстрата, принятый для электроаналитических исследований, – 5 ммоль / л составляет около 0,2 масс. %, что означает большой расход растворителя и низкую собственную электропроводность раствора. Для электроосаждения германия из GeCl<sub>4</sub> уровень концентраций составляет, как правило, проценты. Мы протестировали возможность увеличения концентрации цитрата германия до 3%. Полученные вольтамперные кривые представлены на рисунке 25.

На стеклоглериодном рабочем электроде (рисунок 25 слева) при сканировании потенциала в анодную сторону пики на кривой отсутствуют, однако при возврате к катодному разряду и повторном сканировании наблюдается адсорбционный пик, тот же, что наблюдался при меньшей концентрации, и отвечающий таким образом продукту, образующемуся при

катодном разряде. На платиновом рабочем электроде (рисунок 25 справа) при катодном разряде также образуется пленка продукта восстановления, окисляющегося при значительно раннем потенциале - 0,20 В из-за специфических свойств поверхности платины.



**Рисунок 25.** ЦВА-кривые 3% раствора Ge-citr в ДМФА при скорости наложения потенциала 0,1 В / с на рабочих электродах из стеклоуглерода ( $d = 1,7$  мм) (слева) и платины ( $d = 1,0$  мм) (справа),  $T = 298$  К.

Таким образом, исследование электрохимического поведения полученных соединений германия позволило выявить, что наиболее перспективным для электроосаждения является его цитрат, 1-5% растворы которого могут быть использованы без фонового электролита.

Тот факт, что восстановление цитрата германия происходит не напрямую, а с участием катодного водорода, позволил нам осуществлять дальнейший 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.

В качестве среды для электроосаждения наночастиц германия на практике часто используются пропилен- и этиленгликоли, глицерин.

Протестировав все эти растворители, мы выявили, что использование 1,2-пропиленгликоля позволяет достигать наилучших результатов. Кроме того, этот растворитель является распространенной пищевой добавкой E1520 и его использование экологически благоприятно.

Предварительные испытания показали, что 3 % раствор Ge-citr в пропиленгликоле стабилен при длительном контакте с атмосферой, в том числе при нагревании до 150 °С.

Нами были проведены несколько серий электролизов в бездиафрагменной ячейке при подключении источника питания по двухэлектродной схеме. Первоначально, в качестве анода использовалась платиновая пластина, а катодом служили пластины из стеклоуглерода, платины, меди, латуни и нержавеющей стали той же площади. Во всех случаях при электролизе 1-5 % растворов цитрата германия наблюдалось активное выделение водорода на катоде, а его поверхность покрывалась черным осадком. Хотя на стеклоуглероде были получены только тонкие пленки осажденного германия, на электродах из прочих материалов можно получить относительно толстые и пористые покрытия. 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 эксперимента.

В дальнейшем в инновационно-техническом отделе ИОХ РАН из политетрафторэтилена (ПТФЭ) по нашим эскизам были изготовлены электролизеры различных размеров, позволяющие наносить наночастицы германия на медную подложку с целью дальнейшего тестирования в образцах литий-ионных батарей (пример см. на рисунке 26). Электролизер представляет собой погружаемую в стеклянный реактор с рубашкой для термостатирования и обратным холодильником конструкцию из трех ПТФЭ пластин, центральная из которых толщиной 10 мм содержит отверстие

диаметром 24 мм (или отверстие 60-100 мм для электролизера большего размера).

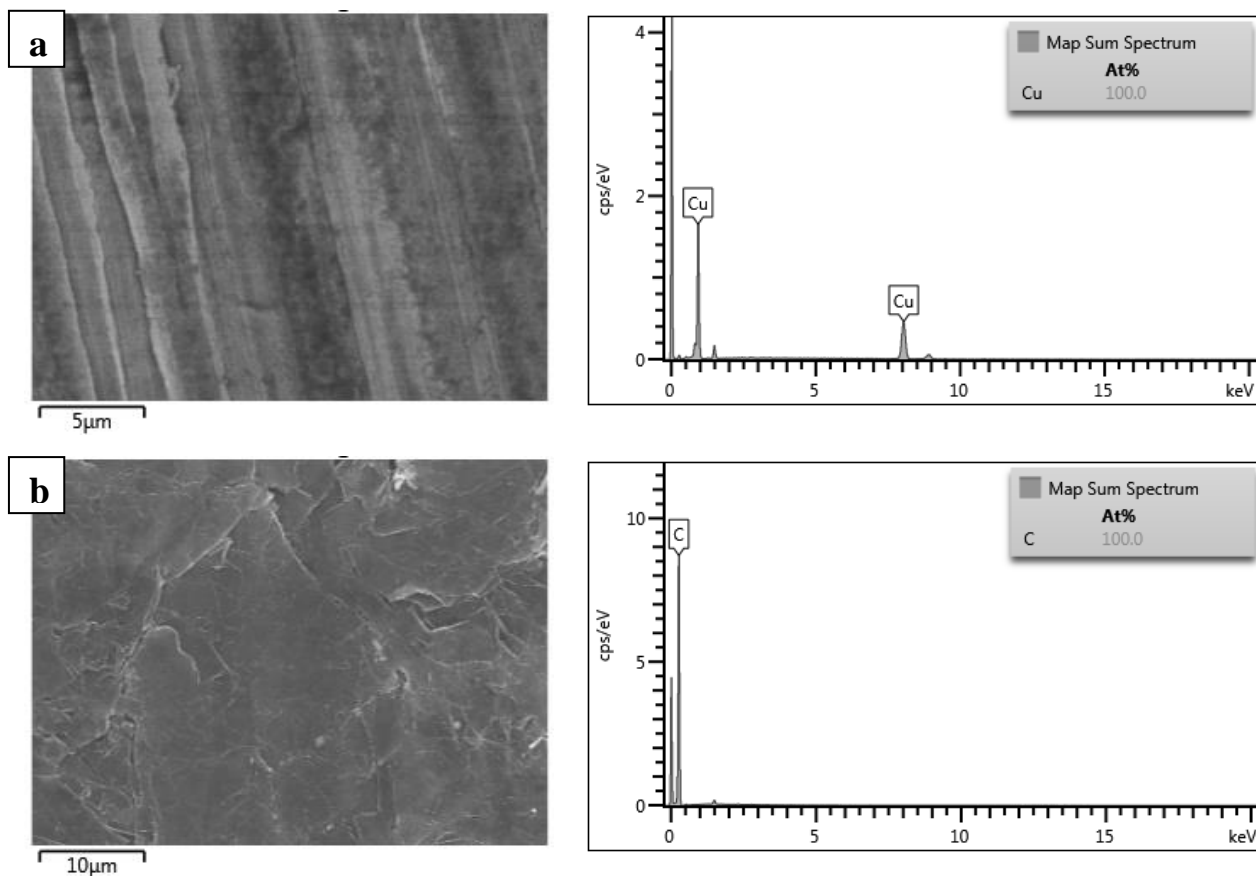
В силу своей доступности, хороших конструкционных качеств и электрохимической устойчивости медная фольга получила широкое распространение на практике в качестве материала подложки отрицательных электродов литий-ионных батарей с нанесенными наночастицами элементов 14-й группы. Поэтому мы использовали ее в качестве катода в дальнейших экспериментах по электроосаждению наноструктурированных покрытий Ge (рисунок 27а).

Выбор анода также представлял собой трудную задачу. В общем случае это

должен быть трудноокисляемый и плохокорродирующий материал. Было обнаружено, что хорошие результаты показывает платина, однако, в силу ее дороговизны, нами был произведен поиск более доступных материалов. Электроды из черной или нержавеющей стали, никеля и других 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 (рисунок 27b).



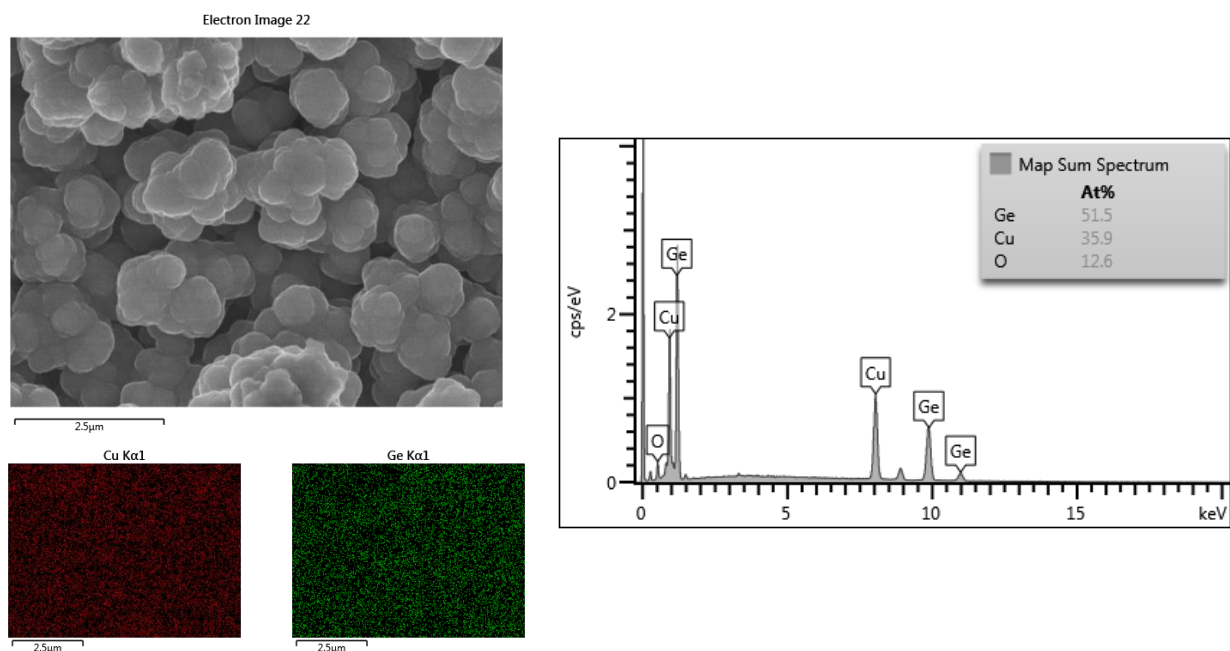
**Рисунок 26.** Конструкция электролизера из ПТФЭ с отверстием диаметром 24 мм. Стенка анода удалена для демонстрации катода из медной фольги, покрытого электроосажденными наночастицами германия



**Рисунок 27.** Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для а) поверхности меди перед электроосаждением, б) поверхности графита (материал анода)

Параметры электроосаждения систематически варьировали для определения оптимальных условий роста германиевых покрытий. Эксперименты показали, что наилучшие результаты могут быть получены в гальваностатическом режиме при плотности тока  $\sim 10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ , температуре раствора  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  и концентрации цитрата германия 3% в пропиленгликоле. Кроме того, было выявлено, что важную роль в электроосаждении германия играет добавление уксусной кислоты в раствор электролита. Можно предположить, что уксусная кислота способствует выделению водорода во время электролиза, что важно для восстановления прекурсора и осаждения германиевого покрытия. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что оптимальное количество уксусной кислоты в электролитической ванне составляет около 5 мас. %.

Образец черного осадка, полученный электроосаждением из 3%-го раствора цитрата германия в 1,2-пропиленгликоле на медную фольгу был исследован нами методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). На рисунке 28 видно, что осадок представляет собой наноструктурированный металлический германий, который, по данным картирования, очень равномерно покрывает медную подложку.

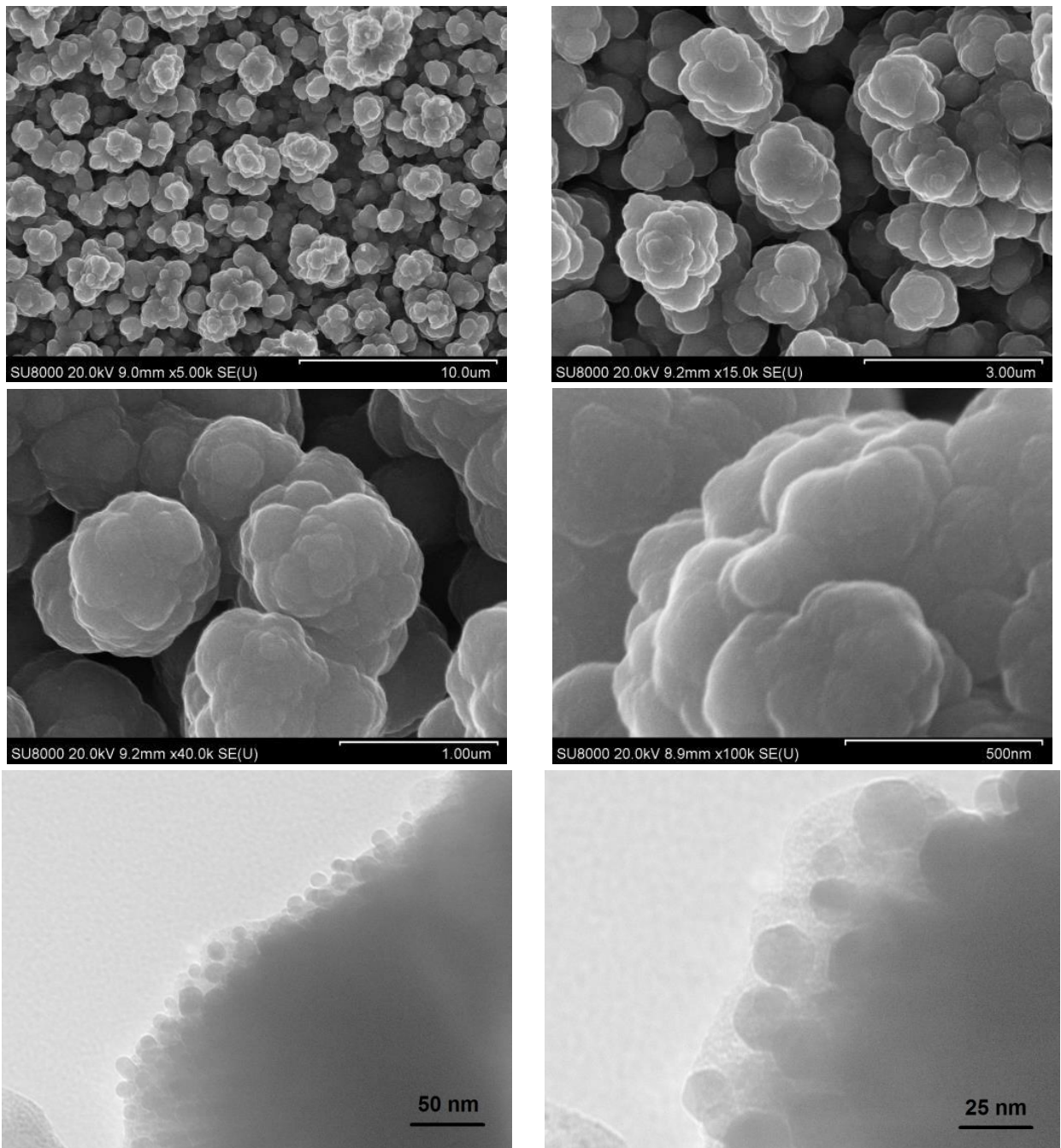


**Рисунок 28.** СЭМ-изображение и энергодисперсионное рентгеновское картирование соответствующей области образца электроосажденного германия.

Известно, что морфология пленок германия сильно влияет на их электрохимическое поведение в литий-ионных батареях. Мы исследовали наноструктуру германиевых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 29 (сверху и по центру) видно, что частицы германия образуют агломераты размером  $\sim 2$  мкм, состоящие из множества отдельных зерен размером 200-300 нм.

Дальнейшее исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 29, снизу) показало, что они, в свою очередь, состоят из наночастиц размером не более 25 нм. Таким образом, полученные наночастицы германия имеют сложную иерархическую структуру.

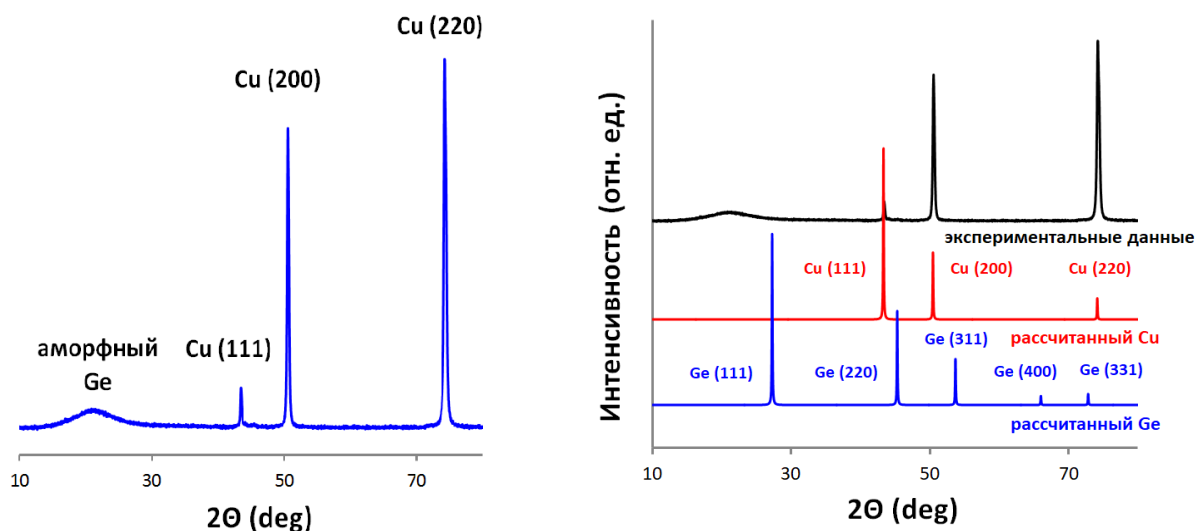




**Рисунок 29.** СЭМ - изображения электроосажденных германиевых образцов с различным увеличением (сверху и по центру) и ПЭМ- изображения электроосажденных германиевых образцов с различным увеличением (снизу).

Исследование образца методом рентгенофазового анализа (РФА) показало наличие на дифрактограмме трех интенсивных рефлексов при  $43,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$  и  $74,1^\circ$  (рисунок 30 слева), соответствующих (111), (200) и (220) атомным плоскостям в кристаллической структуре меди (рисунок 30 справа). В области  $14-27^\circ$  присутствует только широкий пик, который показывает, что германий осаждается в аморфной фазе.





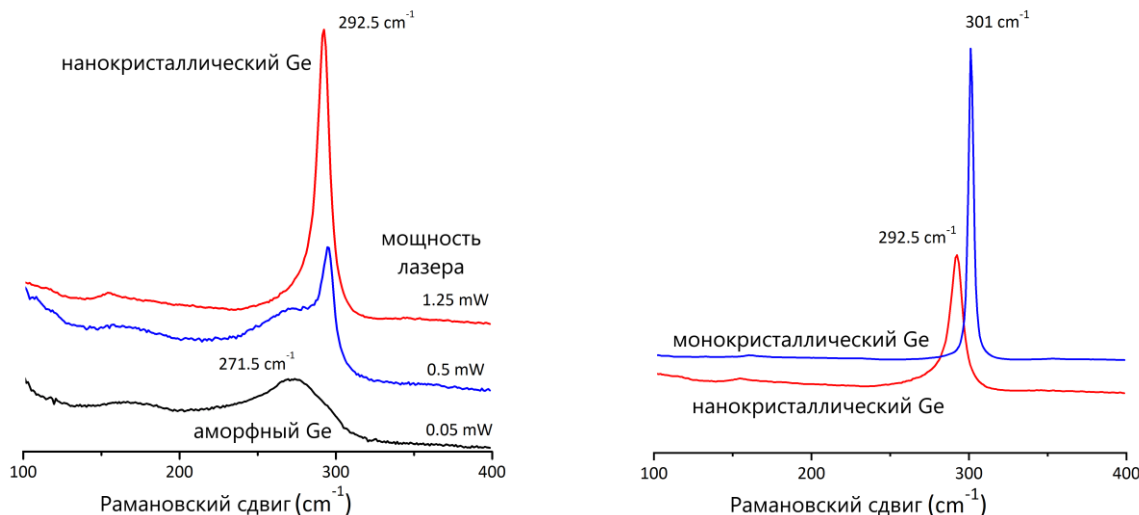
**Рисунок 30.** Дифрактограмма (слева) германия, электроосажденного на медную фольгу, и дифрактограмма электроосажденного германиевого покрытия на медной фольге в сравнении с расчетными дифрактограммами Ge и Cu (справа).

Этот вывод подтверждается результатами исследований образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектр, полученный с использованием He-Ne-лазера с длиной волны 632,8 нм при мощности 0,05 мВт, показывает широкий пик при  $268-273\text{ см}^{-1}$  с полушириной  $45-50\text{ см}^{-1}$ , характерный для аморфного германия (рисунок 31, слева).

Результаты, полученные нами при электролизе цитрата германия, сравнимы с опубликованными данными, показывающими осаждение аморфного германия при электролизе растворов  $\text{GeCl}_4$  [223].

Интересно, что при использовании лазера более высокой мощности (0,5-1,25 мВт) в спектре комбинационного рассеяния появляется и растет на фоне линии аморфной фазы узкая линия с частотой около  $290\text{ см}^{-1}$  и полушириной в пределах  $10\text{ см}^{-1}$ . Это соответствует активному образованию центров кристаллизации в аморфной фазе германия, приводящему к формированию его нанокристаллов. В конечном счете, в точке съемки происходит почти полная кристаллизация, то есть происходит монотропный переход от аморфной фазы к нанокристаллической. Сравнение результатов с результатами, полученными для образца монокристаллического германия

(рисунок 31, справа), показывает некоторые различия в положении и полуширине сигналов. Если для монокристаллического образца полуширина линии равна  $3,5 \text{ см}^{-1}$ , то в случае нанокристаллического образца она существенно больше и лежит в пределах  $10 \text{ см}^{-1}$ .



**Рисунок 31.** Спектры комбинационного рассеяния 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

Следует отметить, что образование нанокристаллов германия из аморфной фазы под действием лазерного излучения активно исследуется [224, 225]. Это связано, в частности, с перспективами использования таких материалов для оптоэлектроники и др.

Для оценки электрохимических характеристик разработанных электродов Cu / Ge в Центре электрохимического хранения энергии в Сколтехе были изготовлены прототипы литий-ионных батарей (рисунок 32).<sup>\*</sup> Для этого использовали стекловолоконный сепаратор, 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси 1:1 об./об. этиленкарбоната и



**Рисунок 32.** Образец изготовленной полуячейки

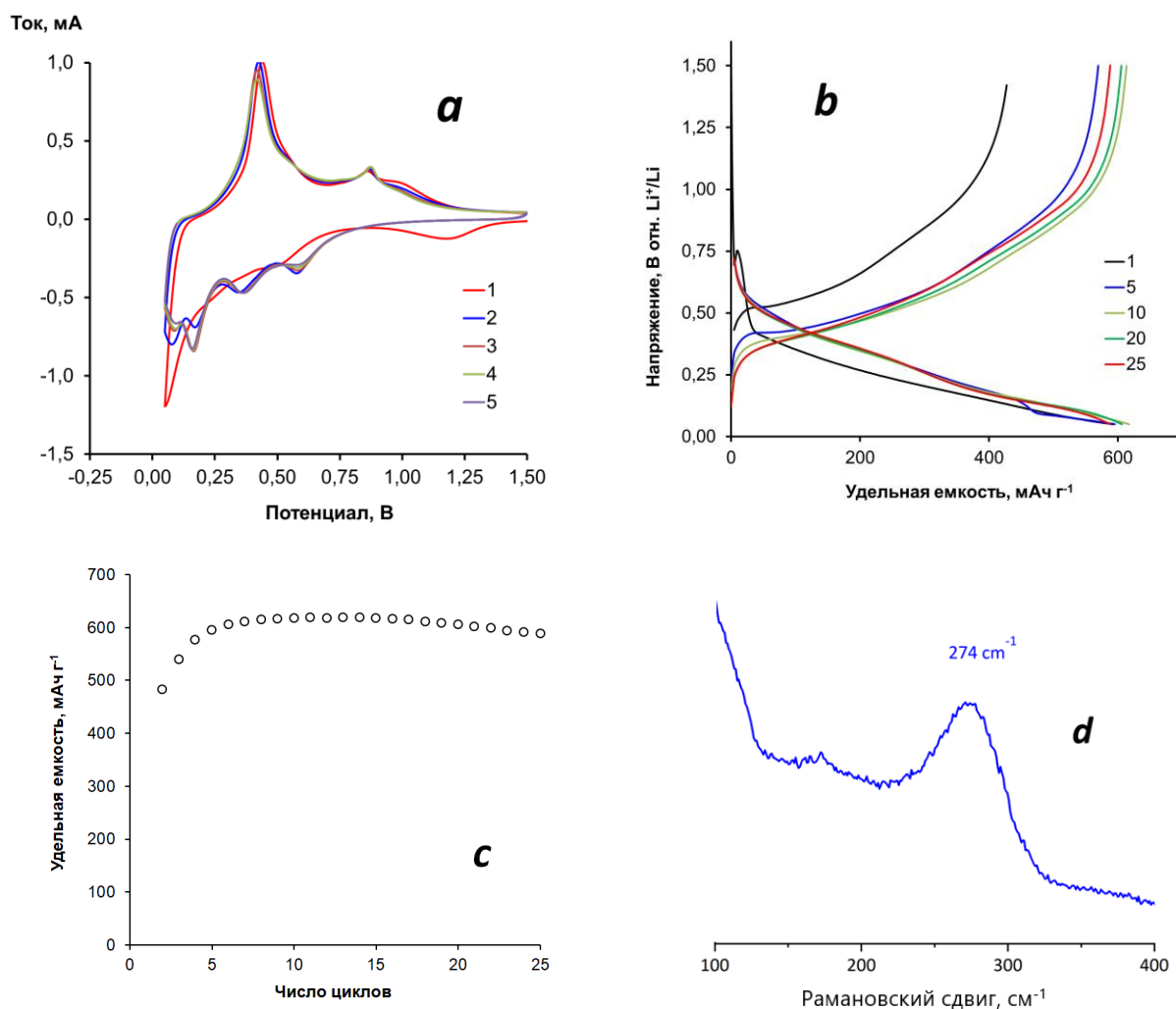
<sup>\*</sup> Литий-ионные полуячейки были протестированы В. Сивасанкараном в Центре электрохимического хранения энергии в Сколтехе.

