



Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе

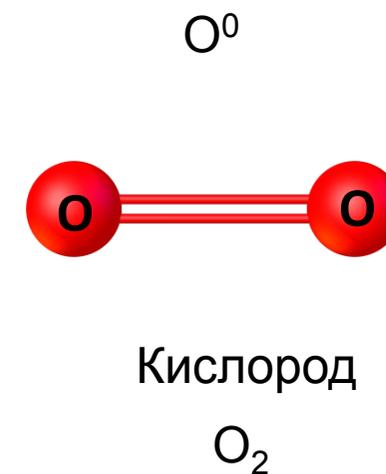
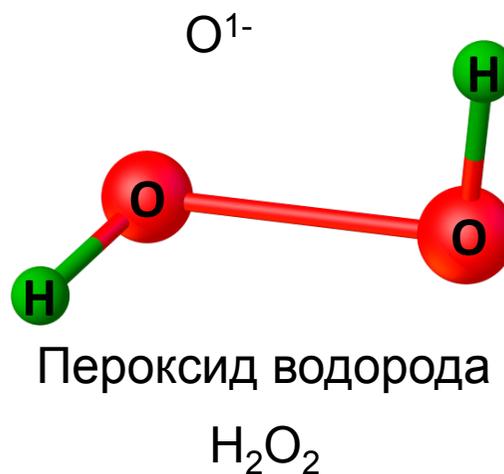
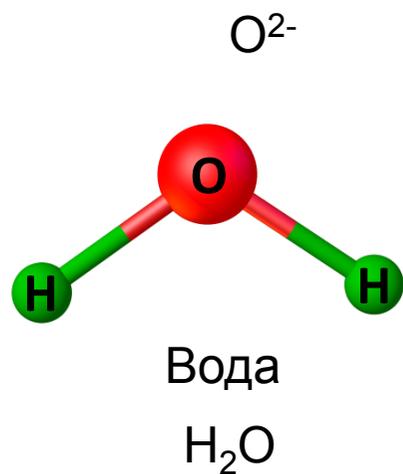


Пероксид водорода, пероксидные соединения и их применение для получения наноматериалов

