

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

10.12.20 № 12204-1-6215/809

на № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета Д 002.222.01, созданного на
базе ФГБУН Институт
органической химии им. Н. Д.
Зелинского РАН
академику РАН М.П. Егорову.

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Савериной Евгении Александровны на тему «Органические реагенты и лиганды в реакциях германия и кремния для получения новых материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия и представить официальный отзыв.

Приложение: сведения о ведущей организации.

Зам. Директора ИОНХ РАН,
Д.Т.Н



/ Вошкин А.А./

Сведения о ведущей организации

1. **Полное и сокращенное наименование организации:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
2. **Почтовый адрес:** 119991, Москва, Ленинский просп., 31
3. **Веб-сайт:** <http://www.igic.ras.ru/>
4. **Телефон:** (495) 952-07-87
5. **Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:**

1. Churakov, A. V., Grishanov, D. A., Medvedev, A. G., Mikhaylov, A. A., Tripol'skaya, T. A., Vener, M. V., Navasardyan, M. A., Lev, O., Prikhodchenko, P. V. (2019). Cyclic dipeptide peroxosolvates: first direct evidence for hydrogen bonding between hydrogen peroxide and a peptide backbone. *CrystEngComm*, 21(33), 4961-4968.

2. Shames, A. I., Lev, O., Mikhaylov, A. A., Medvedev, A. G., Gun, J., & Prikhodchenko, P. V. (2019). Unusual Stabilization of Zinc Peroxide by Manganese Oxide: Mechanistic Understanding by Temperature-Dependent EPR Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(34), 20884-20892.

3. Grishanov, D. A., Churakov, A. V., Medvedev, A. G., Mikhaylov, A. A., Lev, O., & Prikhodchenko, P. V. (2019). Crystalline Ammonium Peroxogermanate as a Waste-Free, Fully Recyclable Versatile Precursor for Germanium Compounds. *Inorganic chemistry*, 58(3), 1905-1911.

4. Medvedev, A. G., Mikhaylov, A. A., Tripol, T. A., & Prikhodchenko, P. V. (2018). Graphene oxide supported tin dioxide: synthetic approaches and electrochemical characterization as anodes for lithium-and sodium-ion batteries. *Russian Chemical Bulletin*, 67(7), 1131-1141.

5. Grishanov, D. A., Mikhaylov, A. A., Medvedev, A. G., Gun, J., Nagasubramanian, A., Srinivasan, M., Lev, O., Prikhodchenko, P. V. (2018). Synthesis of high volumetric capacity graphene oxide-supported tellurantimony Na-and Li-ion battery anodes by hydrogen peroxide sol gel processing. *Journal of colloid and interface science*, 512, 165-171.

6. Grishanov, D. A., Mikhaylov, A. A., Medvedev, A. G., Gun, J., Prikhodchenko, P. V., Xu, Z. J., agasubramanian, A., Srinivasan, M., Lev, O. (2018). Graphene Oxide-Supported β -Tin Telluride Composite for Sodium-and Lithium-Ion Battery Anodes. *Energy Technology*, 6(1), 127-133.

7. Mikhaylov, A. A., Medvedev, A. G., Tripol'skaya, T. A., Popov, V. S., Mokrushin, A. S., Krut'ko, D. P., Prikhodchenko, P. V., & Lev, O. (2017). H_2O_2 induced formation of graded composition sodium-doped tin dioxide and template-free synthesis of yolk-shell SnO_2 particles and their sensing application. *Dalton Transactions*, 46(46), 16171-16179.

8. Mikhaylov, A. A., Medvedev, A. G., Grishanov, D. A., Tripol'skaya, T. A., Mel'nik, E. A., Prikhodchenko, P. V., Lev, O. (2017). A composite based on sodium germanate and reduced graphene oxide: Synthesis from peroxogermanate and application as anode material for lithium ion batteries. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 62(12), 1624-1631.

9. Lakshmi, V., Chen, Y., Mikhaylov, A. A., Medvedev, A. G., Sultana, I., Rahman, M. M., Lev, O., Prikhodchenko, P. V., Glushenkov, A. M. (2017). Nanocrystalline SnS_2 coated onto reduced graphene oxide: demonstrating the feasibility of a non-graphitic anode with sulfide chemistry for potassium-ion batteries. *Chemical communications*, 53(59), 8272-8275.

Зам. директора ИОНХ РАН,
Д.Т.Н.



Вошкин А.А.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертацию

Савериной Евгении Александровны на тему: «Органические реагенты и лиганды в реакциях германия и кремния для получения новых материалов»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

02.00.03 – органическая химия

Переход к экологически чистым и ресурсосберегающим технологиям является одной из ключевых задач современной органической химии. В частности, актуальна разработка инновационных подходов, связанных с отказом от использования опасных веществ и сокращению отходов в химическом производстве. В то же время основными прекурсорами для получения наночастиц кремния и германия - широко востребованных в различных областях материаловедения - остаются галогениды - токсичные, летучие, коррозионные и легкогидролизуемые вещества, опасность которых для природы и человека широко известна. Перед автором диссертационного исследования была поставлена задача создания новых методов получения наноразмерных материалов на основе германия и кремния, которые позволят отказаться от использования агрессивных неорганических реагентов в пользу безопасных, доступных и стабильных органических производных, в том числе ионных жидкостей. Стоит отметить, что разработка новых экологически безопасных и эффективных подходов к конверсии германия и кремния не только имеет высокое значение для развития современной зеленой химической технологии, но и отвечает целому ряду приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации. С учётом всего выше указанного тему диссертации, представленную к защите Савериной Е.А., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Савериной Е.А.. написана по традиционному плану,

она изложена на 144 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (250 наименований). Диссертация включает 1 таблицу, 57 рисунков и 5 схем.