диметилкарбоната в качестве электролита, и металлический литиевый диск, в качестве противоиэлектрода (подробное описание приведено в экспериментальной части).

Следует отметить, что осажденные нами германиевые покрытия обладают достаточно высокой адгезией, 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 применяются для повышения электропроводности, но, не обладая собственной емкостью, снижают относительную энергоемкость образца.

На рисунке 33а показаны ЦВА-кривые изготовленного полуэлемента. Видно, что когда потенциал приближается к 0 В относительно  $\text{Li}^+ / \text{Li}$ , германий литируется с образованием литий-германиевого сплава. В данном случае пик 0,43 В на реверсной части кривой соответствует делитированию и регенерации германия. Этот пик хорошо воспроизводится при последующих сканированиях, что указывает на стабильность материала в циклах заряда-разряда. Исследование образца после циклирования методом КР показывает, что германий сохраняет свою аморфную структуру (рисунок 33d).

На рисунке 33 (b, c) показаны характеристики заряда / разряда и циклические характеристики одной из изготовленных полуячеек при скорости тока 1С. Первоначально ячейки показывали низкую емкость, однако она увеличивалась с каждым следующим циклом, достигая максимального значения  $> 600 \text{ мАч г}^{-1}$  к 5-6 циклу и показывала лишь незначительное затухание после следующих  $\sim 20$  циклов (нескольких этапов заряда и разряда, сопровождающихся разрыхлением поверхности, позволяют литию проникать на всю глубину материала, обеспечивая максимальную емкость). Средний потенциал ячеек составлял  $\sim 0.35 \text{ В}$ , что характерно для германиевых анодов.

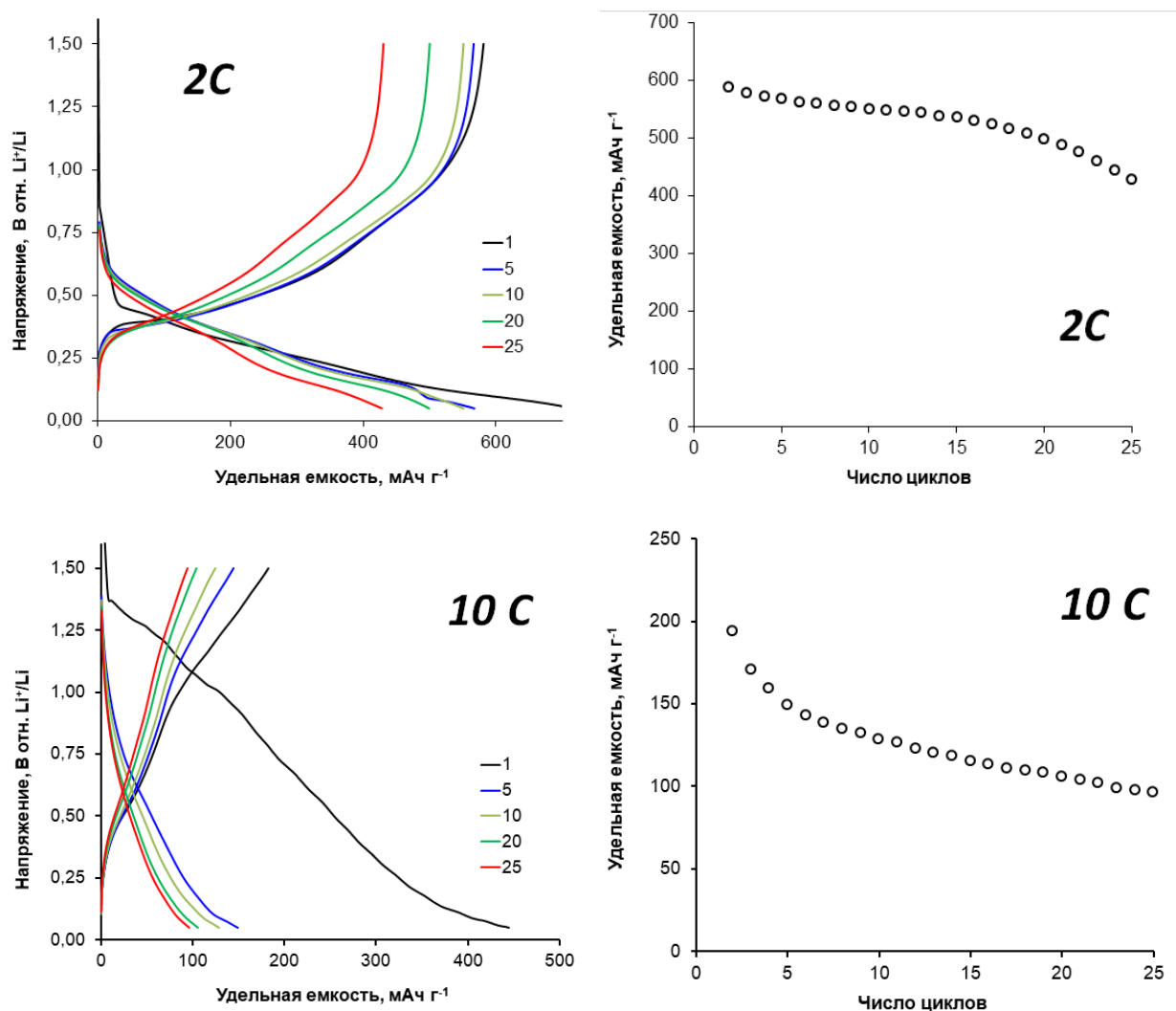


**Рисунок 33.** Циклическая вольтамперометрия (а,  $0,1 \text{ мВ с}^{-1}$ ), характеристики заряда-разряда (b), циклическое поведение (c) полуэлементов  $\text{Cu / Ge // Li}$ , испытанных в гальваностатическом режиме при скорости тока  $1\text{C}$ , и (d) КР-спектры электроосажденного германия после 5 ЦВ циклов

Сопоставимая емкость также была достигнута при скорости циклирования  $2\text{C}$  (рисунок 34). При увеличении скорости на порядок ( $10\text{C}$ ) начальная емкость составляет  $200 \text{ мАч г}^{-1}$  и уменьшается до  $\sim 100 \text{ мАч г}^{-1}$  в следующие 25 циклов (рисунок 34).

Так, нами были достигнуты удельные емкости  $\sim 600 \text{ мАч г}^{-1}$  при скоростях тока  $1\text{-}2\text{C}$ , что сопоставимо с представленными в литературе данными для германиевых анодов, изготовленных с использованием более сложных и менее экологичных методов. В частности, наночастицы Ge, полученные с помощью Mg-индуцированного восстановления или химического осаждения из паровой фазы, показывали емкости  $\sim 800 \text{ мАч г}^{-1}$

при аналогичных условиях (скорость тока  $\sim 1\text{C}$ ) [226], что, на сегодняшний день, остается одним из лучших результатов [227].



**Рисунок 34.** Изменение емкости при циклировании полужеек Ge / Li и соответствующие характеристики заряда-разряда при скоростях тока 2 С и 10 С.

Таким образом, в данной диссертационной работе представлен новый экологически безопасный подход к электроосаждению наноструктурированных германиевых анодных материалов. Предложенный метод позволяет отказаться от использования агрессивных, токсичных и химически нестабильных галогенидов германия в пользу экологически безопасных органических реагентов – лимонной и уксусной кислот и пропиленгликоля. Оптимизация процесса электролиза позволила нам достичь контролируемого выделения катодного водорода и, как следствие,

восстановления Ge (IV) до Ge (0), который осаждался на катоде в виде однородных наноструктурированных пленок. Качество нанесенных покрытий было определено с помощью СЭМ, ПЭМ, ЭДС и РФА анализов и спектроскопии комбинационного рассеяния. Предложенный подход не требует ни высокотемпературного восстановления GeO<sub>2</sub> до металлического германия, ни получения GeCl<sub>4</sub> в сочетании со сложной очисткой и обработкой этого агрессивного вещества. Вместо этого GeO<sub>2</sub> просто кипятится с лимонной кислотой, и полученный продукт используется для процесса электроосаждения. Важно, что электролиз может быть проведен в максимально простых и пригодных для масштабирования гальваностатических условиях без разделения катодного и анодного пространства.

Необходимо отметить, что литий-ионные полужайки, собранные с использованием полученных материалов, показали значительную удельную емкость > 600 мАч г<sup>-1</sup> во время циклирования при скоростях тока 1-2 С. Полученные результаты подтвердили, что осажденные нами наноструктурированные покрытия Ge (0) обладают характеристиками сопоставимыми с лучшими германиевыми анодами, изготовленными с использованием более сложных и менее безопасных для окружающей среды методов.

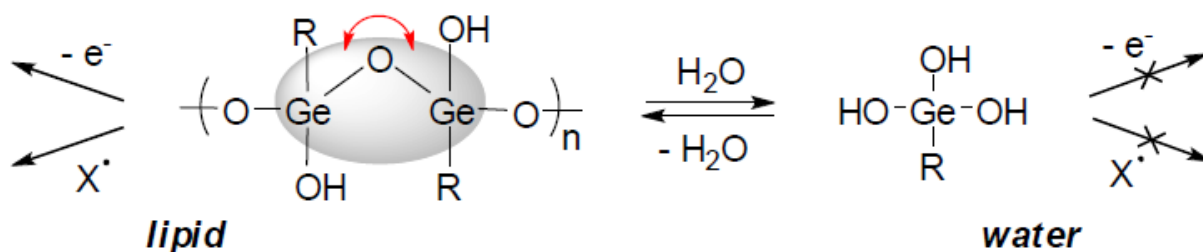
## **2.2. Наноразмерный сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания (2-CEGS) как перспективная альтернатива неорганическим материалам**

В предыдущих разделах диссертационной работы были предложены различные подходы к конверсии диоксида германия для получения наноматериалов эффективных в анодах литий-ионных аккумуляторов. Однако, как было показано при анализе литературных данных, использование в качестве анодного материала непосредственно диоксида германия также позволяет достичь высокой емкости (~ 740 мА ч г<sup>-1</sup>) в первых

циклах заряда-разряда батареи [228]. Тем не менее, обладая жесткой трехмерной структурой, данное соединение быстро разрушается в процессе литирования-делитирования. Поэтому успешные работы в этой области основаны на использовании наночастиц и композитов на основе диоксида германия, получение которых затруднительно даже в лабораторных условиях и чрезвычайно усложняет возможность масштабирования.

В тоже время в области медицины активно исследуется сесквиоксид 2-карбокسيэтилгермания (2-CEGS) - водорастворимый органический аналог  $\text{GeO}_2$  [229, 230, 231]. Впервые синтезированное более полувека назад в ИОХ АН СССР В.Ф. Мироновым [232] это соединение, насколько нам известно, изучалось только как биологически активный агент, но не рассматривалось ранее в материаловедении.

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 36). В отличие от диоксида германия, эти структуры легко гидролизуются водой и, следовательно, относительно растворимы. Нами было показано, что в воде гидролизованный 2-CEGS теряет свои антиоксидантные свойства, но при этом сохраняет эффективность в неводных средах (рисунок 35).

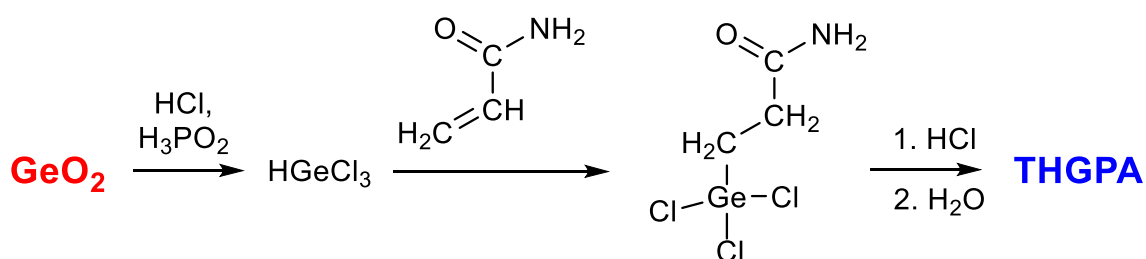


**Рисунок 35.** Антиоксидантная реакционная способность Ge-132 в липидной и водной среде

Такое поведение формально напоминает условия работы материала анода в литий-ионных батареях, где анод действует как восстановитель («антиоксидант») по отношению к катионам лития.

Поэтому нами было проведено исследование возможности применения 2-CEGS как потенциально энергоемкого и стабильного при циклировании органического аналога  $\text{GeO}_2$  в анодах литий-ионных батарей.

Для этого из диоксида германия была синтезирована 3-(тригидроксигермил) пропановая кислота (THGPA) (схема 4).

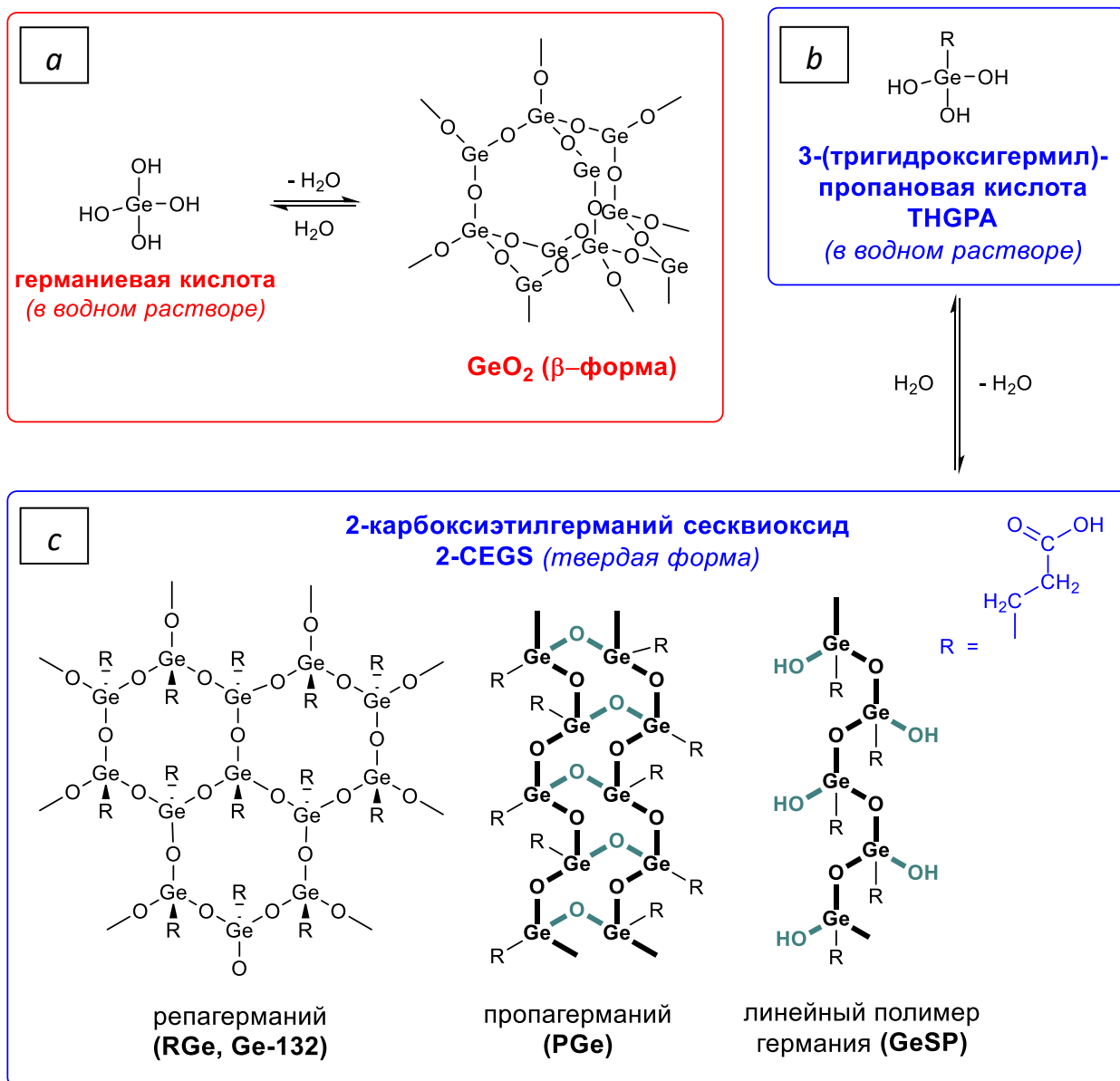


**Схема 4.**

Строение и чистота продукта были подтверждены методами ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  (рисунок 39) и масс-спектроскопии высокого разрешения (рисунок 37).

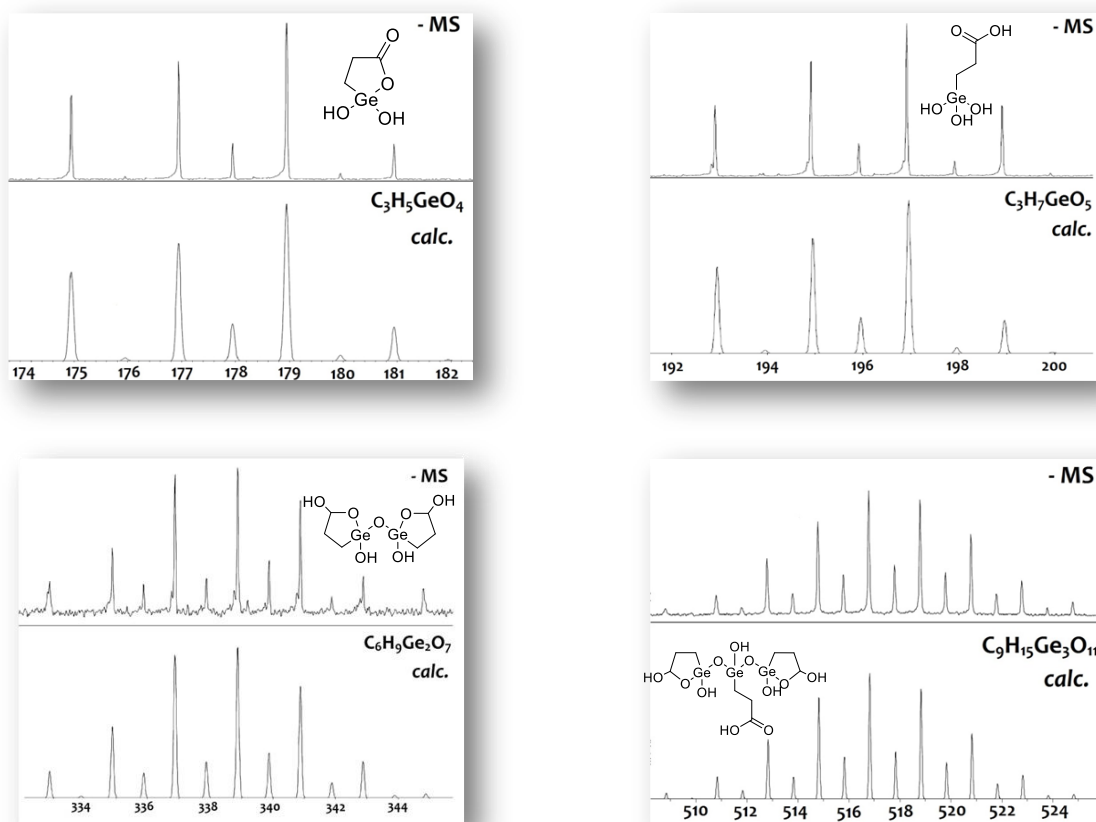
3-(тригидроксигермил) пропановая кислота является структурным аналогом германиевой кислоты (рисунок 36), в которой одна из гидроксильных групп заменена объемным и гидрофильным органическим заместителем. Присутствие последнего препятствует упаковыванию THGPA при дегидратации в устойчивые полимерные 3D-формы, вместо которых образуются двумерные слои и одномерные цепочки. В отличие от диоксида германия, эти структуры легко гидролизуются водой и, следовательно, относительно растворимы (что объясняет широкое распространение 2-CEGS в биомедицинских областях в качестве водорастворимого соединения германия [233]).





**Рисунок 36.** а) Диоксид германия в водном растворе (германиевая кислота) и в отсутствие воды (3D-полимер, представлена  $\beta$ -форма); б) сесквиоксид 2-карбокسيэтилгермания (2-CEGS) в водном растворе (3-(тригидроксигермил)-пропановая кислота); в) его различные структурные формы, возникающие в результате дегидратации – репагерманий - RGe (2D полимер), пропагерманий - PGe и GeSP (линейные полимеры).

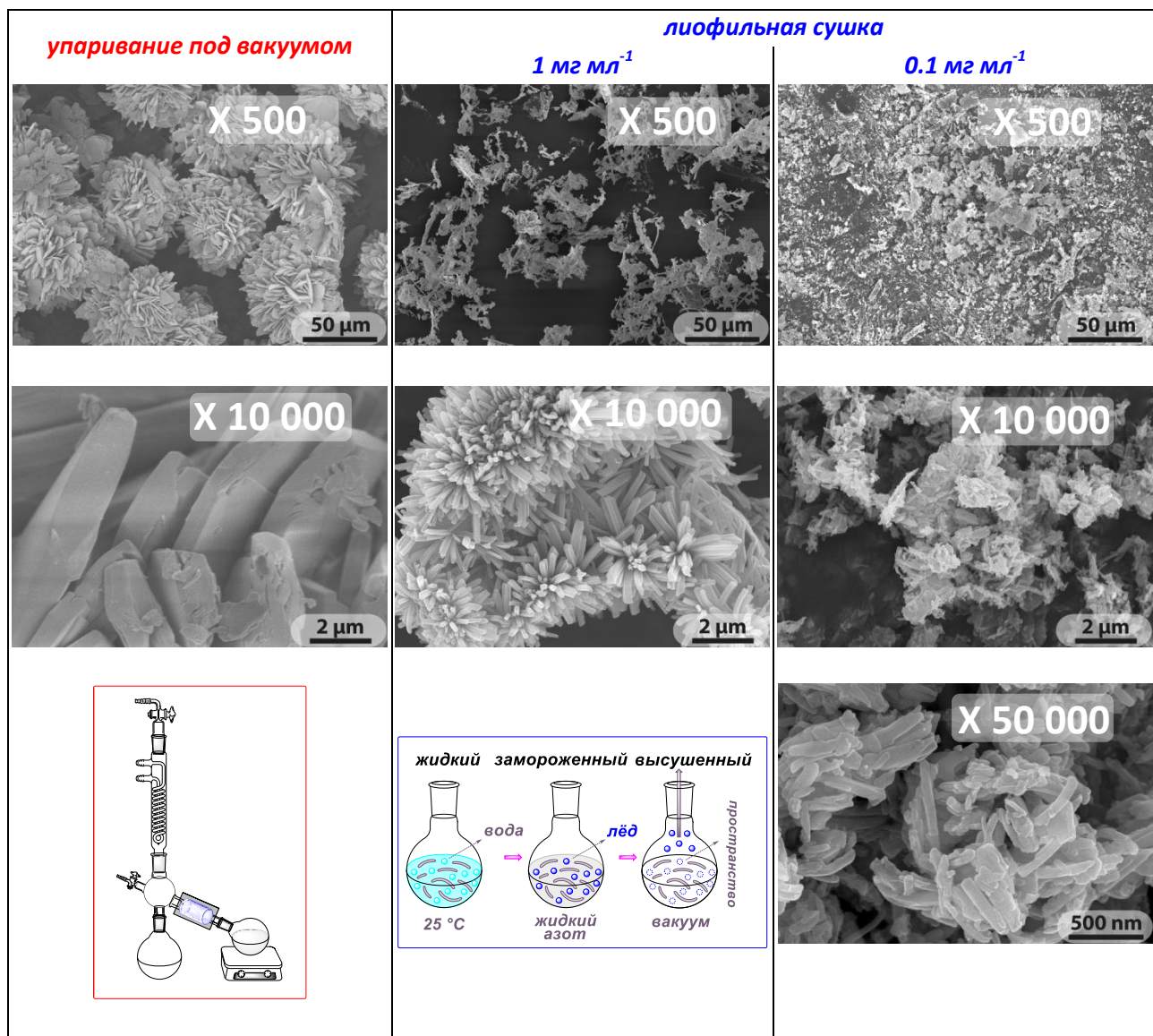
Для подтверждения структуры соединения нами были записаны масс-спектры высокого разрешения путем распыления в электрическом поле (ESI-HRMS) в смеси вода / ацетонитрил 1:1 (рисунок 37). Несмотря на то, что в разбавленных водных растворах наблюдается только мономерная форма триола, в присутствии ацетонитрила удается зарегистрировать также дегидратированную форму и формы димерных и тримерных частиц.



**Рисунок 37.** Фрагменты спектра ESI-HRMS 2-CEGS в  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  1:1 (об.). Ионизация при напряжении распылительной иглы 3,2 кВ,  $T = 180^\circ\text{C}$

Мы предположили, 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 предпринято соответствующее исследование.

Упаривание водного раствора THGPA 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  $\sim 1$  мкм и диаметром 10-20 мкм (рисунок 38, слева). Медленная кристаллизация данного образца в течение от нескольких дней до нескольких недель приводит к образованию кристаллического продукта, по данным рентгеноструктурного исследования идентичного по параметрам охарактеризованной Tsutsui с соавт. [234] 2D-полимерной форме 2-CEGS («репагерманий» - RGe, рисунок 36).