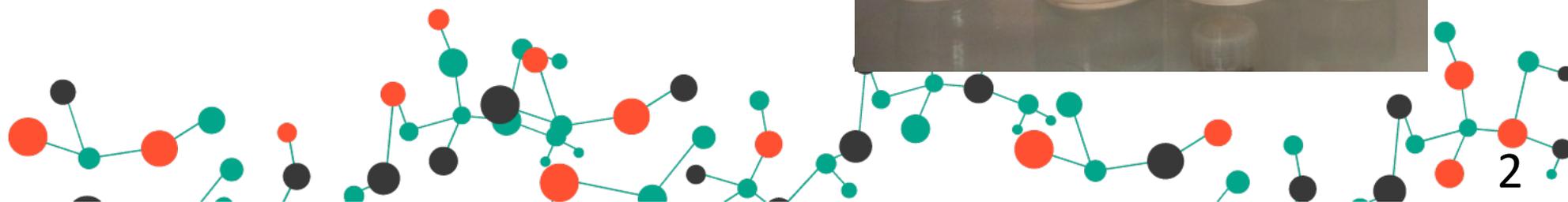
Приходченко Петр Валерьевич



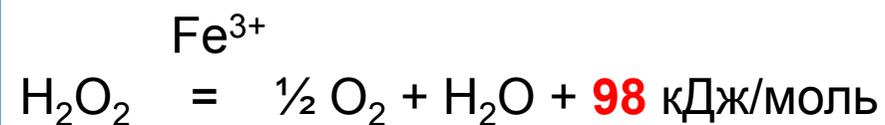
Пероксид водорода



Пероксид водорода 56%, 76% и 98%

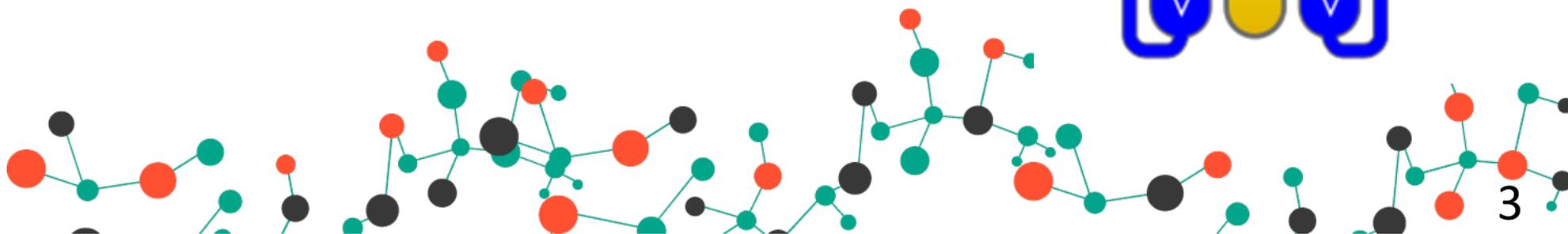
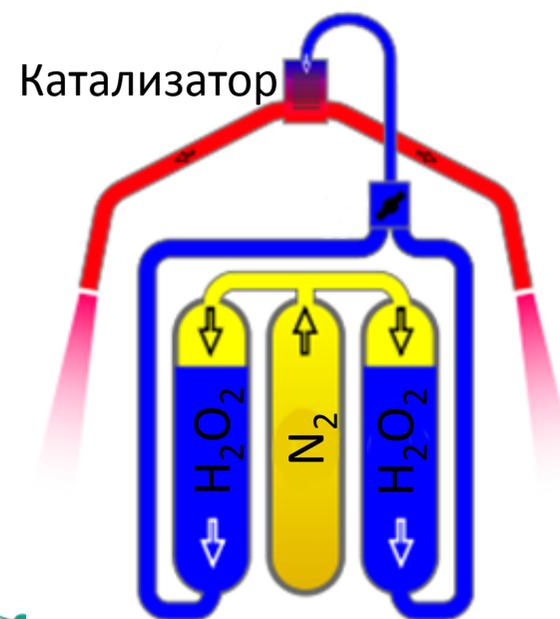


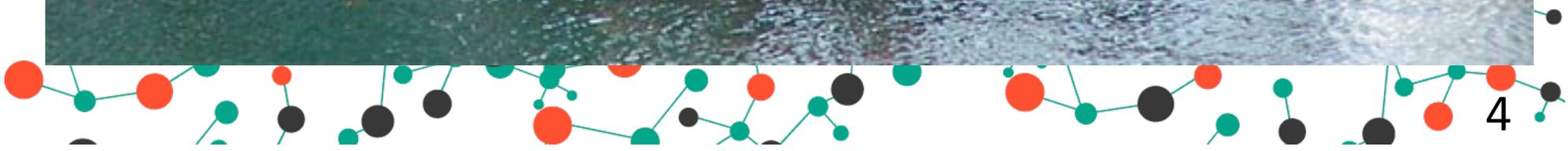
Разложение (диспропорционирование) H_2O_2



Двигатель Вальтера, 80-98% H_2O_2

<http://www.tecaeromex.com/ingles/RB-i.htm>





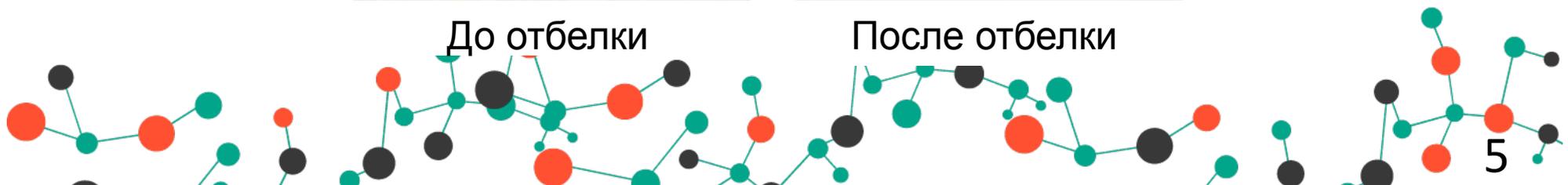
Пероксид водорода – метаболит и продукт производства