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы. Автор четко показывает ее новизну и практическую значимость.

В *литературном обзоре* сопоставлены свойства органических соединений кремния и германия с классическими органическими соединениями. В нем динамично и интересно изложены литературные данные о структуре и свойствах углерода, кремния и германия в элементном виде, а также тщательно разобраны сферы применения данных материалов. Отдельная часть литературного обзора посвящена рассмотрению основных принципов и подходов зеленой химии, а также актуальным проблемам и задачам этой области в части получения наноразмерных кремния и германия.

Обсуждение результатов состоит из трех частей, в которых автор подробно описывает собственные результаты. Первая часть посвящена новым подходам к безгалогенной конверсии диоксида германия в целевые продукты с применением его стабильных и безопасных органических производных. Автором было показано, что при реакции диоксида германия с диолами и N-донорными лигандами образуются электрохимически активные комплексы, способные, подобно галогенидам германия, к электрохимическому восстановлению. При дальнейшем развитии данной тематики автором был предложен альтернативный подход к конверсии диоксида германия в его наночастицы путем электрохимического восстановления цитрата германия в среде пропиленгликоля. Полученный материал был испытан в качестве анода в прототипах литий-ионных батарей и показал хорошие результаты по циклируемости и емкости $\sim 600 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что превышает емкость применяемого сегодня на практике графита до двух раз. Во второй части работы автор обосновывает эффективность использования 2-карбокситилсесквиоксида германия в качестве органического аналога диоксида германия в литий-ионных батареях. Впервые полученная с помощью лиофильной сушки наноформа указанного препарата показала высокую удельную емкость (до $700 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) при тестировании в анодах литий-ионных аккумуляторов.

муляторов, а также, в отличие от диоксида германия, стабильность при циклировании с различной скоростью. Заключительная часть диссертационного исследования была посвящена разработке подходов к получению пористого кремния, не требующих использования плавиковой кислоты. Автором было показано, что электрохимическое травление непористого прекурсора в среде ионных жидкостей и других силикофильных реагентов позволяет получать образцы кремния с равномерными и контролируемыми по размеру порами. Таким образом, данная глава отражает большой объем проделанной работы, результаты которой изложены логично и четко.

В *экспериментальной части* подробно изложены методики синтеза исходных и целевых веществ. Все соединения подробно охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования.

Основные итоги диссертационной работы сводятся к следующему:

1. Разработаны подходы к безгалогенному синтезу производных германия с органическими диолами и производными пиридина. Исследовано их электрохимическое поведение и другие физико-химические свойства. Показано, что полученные комплексы способны, подобно галогенидам германия, к электрохимическому восстановлению.
2. Представлен безгалогенный способ получения наночастиц германия из продуктов реакции его диоксида с нетоксичными органическими кислотами. Показано, что данный подход эффективен при получении материалов для анодов высокочастотных литий-ионных аккумуляторов.
3. Предложен простой и пригодный к масштабированию подход к получению наноразмерного сесквиоксида 2-карбок시에тилгермания с помощью лиофильной сушки. Показано, что изготовленные на основе данного материала аноды литий-ионных аккумуляторов демонстрируют высокую удельную емкость (до $700 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и превосходят по стабильности свой неорганический аналог – диоксид германия.
4. Предложен и отработан подход к травлению кремния без использования плавиковой кислоты. 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 способ получения наночастиц кремния 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 и не требует использования агрессивной плавиковой кислоты.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для осуществления новой, зеленой технологии производства наноматериалов на основе кремния и германия в сферах полупроводниковой электроники, солнечной энергетики, биовизуализации, а также при разработке высокочастотных и стабильных анодных материалов литий-ионных аккумуляторов нового поколения.

По диссертационной работе Е.А. Савериной имеется несколько замечаний.

В разделе 1.2. литературного обзора автор говорит о потенциальном применении наноразмерных материалов на основе кремния и германия в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов, однако при этом не упоминаются другие типы металл-ионных аккумуляторов, например, натрий-ионные аккумуляторы, в которых невозможно применение графита в качестве анодного материала, и поэтому поиск новых анодных материалов является еще более актуальным, чем для литий-ионных аналогов.

В работе в качестве исходного соединения для синтеза производных германия использовался диоксид германия GeO_2 . Вместе с тем в диссертационной работе не приводятся характеристики данного соединения (какая из модификаций, морфология порошка), которые могут влиять на его растворимость в воде и другие свойства.

Исследование удельной электрохимической емкости анодного материала на основе германия, полученного из исходного цитрата, показывают высокие значения (более 600 мАч/г), однако ограничены 25 циклами, что не позволяет сделать выводы о стабильности данного материала при длительном циклировании.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации

и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 5 статьях в зарубежных изданиях и 5 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях.

Работа полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Саверина Евгения Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Диссертационная работа Савериной Е. А. обсуждена и одобрена, а отзыв на работу утвержден на заседании коллоквиума лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН (протокол № 3 от 26 ноября 2020 г).

4 декабря 2020 г.

Доктор химических наук,
заведующий лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе
ФГБУН Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российская академия наук

Приходченко П.В.

Почтовый адрес: 119991, Москва,
Ленинский проспект, 31
Тел.: +7 (495) 955-48-50
e-mail: prikhman@gmail.com

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