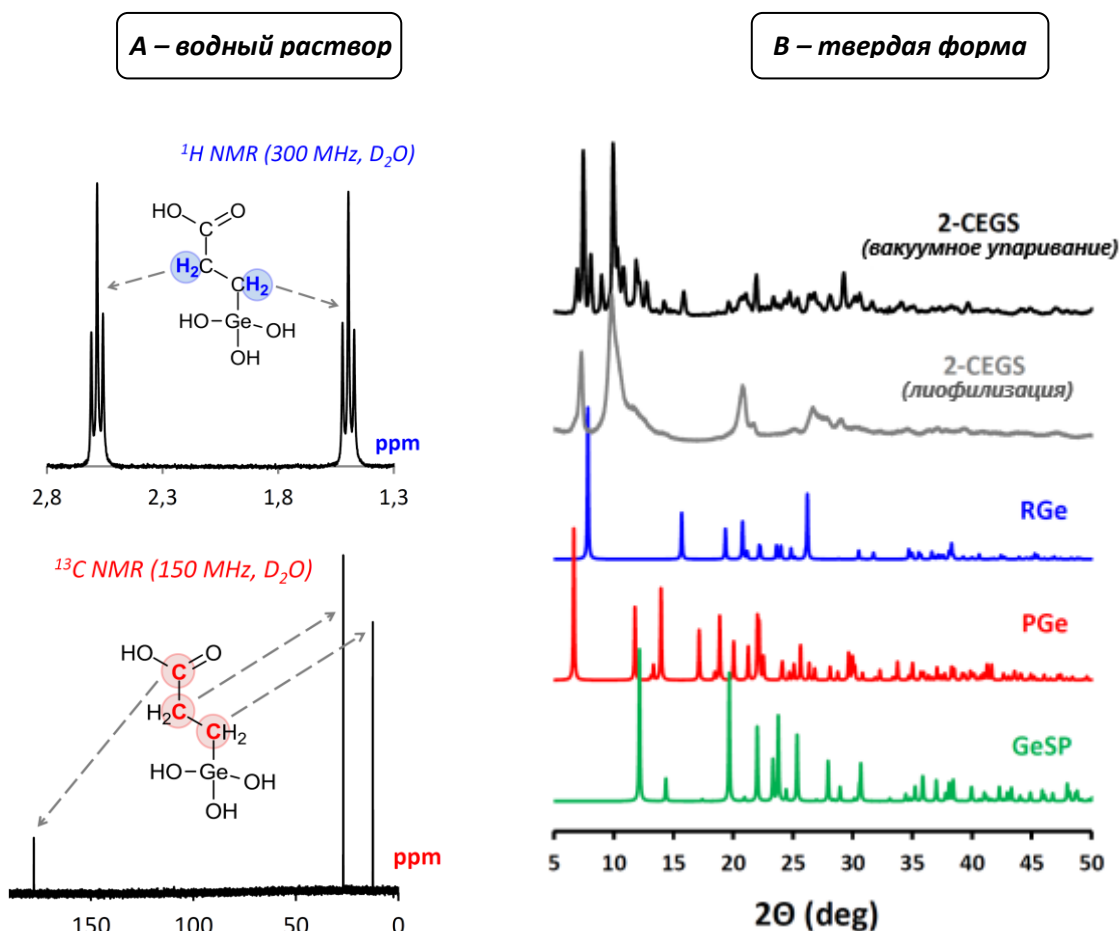
**Рисунок 38.** Данные СЭМ образцов 2-CEGS, полученных вакуумным упариванием (слева) и лиофилизацией его водных растворов 1 мг / мл (в центре) и 0.1 мг / мл (справа)

При этом рентгенофазовый анализ образца, полученного вакуумным упариванием, показывает наличие как сигналов, отвечающих RGe, так и другим фазам.

На рисунке 39 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 36). На рисунке 39 представлены их модельные дифрактограммы, построенные на основании данных рентгеноструктурного анализа этих форм в [234,235].



**Рисунок 39.** (А)  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектры 2-CEGS (10 мг / мл, водный раствор) и (В) 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.

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

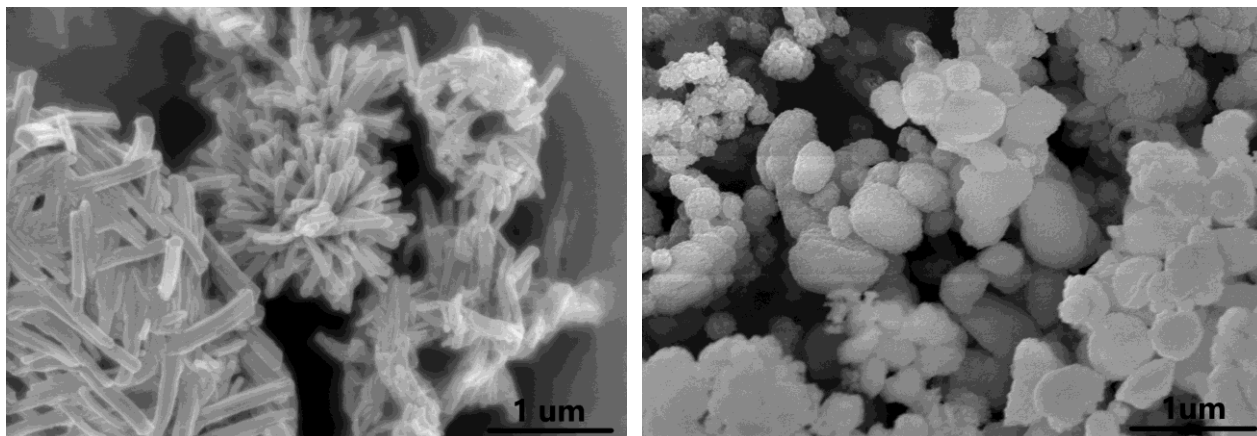
Максимальное уменьшение размера частиц 2-CEGS, полученных после удаления воды, вплоть до наноуровня потенциально могло бы улучшить качество материала, участвующего в обратимом гетерогенном процессе. Поэтому нами была исследована соответствующая возможность путем отказа от прямого упаривания раствора THGPA под вакуумом в пользу его лиофилизации. Это простой и широко распространенный в лабораторной и промышленной практике метод удаления воды, суть которого состоит в замораживании раствора и последующей сублимации под вакуумом (рисунок 38, центр/снизу). При этом твердое агрегатное состояние раствора на протяжении всего процесса способствует снижению степени агломерации остающихся после удаления воды частиц.

На рисунке 38 (центр) представлены СЭМ-изображения образца 2-CEGS, полученного путем лиофильной сушки водного раствора THGPA концентрацией  $1 \text{ мг мл}^{-1}$ . 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  $\sim 200 \text{ нм}$  и длиной  $1.5 - 2 \text{ мкм}$ .

Дальнейшее снижение концентрации раствора THGPA, подвергающегося сушке, до  $0.1 \text{ мг мл}^{-1}$  позволяет получить игольчатые наночастицы 2-CEGS толщиной до  $50 \text{ нм}$  и длиной  $\sim 500 \text{ нм}$  (рисунок 38, 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 («пух»). На рисунке 39 представлена дифрактограмма полученного препарата. 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 материалов, в которых упорядоченное расположение атомов на дальних расстояниях в кристаллитах ограничено их небольшими размерами. Стоит отметить, что лиофилизация  $0.5 \text{ мг мл}^{-1}$  водного раствора 2-CEGS также позволяет получать наноразмерный материал (рисунок 40).

Мы также исследовали возможность получения наноразмерного  $\text{GeO}_2$  путем лиофилизации его водного раствора концентрацией  $0.1 \text{ мг мл}^{-1}$ . Однако это привело к образованию микрочастиц  $\text{GeO}_2$ , собранных в агломераты круглой формы, в связи с чем, данный материал в дальнейшем не рассматривался нами как потенциально перспективный в анодах литий-ионных аккумуляторов (рисунок 40).



**Рисунок 40.** СЭМ-изображения образца (слева) 2-CEGS, полученного лиофилизацией его водного раствора  $0,5 \text{ мг / мл}$ , (справа)  $\text{GeO}_2$ , полученного лиофилизацией его  $0,1 \text{ мг мл}^{-1}$  водного раствора.

Таким образом, применение таких простых и распространенных на практике методов как вакуумное упаривание и лиофильная сушка позволяет получить микро- и нанопрепараты 2-CEGS, имеющие "рыхлое" полимерное строение.

В дальнейшем в Центре электрохимического хранения энергии в Сколтехе были изготовлены прототипы литий-ионных батарей, с использованием полученных ранее микро- и нанообразцов.\*

---

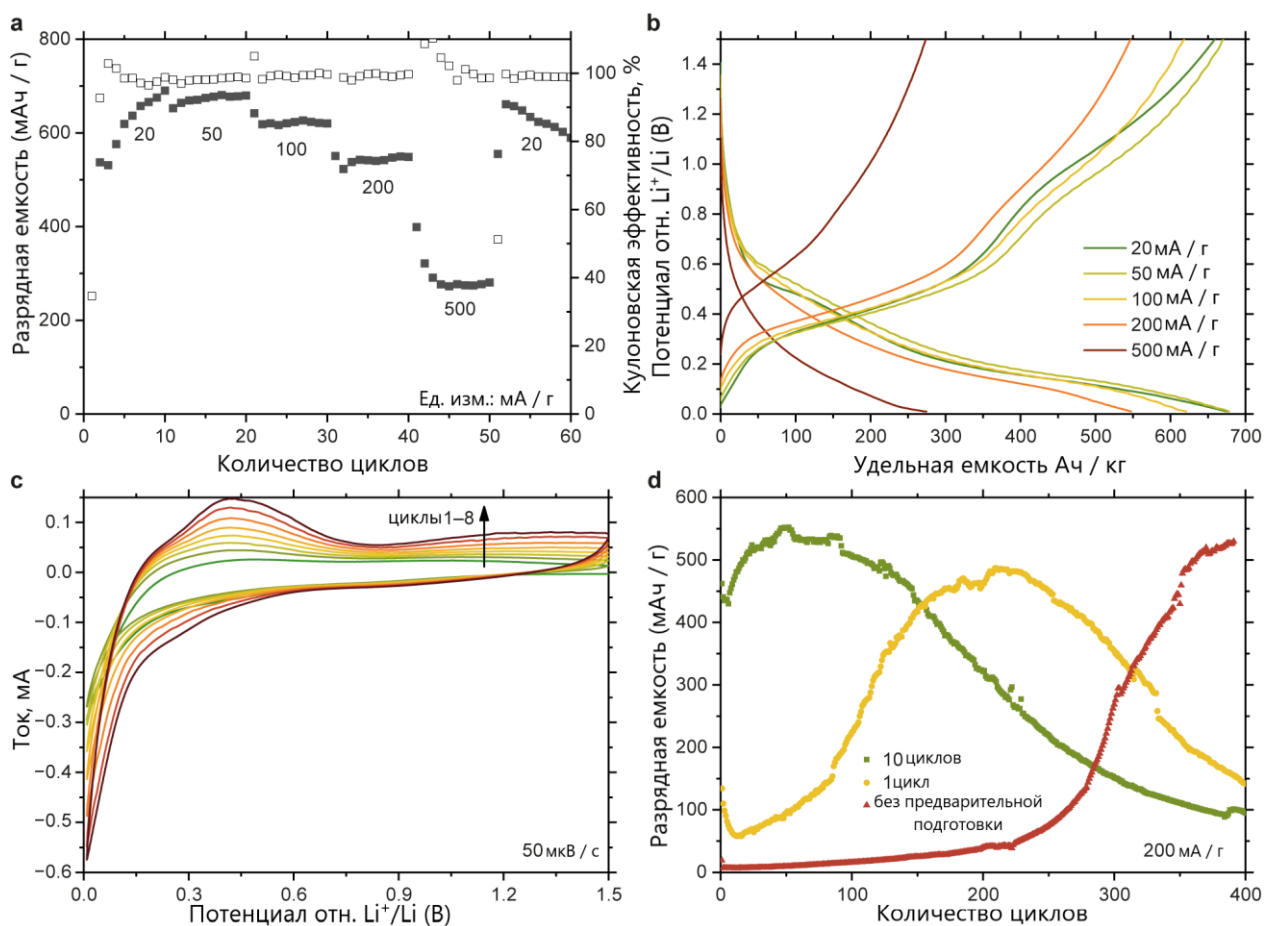
\* Литий-ионные полужайки были протестированы Р.Р. Капаевым в Центре электрохимического хранения энергии в Сколтехе.

При изготовлении электродов на основе 2-CEGS образец смешивали с сажей (Super P) для улучшения проводимости. Для наноразмерного 2-CEGS в диапазоне 0,01–1,5 В относительно  $\text{Li}^+ / \text{Li}$  обратимая емкость композита 2-CEGS / С составила 659 мА ч  $\text{г}^{-1}$  при плотности тока 20 мА  $\text{г}^{-1}$  (рисунок 41). При относительно высокой плотности тока, составляющей 500 мА  $\text{г}^{-1}$ , было достигнуто значение 274 мАч  $\text{г}^{-1}$ . Средний потенциал делитирования при 20 мА  $\text{г}^{-1}$  составил 0,7 В относительно  $\text{Li}^+ / \text{Li}$ , что является типичным значением для легированных анодов на основе Ge, Sn или Bi. [236, 237]

Кривые заряда-разряда и ЦВА характерны для германия, что указывает на необратимое восстановление 2-CEGS до Ge во время начальных циклов. Протекание этого процесса, по-видимому, вызывает эффект активации, т.е. рост удельной емкости в течение первых циклов. Эта активация происходит в результате увеличения проводимости материала вследствие превращения непроводящего 2-CEGS в металлический Ge. Явление активации было особенно ярко выражено при относительно высокой плотности тока 200 мА  $\text{г}^{-1}$  (рисунок 41d). Без предварительной подготовки электродов емкость составляла <100 мАч  $\text{г}^{-1}$  в течение первых  $\approx 250$  циклов, а затем постепенно увеличивалась до  $\approx 550$  мАч  $\text{г}^{-1}$  к 400-му циклу. Однако если материал был загружен и разряжен при 20 мА  $\text{г}^{-1}$  перед циклированием, емкость достигала своего максимума после  $\approx 200$  циклов.

Более того, если было выполнено десять предварительных циклов при 20 мА  $\text{г}^{-1}$ , то максимальная емкость  $\approx 550$  мАч  $\text{г}^{-1}$  достигалась уже к пятидесятому циклу. Такое поведение указывает на то, что кинетика необратимого превращения 2-CEGS в металлический Ge значительно медленнее, чем литирование / делитирование Ge. Возможная причина такой медленной кинетики - низкая проводимость 2-CEGS, препятствующая переносу электронов. После активации материал демонстрирует умеренную стабильность при циклировании с сохранением  $\approx 80$  % емкости после 100 циклов и  $\approx 60$  % после 150 циклов.





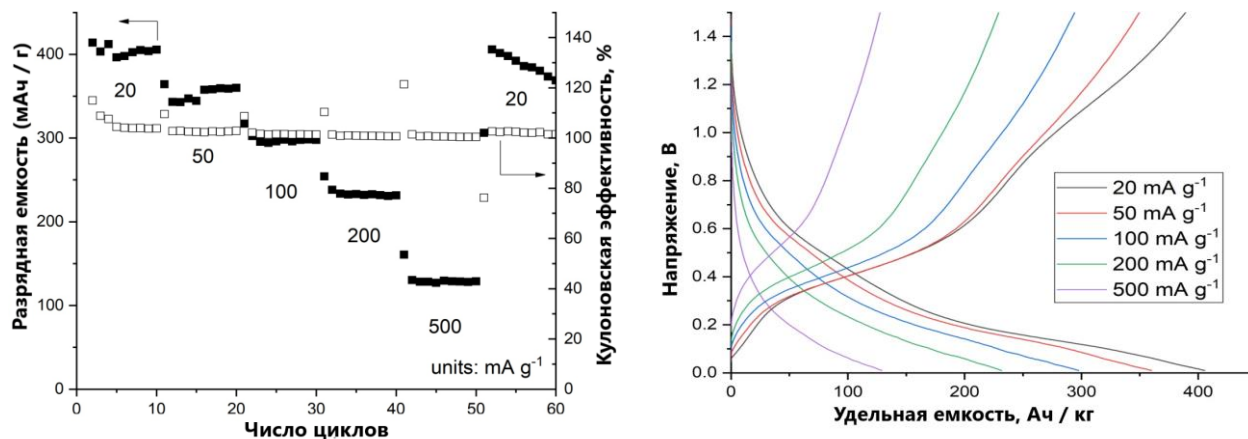
**Рисунок 41.** Электрохимическое поведение наноразмерного 2-CEGS, полученного лиофилизацией его  $0.1 \text{ мг мл}^{-1}$  водного раствора: (а) удельная емкость и кулоновская эффективность при различных плотностях тока; (б) профили заряд-разряд при различных плотностях тока; (с) циклические вольтамперограммы, записанные при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мкВ / с}$ ; (д) удельная емкость при плотности тока  $200 \text{ мА / г}$  с различными вариантами предварительной активации.

Для микроразмерного (полученного вакуумным упариванием) образца 2-CEGS были аналогичным образом изготовлены полужайки, которые позволили достичь значения удельной емкости до  $400 \text{ мАч г}^{-1}$  (рисунок 42).

В целом 2-CEGS может эффективно применяться в качестве анодного материала для литий-ионных батарей. Полученные результаты свидетельствуют о высокой емкости таких анодов, приближающейся к  $700 \text{ мАч г}^{-1}$  (что почти вдвое больше, чем у графита) и стабильности при циклировании. Кроме того, 2-CEGS обладает такими важными характеристиками как растворимость в воде и стабильность при хранении.



Таким образом, на основе сесквиоксида 2-карбоксиэтилгермания нами предложен новый подход к созданию анодных материалов литий-ионных батарей, сохраняющих высокие качества диоксида германия по емкости, однако высокостабильных при циклировании.



**Рисунок 42.** Электрохимическое поведение микроразмерных (полученных вакуумным упариванием) образцов 2-CEGS: (сверху) удельная емкость и кулоновская эффективность при различных плотностях тока; (внизу) профили заряд-разряд при различных плотностях тока.

### 2.3. Методы получения нанопористого кремния путем

#### электрохимического травления без использования плавиковой кислоты

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

Как и в случае с германием, все основные практические методы получения кремниевых наноматериалов сопряжены с использованием агрессивных и токсичных галогенпроизводных. Однако подходы, предложенные ранее для конверсии диоксида германия, в случае с кремнием оказались трудноосуществимы. Это связано с высокой инертностью его диоксида, и как следствие, с большей практической сложностью получения гиперкоординированных производных с катехолами и оксакарбоновыми кислотами.

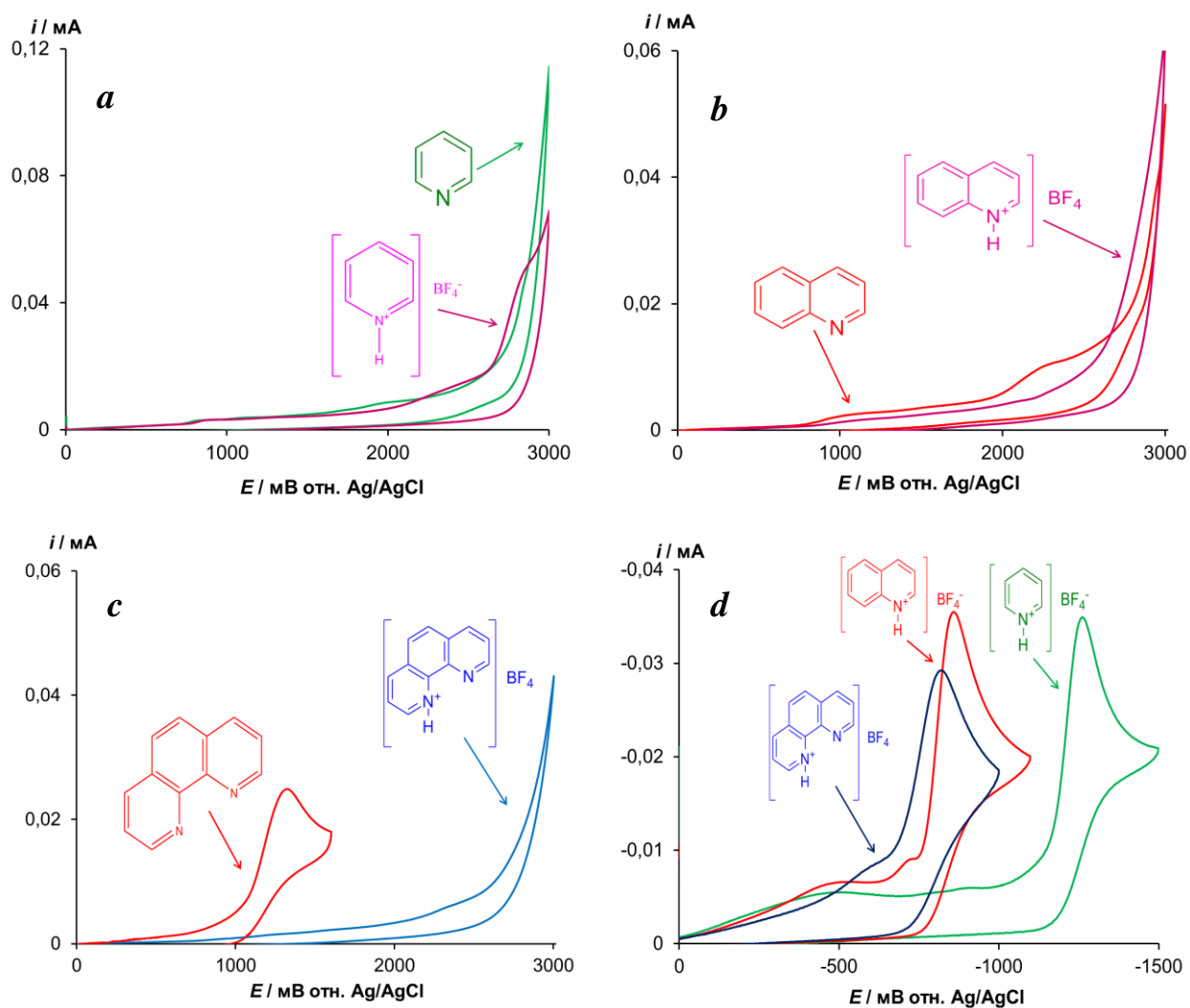
Одним из наиболее распространенных наноструктурированных кремниевых материалов является пористый кремний. Он рассматривается как привлекательная платформа для различных наномедицинских применений (адресная доставка лекарств, биологические сенсоры и др. [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76]), а также широко востребован в области изготовления литий-ионных батарей, светоизлучающих устройств, фотосенсибилизаторов, оптоэлектронных и фотоэлектрических устройств и на рынке солнечной энергетики [238, 239, 69]. Основным методом получения пористого кремния является электрохимическое травление непористого прекурсора плавиковой кислотой. Хотя последняя широко используется для этой цели, она является чрезвычайно опасным соединением, вызывающим сильные ожоги и способным разрушать глубокие слои тканей и кости, а также в некоторых случаях приводить к смерти.

### *2.3.1. Органические растворы силикофильных реагентов для электрохимического травления кремния*

В рамках выполнения данной диссертационной работы нами был развит подход к электрохимическому травлению кремния в неводных растворителях в присутствии силикофильных реагентов – солей азотсодержащих гетероциклов (пиридина (Py), хинолина (Qn), фенантролина (Phen)) и тетрафторборной кислоты, выполняющих в процессе также роль электролитов.

Для этого были исследованы электрохимические свойства ранее полученных тетрафторборатов пиридиния, хинолиния и фенантролиния (синтез описан в экспериментальной части) и исходных соединений. В качестве рабочего электрода выбран типично использующийся в таких случаях стеклоуглеродный электрод. Исследования проводились в ацетонитриле на фоне 0,1 М тетрабутиламмония тетрафторбората. Из представленных на рисунке 43 кривых видно, что пиридин и хинолин, как и

их соли, электрохимически не окисляются. Окисление фенантролина происходит при потенциале 1,1 В, но его производное не имеет пика окисления на вольтамперной кривой.

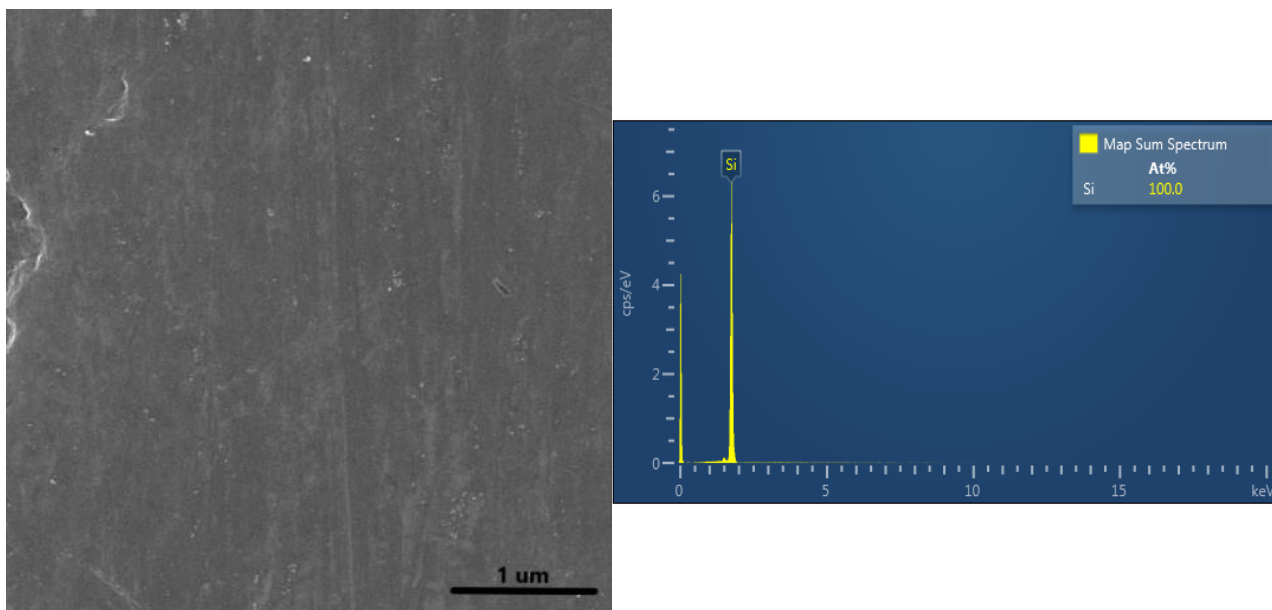


**Рисунок 43.** ЦВА-кривые окисления 5,00 ммоль  $л^{-1}$  а) Py и  $[PyH]^+BF_4^-$  б) Qn и  $[QnH]^+BF_4^-$ , в) Phen и  $[PhenH]^+BF_4^-$  и д) восстановления 5,00 ммоль  $л^{-1}$   $[PyH]^+BF_4^-$ ,  $[QnH]^+BF_4^-$  и  $[PhenH]^+BF_4^-$  в MeCN на стеклоуглеродном рабочем электроде ( $d = 1.7$  мм) при скорости наложения потенциала 100 мВ / с,  $T = 298$  К, фоновый электролит - 0,1 моль  $л^{-1}$   $Bu_4NBF_4$

Электрохимическое восстановление (рисунок 43d) тетрафторборатов пиридиния, хинолиния и фенантролиния показало, что данные соединения восстанавливаются при ранних потенциалах (-1,25 В, -0,85 В и -0,80 В, соответственно), что является важным условием для травящего агента при электрохимическом травлении кремния.