Производство – 3.8 млн. тонн / 2013 год
По данным The Essential Chemical Industry, University of
York, UK

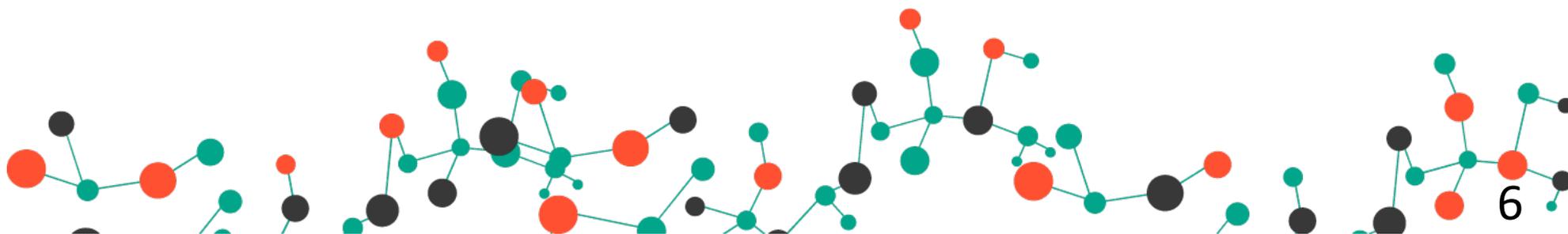
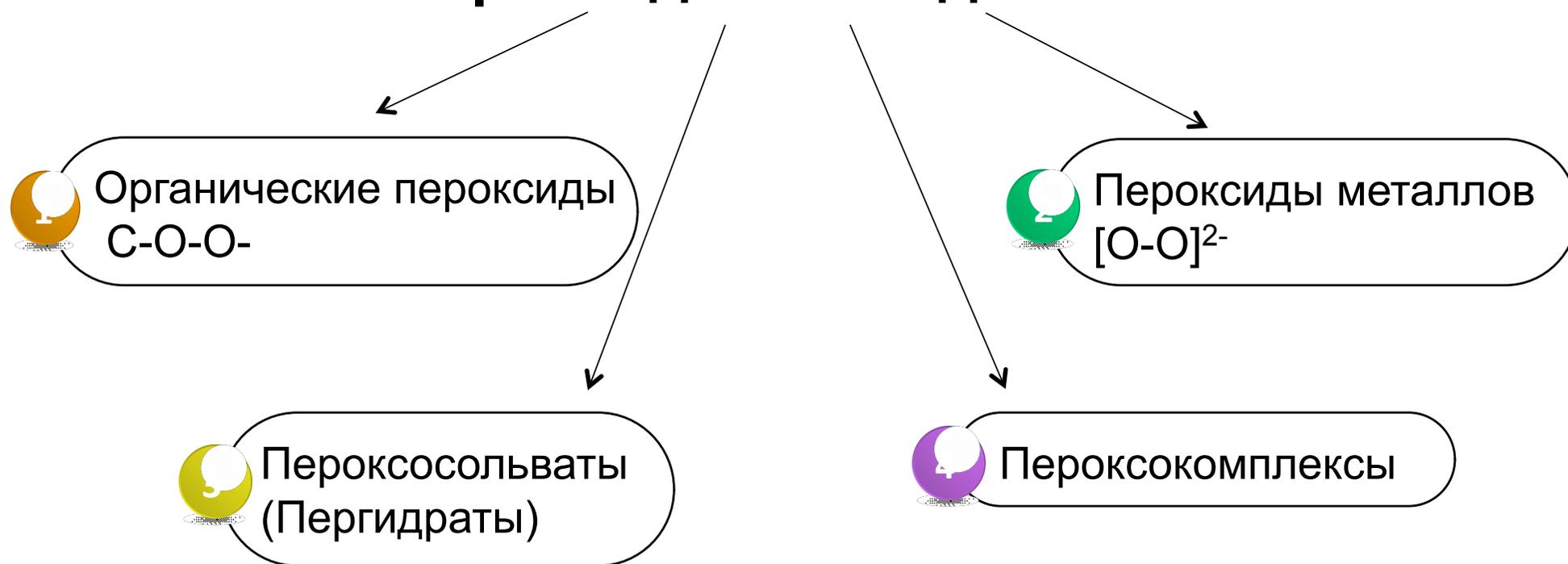
Средняя концентрация H_2O_2 внутри клетки -10 нМ
Клетки печени производят 50 нмоль/мин/г H_2O_2