Таким образом, исходя из полученных результатов, мы предположили, что исследуемые соли гетероциклов являются перспективными агентами для травления кремния, а в ходе проведения электролиза катод следует отделять диафрагмой, во избежание протекания побочных процессов.

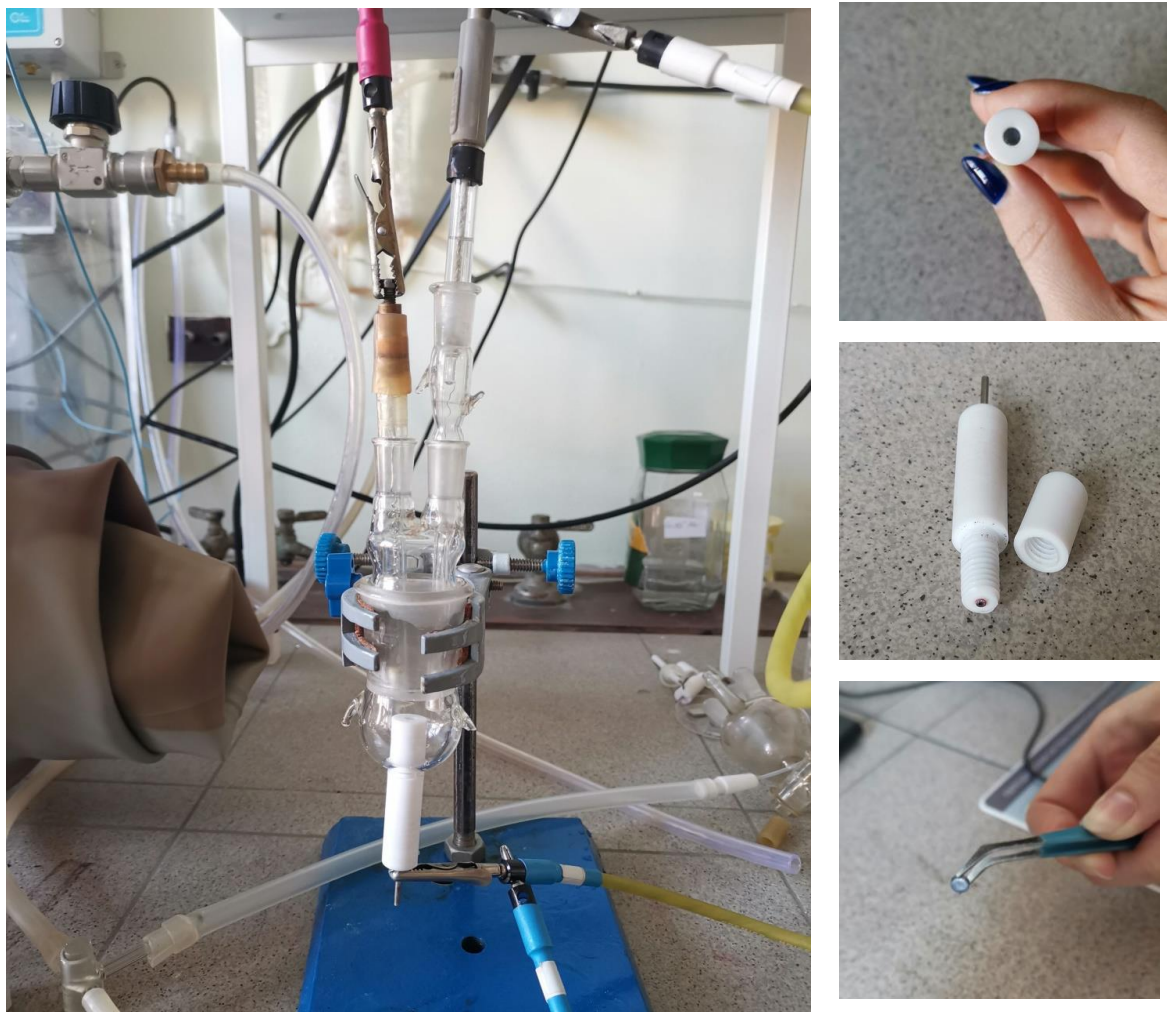
Для дальнейшего исследования из образцов промышленного монокристаллического кремния n-типа с ориентацией (111) (рисунок 44) нами была изготовлена серия дисков диаметром 5 мм и толщиной 2 мм (рисунок 45), а также электроды и электрохимическая ячейка.



**Рисунок 44.** СЭМ-изображение (слева) и спектр ЭДС (справа) образца полированного кремния.

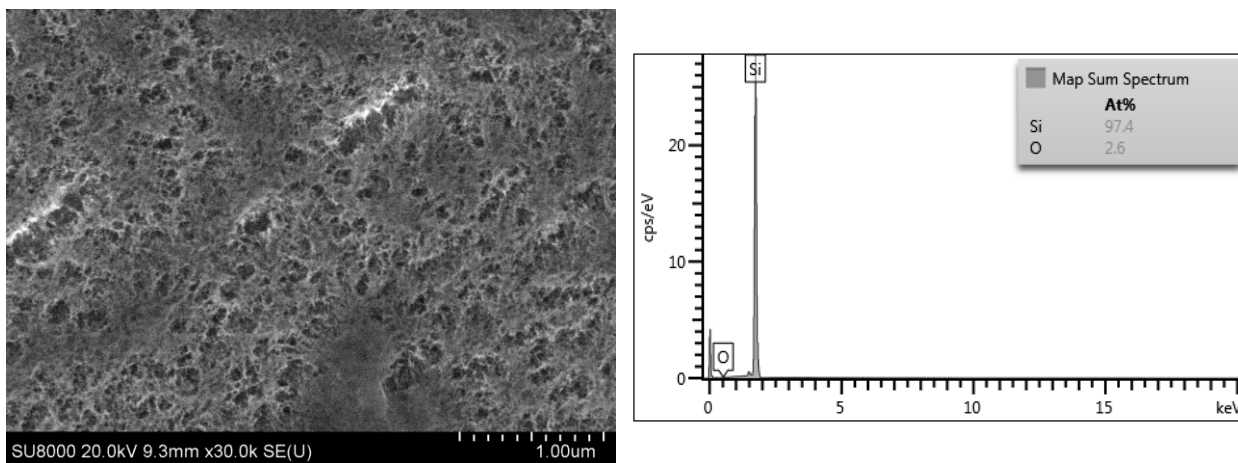
Конструкция электродов обеспечивает контакт кремниевой шайбы с электролитом только с одной стороны, а с другой – осуществляется электрический контакт со стержнем из нержавеющей стали, имеющим выход к рабочему электроду потенциостата. Конструкция электрода выполнена из ПТФЭ и позволяет помещать электрод в ячейку в «перевернутом» виде (рисунок 45), что необходимо для свободного удаления образующегося при травлении газообразного кислорода в объем электролита. Кроме того, электролизер обеспечивает постоянную площадь поверхности подвергающегося травлению кремния.

Была проведена серия экспериментов по травлению кремния в гальваностатических и потенциостатических условиях. Травление проводилось в трехгорлой ячейке; пластинка кремния выступала в качестве анода, а платиновый электрод – катода. В качестве травящего агента были использованы синтезированные ранее соли. В ходе экспериментов было выявлено, что потенциостатическое травление при потенциале 1,5 В является наиболее эффективным в данных условиях.



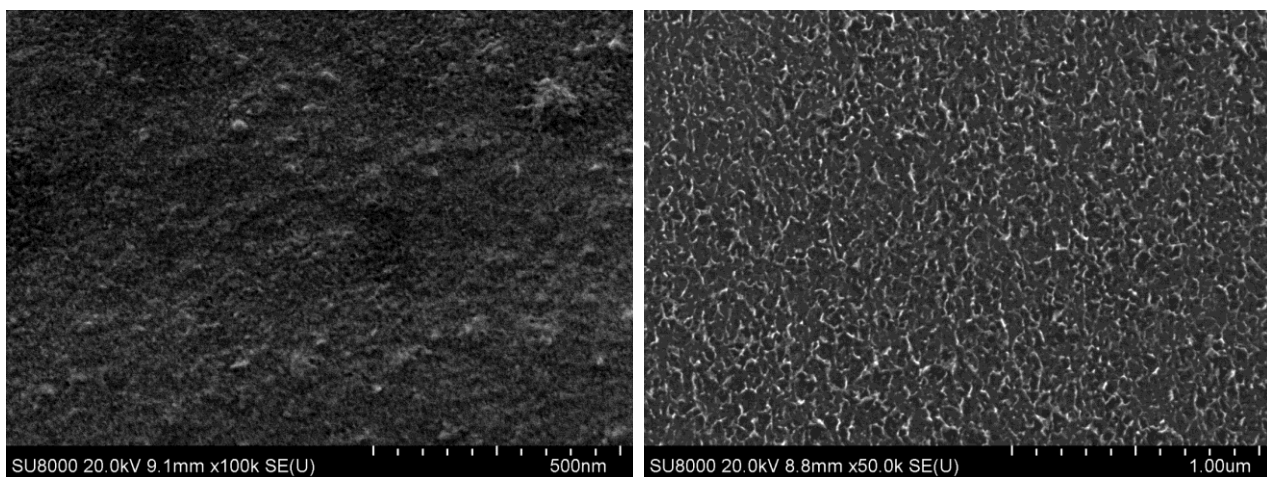
**Рисунок 45.** Фотографии а) электрохимической ячейки, б и с) электродов из ПТФЭ и д) кремниевой шайбы, применяемых для проведения процедуры травления кремния

Травление кремния в 0,25 М растворе тетрафторбората пиридиния в ацетонитриле при потенциале 1,5 В в течение 3 часов приводит к образованию пористой поверхности с порами неупорядоченной формы (рисунок 46).



**Рисунок 46.** СЭМ-изображение (слева) и ЭДС спектр (справа) кремниевой пластины после травления в 0,25 М растворе тетрафторбората пиридиния в ацетонитриле при потенциале 1,5 В в течение 3 часов.

Химический состав поверхности отображают данные ЭДС-спектроскопии (рисунок 46, справа). Видно, что это достаточно чистый кремний, с минимальным процентным содержанием примеси кислорода.



**Рисунок 47.** СЭМ-изображения кремниевой пластины после травления в 0,25 М (слева) и 0,50 М (справа) растворе тетрафторбората хинолиния в ацетонитриле при потенциале 1,5 В в течение 3 часов.

Потенциостатическое травление в 0,25 М растворе тетрафторбората хинолиния в ацетонитриле в тех же условиях приводит к развитию значительной шероховатости поверхности кремниевой пластины, но образования четкой пористой структуры не прослеживается. Однако, как видно из данных сканирующей электронной микроскопии, при увеличении



концентрации соли до 0,5 М можно наблюдать образование цепи тонких каналов и борозд толщиной порядка 20 нм (рисунок 47).

Травление в растворах тетрафторбората фенантролина различной концентрации в различных условиях не привело к образованию пор.

Таким образом, было показано, что электрохимическое травление кремния в растворах солей силикофильных реагентов позволяет получить нанопористую поверхность и отказаться от использования такого опасного и токсичного соединения, как плавиковая кислота.

### *2.3.2. Электрохимическое травление кремния в системах ионных жидкостей*

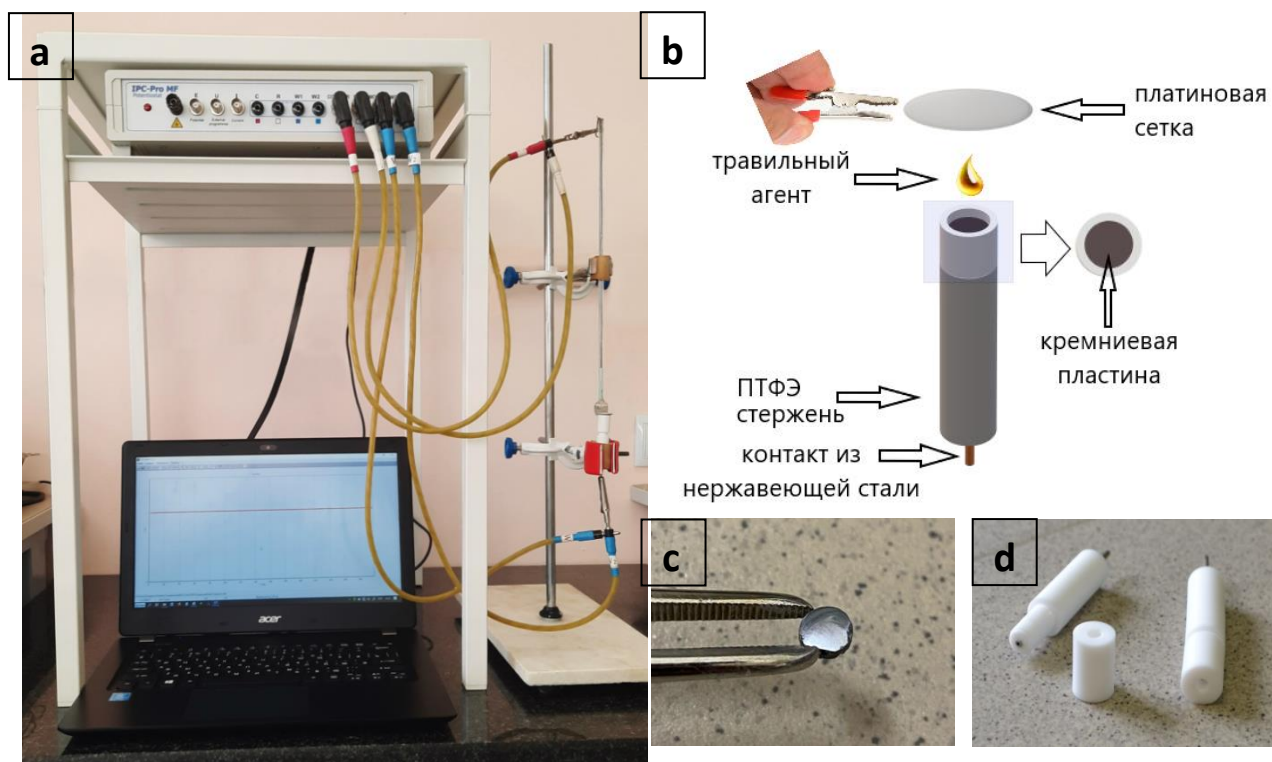
Предложенный в предыдущем разделе диссертационной работы подход был усовершенствован тем, что в качестве солей были использованы ионные жидкости.

Обладая такими уникальными свойствами, как незначительная летучесть, негорючесть и устойчивость (термическая, химическая и электрохимическая), они соответствуют приоритету концепции зеленой химии, который заключается в минимизации выброса летучих органических соединений в производстве. Поэтому ионные жидкости привлекают заслуженное внимание как среда для зеленого синтеза. Кроме того, возможность использования ионных жидкостей не только в качестве растворителя, но и активной части химического процесса, интенсивно исследуется. Например, в ионотермальном синтезе и изготовлении пористых материалов ионные жидкости используют не только как растворитель, но также как темплат [240].

Нами был предложен простой, экологически безопасный и эффективный метод изготовления пористого кремния электрохимическим травлением в системе типа «растворитель в соли» на основе ионной жидкости [НМІМ][BF<sub>4</sub>] (1-метилимидазолия тетрафторборат) без

использования плавиковой кислоты. Этот метод позволил сформировать однородные поры с возможностью контроля их размера.

Система типа «растворитель в соли» на основе ионной жидкости была получена путем смешения 1-метилимидазола с тетрафторборной кислотой в молярном соотношении 1:1 с последующей сушкой под вакуумом (подробнее описано в разделе «экспериментальная часть»). Затем было подготовлено несколько образцов  $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$  с содержанием воды 1%, 5% и 10%, которое контролировалось титрованием по Фишеру. Аналогичным способом была получена система «растворитель в соли» на основе 1-метилимидазолия гексафторфосфата  $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$  с содержанием воды 2%. В отличие от сухих ионных жидкостей, ионные жидкости, содержащие небольшое количество воды (w-IL), остаются жидкими при комнатной температуре, что позволяет использовать их для травления кремния при стандартных условиях без дополнительного нагрева.



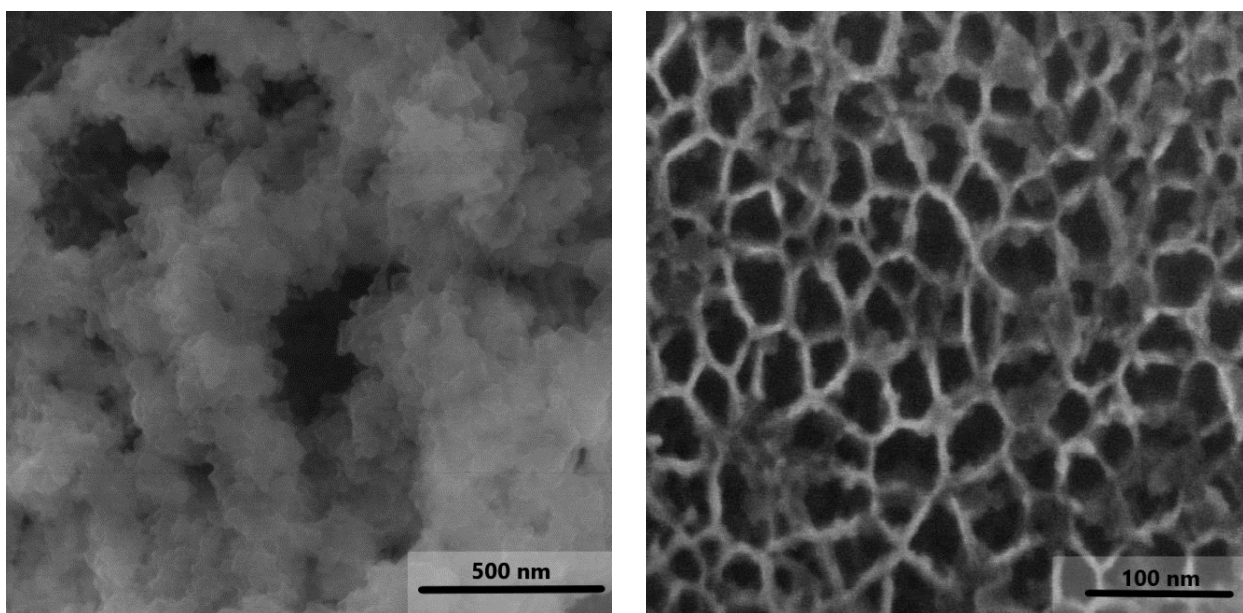
**Рисунок 48** а) Фотография установки для травления кремния, б) схема сборки ячейки для травления, в) отполированный кремниевый диск, д) ячейка из ПТФЭ



Травление образца кремния в таких системах позволило получить пористые продукты различной морфологии в зависимости от времени травления и плотности тока. В качестве непористого прекурсора брали полированные монокристаллические кремниевые пластины n-типа с ориентацией (111) (рисунок 44). Процесс травления осуществляли в режиме постоянного тока при комнатной температуре, используя ячейку из ПТФЭ, изготовленную по нашему эскизу в инновационно-техническом отделе ИОХ РАН (рисунок 48).

Следует отметить, что ячейка представляла собой тефлоновый стержень с отверстием диаметром 4 мм, поэтому геометрическая площадь травленной поверхности соответствовала размеру отверстия и не менялась от эксперимента к эксперименту. Платиновая сетка выполняла роль катода.

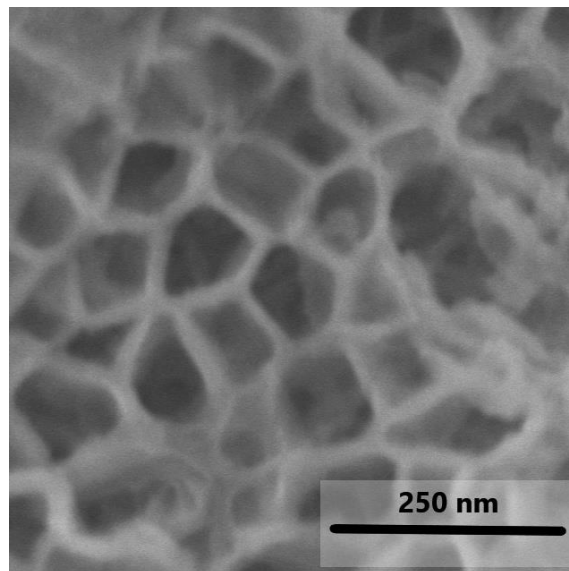
Было обнаружено, что травление в системе 1% [HMIM][BF<sub>4</sub>] w-IL при плотности тока 8 мА / см<sup>2</sup> в течение 30 минут уже приводит к значительному повышению шероховатости поверхности кремниевой пластины (рисунок 49 слева).



**Рисунок 49.** СЭМ-изображения пористого кремния, полученные травлением в 1%-ной системе [HMIM][BF<sub>4</sub>] w-IL при плотности тока 8 мА / см<sup>2</sup> в течение 30 минут (слева) и 5 часов (справа).

При дальнейшем увеличении времени травления наблюдали формирование пор. В частности, после пятичасового травления была получена однородная мезопористая поверхность с порами неправильной формы размером  $31 \pm 2$  нм, разделенными стенками  $8 \pm 1$  нм (рисунок 49).

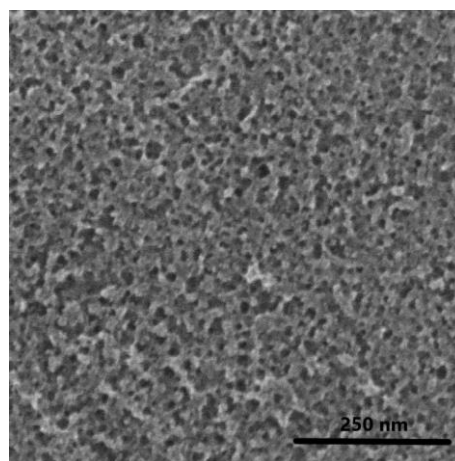
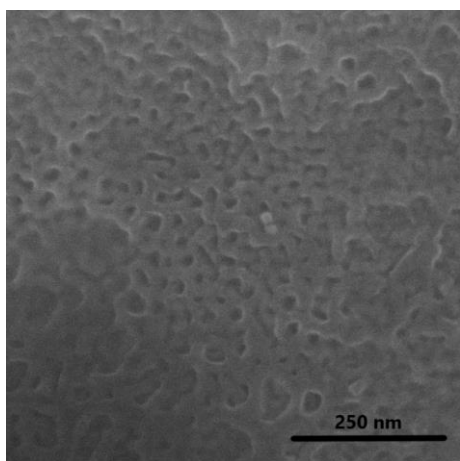
Для систем, содержащих HF в качестве реактива для травления, известно, что с ростом плотности тока увеличиваются средние значения диаметра и глубины пор [241]. Эта тенденция также наблюдается при травлении кремния в системе на основе [HMIM][BF<sub>4</sub>]. Так, для случая травления кремниевой пластины при плотности тока  $24 \text{ мА/см}^2$  в течение 1 часа видно образование однородной пористой поверхности с большим средним размером пор, чем после



**Рисунок 50.** СЭМ-изображение пористого кремния, полученного травлением 1% -ной системе [HMIM][BF<sub>4</sub>] w-IL при плотности тока  $24 \text{ мА/см}^2$  в течение 1 часа.

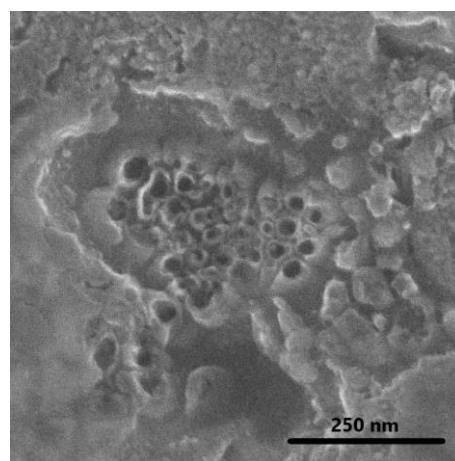
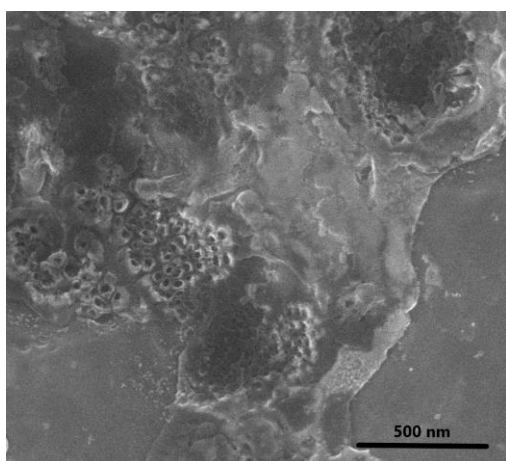
травления в течение 5 часов при плотности тока  $8 \text{ мА/см}^2$ . При этом размеры пор и стенок составляли  $79 \pm 6$  нм и  $21 \pm 1$  нм соответственно. Стоит отметить, что большинство образовавшихся пор 4 или 5-гранные (рисунок 50).

Рост содержания воды в системе на основе [HMIM][BF<sub>4</sub>] существенно влияет на характер травления. Так увеличение содержания воды до 5% привело к образованию пористого слоя, морфология которого напоминает сеть выпуклостей вокруг более глубоких зон травления сопоставимого размера (рисунок 51, справа). Этот результат является промежуточным между формированием ячеистой структуры (рисунки 49, 50) и губчатой поверхности, образующейся в результате травления с использованием w-IL с более высоким содержанием воды (10%) (рисунок 51, слева).



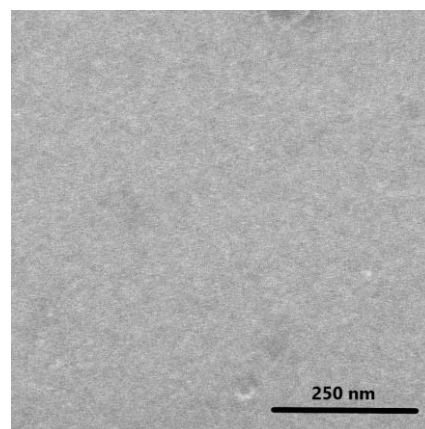
**Рисунок 51.** СЭМ-изображения пористого кремния, полученного травлением в системе [HMIM] [BF<sub>4</sub>] w-IL в течение 1 часа при плотности тока 24 мА/см<sup>2</sup> с содержанием воды (слева) 5%, (справа) 10%.

Замена аниона оказывает значительное влияние на электрохимические свойства ионной жидкости. Так алкилимидазолиевые ионные жидкости с анионом PF<sub>6</sub><sup>-</sup> имеют примерно в десять раз более высокую вязкость и в десять раз более низкую проводимость, чем с BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [242], что объясняет резкое изменение эффективности травления с помощью [HMIM][PF<sub>6</sub>]. Процесс становится неоднородным, развиваясь локально (рисунок 52), хотя на дне пораженных зон разбавление ионной жидкости продуктами травления приближает условия к менее вязким (как в случае с [HMIM][BF<sub>4</sub>]), что способствует формированию аналогичной пористой структуры (рисунок 52, справа).



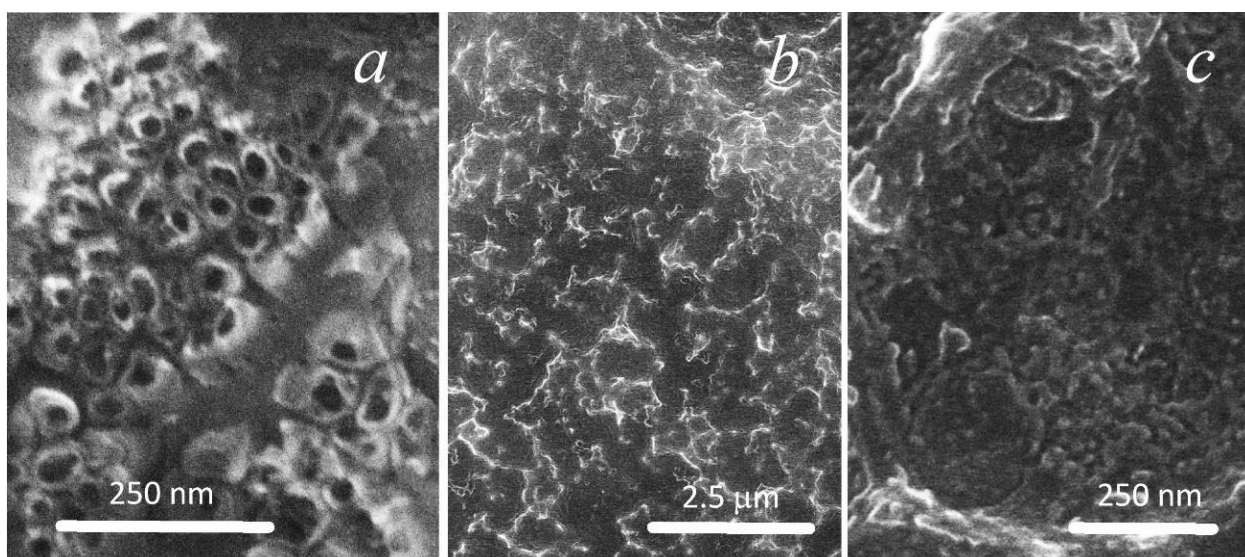
**Рисунок 52.** СЭМ-изображения пористого кремния, полученного травлением в [HMIM][PF<sub>6</sub>] с содержанием воды 2% в течение 1 часа при плотности тока 24 мА / см<sup>2</sup>.

Когда разница в вязкости / проводимости меньше (составляет  $\approx 2$  раза), видна более тонкая настройка свойств травления. Так при использовании системы на основе [BMIM][BF<sub>4</sub>] (108,25 сП и 3,53 мСм / см) происходит изотропное электрополирование (рисунок 53), а в системе [BMIM][PF<sub>6</sub>] (284, 49 сП и 1,65 мСм / см) наблюдался



**Рисунок 53.** СЭМ-изображение пористого кремния, полученного травлением с помощью [BMIM][BF<sub>4</sub>] с содержанием воды 1% в течение 1 часа при плотности тока 24 мА / см<sup>2</sup>.

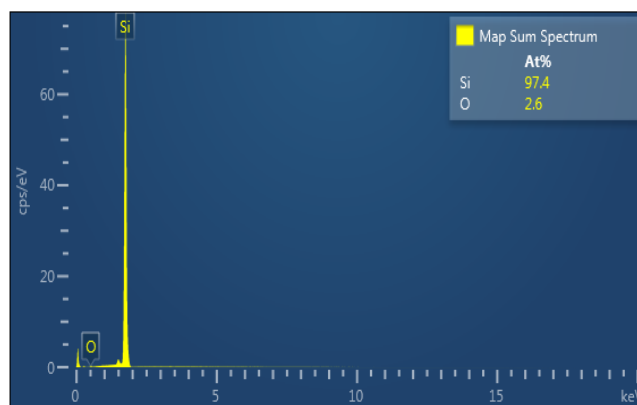
промежуточный режим, когда мезопористое травление идет одновременно с образованием структуры менее 100 нм (рисунок 54, b и c).



**Рисунок 54.** СЭМ-изображения образцов кремния, вытравленных в w-IL с анионом [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: (a) [HMIM] [PF<sub>6</sub>] (содержание воды 2%) в течение 1 часа при  $j = 24$  мА / см<sup>2</sup>, (b) и (c) [BMIM] [PF<sub>6</sub>] (содержание воды 1%) в течение 1 часа при  $j = 24$  мА / см<sup>2</sup>.

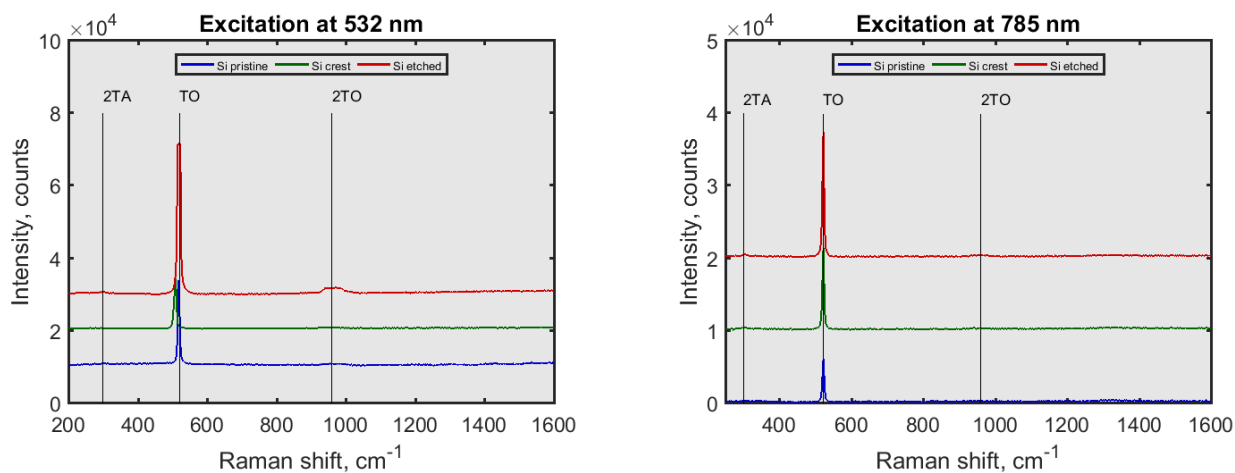
Таким образом, изменение аниона ионной жидкости оказывает существенное влияние на структуру формирующейся поверхности, а наблюдаемый эффект вязкости указывает на протекание диффузионного процесса.

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 3% (рисунок 55).



**Рисунок 55.** Спектр ЭДС образца пористого кремния, полученного травлением в 1% -ной системе [HMIM][BF<sub>4</sub>] w-IL при плотности тока 8 мА / см<sup>2</sup> в течение 5 часов.

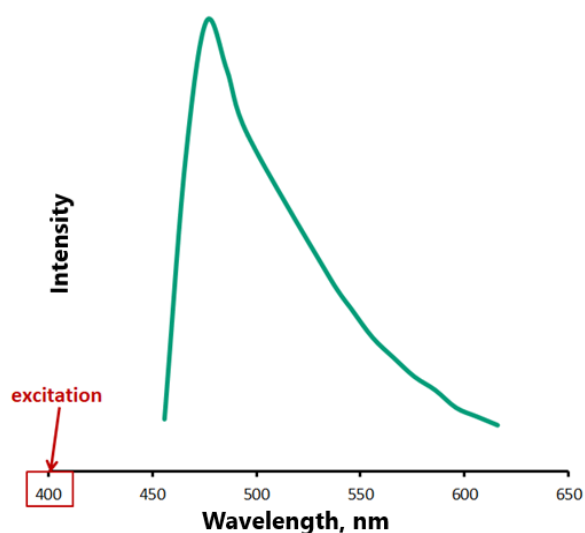
Спектры КР изучаемых образцов до и после травления довольно похожи, но с более выраженной 2ТО модой для травленного кремния особенно при длине волны возбуждающего излучения 532 нм (рисунок 56).



**Рисунок 56.** Спектры комбинационного рассеяния чистого кремния (синий), граничной области между чистым и травленным кремнием (зеленый) и пористым (травленным) кремнием (красный) при возбуждении (слева) 532 нм, (справа) 785 нм.

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 57).

Ионную жидкость, используемую для травления кремния, как показано на рисунке 49, разбавляли  $CD_3CN$  и регистрировали спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{11}B$  и  $^{19}F$ . Сравнение спектров ЯМР этой жидкости до и после эксперимента показало, что она не разлагается в процессе травления (все сигналы на всех ядрах до и после травления полностью идентичны, и только кислотный протонный сигнал сдвигается в область сильных полей,



**Рисунок 57.** Спектр флуоресценции (возбуждение при 401 нм) образца пористого кремния, полученного травлением в системе  $[HMIM][BF_4]$  с содержанием 1% воды в течение 6 часов при  $j = 8 \text{ mA} / \text{cm}^2$ .

что указывает на некоторое снижение pH). Следует отметить, что методика получения ионной жидкости включает добавление кислоты к 1-метилимидазолу, и, для исключения присутствия кислоты в продукте, последний добавляется в минимальном избытке. Примесь 1-метилимидазола в продукте мы удаляли повторной экстракцией этилацетатом. Полученный продукт представляет собой чистый  $[HMIM][BF_4]$ , который имеет характерный сдвиг кислотного протона в ацетонитриле около 12 м.д., что идентично опубликованным данным (см. [243]). Принимая во внимание жидкое состояние соли, ее можно рассматривать как небуферизованный раствор с кислотно-основным равновесием. 1-метилимидазол, частично образующийся при диссоциации соли, может окисляться во время травления. Этот факт, а также появление в процессе электролиза примеси  $HF_4$  (в таком небольшом количестве, что она не обнаруживается в спектральных данных), могут вызывать значительный сдвиг поля кислотного протона. В поддержку этого объяснения мы провели ЦВА исследование  $[HMIM][BF_4]$  в тех же условиях, что и при травлении, но в присутствии 1-метилимидазола. Было

обнаружено, что его окисление начинается при довольно низких потенциалах, а именно +0,8 В относительно Ag / AgCl (волна не имеет ярко выраженного максимума из-за высокой вязкости системы), что значительно ниже реального потенциала травления (> 2 В относительно Ag / AgCl). Также  $^1\text{H}$  ЯМР измерение [HMIM][BF<sub>4</sub>] в ацетонитриле показало, что присутствие 3 мол. % HBF<sub>4</sub> (минимальное количество, которое можно добавить в пробирку ЯМР с приемлемой точностью) вызывает высокий сдвиг поля кислотного сигнала NH-протона на 3 м.д.

Так, предложенная в данной работе ионная жидкость не разлагается в процессе травления и может рассматриваться как потенциально пригодный для повторного использования травильный агент. Конечно, интерпретация того, что данное соединение подлежит многократному использованию, поскольку не происходит его разложения, как определено методом ЯМР-спектроскопии, является лишь предварительным заключением; и в будущем нами планируется провести более тщательное изучение, включающее проверку чистоты ионных жидкостей после нескольких использований и применение более чувствительного метода.

Таким образом, высокочистый пористый кремний с однородными и контролируемыми по размеру пораами был получен с использованием влажного тетрафторбората 1-метилимидазолия в качестве раствора для травления. Такая нелетучая, невоспламеняющаяся, химически и электрохимически стабильная система является хорошей альтернативой обычно используемой агрессивной, токсичной и опасной HF. Тетрафторборат 1-метилимидазолия легко синтезируется и не требует специальных условий хранения. Более того, его можно рассматривать как потенциально пригодный для повторного использования травильный агент. Процесс травления также очень прост, безопасен и эффективен, он не требует дополнительного нагрева, контроля потенциала или каких-либо других специальных мер предосторожности. Все это делает предложенную методику пригодной для

масштабирования. Таким образом, применение системы "растворителей в соли" на основе ионных жидкостей для экологичного травления - это новый подход с отличными практическими возможностями.



### Глава 3. Экспериментальная часть

Растворители, используемые в синтезах, очищали стандартными методами [244, 245]. В работе использовались коммерческие реактивы:  $\text{GeO}_2$ , закупленный у компании «Germanium and Applications Ltd» (DG-B, ТУ 1774-001-95961127-2010, партия № 117), 3,5-ди-трет-бутилкateхол (Aldrich), 4-цианопиридин (Aldrich), 3-цианопиридин (Aldrich), уксусная кислота (Sigma-Aldrich), акриламид (Reanal), 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат (Sigma-Aldrich), 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат (ABCR), 1-метилимидазол, 99 % (Acros), тетрафтороборная кислота, 48 водн. % (Acros), гексафторофосфорная кислота, 55 водн. % (Sigma-Aldrich).

Перед использованием тетрабутиламмоний тетрафторборат (Sigma-Aldrich) переристаллизовывали из этилацетата и сушили на масляной бане при  $103 \pm 2$  °C под вакуумом масляного насоса. Для электроосаждения германиевых покрытий использовали 0,02 мм медную фольгу высокой чистоты и 1,5 мм графитовый лист TMG-L / V-2 производства ООО «ТМСпецмаш», Киев (SEM / EDS показаны на рисунке 12).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$  получены на приборах “Bruker AM-300”, “Bruker Avance II 300”, “Bruker DRX500” и “Bruker Avance 600”. Растворители для ЯМР спектроскопии ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , ацетон- $\text{d}_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) были приобретены в Deutero GmbH, Carl Roth GmbH & Co. и Solvex-D. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.), стандарты были подобраны в соответствии с Bruker Almanac [246]. Константы спин-спинового взаимодействия приведены в Гц. Сигналы описаны как “s” – синглет, “d” – дублет, “t” – триплет, “q” – квадруплет, “sext” – секстет, “sept” – септет, “m” – мультиплет, “dd” – дублет дублетов, “dt” – дублет триплетов, “td” – триплет дублетов, “tt” – триплет триплетов, “ddd” – дублет дублетов дублетов, “br s” – уширенный синглет.

ИК-спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре Second M82 с программным обеспечением SoftSpectra. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировали на FTIR-спектрометре BRUKER Vertex-70.

Элементный анализ проводили с использованием элементного анализатора Vario EL Element Analyzer.

Масс-спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker micrOTOF II, используя ионизацию электрораспылением (ESI). Измерения выполнены на отрицательных и положительных ионах (напряжение на капилляре 3200 V). Диапазон сканирования масс  $m/z$  – 50-3000, калибровка – внешняя или внутренняя (ESI Tuning Mix, Agilent). Использовался шприцевой ввод вещества, скорость потока – 3 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса – 180 °С.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2-20 кВ и рабочем расстоянии 8 - 10 мм. Морфология образцов германия и кремния исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя. На непроводящие образцы 2-CEGS был нанесен тонкий слой Au/Pd (60:40) толщиной 10 нм методом магнетронного напыления [247]. Морфологии образцов были изучены с учетом возможного влияния осажденного проводящего слоя на поверхности. [247]

Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС) проводили с использованием системы EDS Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 20-30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Изображения были получены в режиме светлого

поля поперечного электромагнитного поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Спектры комбинационного рассеяния (Раман-спектры) регистрировали с помощью лазерного спектрометра комбинационного рассеяния Jobin-Yvon LabRAM 300 с использованием возбуждения He-Ne-лазера с длиной волны 632,8 нм с мощностью в пределах 0,05, 0,5 и 1,25 мВт, а также спектрометра BWS415 (BWTEK, Германия) с лазером 785 нм и спектрометра EnSpectr532 (EnSpectr, Россия), интегрированного с лазером 532 нм и микроскопом CX41 (Olympus, Япония).

Конфокальную микроскопию проводили на конфокальном микроскопе Nikon A1, оборудованном лазерами 401 нм и 514 нм и спектральным детектором (Nikon, Япония).

Порошковые рентгенограммы регистрировали с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ , 40 кВ, 40 мА, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия отражения). Монокристаллическая рентгеновская дифрактометрия была выполнена на приборе Bruker SMART APEX2.

Спектры в УФ- и видимой области регистрировали на приборе Agilent 8453 с использованием 10 мм кварцевой ячейки.

Квантово-химические расчеты с применением теории функционала плотности (DFT) проводились с использованием пакета программ Gaussian 09 [248] на уровне B3LYP / def2tzvp. Структурные визуализации на рисунках 5 и 6 были изготовлены с помощью программного пакета ChemCraft [249].

Рентгеноструктурный анализ соединений проведен на дифрактометре “Bruker APEX II”. Все расчеты проводились с использованием программ SHELX97.[250]

Циклическая вольтамперометрия была выполнена с использованием управляемого компьютером потенциостата IPC-Pro-MF производства

Эконикс (погрешность скорости разверстки 1.0%; погрешность задатчика потенциала 0.25 мВ).

Электролизы выполнялись с использованием управляемого компьютером потенциостата IPC-Pro-MF производства Эконикс и источника тока QJ5003C.

Лиофилизация образцов производилась с использованием сублимационной сушилки Christ Alpha1–2.

Содержание воды в ионных жидкостях контролировалось титрованием по Фишеру с использованием прибора KAS-01 MD.

### **3.1. Экспериментальная часть к разделу 2.1.1 Синтез способных к электрохимическому восстановлению производных германия с диолами и N-донорными лигандами**

*Общая методика синтеза 3,5-ди-трет-бутилкатехолатных комплексов германия с 4-циано и 3-цианопиридином*

*Комплекс с 4-цианопиридином*

К суспензии  $\text{GeO}_2$  (0,071 г, 0,7 ммоль) в воде (15 мл) добавили 3,5-ди-трет-бутилкатехол (0,3 г, 1,3 ммоль) и 4-цианопиридин (0,141 г, 1,3 ммоль) в толуоле (15 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов до полного исчезновения  $\text{GeO}_2$ . Затем растворители упаривали на роторном испарителе в вакууме и неочищенный продукт перекристаллизовывали из толуола. Получено 0,45 г (89%) оранжевого порошка. Все описанные манипуляции проводились в атмосфере аргона.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.20 и 1.41 (оба s, 9H, tBu), 6.57 и 6.79 (оба s, 1H,  $\text{H}_{\text{tBuCat}}$ ), 7.66 и 9.14 (оба d, 2H,  $\text{H}_{\text{Py}}$ ,  $J = 4.98$  Гц). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 29.80 ( $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$ ), 31.66 ( $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$ ), 34.34 ( $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$ ), 34.69 ( $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$ ), 148.11 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 126.88 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 124.12 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 115.00 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 108.56 ( $\text{C}_{\text{Cat}}$ ), 112.93 ( $\text{C}_{\text{Cat}}$ ), 129.02 ( $\text{C}_{\text{Cat}}$ ), 133.46 ( $\text{C}_{\text{Cat}}$ ), 140.29 ( $\text{C}_{\text{Cat}}$ ), 142.20

(C<sub>Cat</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, KBr): 3128, 3108, 3077, 2962, 1654, 1616, 1577, 1477, 1445, 1418, 1361, 1318, 1284, 1237, 1210, 1025, 982, 858, 848, 828, 809, 757, 733, 719, 675, 564, 505, 459. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ): Молекулярный ион M<sup>+</sup> нестабилен, m/z 514 соответствует иону после потери N-донорных лигандов.

Элементный анализ для C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>GeN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:

вычислено, %: C, 66.59; H, 6.71; Ge, 10.07; N, 7.77.;

найдено: C, 66.89; H, 6.56; Ge, 10.34; N, 7.61.

### *Комплекс с 3-цианопиридином*

Комплекс был получен по аналогичной методике на основе GeO<sub>2</sub> (0,09 г, 0,86 ммоль), 3,5-ди-трет-бутилкатехола (0,38 г, 1,7 ммоль) и 3-цианопиридина (0,178 г, 1,7 ммоль). Был выделен из толуола в виде желтого порошка (0,40 г, 79%).

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 1.21 и 1.44 (оба s, 9H, tBu), 6.59 и 6.82 (оба d, 1H, H<sub>tBuCat</sub>, J = 1.33 Гц), 7.58 (m, 1H, H<sub>Py</sub>), 8.07 (m, 1H, H<sub>Py</sub>), 9.14 (m, 1H, H<sub>Py</sub>), 9.25 (m, 1H, H<sub>Py</sub>). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (125 МГц, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 30.22 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 32.10 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 34.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 35.1 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 109.14, 113.36, 125.63, 134.01, 140.91, 142.53, 146.78, 150.83. ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>, KBr): 2956, 2868, 1605, 1574, 1474, 1441, 1418, 1363, 1328, 1283, 1263, 1223, 1210, 1185, 1063, 1028, 985, 917, 855, 831, 811, 758, 722, 689, 656, 555, 461. Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ): m/z 514 (M<sup>+</sup> - 2 PyCN). Элементный анализ для C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>GeN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:

вычислено, %: C, 66.59; H, 6.71; Ge, 10.07; N, 7.77.;

найдено: C, 66.73; H, 6.46; Ge, 10.15; N, 7.59.

### *Циклическая вольтамперометрия*

ЦВА эксперимент проводился в 10-мл стеклянной конической электрохимической ячейке с водяной рубашкой для термостатирования. Поляризационные кривые записывались с использованием трехэлектродной схемы. В качестве рабочего использовался стеклоуглеродный электрод ( $d =$

1,7 мм), который полировался перед каждым опытом, вспомогательным электродом служила спираль из платиновой проволоки, а электродом сравнения - хлоридсеребряный электрод. Исследуемые растворы термостатировались при температуре  $25 \pm 0,5$  °С. Деаэрация растворов выполнялась путем пропускания через них аргона высокой чистоты.

### **3.2. Экспериментальная часть к разделу 2.1.2. Безгалогенный способ получения наночастиц германия из его органических производных и литий-ионные батареи высокой мощности и емкости на их основе**

#### *Общая методика синтеза оксалата, тартрата и цитрата германия*

GeO<sub>2</sub> (1,04 г, 0,01 моль) помещали в раствор щавелевой (2,70 г, 0,03 моль), винной (1,50 г, 0,01 моль) или лимонной (3,84 г, 0,02 моль) кислоты в смеси дистиллированной воды (200 мл) и уксусной кислоты (50 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2-3 часа до полного растворения GeO<sub>2</sub>. Затем раствор концентрировали на роторном испарителе, а после лиофилизировали с получением белого остатка.

#### *Оксалат германия*

Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, DMSO, δ, м.д.): 160,7. ИК-спектр (ν, см<sup>-1</sup>, KBr): 3422, 1745, 1353, 1248, 1212, 905, 827, 608, 558, 471. ESI-HRMS (масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электрораспылением): моноанион, пять молекулярных пиков, соответствующих пяти стабильным изотопам германия (в скобках приведены расчетные данные): 334.8687 (334.8716), 336.8666 (336.8695), 337.8690 (337.8708), 338.8658 (338.8687), 340.8651 (340.8688). Элементный анализ для C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>GeO<sub>14</sub>:

вычислено, %: С 19.23; Н 1.61; Ge 19.38;

найдено, %: С 19.01; Н 1.54; Ge (по золе) 19.45.

### *Тартрат германия*

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.76 (s, 4H,  $\text{HC}(\text{O})\text{C}=\text{O}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, DMSO,  $\delta$ , м.д.): 74.92 ( $\text{HC}-\text{O}$ ), 175.88 ( $\text{C}=\text{O}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3435, 1686, 1344, 1131, 1075, 938, 909, 853, 764, 639, 546, 502. ESI-HRMS: моноанион, десять молекулярных пиков, соответствующих пяти стабильным изотопам германия (в скобках приведены расчетные данные): 466.8311 (466.8326), 468.8307 (468.8305), 469.8329 (469.8319), 470.8301 (470.8295), 471.8306 (471.8297), 472.8281 (472.8281), 473.8290 (473.8288), 474.8274 (474.8266), 475.8269 (475.8299), 476.8274 (476.8267). Элементный анализ для  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ge}_2\text{O}_{16}$ :

вычислено, %: C 18.86; H 2.37; Ge 28.52;

найдено, %: C 18.82; H 2.43; Ge (по золе) 28.53.

### *Цитрат германия*

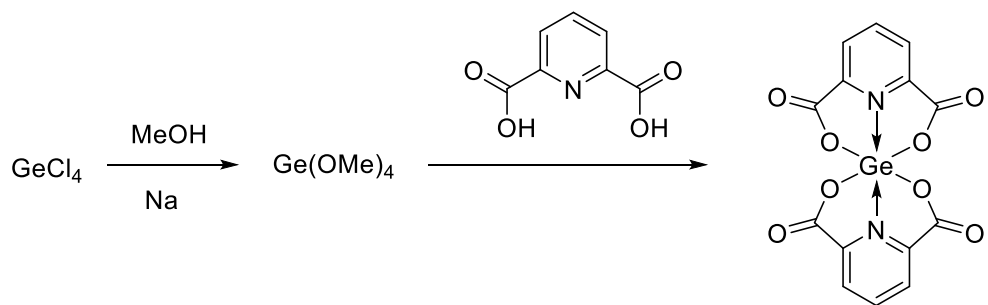
Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, DMSO,  $\delta$ , м.д.): 2.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 6.71 (br.s, OH). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц, DMSO,  $\delta$ , м.д.): 42.9 ( $\text{CH}_2$ ), 74.2 ( $\text{C}_{\text{tert}}$ ), 171.9 ( $\text{COO}$ ), 176.6 ( $\text{COOH}$ ). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 3401, 2643, 1726, 1404, 1349, 1224, 1083, 926, 862, 732, 582. ESI-HRMS: моноанион, пять молекулярных пиков, соответствующих пяти стабильным изотопам германия (в скобках приведены расчетные данные): 448.9386 (448.9397), 450.9363 (450.9375), 451.9385 (451.9390), 452.9348 (452.9369), 454.9346 (454.9369). Элементный анализ для  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{GeO}_{16}$ :

вычислено, %: C 29.48; H 3.30; Ge 14.86;

найдено, %: C 29.76; H 3.28; Ge (по золе) 14.88.