Целлюлоза



Пероксидные соединения

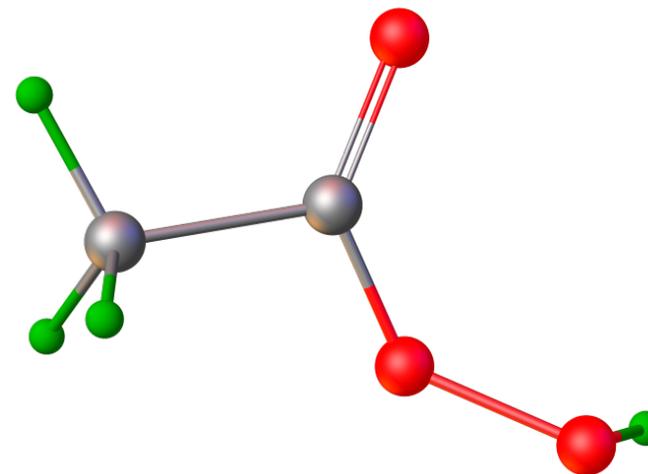
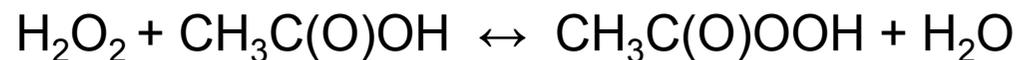


Пероксидные соединения



Органические пероксиды
C-O-O-

Надуксусная кислота (РАА)



Дезинфицирующее средство

Используется для обеззараживания
овощей, фруктов, яиц и мяса, при консервировании