### *Методика синтеза бис(пиридина-2,6-дикарбоната)германия*

Синтез проводили по следующей схеме:



### Схема 5

К 1.1 г (0.048 моль) металлического натрия и 25 мл абсолютного метанола при комнатной температуре в атмосфере азота добавляли 2.6 г (0.012 моль) тетрахлоргермания в течение 5 мин. Реакционную массу нагревали с обратным холодильником в течение 1.5 ч, затем охлаждали до 20 °С. Осадок представляющий собой хлорид натрия отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и трижды промывали 15 мл метанола. К полученному фильтрату, содержащему раствор тетраметоксигермания в метаноле, добавляли 3 г (0.18 моль) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, в атмосфере азота нагревали с обратным холодильником при энергичном помешивании при температуре кипения (64 °С) в течение 3 ч. Осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, дважды промывали 10 мл метанола и высушивали при температуре 40 °С в вакууме водоструйного насоса в течение 3 ч. Выход составлял 3.45 г (95%).

Полученное соединение представляет собой бесцветные кристаллические иглы. Оно умеренно растворимо в воде, диметилформамиде и диметилсульфоксиде и нерастворимо в углеводородах, хлороформе, сложных эфирах, этаноле.

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, DMSO,  $\delta$ , м.д.): 8.26 (m, 6H, Py). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (125 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 129.7 ( $\beta$ -C), 143.2 ( $\gamma$ -C), 147.8 ( $\alpha$ -C), 167.4 (C=O). ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 667, 768, 922, 1095, 1148, 1304, 1368, 1493, 1600, 1732, 3097, 2800-3100. Масс-спектр, молекулярные ионы  $\text{M}^+\text{H}^+$ , пять пиков, соответствующих пяти стабильным изотопам германия (в скобках



приведены расчетные данные): 400.9485 (400.9439), 402.9429 (402.9418), 403.9458 (403.9432), 404.9471 (404.9412), 406.9503 (406.9411).

Элементный анализ для  $C_{14}H_6GeN_2O_8$ :

Найдено, %: С 41.06; Н 1.53; Ge (по золе) 17.59; N 6.95.

Вычислено, %: С 41.74; Н 1.50; Ge 18.03; N 6.95.

### *Циклическая вольтамперометрия*

ЦВА эксперимент проводился в 10-мл стеклянной конической электрохимической ячейке с водяной рубашкой для термостатирования. Поляризационные кривые записывались с использованием трехэлектродной схемы. В качестве рабочего использовался стеклоуглеродный электрод ( $d = 1,7$  мм), который полировался перед каждым опытом, вспомогательным электродом служила спираль из платиновой проволоки, а электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод. Электрод сравнения был отделен от анализируемого раствора мостиком с керамической мембраной, заполненной фоновым электролитом для предотвращения попадания хлорида калия. Исследуемые растворы термостатировались при температуре  $25 \pm 0,5$  °С. Деаэрация растворов выполнялась путем пропускания через них аргона высокой чистоты. Аргон также пропускали через камеру над раствором, чтобы избежать контакта последнего с окружающим воздухом.

### *Электролиз*

Для нанесения покрытий наноразмерного германия на тонкую медную фольгу были изготовлены электролизеры различных размеров (один из электролизеров представлен на рисунке 26). Они представляют собой конструкцию из трех ПТФЭ пластин, центральная из которых, толщиной 10 мм, содержит отверстие диаметром 24 мм (или отверстие 60·100 мм для электролизера большего размера) и фиксирует медную фольгу на ПТФЭ пластине. Параллельно с медной фольгой аналогичным образом закрепляли

анод из платинового или графитового листа. Перед электроосаждением поверхность медной фольги отшлифовали наждачной бумагой с зернистостью 2500 и обезжирили этиловым спиртом. Электролизер погружали в раствор прекурсора, стандартно содержащий 1,25 г цитрата германия в 50 мл пропиленгликоля с добавлением 2,5 мл уксусной кислоты. Во время эксперимента система термостатировалась при  $110 \pm 2$  °С. Электролиз осуществляли в гальваностатическом режиме при 25 мА. В типичном случае процесс прекращали после осаждения  $\sim 0,5$  мг см<sup>-2</sup> германия. Полученные покрытия промывали этиловым спиртом, сушили в вакууме масляного насоса и хранили в вакуумном эксикаторе.

#### *Сборка и определение характеристик литий-ионных аккумуляторов*

Электроды Cu / Ge (0) были использованы при сборке полужеек монетного типа 2032 (рисунок 32), в качестве противоиэлектрода использовались литиевые диски. При сборке полужеек применяли стекловолоконный сепаратор, а в качестве электролита использовали стандартный раствор 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната в соотношении 1: 1 об/об (80 мкл). Сборка полужеек, а также все манипуляции с электролитом выполнялись в главбоксе MBraun, заполненном аргоном. Массовая нагрузка Ge варьировала от 0,5 мг до 1 мг в разных полужеечках. Они циклировались в гальваностатическом режиме при комнатной температуре с использованием тестера батарей Neware BTS8 в диапазоне потенциалов 0,05-1,5 В относительно Li<sup>+</sup> / Li.

### 3.3. Экспериментальная часть к разделу 2.2 Наноразмерный сесквиоксид 2-карбоксиэтилгермания (2-CEGS) как перспективная альтернатива неорганическим материалам

#### *Методика синтеза 2-карбоксиэтилгермания*

GeO<sub>2</sub> (5,0 г, 0,048 моль) помещали в смесь соляной (33 %, 43 мл) и фосфорноватистой (50 % водн., 9,5 мл) кислот. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2-3 часа до полного растворения GeO<sub>2</sub>, после чего охлаждали и трижды экстрагировали диэтиловым эфиром (50 мл). К эфирной фракции (содержащей HGeCl<sub>3</sub>) добавляли (3,1 г, 0.037 моль) акриламида. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение нескольких дней, после чего упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт растворяли в HCl (33 %, 50 мл) и кипятили в течение 3 часов с обратным холодильником. Смесь охлаждали до 20 °С и трижды экстрагировали хлороформом (50 мл). Неочищенный продукт перекристаллизовывали из воды с получением белого остатка. Для получения наноразмерного 2-CEGS готовили раствор с концентрацией 0,1 – 1 мг мл<sup>-1</sup> полученного остатка в воде и лиофилизировали его с получением белого, легкого продукта.

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, D<sub>2</sub>O, δ, м.д.): 1.58 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, J=7.5 Гц), 2.58 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, J=7.5 Гц). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, D<sub>2</sub>O, δ, м.д.): 12.49 (CH<sub>2</sub>), 26.93 (CH<sub>2</sub>), 177.90 (COOH). ИК (КВГ, см<sup>-1</sup>): 3030, 1688, 1408, 1241, 906, 801, 532. ESI-HRMS: (в скобках приведены расчетные данные) для C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>GeO<sub>4</sub>: 174.9452 (174.9436); 176.9431 (176.9414); 177.9449 (177.9428); 178.9420 (178.9406); 180.9405 (180.9407); для C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>GeO<sub>5</sub>: 192.9110 (192.9541); 194.9086 (194.9520); 195.8122 (195.9534); 196.9075 (196.9512); 198.9064 (198.9513); для C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 332.8691 (332.8839); 334.8796 (334.8817); 335.8782 (335.8831); 336.8793 (336.8807); 337.8828 (337.8810); 338.8793 (338.8792); 339.8790 (339.8801); 340.8777 (340.8778); 341.8764 (341.8803); 342.8779 (342.8780); для

$C_9H_{15}Ge_3O_{11}$ : 510.7927 (510.8326); 512.7887 (512.8305); 513.7951 (513.8318); 514.7867 (514.8296); 515.7884 (515.8309); 516.7841 (518.8278); 517.7860 (517.8288); 518.7831 (518.8266); 519.7844 (519.8279); 520.7821 (520.8256); 522.8258 (522.7807). Элементный анализ для  $C_6H_{10}Ge_2O$ :

вычислено, %: C 21.23; H 2.97; Ge 42.80;

найдено, %: C 21.10; H 2.87; Ge (по  $GeO_2$ ) 42.4.

### *Сборка и определение характеристик литий-ионных аккумуляторов*

Для приготовления электродов смешивали 2-CEGS, сажу (Super P, Gelon LIB Group) и поливинилиденфторид (PVdF, Gelon LIB Group) в N-метилпирролидоне в весовом соотношении 6: 3: 1. Полученную суспензию наносили на медную фольгу с углеродным покрытием. Электроды высушивали на воздухе при 70 °C в течение 30 минут, а затем в вакууме при 110 °C в течение 5 часов, каландрировали при комнатной температуре и снова сушили в вакууме при 110 °C в течение 5 часов. Количество нанесенного материала составляло ~ 1.5 мг / см<sup>2</sup>. Из полученных образцов в заполненном аргоном перчаточном боксе (содержание кислорода и воды <1 ppm) было изготовлено ~30 различных ячеек типа CR2032. В качестве вспомогательного электрода использовали литиевую фольгу, в качестве сепаратора - стекловолокно, электролитом служил 1 M LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат (1:1 об. /об.). Рабочие электроды циклировали в гальваностатических условиях в диапазоне 0.01–1.5 В. Удельные емкости и плотности тока были рассчитаны на общую массу 2-CEGS и Super P. Кулоновская эффективность была определена как отношение зарядов, протекших в процессе заряда (деметаллирования) и разряда (металлизации), умноженное на 100%. Циклические вольтамперограммы регистрировали при скорости развертки потенциала 50 мкВ с<sup>-1</sup> в диапазоне 0.01–1.5 В.

### 3.4. Экспериментальная часть к разделу 2.3 Методы получения нанопористого кремния путем электрохимического травления без использования плавиковой кислоты

*Общая методика синтеза 1-метилимидазолия тетрафторбората и 1-метилимидазолия гексафторфосфата*

1-Метилимидазол (5 г, 61 ммоль) помещали в круглодонную колбу и по каплям добавляли 48 % водн.  $\text{HBF}_4$  (11,16 г, 61 ммоль) или 55% водн.  $\text{HPF}_6$  (16,19 г, 61 ммоль) соответственно. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. После этого полученный желтый раствор упаривали на роторном испарителе, трижды промывали этилацетатом и сушили в вакууме в течение 5 часов при 70 °С.

*1-метилимидазолия тетрафторборат*

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (600 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.84 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.30 (s, H), 7.32 (s, H), 8.26 (s, H), 12.05 (s,  $\text{N}^+\text{-H}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 34.2, 116.9, 121.9, 136.8. Спектр  $^{11}\text{B}$  ЯМР (193 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): - 1.06 (s). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (565 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): - 150.99 (s,  $^{10}\text{BF}_4$ ) и - 151.04 (s,  $^{11}\text{BF}_4$ ), соотношение интенсивности 1:4, что соответствует естественному содержанию изотопов  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$   $\approx 20\%$  и  $\approx 80\%$  соответственно.

$[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$ , который использовался для получения пластины пористого кремния, как показано на рисунке 36 (справа) растворяли в  $\text{CD}_3\text{CN}$  и регистрировали  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  спектры ЯМР. Сигналы  $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$  до и после травления полностью идентичны на всех ядрах, и только сигнал кислого протона сигнал сдвигается в область сильного поля.

### *1-метилимидазолия гексафторфосфат*

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (600 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.16 (s, 2H), 8.37 (s, H). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.): 35.3, 119.3, 122.8, 134.8. Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (565 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-72.85$  (d,  $J = 709.14$  Гц). Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР (243 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-145.3$  (sep,  $J = 709.17$  Гц).

### *Электрохимическое травление*

Перед проведением эксперимента монокристаллическую кремниевую пластину n-типа (111) ( $d = 5$  мм, толщина = 2 мм) отполировывали полировальной пастой ГОИ, а затем обезжиривали изопропиловым спиртом. Травление проводилось в ячейке из ПТФЭ оригинальной конструкции (см. рисунок 48). Она состояла из ПТФЭ стержня, снабженного гайкой из ПТФЭ с отверстием 4 мм, позволяющей прижимать кремниевую пластину к стержню из нержавеющей стали, служившему токосъемником. Гайка из ПТФЭ также позволила нам ограничить площадь травления, поэтому она оставалась постоянной на протяжении всех экспериментов. Параллельно с кремниевой пластиной над ячейкой из ПТФЭ закрепляли катод из платиновой сетки. Травильный агент наносили на поверхность кремниевой пластины с помощью микропипетки. Процесс травления проводился в гальваностатическом режиме при плотности тока в диапазоне от  $8 \text{ mA} / \text{cm}^2$  до  $24 \text{ mA} / \text{cm}^2$ . Время травления варьировалось от 30 минут до 6 часов. После травления кремниевую пластину промывали этиловым спиртом и хранили в атмосфере аргона высокой чистоты в герметично закрытой пробирке с септой.

## 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. Предложен способ получения наночастиц германия из его диоксида, позволивший отказаться от использования токсичного тетраглорида германия в пользу его безопасных и стабильных органических производных. Показано, что данный подход эффективен при получении материалов для анодов высокочастотных литий-ионных батарей.

3. Предложена методика получения перспективных материалов для анодов литий-ионных батарей на основе сесквиоксида 2-карбокситилгермания. При этом предложен новый простой, экономичный и пригодный к масштабированию подход к получению наноразмерного препарата сесквиоксида 2-карбокситилгермания, 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. Предложен и отработан подход к получению наночастиц 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 порами. Предложенный подход пригоден для

масштабирования, а ионная жидкость может рассматриваться как подходящий для вторичного использования травильный агент.



## Список сокращений и условных обозначений

КЧ – координационное число

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

SEI – нестабильная пассивирующая пленка твёрдого электролита

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОЗМО – однократно занятая молекулярная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

Ge-DPA – бис(пиридин-2,6-дикарбонат)германия

Нас. К. Э. – насыщенный каломельный электрод

Ge-oxal – оксалат германия

Ge-tart – тартрат германия

Ge-citr – цитрат германия

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ПТФЭ – политетрафторэтилен

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния

2-CEGS – сесквиоксид 2-карбок시에тилгермания

THGPA – 3-(тригидроксигермил) пропановая кислота

ESI-HRMS – масс-спектроскопия высокого разрешения с ионизацией путем электрораспыления

Py – пиридин

Qn – хинолин

Phen – фенантролин

[HMIM][BF<sub>4</sub>] – 1-метилимидазолия тетрафторборат

[HMIM][PF<sub>6</sub>] – 1-метилимидазолия гексафторфосфат

[BMIM][BF<sub>4</sub>] – 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат

[BMIM][PF<sub>6</sub>] – 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат

## Список литературы

- 
- [1] Mannodi-Kanakkithodi A., Wang C.C., Ramprasad R. Compounds based on Group 14 elements: building blocks for advanced insulator dielectrics design // *J. Mater. Sci.* – 2015 – Т. 50. № 2. – С. 801–807.
- [2] Егорочкин А.Н. Электронное строение органических соединений кремния, германия и олова / А.Н. Егорочкин, М.Г. Воронков. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – 615 с.
- [3] Cotton F.A. *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text* / Cotton F.A., Wilkinson G. New York: Wiley, 1993. - 309–338 pp.
- [4] Mochida K., Hodota C., Hata R., Fukuzumi S. Charge-transfer spectra of permethylated polygermanes-TCNE to afford 1:1 adducts // *Organometallics* – 1993 – Т. 12. № 2. – С. 586-588.
- [5] Hlina J., Zitz R., Wagner H., Stella F., Baumgartner J., Marschner C.  $\sigma$ -Bond electron delocalization of branched oligogermanes and germanium containing oligosilanes / *Inorg. Chim. Acta* – 2014 – Т. 422. – С. 120-133.
- [6] Miller R.D., Michl J. Polysilane High Polymers / *Chem. Rev.* – 1989 – Т. 89. – № 6. – С. 1359-1410.
- [7] Bande A., Michl J. Conformational Dependence of  $\sigma$ -Electron Delocalization in Linear Chains: Permethylated Oligosilanes / *Chem. Eur. J.* – 2009 – Т. 15. № 34. – С. 8504-8517.
- [8] Fa W., Zeng X.C. Polygermanes: bandgap engineering via tensile strain and side-chain substitution / *Chem. Commun.* – 2014 – Т. 50. – С. 9126-9129.
- [9] Pitt C.G., Bursley M.M., Rogerson P.F., Catenates of the Group IV Elements. Correlation of a sigma electron energies / *J. Am. Chem. Soc.* – 1970 – Т. 92. – № 3. – С. 519-522.
- [10] Mochida K., Worley S.D., Kochi J.K., UV Photoelectron spectra of peralkylated catenates of group 4B elements (Silicon, Germanium, and Tin) / *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1985 – Т. 58. – С. 3389-3390.

- 
- [11] Szepes L., Koranyi T., Náray-Szabó G., Modelli A., Distefano G. Ultraviolet photoelectron spectra of group IV hexamethyl derivatives containing a metal-metal bond / *J. Organomet. Chem.* – 1981 – Т. 217. – № 1. – С. 35-41.
- [12] Doll K., Jansen M. Ab initio energy landscape of GeF<sub>2</sub>: A System Featuring Lone Pair Structure Candidates / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011 – Т. 50. – № 20. С. 4627–4632.
- [13] Trotter J., Akhtar M., Bartlett N. The crystal structure of germanium difluoride / *J. Chem. Soc. A.* – 1966 – Т. 30. – С. 30-33.
- [14] Воронков М.Г. Силаноны, от эфемеров к мономерам, олигомерам и полимерам / Воронков М.Г., Басенко С.В., акад. Егоров М.П. (отв. ред.). — Новосибирск: Гео, 2014. — 139 с.
- [15] Rodriguez R., Alvarado-Beltran I., Saouli J., Saffon-Merceron N., Baceiredo A., Branchadell V., Kato T. Reversible CO<sub>2</sub> Addition to a Si=O Bond and Synthesis of a Persistent SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> Cycloadduct Stabilized by a Lewis Donor-Acceptor Ligand / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018 – Т. 57. – № 10. – С. 2635-2638.
- [16] Rodriguez R., Gau D., Saouli J., Baceiredo A., Saffon-Merceron N., Branchadell V., Kato T. A Stable Monomeric SiO<sub>2</sub> Complex with Donor-Acceptor Ligands / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017 – Т. 56. – № 14. – С. 3935-3939.
- [17] Elliott S. R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids / *Nature.* – 1991 – Т. 354. – С. 445–452.
- [18] Frapper G., Saillard J.-Y., Search for New Allotropic Forms of Carbon Dioxide and Carbon Disulfide: A Density Functional Study of CX<sub>2</sub>-Based Oligomers (X = O, S) / *J. Am. Chem. Soc.* – 2000 – Т. 122. – № 22. – С. 5367–5370.
- [19] Dunlap B. I., Schweigert I. V., Purdy A. P., Snow A. W., Hu A. Thermodynamic and kinetic stabilities of CO<sub>2</sub> oligomers / *J. Chem. Phys.* – 2013 – Т. 138. – №. 13. – С. 134304.

- 
- [20] Tsuzuki S., Uchimaru T., Mikami M., Tanabe K. . Intermolecular interaction potential of the carbon dioxide dimer / *J. Chem. Phys.* – 1998. – T. 109. – №. 6. – C. 2169-2175.
- [21] Wang L.-S., Wu H., Desai S. R., Fan J., Colson S. D. A Photoelectron Spectroscopic Study of Small Silicon Oxide Clusters: SiO<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / *J. Phys. Chem.* – 1996 – T. 100. – C. 8697–8700.
- [22] Dong J., Miao L., Zhou M. Infrared spectra and density functional calculations of the SiCO<sub>4</sub> molecule in solid argon / *Chem. Phys. Lett.* – 2002 – T. 355. – №. 1-2. – C. 31-36.
- [23] Sen, S. S. A Stable Silanone with a Three-Coordinate Silicon Atom: A Century-Long Wait is Over / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014 – T. 53. – № 34. – C. 8820–8822.
- [24] Jissy A. K., Meena S. K., Datta A. Reactivity of germanones: far removed from ketones – a computational study / *RSC Advances.* – 2013 – T. 3. – № 46. – C. 24321-24327.
- [25] Li L., Fukawa T., Matsuo T., Hashizume D., Fueno H., Tanaka K., Tamao K. A stable germanone as the first isolated heavy ketone with a terminal oxygen atom / *Nat. Chem.* – 2012 – T. 4. – № 5. – C. 361-365.
- [26] Baukov Yu. In *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds. Vol. 2.* / Yu. Baukov, S. Tandura, Z. Rappoport (Editor). Chichester: Wiley, 2002. 1956 pp.
- [27] Lee V. Ya. *Organosilicon Compounds, vol. 1* / V. Ya. Lee – London: Elsevier, 2017. – 734 pp.
- [28] Mizuhata Y., Sasamori T., Tokitoh N. Stable Heavier Carbene Analogues / *Chem. Rev.* – 2009 – T. 109. – № 8. – 3479-3511.
- [29] Apeloig Y., Pauncz R., Karni M., West R., Steiner W., Chapman D. Why Is Methylene a Ground State Triplet while Silylene Is a Ground State Singlet? / *Organometallics* – 2003 – T. 22. – № 16. – C. 3250-3256.

- 
- [30] Chu T., Nikonov G.I., Oxidative Addition and Reductive Elimination at Main-Group Element Centers / *Chem. Rev.* – 2018 – T. 118. – № 7. – C. 3608-3680.
- [31] Weetman C., Inoue S., The Road Travelled: After Main-Group Elements as Transition Metals / *ChemCatChem.* – 2018 – T. 10. – № 19. – C. 4213-4228.
- [32] Dasgupta R., Das S., Hiwase S., Pati S.K., Khan S., N-Heterocyclic Germylene and Stannylene Catalyzed Cyanosilylation and Hydroboration of Aldehydes / *Organometallics.* – 2019 – T. 38. – № 7. – C. 1429-1435.
- [33] Lai T.Y., Gullett K.L., Chen C.-Y., Fettinger J.C., Power P.P. Reversible Complexation of Alkynes by a Germylene / *Organometallics.* – 2019 – T. 38. – № 7. – C. 1421-1424.
- [34] Wu Y., Shan C., Sun Y., Chen P., Ying J., Zhu J., Liu L., Zhao Y. Main group metal–ligand cooperation of N-heterocyclic germylene: an efficient catalyst for hydroboration of carbonyl compounds / *Chem. Commun.* – 2016 – T. 52. – C. 13799-13802.
- [35] Hadlington T.J., Hermann M., Frenking G., Jones C. Low Coordinate Germanium(II) and Tin(II) Hydride Complexes: Efficient Catalysts for the Hydroboration of Carbonyl Compounds / *J. Am. Chem. Soc.* – 2014 – T. 136. – № 8. – C. 3028-3031.
- [36] Siwatch R.K., Nagendran S., Germylene Cyanide Complex: A Reagent for the Activation of Aldehydes with Catalytic Significance / *Chem. Eur. J.* – 2014 – T. 20. – № 42. – C. 13551-13556.
- [37] Bauzá A., Mooibroek T. J., Frontera, A. Tetrel-Bonding Interaction: Rediscovered Supramolecular Force? / *Angew. Chem. Int. Ed.*, – 2014 – T. 52. – № 47. – C. 12317–12321.
- [38] Priimagi A., Cavallo G., Metrangolo P., Resnati G. The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances / *Acc. Chem. Res.* – 2013 – T. 46. – № 11. – C. 2686–2695.

- 
- [39] Scheiner S., The Pnicogen Bond: Its Relation to Hydrogen, Halogen, and Other Noncovalent Bonds / *Acc. Chem. Res.* – 2013 – Т. 46. – № 2. – С. 280 – 288.
- [40] Zahn S., Frank R., Hey-Hawkins E., Kirchner B., Pnicogen Bonds: A New Molecular Linker? / *Chem. Eur. J.* – 2011 – Т. 17. – № 22. – С. 6034 – 6038.
- [41] Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Федюшкин И.Л., Анаников В.П., Еремин Д.Б., Гордеев Е.Г., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Бочкарев М.Н., Трифонов А.А., Джемилев У.М., Дьяконов В.А., Егоров М.П., Верещагин А.Н., Сыроешкин М.А., Жуйков В.В., Музафаров А.М., Анисимов А.А., Арзуманян А.В., Кононевич Ю.Н., Темников М.Н., Синяшин О.Г., Будникова Ю.Г., Бурилов А.Р., Карасик А.А., Миронов В.Ф., Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Трофимов Б.А., Амосова С.Н., Гусарова Н.К., Потапов В.А., Шур В.Б., Бурлаков В.В., Богданов В.С., Андреев М.В. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии / *Успехи химии.* – 2018 – Т. 87. – С. 393-507.
- [42] Romanovs V., Jouikov V., Spura, J. Synthesis and Electrochemical Study of 1,1'-Thienyl-Substituted Fused Bis-germatranes with a Core 5c-6e Hyperbond / *Synthesis.* – 2018 – Т. 50. – № 18. – С. 3679-3685.
- [43] Romanov V., Vakhrusheva D. M., Krylova I. V., Mankaev B. N., Kozmenkova A. Ya., Syroeshkin M. A., Egorov M. P., Jouikov V. V., 1,1'-Diphenyl-bis-germatrane with persistent radical cation / *Mendeleev Communications.* – 2020. – Т. 30. – № 5. – С. 567-568.
- [44] Hirsch, A. The era of carbon allotropes / *Nature Mater.* – 2010 – Т. 9. – № 11. – С. 868–871.
- [45] Mohammad A., Simon G. P. Rubber-clay nanocomposites / *Polymer nanocomposites.* – Woodhead Publishing Limited, 2006. – С. 297-325.
- [46] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene / *Nature.* – 1985 – Т. – 318. – С. 162-163.

- 
- [47] Wang J.-T., Chend C. New carbon allotropes derived from nanotubes via a three-fold distortion mechanism / *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020 – Т. 22. – С. 12489-12495.
- [48] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / *Nature*. – 1991 – Т. 354. – № 6348. – С. 56–58.
- [49] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / *Science*. – 2004 – Т. 306. № 5696. – С. 666–669.
- [50] The Nobel Prize in Physics 2010 // The Nobel prize [Электронный ресурс] // URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release> (дата обращения: 13.10.2020)
- [51] Jiang X., Ruan G., Huang Y., Chen Z., Yuan H., Du F. Assembly and application advancement of organic-functionalized graphene-based materials: A review / *J. Sep. Sci.* – 2020 – Т. 43. – № 8. – С. 1544-1557.
- [52] Yap S. H. K., Chan K. K., Tjin S. C., Yong K.-T. Carbon Allotrope-Based Optical Fibers for Environmental and Biological Sensing: A Review / *Sensors*. – 2020 – Т. 20. – № 7. – С. 2046.
- [53] Zhong, H., Shi, C., Li, J., Yu, R., Yu, Q., Liu, H., Yao Y., Wu J., Mai, L. Cobalt decorated nitrogen-doped carbon bowls as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction / *Chem. Commun.* – 2020 – Т. 56. – С. 4488-4491.
- [54] Pumera, M., Sofer, Z. Towards stoichiometric analogues of graphene: graphane, fluorographene, graphol, graphene acid and others / *Chem. Soc. Rev.* – 2017 – Т. 46. – № 15. – С. 4450-4463.
- [55] Li Q., Li Y., Chen Y., Wu L., Yang C., Cui X. Synthesis of  $\gamma$ -graphyne by mechanochemistry and its electronic structure / *Carbon*. – 2018 – Т. 136. – С. 248-254.
- [56] Peng Q., Crean J., Han L., Liu S., Wen X., De S., Dearden A. New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis,



---

and application in nanotechnology / *Nanotechnol. Sci. Appl.* – 2014. – Т. 7. – С. 1–29.

[57] Bahru R., Shaari N., Mohamed M. A. Allotrope carbon materials in thermal interface materials and fuel cell applications: A review / *Int. J. Energy Res.* – 2020 – Т. 44. – № 4. – С. 2471-2498.

[58] Lin Y., Liu H., Yang C., Wu X., Du C., Jiang L., Zhong Y. Gama-graphyne as photogenerated electrons transfer layer enhances photocatalytic performance of silver phosphate / *Appl. Catal. B-Environ.* – 2020 – Т. 264. – С. 118479.

[59] Wang Y., Yang P., Zheng L., Shi X., Zheng H. Carbon nanomaterials with  $sp^2$  or / and  $sp$  hybridization in energy conversion and storage applications: A review / *Energy Storage Mater.* – 2020 – Т. 26. – С. 349-370.

[60] Хохлов А.Ф., Аллотропия кремния. Монография. / А.Ф. Хохлов, А.И. Машин. Н. Новгород: Издательство Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2001. – 163 с.

[61] Пчелина, Е.А. Углерод, кремний: Методические указания к лабораторной работе / Е.А.Пчелина – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2006.- 16 с.

[62] Tilli, M. Properties of silicon. Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies / M. Tilli, A. Naaralinn. William Andrew, 2010. – 668 pp.

[63] Venkataraman, R. Semiconductor detectors. Handbook of Radioactivity Analysis / R. Venkataraman. Academic Press, 2012. – 1418 pp.

[64] Okamoto H. The Li-Si (Lithium-Silicon) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams / *Journal of Phase Equilibria.* – 1990 – Т. 11. – № 3. – С. 306-312.

[65] Morachevskii A. G. Thermodynamic properties and electrochemical behavior of lithium–germanium alloys / *Russ. J. Appl. Chem.* – Т. 89. – № 10. – С. 1561–1572.

- 
- [66] Kurzweil, P. Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems. *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications* / P. Kurzweil, K. Brandt. Elsevier, 2018. – 670 pp.
- [67] Xia, G. Interdiffusion in group IV semiconductor material systems: applications, methods and discoveries / *Sci. Bull.* – 2019 – T. 64. – № 19. – C. 1436–1455.
- [68] Juzeliūnas E., Fray, D. J. Silicon Electrochemistry in Molten Salts / *Chem. Rev.* – 2020 – T. 120. – № 3. – C. 1690–1709.
- [69] Praveenkumar S., Lingaraja D., Mahiz Mathi P. Dinesh Ram, G. An experimental study of optoelectronic properties of porous silicon for solar cell application / *Optik.* – 2019 – T. 178. – C. 216-223.
- [70] Gopal S., Chiappini C., Penders J., Leonardo V., Seong H., Rothery S., Korchev Y., Shevchuk A., Stevens M. M. Porous Silicon Nanoneedles Modulate Endocytosis to Deliver Biological Payloads / *Adv. Mater.* – 2019. – T. 31. – № 12. – C. 1806788.
- [71] Park Y., Yoo J., Kang M. H., Kwon W., Joo J. Photoluminescent and biodegradable porous silicon nanoparticles for biomedical imaging / *J. Mater. Chem. B.* – 2019 – T. 7. – C. 6271-6292.
- [72] Santos H. A., Mäkilä E., Airaksinen A. J., Bimbo L. M., Hirvonen J. Porous silicon nanoparticles for nanomedicine: Preparation and biomedical applications / *Nanomedicine.* – 2014 – T. 9. – № 4. – C. 535–554.
- [73] Tieu T., Alba M., Elnathan R., Cifuentes-Rius A., Voelcker N. H. Advances in Porous Silicon-Based Nanomaterials for Diagnostic and Therapeutic Applications / *Adv. Ther.* – 2019 – T. 2. – № 2. – C. 1800095.
- [74] Zhang D. X., Esser L., Vasani R. B., Thissen H., Voelcker N. H. Porous silicon nanomaterials: recent advances in surface engineering for controlled drug-delivery applications / *Nanomedicine.* – 2019 – T. 14. – № 20. – C. 3213–3230.

- 
- [75] Alhmoud H., Brodoceanu D., Elnathan R., Kraus T., Voelcker N. H. A MACEing silicon: Towards single-step etching of defined porous nanostructures for biomedicine / *Prog. Mater. Sci.* – 2019 – C. 100636.
- [76] Jones E. C. L., Bimbo L. M. Crystallisation Behaviour of Pharmaceutical Compounds Confined within Mesoporous Silicon / *Pharmaceutics.* – 2020 – T. 12. – № 3. – C. 214.
- [77] Vadavalli S., Valligatla S., Neelamraju B., Dar M. H., Chiasera A., Ferrari M., Desai N. R. Optical properties of germanium nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in acetone / *Front. Phys.* – 2014. – T. 2. – C. 57.
- [78] Hu J., Lu Q., Wu C., Liu M., Li H., Zhang Y., Yao S. Synthesis of Fluorescent and Water-Dispersed Germanium Nanoparticles and Their Cellular Imaging Applications. / *Langmuir.* – 2018 – T. 34. – № 30. – C. 8932–8938.
- [79] McVey B. F. P., Prabakar S., Gooding J. J., Tilley R. D. Solution Synthesis, Surface Passivation, Optical Properties, Biomedical Applications, and Cytotoxicity of Silicon and Germanium Nanocrystals / *ChemPlusChem.* – 2016 – T. 82. – № 1. – C. 60–73.
- [80] Ordu M., Guo J., Ng Pack G., Shah P., Ramachandran S., Hong M. K., Ziegler L.D., Basu S.N., Erramilli S. Nonlinear optics in germanium mid-infrared fiber material: Detuning oscillations in femtosecond mid-infrared spectroscopy / *AIP Adv.* – 2017 – T. 7. – № 9. – C. 095125.
- [81] Zürich M., Chang H.-T., Borja L. J., Kraus P. M., Cushing S. K., Gandman A., Kaplan C.J., Oh M.H., Prell J.S., Prendergast D., Pemmaraju C.D., Neumark D.M., Leone, S. R. Direct and simultaneous observation of ultrafast electron and hole dynamics in germanium / *Nature Comm.* – 2017 – T. 8. – C. 15734.
- [82] Bonham B., Guisbiers G. Thermal stability and optical properties of Si–Ge nanoparticles / *Nanotechnology.* – 2017 – T. 28. – № 24. – C. 245702.

- 
- [83] Sigillito A. J., Tyryshkin A. M., Beeman J. W., Haller E. E., Itoh K. M., Lyon S. A. Large Stark tuning of donor electron spin qubits in germanium / *Phys. Rev. B.* – 2016 – T. 94. – № 12. – C. 125204.
- [84] Germanium-Based Technologies. CHAPTER 1 - Germanium Materials / Depuydt B., De Jonghe M., De Baets W. et al. - Elsevier Science, 2007. – 480 pp.
- [85] Germanium-Based Technologies. CHAPTER 8 - Electrical Performance of Ge Devices / Houssa M., Satta A., Simoen E. et al. - Elsevier Science, 2007. – 480 pp.
- [86] Zhang C., Li Z., Deng X., Yan B., Wang Z., Chen X., Sun Z., Huang, S. Enhancing photovoltaic performance of perovskite solar cells utilizing germanium nanoparticles / *J. Sol. Energy.* – 2019 – T. 188. – C. 839–848.
- [87] Yang F., Cong H., Yu K., Zhou L., Wang N., Liu Z., Wang N., Liu Z., Li C., Wang Q., Cheng B. Ultrathin Broadband Germanium–Graphene Hybrid Photodetector with High Performance / *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017 – T. 9. – № 15. – C. 13422–13429.
- [88] Van Noorden R. The rechargeable revolution: A better battery / *Nature.* – 2014 – T. 507. – № 7490. – C. 26-28.
- [89] Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges / *Energy. Sci. Eng.* – 2015 – T. 3. – № 5. – C. 385-418.
- [90] The Nobel Prize in Chemistry 2019 // The Nobel prize [Электронный ресурс] // URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/%20The%20Nobel%20Prize%20in%20Chemistry%202019> (дата обращения: 13.10.2020)
- [91] Tarascon J.-M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries / *Nature.* – 2001 – T. 414. – C. 359–367.
- [92] Fu Y., Wei Q., Zhang G., Sun, S. Advanced Phosphorus-Based Materials for Lithium/Sodium-Ion Batteries: Recent Developments and Future Perspectives / *Adv. Energy Mater.* – 2018 – T. 8. – № 13. – C. 1703058.

- 
- [93] Luo W., Li F., Gaumet J.-J., Magri P., Diliberto S., Zhou L., Mai L. Bottom-Up Confined Synthesis of Nanorod-in-Nanotube Structured Sb@N-C for Durable Lithium and Sodium Storage / *Adv. Energy Mater.* – 2018 – T. 8. – № 19. – C. 1703237.
- [94] Lu Y., Yu L., Wu M., Wang Y., Lou X. W. D. Construction of Complex  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  Hollow Structures from Metal-Organic Frameworks with Enhanced Lithium Storage Properties / *Adv. Mater.* – 2017 – T. 30. – № 1. – C. 1702875.
- [95] Liu D.-H., Li W.-H., Zheng Y.-P., Cui Z., Yan X., Liu D.-S., Wang J., Zhang Y., Lu H.-Y., Bai F.-Y., Guo J.-Z., Wu X.-L. In Situ Encapsulating  $\alpha$ -MnS into N,S-Codoped Nanotube-Like Carbon as Advanced Anode Material:  $\alpha \rightarrow \beta$  Phase Transition Promoted Cycling Stability and Superior Li/Na-Storage Performance in Half/Full Cells / *Adv. Mater.* – 2018 – T. 30. – № 21. – C. 1706317.
- [96] Jiao Y., Mukhopadhyay A., Ma Y., Yang L., Hafez A. M., Zhu H. Ion Transport Nanotube Assembled with Vertically Aligned Metallic  $\text{MoS}_2$  for High Rate Lithium-Ion Batteries / *Adv. Energy Mater.* – 2018 – T. 8. – № 15. – C. 1702779.
- [97] Haghghat-Shishavan S., Nazarian-Samani M., Nazarian-Samani M., Roh H.-K., Chung K.-Y., Oh S.-H., Cho B.-W., Kashani-Bozorg S. F., Kim K.-B. Exceptionally Reversible Li-/Na-Ion Storage and Ultrastable Solid-Electrolyte Interphase in Layered  $\text{GeP}_5$  Anode / *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019 – T. 11. – C. 32815–32825.
- [98] Li W., Li X., Yu J., Liao J., Zhao B., Huang L., Abdelhafiz A., Zhang H., Wang J.-H., Guo Z., Liu M. A self-healing layered GeP anode for high-performance Li-ion batteries enabled by low formation energy / *Nano Energy.* – 2019 – T. 61. – C. 594-603.

- 
- [99] Li X., Li W., Shen P., Yang L., Li Y., Shi Z., Zhang H. Layered GeP-black P(Ge<sub>2</sub>P<sub>3</sub>): An advanced binary-phase anode for Li/Na-storage / *Ceram. Int.* – 2019 – T. 45. – № 12. – C. 15711-15714.
- [100] Dong W., Zhao Y., Wang X., Yuan X., Bu K., Dong C., Wang R., Huang F. Boron Embedded in Metal Iron Matrix as a Novel Anode Material of Excellent Performance / *Adv. Mater.* – 2018 – T. 30. – № 35. – C. 1801409.
- [101] Fu K., Lu Y., Dirican M., Chen C., Yanilmaz M., Shi Q., Bradford P. D., Zhang X. Chamber-confined silicon–carbon nanofiber composites for prolonged cycling life of Li-ion batteries / *Nanoscale.* – 2014 – T. 6. – № 13. – C. 7489-7495.
- [102] Yang C., Jiang Y., Liu X., Zhong X., Yu Y. Germanium encapsulated in sulfur and nitrogen co-doped 3D porous carbon as an ultra-long-cycle life anode for lithium ion batteries / *J. Mater. Chem. A.* – 2016 – T. 4. – № 48. – C. 18711–18716.
- [103] Kwon D., Ryu J., Shin M., Song G., Hong D., Kim K. S. Park S. Synthesis of dual porous structured germanium anodes with exceptional lithium-ion storage performance / *J. Power Sources.* – 2018 – T. 374. – C. 217-224.
- [104] Xu Q., Sun J.-K., Yu Z.-L., Yin Y.-X., Xin S., Yu S.-H., Guo Y.-G. SiO<sub>x</sub> Encapsulated in Graphene Bubble Film: An Ultrastable Li-Ion Battery Anode / *Adv. Mater.* – 2018 – T. 30. – № 25. – C. 1707430.
- [105] Li F., Xu J., Hou Z., Li M., Yang R. Silicon Anodes for High Performance Storage Devices: Structural Design, Material Compounding, Advances in Electrolytes and Binders / *ChemNanoMat.* – 2020 – T. 6. – № 5. – C. 720-738.
- [106] Loaiza L. C., Monconduit L., Seznec V. Si and Ge-Based Anode Materials for Li-, Na-, and K-Ion Batteries: A Perspective from Structure to Electrochemical Mechanism / *Small.* – 2020 – T. 16. – № 5. – C. 1905260.
- [107] Yang Y., Yuan W., Kang W., Ye Y., Pan Q., Zhang X., Ke Y., Wang C., Qiu Z., Tang, Y. A review on silicon-nanowires-based anodes for next-generation high-

---

performance lithium-ion batteries from a material-based perspective / *Sustain. Energy Fuels*. – 2020 – T. 4. – C. 1577-1594.

[108] Yang Y., Yuan W., Kang W., Ye Y., Yuan Y., Qiu Z., Wang C., Zhang X., Ke Y., Tang Y. Silicon-nanoparticle-based composites for advanced lithium-ion battery anodes / *Nanoscale*. – 2020 – T. 12. – C. 7461-7484.

[109] Zhou L., Ma W., Yang L., Shao L., Zhou J., Yang C., Liu X., Xi, X. A hierarchically structured Si/Cu/Ag integrated anode for efficient lithium-ion batteries / *Mater. Lett.* – 2019 – T. 244. – C. 199-202.

[110] Xu G., Jin C., Lan Y., Liu L., Kong K., Yang X., Yue Z., Li X. Huang H. Zhou L., Enhanced conductive core-shell structured Si/Ag@SiO<sub>x</sub> particles as high performance anode material for lithium ion batteries / *Mater. Lett.* – 2018 – T. 233. – C. 228-232.

[111] Yang Y., Liu S., Bian X., Feng J., An Y., Yuan C. Morphology- and Porosity-Tunable Synthesis of 3D Nanoporous SiGe Alloy as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode / *ACS Nano*. – 2018 – T. 12. – № 3. – C. 2900–2908.

[112] Stokes K., Geaney H., Flynn G., Sheehan M., Kennedy T., Ryan K. M. Direct Synthesis of Alloyed Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Nanowires for Performance-Tunable Lithium Ion Battery Anodes / *ACS Nano*. – 2017 – T. 11 – № 10. – C. 10088–10096.

[113] Liu B., Chen A., Wang R., Sun T., Zhang J., Shu Y., Yang J., Wang C., Yang, Y. Sputtered Ge/Si Nanocomposite Films as High Performance Anode Materials for Lithium-Ion Battery / *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2019 – T. 30 – C. 427–437.

[114] Stokes K., Boonen W., Geaney H., Kennedy T., Borsa D., Ryan K. M. A Tuneable Core Shell Nanowire Active Material for High Capacity Li-Ion Battery Anodes Comprising of PECVD Deposited aSi on Directly Grown Ge Nanowires / *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2019 – T. 11. – № 21. – C. 19372–19380.

- 
- [115] Doherty J., Biswas S., McNulty D., Downing C., Raha S., O'Regan C., Singha A., O'Dwyer C., Holmes J. D. One-Step Fabrication of GeSn Branched Nanowires / *Chem. Mater.* – 2019 – T. 31. – № 11. – C. 4016–4024.
- [116] Liu X., Liu Y. S., Harris M.M., Li J., Wang K.X., Chen J.S., Germanium nanoparticles supported by 3D ordered macroporous nickel frameworks as highperformance free-standing anodes for Li-ion batteries / *Chem. Eng. J.* – 2018 – T. 354. – C. 616–622.
- [117] Liu X., Lin N., Xu K., Han Y., Lu Y., Zhao Y., Zhou, J., Yi Z., Cao C., Qian, Y. Cu<sub>3</sub>Ge/Ge@C nanocomposites crosslinked by the in situ formed carbon nanotubes for high-rate lithium storage / *Chem. Eng. J.* – 2018 – T. 352 – C .206-213.
- [118] Mironovich K. V., Evlashin S. A., Bocharova S. A., Yerdauletov M. S., Dagesyan S. A., Egorov A. V., Suetin N. V., Itkisab D. M., Krivchenko V. A. Gaining cycling stability of Si- and Ge-based negative Li-ion high areal capacity electrodes by using carbon nanowall scaffold / *J. Mater. Chem. A.* – 2017 – T. 5. – № 34. – C. 18095-18100.
- [119] Ryu J., Hong D., Shin S., Choi W., Kim A., Park S. Hybridizing germanium anodes with polysaccharide-derived nitrogen-doped carbon for high volumetric capacity of Li-ion batteries / *J. Mater. Chem. A.* – 2017 – T. 5. – № 30. – C. 15828–15837.
- [120] Pandres E. P., Olson J. Z., Schlenker C. W., Holmberg V. C. Germanium Nanowire Battery Electrodes with Engineered Surface-Binder Interactions Exhibit Improved Cycle Life and High Energy Density Without Fluorinated Additives / *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019 – T. 2. – № 9. – C. 6200-6208.
- [121] Chen K.-T., Chang W.-C., Yang H.-J., Tsai C.-Y., Huang S.-B., Tuan H.-Y. Free standing Si (Ge) nanowire/Cu nanowire composites as lithium ion battery anodes / *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2019 – T. 104. – C. 54-64.



- 
- [122] Fang S., Shen L., Li S., Kim G.-T., Bresser D., Zhang H., Zhang X., Maier J., Passerini S. Alloying Reaction Confinement Enables High-Capacity and Stable Anodes for Lithium-Ion Batteries / ACS Nano. – 2019 – T. 13. – № 8. – C. 9511-9519.
- [123] Wang X., Xu X., Liu J., Liu Z., Shen J., Li F., Hu R., Yang L., Ouyang L., Zhu M. Facile Synthesis of Peapod-Like  $\text{Cu}_3\text{Ge}/\text{Ge}@C$  as A High Capacity and Long Life Anode for Li-Ion Batteries / Chem. Eur. J. – 2019 – T. 25. – № 49. – C. 11486-11493.
- [124] Fang Y., Liu R., Zeng L., Liu J., Xu L., He X., Huang B., Chen Q., Wei M., Qian Q. Preparation of Ge/N, S co-doped ordered mesoporous carbon composite and its long-term cycling performance of lithium-ion batteries / Electrochim. Acta. – 2019 – T. 318. – C. 737-745.
- [125] Mo R., Lei Z., Rooney D., Sun K. Three-dimensional double-walled ultrathin graphite tube conductive scaffold with encapsulated germanium nanoparticles as a high-areal-capacity and cycle-stable anode for lithium-ion batteries / ACS nano. – 2019. – T. 13. – №. 7. – C. 7536-7544.
- [126] Liu F., Wang Y., Shi J., Lin J., Zhou W., Pan A.. A new strategy to prepare Ge/ $\text{GeO}_2$ -reduced graphene oxide microcubes for high-performance lithium-ion batteries / Electrochimica Acta. – 2019. – T. 318. – C. 314-321.
- [127] Wang M., Zheng H., Zhan W., Luo Q., Tang K. Facile Scalable Synthesis of Carbon-Coated  $\text{Ge}@C$  and  $\text{GeX}@C$  ( $X= S, \text{Se}$ ) Anodes for High Performance Lithium-Ion Batteries / ChemistrySelect. – 2019. – T. 4. – №. 21. – C. 6587-6592.
- [128] Lim S.-Y., Jang W., Yun S., Yoon W.-S., Choi J.-Y., Whang D. Amorphous germanium oxide nanobubbles for lithium-ion battery anode / Materials Research Bulletin. – 2019. – T. 110. – C. 24-31.
- [129] Wang S., Gu X., Wang L., Wu C., Liu Q., Zhao L., Xue Y., Li W., Rui Y., Xu J., Ding J. Design of rugby-like  $\text{GeO}_2$  grown on carbon cloth as a flexible anode

---

for high-performance lithium-ion batteries / *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2019. – T. 19. – №. 1. – C. 263-267.

[130] Wei Y., He J., Zhang Q., Liu C., Wang A., Li H., Zhai T. Synthesis and investigation of layered GeS as a promising large capacity anode with low voltage and high efficiency in full-cell Li-ion batteries / *Materials Chemistry Frontiers.* – 2017. – T. 1. – №. 8. – C. 1607-1614.

[131] Nam K.-H., Sung G.-K., Choi J.-H., Youn J.-S., Jeon K.-J., Park C.-M. New high-energy-density GeTe-based anodes for Li-ion batteries / *Journal of Materials Chemistry A.* – 2019. – T. 7. – №. 7. – C. 3278-3288.

[132] Mahenderkar N. K., Liu Y.-C., Koza J. A., Switzer J. A. Electrodeposited germanium nanowires / *ACS nano.* – 2014. – T. 8. – №. 9. – C. 9524-9530.

[133] Fahrenkrug E., Gu J., Jeon S., Veneman P.A., Goldman R.S., Maldonado S. Room-temperature epitaxial electrodeposition of single-crystalline germanium nanowires at the wafer scale from an aqueous solution / *Nano letters.* – 2014. – T. 14. – №. 2. – C. 847-852.

[134] Cummings C. Y., Bartlett P. N., Pugh D., Reid G., Levason W., Hasan M. M., Hector A.L., Spencer J., Smith D.C., Marks S., Beanland, R. Inside Cover: Electrodeposition of Protocrystalline Germanium from Supercritical Difluoromethane / *ChemElectroChem.* – 2016. – T. 3. – №. 5. – C. 680-680.

[135] Glavinović M., Krause M., Yang L., McLeod J. A., Liu L., Baines K. M., Friščić T., Lumb J.-P. A chlorine-free protocol for processing germanium / *Science advances.* – 2017. – T. 3. – №. 5. – C. e1700149.

[136] Chen Y., Ma L., Shen X., Ji Z., Yuan A., Xu K., Shah S. A. In-situ synthesis of Ge/reduced graphene oxide composites as ultrahigh rate anode for lithium-ion battery / *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – T. 801. – C. 90-98.

[137] Liu Z., Yu Q., Zhao Y., He R., Xu M., Feng S., Li S., Zhou L., Mai L. Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries / *Chemical Society Reviews.* – 2019. – T. 48. – №. 1. – C. 285-309.

- 
- [138] Sun Y., Liu N., Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries / *Nature Energy*. – 2016. – T. 1. – №. 7. – C. 1-12.
- [139] Liang Y., Cai L., Chen L., Lin X., Fu R., Zhang M., Wu D. Silica nanonetwork confined in nitrogen-doped ordered mesoporous carbon framework for high-performance lithium-ion battery anodes / *Nanoscale*. – 2015. – T. 7. – №. 9. – C. 3971-3975.
- [140] Tang J., Yin Q., Wang Q., Li Q., Wang H., Xu Z., Yao H., Yang J., Zhou X., Kim J.-K., Zhou L. Two-dimensional porous silicon nanosheets as anode materials for high performance lithium-ion batteries / *Nanoscale*. – 2019. – T. 11. – №. 22. – C. 10984-10991
- [141] Zhao H., Wang Z., Lu P., Jiang M., Shi F., Song X., Zheng Z., Zhou X., Fu Y., Abdelbast G., Xiao X., Liu Z., Battaglia V.S., Zaghbi K., Liu G. Toward practical application of functional conductive polymer binder for a high-energy lithium-ion battery design / *Nano letters*. – 2014. – T. 14. – №. 11. – C. 6704-6710.
- [142] Wei W., Xu J., Xu M., Zhang S., Guo L. Recent progress on Ge oxide anode materials for lithium-ion batteries / *Science China Chemistry*. – 2018. – T. 61. – №. 5. – C. 515-525.
- [143] Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries / *Chemical reviews*. – 2013. – T. 113. – №. 7. – C. 5364-5457.
- [144] Zhang J., Yu T., Chen J., Liu H., Su D., Tang Z., Xie J., Chen L., Yuan A., Kong Q. Germanium-based complex derived porous GeO<sub>2</sub> nanoparticles for building high performance Li-ion batteries / *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – №. 1. – C. 1127-1133.
- [145] Song H., Zhao B., Yan S., Li K., Xu X., Shi Y. Porous Nano-Structured GeO<sub>2</sub> for High Performance Lithium Storage / *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2017. – T. 17. – №. 12. – C. 9036-9041.