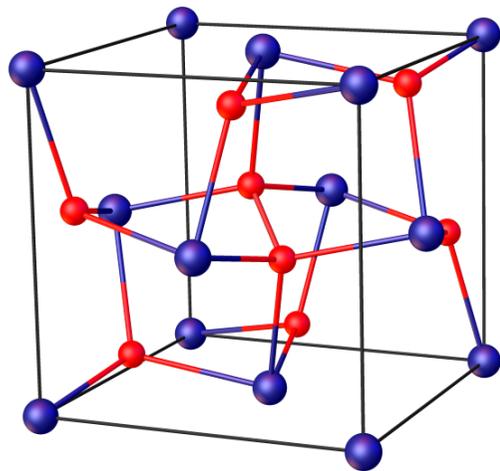


Пероксидные соединения

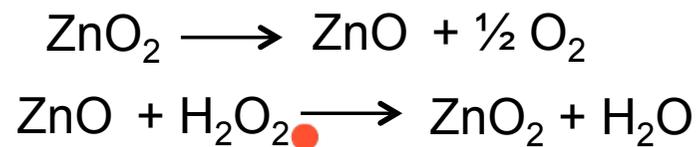
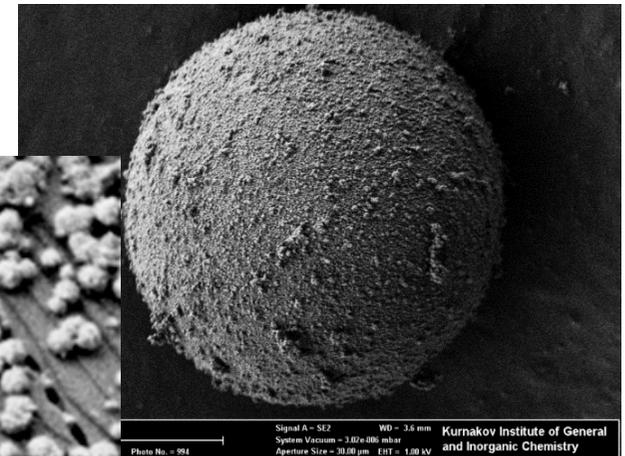
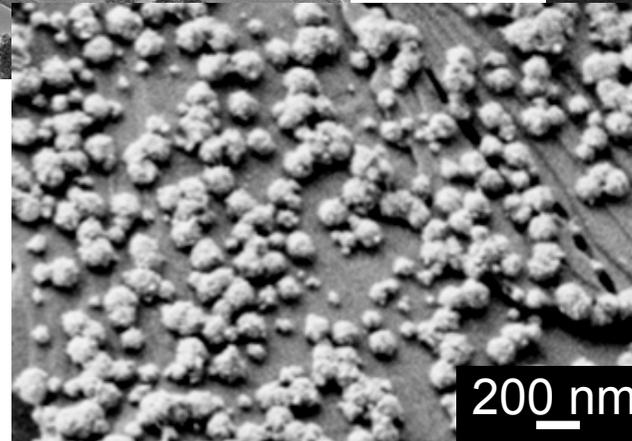
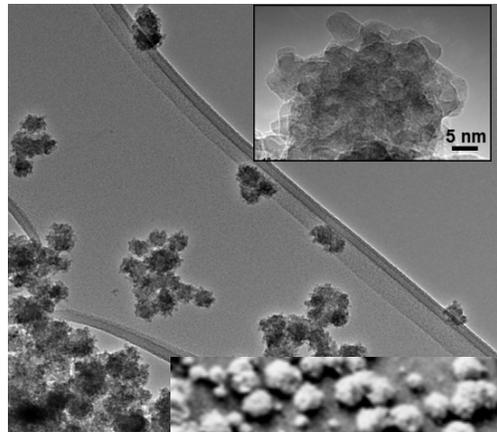


Пероксиды металлов
[O-O]²⁻

Na₂O₂, CaO₂, ZnO₂



Пероксид цинка
ZnO₂



Wolanov Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 8769–8774.

Prikhodchenko P. V., et al. *Mater. Lett.* 2014, 116, 282–285.

Пероксидные соединения

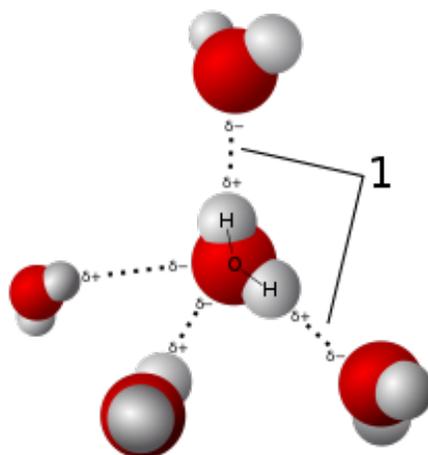


Пероксосольваты
(Пергидраты)

Соединения , в котором пероксид водорода связан водородными связями с молекулами или ионами (солями)



Водородная связь



Водородные связи молекул воды

Химическую связь между положительно поляризованными атомами водорода одной молекулы (или ее части) и отрицательно поляризованными атомами сильно электроотрицательных элементов, имеющих неподеленные электронные пары (фтора, кислорода, азота и реже хлора и серы) другой молекулы (или ее части), называют **водородной**.

Габриелян О.С., Лысова Г.Г.
Химия, 11 класс.