- 
- [146] Zhang J., Yu T., Chen J., Liu H., Su D., Tang Z., Xie J., Chen L., Yuan A., Kong Q. Germanium-based complex derived porous GeO<sub>2</sub> nanoparticles for building high performance Li-ion batteries / *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – №. 1. – C. 1127-1133.
- [147] Pantò F., Fan Y., Stelitano S., Fazio E., Patanè S., Frontera P., Antonucci P., Pinna N., Santangelo S. Electrospun C/GeO<sub>2</sub> paper-like electrodes for flexible Li-ion batteries / *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2017. – T. 42. – №. 46. – C. 28102-28112.
- [148] Choi S. H., Jung K. Y., Kang Y. C. Amorphous GeO<sub>x</sub>-coated reduced graphene oxide balls with sandwich structure for long-life lithium-ion batteries / *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – T. 7. – №. 25. – C. 13952-13959.
- [149] Gao G., Jiang Y.-W., Sun W., Wu F.-G. Fluorescent quantum dots for microbial imaging / *Chinese Chemical Letters*. – 2018. – T. 29. – №. 10. – C. 1475-1485.
- [150] Miao Q., Pu K. Organic semiconducting agents for deep-tissue molecular imaging: Second near-infrared fluorescence, self-luminescence, and photoacoustics / *Advanced materials*. – 2018. – T. 30. – №. 49. – C. 1801778.
- [151] Ji X., Peng F., Zhong Y., Su Y., Jiang X., Song C., Yang L., Chu B., Lee S.-T., He Y. Highly Fluorescent, Photostable, and Ultrasmall Silicon Drug Nanocarriers for Long-Term Tumor Cell Tracking and In-Vivo Cancer Therapy / *Advanced Materials*. – 2015. – T. 27. – №. 6. – C. 1029-1034.
- [152] Liu H., Qiu J., Zhang R., Li J., Sang Y., Tang W., Rivera Gil P. Fluorescent graphene quantum dots as traceable, pH-sensitive drug delivery systems / *International Journal of Nanomedicine*. – 2015. – T. 10. – C. 6709.
- [153] Terracciano M., Rea I., Borbone N., Moretta R., Oliviero G., Piccialli G., De Stefano L. Porous Silicon-Based Aptasensors: The Next Generation of Label-Free Devices for Health Monitoring / *Molecules*. – 2019. – T. 24. – №. 12. – C. 2216.

- 
- [154] Ge D., Shi J., Wei J., Zhang L., Zhang Z. Optical sensing analysis of bilayer porous silicon nanostructure / *J Phys Chem Solids*. – 2019. – T. 130. – C. 217-221.
- [155] Harraz F. A. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review / *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – T. 202. – C. 897-912.
- [156] Jaiswal J. K., Simon S. M. Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging / *Trends Cell Biol*. – 2004 – T. 14. – №. 9. – C. 497-504.
- [157] Jahangir M. A., Gilani S. J., Muheem A., Jafar M., Aslam M., Ansari M. T., Abul Barkat M. Quantum dots: next generation of smart nano-systems / *Pharm. Nanotechnol*. – 2019. – T. 7. – №. 3. – C. 234-245.
- [158] Lim S. J., Ma L., Schleife A., Smith A. M. Quantum dot surface engineering: toward inert fluorophores with compact size and bright, stable emission / *Coord. Chem. Rev*. – 2016 – T. 320-321. – C. 216-237.
- [159] Marcelo G. A., Lodeiro C., Capelo J. L., Lorenzo J., Oliveira E. Magnetic, fluorescent and hybrid nanoparticles: From synthesis to application in biosystems / *Mat. Sci. Eng. C*. – 2020. – T. 106. – C. 110104.
- [160] Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko, E. V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / *Chem. Rev*. – 2010. – T. 110. – №. 1. – C. 389-458.
- [161] Hollingsworth J. A. Nanoscale engineering facilitated by controlled synthesis: From structure to function / *Coord. Chem. Rev*. – 2014. – T. 263. – C. 197-216.
- [162] Paesano L., Marmiroli M., Bianchi M. G., White J. C., Bussolati O., Zappettini A., Villani M., Marmiroli, N. Differences in toxicity, mitochondrial function and miRNome in human cells exposed in vitro to Cd as CdS quantum dots or ionic Cd / *J. Hazard. Mater*. – 2020. – C. 122430.
- [163] Dashiell M. W., Denker U., Müller C., Costantini G., Manzano C., Kern K., Schmidt O. G. . Photoluminescence of ultrasmall Ge quantum dots grown by

---

molecular-beam epitaxy at low temperatures / *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 80. – №. 7. – C. 1279-1281.

[164] Weng X., Yang J., Li D., Wang R., Qiu F., Wang C., Yang Y. Review of the preparation and structures of Si nanowires, Ge quantum dots and their composites / *Nano*. – 2019. – T. 14. – №. 04. – C. 1930004.

[165] Morozova S., Alikina M., Vinogradov A., Pagliaro M. Silicon Quantum Dots: Synthesis, Encapsulation, and Application in Light-Emitting Diodes / *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – T. 8. – C. 191.

[166] Karatutlu A., Song M., Wheeler A. P., Ersoy O., Little W. R., Zhang Y., Puech P., Boi F.S., Luklinska Z., Sapelkin A. V. Synthesis and structure of free-standing germanium quantum dots and their application in live cell imaging / *RSC Advances*. – 2015. – T. 5. – №. 26. – C. 20566-20573.

[167] Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / *Applied physics letters*. – 1990. – T. 57. – №. 10. – C. 1046-1048.

[168] Fakhri M. A., Rashid B. G., Numan N. H., Bader B. A., Khalid F. G., Zaker T. A., Salim E. T. Synthesis of nano porous silicon heterostructures for optoelectronic applications / *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2018. – T. 2045. – №. 1. – C. 020016.

[169] Dasog M., Kehrle J., Rieger B., Veinot J.G.C. Silicon Nanocrystals and Silicon-Polymer Hybrids: Synthesis, Surface Engineering, and Applications / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – T. 55. – №. 7. – C. 2322-2339.

[170] Dasog M., Yang Z., Veinot J. G. C. Size-controlled solid state synthesis of luminescent silicon nanocrystals using Stöber silica particles / *CrystEngComm*. – 2012. – T. 14. – №. 22. – C. 7576-7578.

[171] Nolan B. M., Henneberger T., Waibel M., Fässler T. F., Kauzlarich S. M. Silicon nanoparticles by the oxidation of  $[\text{Si}_4]^{4-}$  and  $[\text{Si}_9]^{4-}$ -containing zintl phases

---

and their corresponding yield // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – T. 54. – №. 1. – C. 396-401.

[172] Kabashin A. V., Delaporte P., Pereira A., Grojo D., Torres R., Sarnet T., Sentis M. Nanofabrication with pulsed lasers / *Nanoscale research letters*. – 2010. – T. 5. – №. 3. – C. 454.

[173] Mariotti D., Mitra S., Švrček V. Surface-engineered silicon nanocrystals / *Nanoscale*. – 2013. – T. 5. – №. 4. – C. 1385-1398.

[174] Sletnes M., Maria J., Grande T., Lindgren M., Einarsrud M.-A. Octoxy capped Si nanoparticles synthesized by homogeneous reduction of SiCl<sub>4</sub> with crown ether alkalide / *Dalton Transactions*. – 2014. – T. 43. – №. 5. – C. 2127-2133.

[175] Ghosh B., Shirahata N. Colloidal silicon quantum dots: synthesis and luminescence tuning from the near-UV to the near-IR range / *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2014. – T. 15. – №. 1. – C. 014207.

[176] Yi Y., Liu L., Zeng W., Lv B., Zhu, G. Bifunctional silicon quantum dots sensing platform for selective and sensitive detection of p-dihydroxybenzene with double signals / *Microchemical Journal*. – 2019. – T. 147. – C. 245-252.

[177] Xin Y., Kitasako T., Maeda M., Saitow K. Solvent dependence of laser-synthesized blue-emitting Si nanoparticles: size, quantum yield, and aging performance / *Chemical Physics Letters*. – 2017. – T. 674. – C. 90-97.

[178] Li X., He Y., Swihart M. T. Surface functionalization of silicon nanoparticles produced by laser-driven pyrolysis of silane followed by HF– HNO<sub>3</sub> etching / *Langmuir*. – 2004. – T. 20. – №. 11. – C. 4720-4727.

[179] Askari S., Levchenko I., Ostrikov K., Maguire P., Mariotti D. Crystalline Si nanoparticles below crystallization threshold: effects of collisional heating in non-thermal atmospheric-pressure microplasmas / *Applied Physics Letters*. – 2014. – T. 104. – №. 16. – C. 163103.

- 
- [180] Cheng K.-Y., Anthony R., Kortshagen U. R., Holmes R. J. Hybrid silicon nanocrystal– organic light-emitting devices for infrared electroluminescence / *Nano letters*. – 2010. – T. 10. – №. 4. – C. 1154-1157.
- [181] Yasar-Inceoglu O., Lopez T., Farshihagro E., Mangolini L. Silicon nanocrystal production through non-thermal plasma synthesis: a comparative study between silicon tetrachloride and silane precursors / *Nanotechnology*. – 2012. – T. 23. – №. 25. – C. 255604.
- [182] Cheng X., Gondosiswanto R., Ciampi S., Reece P. J., Gooding J.J. One-pot synthesis of colloidal silicon quantum dots and surface functionalization via thiol–ene click chemistry / *ChemComm*. – 2012. – T. 48. – №. 97. – C. 11874-11876.
- [183] Tilley R. D., Yamamoto K. The microemulsion synthesis of hydrophobic and hydrophilic silicon nanocrystals / *Advanced Materials*. – 2006. – T. 18. – №. 15. – C. 2053-2056.
- [184] Beekman M., Kauzlarich S., Doherty L., Nolas G. Zintl phases as reactive precursors for synthesis of novel silicon and germanium-based materials / *Materials*. – 2019. – T. 12. – №. 7. – C. 1139.
- [185] Van Dam B., Osorio C. I., Hink M. A., Muller R., Koenderink A. F., & Dohnalova, K. . High internal emission efficiency of silicon nanoparticles emitting in the visible range / *ACS photonics*. – 2018. – T. 5. – №. 6. – C. 2129-2136.
- [186] Chen Y., Sun L., Liao F., Dang Q., Shao M. Fluorescent-stable and water-soluble two-component-modified silicon quantum dots and their application for bioimaging / *Journal of Luminescence*. – 2019. – T. 215. – C. 116644.
- [187] Llansola Portolés M. J., Rodriguez Nieto F., Soria D. B., Amalvy J. I., Peruzzo P. J., Mártire D. O.,Kotler M., Holub O.,Gonzalez M. Cl. Photophysical properties of blue-emitting silicon nanoparticles / *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – T. 113. – №. 31. – C. 13694-13702.
- [188] Tu C.-C., Chen K.-P., Yang T.-A., Chou M.-Y., Lin L. Y., Li Y.-K. Silicon quantum dot nanoparticles with antifouling coatings for immunostaining on live



---

cancer cells / ACS applied materials & interfaces. – 2016. – Т. 8. – №. 22. – С. 13714-13723.

[189] Улин В.П., Улин Н.В., Солдатенков Ф.Ю., Анодные процессы в условиях химического и электрохимического травления кристаллов кремния в кислых фторидных растворах. Механизм порообразования / Физика и техника полупроводников. - 2017 - Т. 51 - № 4. - С. 481-496.

[190] Kolasinski K. W. Etching of silicon in fluoride solutions /Surface Science. – 2009. – Т. 603. – №. 10-12. – С. 1904-1911.

[191] G Korotcenkov G., Cho B. K. Silicon porosification: state of the art / Crit. Rev. solid. state. – 2010. – т. 35. – №. 3. – с. 153-260.

[192] Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение : моногр. / В.В. Трегулов – Рязань: Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина, 2011. – 124 с.

[193] Germanium Statistics and Information // National Minerals Information Center [Электронный ресурс] // URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/germanium-statistics-and-information> (дата обращения: 13.10.2020)

[194] О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации: Указ Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. № 642 // Собрание законодательства. – 2016 – № 49, (5 декабря). – С. 16747-16760 (ст. 6887).

[195] Manchanayakage R. Making connections: Implementing a community-based learning experience in green chemistry / Integrating Green and Sustainable Chemistry Principles into Education. –2019. – P. 117-139.

[196] Lewandowski T. A. Encyclopedia of Toxicology / Green Chemistry. – 2014 – Т. 2. – С. 798–799.

- 
- [197] What Is Green Chemistry? // ACS Chemistry for life [Электронный ресурс] // URL: <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry.html>, (дата обращения:13.10.2020)
- [198] Anastas P.T. Theory and Practice / P.T.Anastas, J.C.Warner. New York: Oxford University Press, 1998. – p.30.
- [199] Tundo, P. Chlorine-free synthesis: An overview / Pure Appl. Chem. – 2012 – Т. 84. – №. 3. – С. 411-423.
- [200] Fluorochemicals Market by Type, Application and End-Use: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2019-2026 // Businesswire a Berkshire Hathaway company [Электронный ресурс] // URL: <https://www.businesswire.com/news/home/20200226005528/en/Global-Fluorochemicals-Market-2019-2026-Featuring> (дата обращения: 13.10.2020).
- [201] Godfrey A., Abdel-moneim A., Sepúlveda M. S. Acute mixture toxicity of halogenated chemicals and their next generation counterparts on zebrafish embryos / Chemosphere. – 2017 – Т. 181. – С. 710–712.
- [202] Peng J., Liu R., Peng L., Jia H. Calcium gluconate alleviates the toxic effect of hydrofluoric acid on human dermal fibroblasts through the Wnt/ $\beta$ -catenin pathway / Oncol. Lett. – 2018 – Т. 16 – №. 3. – С. 2921-2928.
- [203] P. Bevillard / Bull. Soc. Chim. Fr. - 1954 - С. 296.
- [204] Nikolaevskaya, E. N. Shangin, P. G., Starikova A. A., Jouikov V. V., Egorov M. P., Syroeshkin M. A. Easily electroreducible halogen-free germanium complexes with biologically active pyridines / Inorganica Chim. Acta. – 2019 – Т. 495. – С. 119007.
- [205] Zhao S., Zhang Q., Lv Y., Wang X. An HF-Free Etching of SiO<sub>2</sub> for Soft Lithography / IEEE Transactions on Nanotechnology. – 2016 – Т. 15. – №. 4. – С. 666-670.

- 
- [206] Al-Husseini A. Influence of Current Density on Morphology of Electrochemically Formed Porous Silicon / *Jordan J. Phys.* – 2016 – T. 9 – № 1. – C. 47.
- [207] Kumar V., Potdevin A., Boutinaud P., Boyer, D. HF-free synthesis of  $K_2SiF_6$  and  $BaSiF_6$  nanoparticles by thermal decomposition / *Mater. Lett.* – 2020 – T. 261. – C. 127123.
- [208] Teo W. L., Ariff S. K. B., Zhou W., Jana D., Phua S. Z. F., Zhao Y. Solvent-and HF-Free Synthesis of Flexible Chromium-Based MIL-53 and MIL-88B / *ChemNanoMat.* – 2020 – T. 6. – №. 2. – C. 204-207.
- [209] Fialho L., Alves C. A., Marques L. S., Carvalho S. Development of stacked porous tantalum oxide layers by anodization / *Appl. Surf. Sci.* – 2020 – T. 511. – C. 145542.
- [210] Liu X., Liu E., Chao D., Chen L., Liu S., Wang J., Shen Z. Large size nitrogen-doped graphene-coated graphite for high performance lithium-ion battery anode / *RSC advances.* – 2016 – T. 6. – №. 106. – C. 104010-104015.
- [211] Yang C. Jiang Y. Liu, X. Zhong, X., Yu Y. Germanium encapsulated in sulfur and nitrogen co-doped 3D porous carbon as an ultra-long-cycle life anode for lithium ion batteries / *J. Mater. Chem. A.* – 2016 – T. 4. – №. 48. – C. 18711-18716.
- [212] Glavinović M., Krause M., Yang L., McLeod J. A., Liu L., Baines K. M., Lumb J. P. A chlorine-free protocol for processing germanium / *Sci. Adv.* – 2017 – T. 3. – №. 5. – C. e1700149.
- [213] AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Japan) [Электронный ресурс] // URL: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (дата обращения 13.10.2020).
- [214] Cherkasov V.K., Grunova E.V., Poddelsky A.I., Fukin G.K., Kurskii Yu.A., Abakumova L.G., Abakumov G.A., Oxidative addition reaction of o-quinones to

- 
- triphenylantimony: novel triphenylantimony catecholate complexes / J. Organomet. Chem. – 2005 – T. 690. – №. 5. – C. 1273-1281;
- [215] Fukin G. K., Zakharov L. N., Domrachev G. A., Fedorov A. U., Zaburdyayeva S. N., Dodonov V. A. The synthesis and structure of hexacoordinate donor-acceptor complexes  $R_3(C_6H_4O_2)Sb...L$  ( $R=Ph, L=OSMe_2, ONC_5H_5$ ;  $R=Me, L=ONC_5H_5, NC_5H_5$ ) and  $R_3(C_2H_4O_2)Sb...L$  ( $R=Ph, L=ONC_5H_5$ ;  $R=Cl, C_6F_5, L=OPPh_3$ ) // Russ. Chem. Bull. – 1999 – T. 9. – C. 1744-1753.
- [216] Sheldrick G. M. A short history of SHELX / Acta Crystallogr A. – 2008 – T. 64. – №. 1. – C. 112-122.
- [217] Nikolaevskaya E. N., Saverina E. A., Starikova A. A., Farhati A., Kiskin M. A., Syroeshkin M. A., Jouikov, V. V. Halogen-free  $GeO_2$  conversion: electrochemical reduction vs. complexation in  $(DTBC)_2Ge[Py(CN)_n]$  ( $n=0...2$ ) complexes / Dalton Transactions. – 2018 – T. 47. – №. 47. – C. 17127-17133.
- [218] Malavolta L., Poletti E. F., Silva E. H., Schreier S., Nakaie C. R. Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy for validation of the novel (AN+DN) solvent polarity scale / Int. J. Mol. Sci. – 2008 – T. 9. – №. 7. – C. 1321-1332.
- [219] Volke, J., Skala, V. The electrochemical reduction of cyanopyridines— A general mechanism / J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.– 1972 – T. 36. – №. 2. – C. 383-388.
- [220] Dieng M., Gningue-Sall D., Jouikov V. Complexes of germanium chlorides ( $RnGeCl_{4-n}$ ,  $n=0-3$ ;  $R=Me, Ph$ ) with redox active N-heteroaromatic ligands: an electrochemical study / Main Group Met. Chem. – 2012 – T. 35. – №. 5-6. – C. 141-151.
- [221] S. Soualmi M., Dieng A., Ourari D., Jouikov V. Nucleophilic displacement versus electron transfer in the reactions of alkyl chlorosilanes with electrogenerated aromatic anion radicals / Electrochim. Acta. – 2015 – T. 158. – C. 457-469.

- 
- [222] Nadarajah K., Khan A. F., Rahim N. Electrodeposited Ge Nanostructures Prepared by Different Non-Aqueous Solutions and their Application in Lithium Ion Battery: A Review / Recent Patents on Nanotechnology. – 2016 – T. 10. – №. 1. – C. 26-43.
- [223] Chi C., Hao J., Liu X., Ma X., Yang Y., Liu X., Li, Y. UV-assisted, template-free electrodeposition of germanium nanowire cluster arrays from an ionic liquid for anodes in lithium-ion batteries / New J. Chem. – 2017 – T. 41. – №. 24. – C. 15210-15215.
- [224] Egan G. C., Heo T. W., Samanta A., Campbell G. H. A novel liquid-mediated nucleation mechanism for explosive crystallization in amorphous germanium / Acta Materialia. – 2019 – T. 179. – C. 190-200.
- [225] Volodin V. A., Krivyakin G. K., Ivlev G. D., Prokopyev S. L., Gusakova S. V., Popov A. A. Crystallization of amorphous germanium films and multilayer a-Ge/a-Si structures upon exposure to nanosecond laser radiation / Semiconductors. – 2019 – T. 53. – №. 3. – C. 400-405.
- [226] DiLeo R. A., Castiglia A., Ganter M. J., Rogers R. E., Cress C. D., Raffaele R. P., Landi B. J. Enhanced capacity and rate capability of carbon nanotube based anodes with titanium contacts for lithium ion batteries / ACS Nano. – 2010 – T. 4. – №. 10. – C. 6121-6131.
- [227] Xiao X., Li X., Zheng S., Shao J., Xue H., Pang H. Nanostructured germanium anode materials for advanced rechargeable batteries / Adv. Mater. Interfaces. – 2017 – T. 4. – №. 6. – C. 1600798.
- [228] Reddy M. V., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries / Chem. Rev. – 2013 – T. 113. – №. 7. – C. 5364-5457.
- [229] Nakamura T., Takeda T., Tokuji Y. The oral intake of organic germanium, Ge-132, elevates  $\alpha$ -Tocopherol levels in the Plasma and modulates hepatic gene

---

expression profiles to promote immune activation in mice / *Int. J. Vitam. Nutr. Res.* – 2015 – T. 84. – № 3-4. – C. 0183-0195.

[230] Nakamura T., Saito M., Aso H. Effects of a lactobacilli, oligosaccharide and organic germanium intake on the immune responses of mice / *Biosci. Biotechnol. Biochem.* – 2012 – T. 76. – №. 2. – C. 375-377.

[231] Menchikov L. G., Ignatenko M. A. Biological activity of organogermanium compounds (a review) / *Pharm. Chem. J.* – 2013 – T. 46. – №. 11. – C. 635-638.

[232] Mironov V. F., Berliner E. M., Gar T. K. Reactions of trichlorogermane with acrylic acid and its derivatives / *Journal of general chemistry USSR.* – 1967 – T. 37. – №. 4. – C. 911.

[233] Nakamura T., Takeda T., Tokuji Y. The oral intake of organic germanium, Ge-132, elevates  $\alpha$ -Tocopherol levels in the Plasma and modulates hepatic gene expression profiles to promote immune activation in mice / *Int. J. Vitam. Nutr. Res.* – 2015 – T. 84. – №. 3-4. – C. 183-195.

[234] Tsutsui M., Kakimoto N., Axtell D. D., Oikawa H., Asai K. Crystal structure of "carboxyethylgermanium sesquioxide" / *J. Am. Chem. Soc.* – 1976 – T. 98. – №. 25. – C. 8287-8289.

[235] Mizuno N., Nishibori E., Oka M., Jomori T., Takata M., Kumasaka T. Structural basis for polymer packing and solvation properties of the organogermanium crystalline polymer propagermanium and its derivatives / *J. Pharm. Sci.* – 2015 – T. 104. – №. 8. – C. 2482-2488.

[236] Lu J., Chen Z., Pan F., Cui, Y., Amine K. High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries / *Electrochemical Energy Reviews.* – 2018 – T. 1. – №. 1. – C. 35-53.

[237] Zhang W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries / *J. Power Sources.* – 2011 – T. 196. – №. 1. – C. 13-24.

- 
- [238] Shin, D. H., Kim, J. M., Jang, C. W., Kim, J. H., Kim, S., Choi, S. H. Effect of layer number and metal-chloride dopant on multiple layers of graphene/porous Si solar cells / *J. Appl. Phys.* – 2018 – Т. 123. – №. 12. – С. 123101.
- [239] Mohammed M. S., Shlaga R. A. Reflectivity effect of the PS on solar cell efficiency / *Journal of Physics: Conference Series.* – 2018.
- [240] Azov V. A., Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Kashin A. S., Ananikov V. P. “Solvent-in-salt” systems for design of new materials in chemistry, biology and energy research / *Chem. Soc. Rev.* – 2018 – Т. 47. – №. 4. – С. 1250-1284.
- [241] Ramizy A., Ibrahim I. M., Hammadi M. A. The Effect of Etching Current Density on Porous Silicon Fabricated by Electrochemical Etching Process / *International Journal of Scientific & Engineering Research.* – 2016 – Т. 7. – №. 4. – С. 717-722.
- [242] Susan M. A. B. H., Noda A., Mitsushima S., Watanabe M. Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors / *Chem. Commun.* – 2003 – №. 8. – P. 938-939.
- [243] Janus E., Goc-Maciejewska I., Łozyn’ski M., Pernakb J. Diels–Alder reaction in protic ionic liquids / *Tetrahedron Lett.* – 2006 – Т. 47. – №. 24. – С. 4079-4083.
- [244] Гордон А. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики библиография / А-Гордон., Р.Форд. Пер. англ. – Мир, 1976. – Т. 3. – С. 67-69.
- [245] Райхардт Х. Растворители и эффекты среды в органической химии / Х. Райхардт. Пер. с англ. – Мир, 1991. – С. 763.
- [246] Bruker Corporation. Chemical Shift Ranges and Standards for Selected Nuclei. Almanac 2010 // Bruker: 2010 [Электронный ресурс] // URL: <https://www.pascalman.com/pulseprogram/Almanac2010.pdf> (дата обращения: 13.10.2020).

---

[247] Kashin A. S., Ananikov V. P. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering / Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2011. – T. 60. – №. 12. – С. 2602-2607.

[248] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian 09 (Revision E.01), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

[249] Main page // Chemcraft [Электронный ресурс] // URL: <http://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 13.10.2020).

[250] Sheldrick G. M. SHELXL-97 Acta Crystallogr. //A64. – 2008– Vol. 112. – P.93.