Определение IUPAC Pure Appl. Chem., Vol. 83, No. 8, pp. 1637–1641, 2011

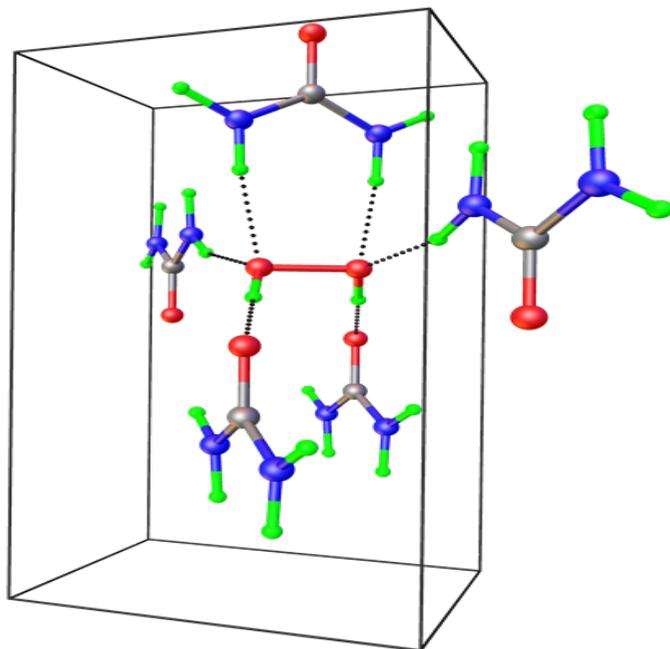
Водородная связь — связывающее взаимодействие между атомом водорода молекулы или фрагмента X-H, где X — более электроотрицательный, чем H, и атомом или группой атомов этой или другой молекулы, при этом подтверждается образование взаимодействия.



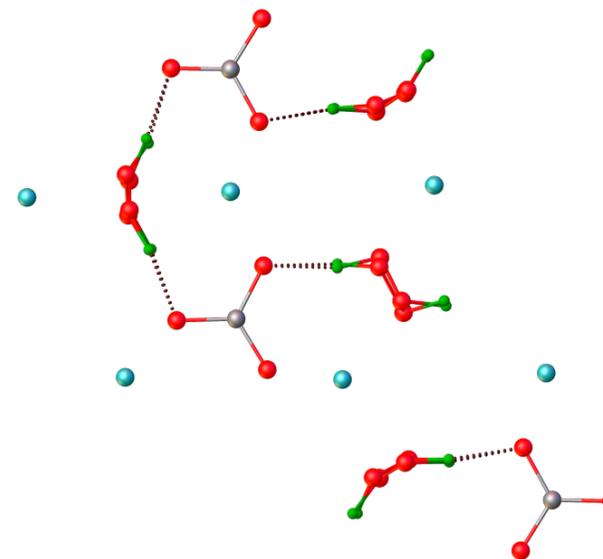
Пероксидные соединения



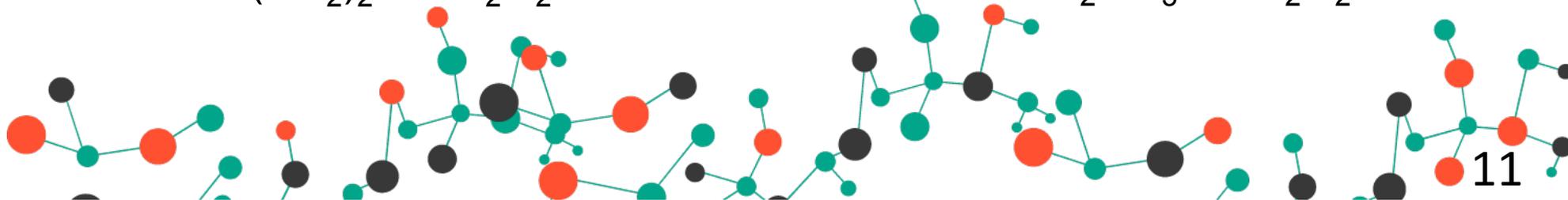
Пероксосольваты
(Пергидраты)



Пероксид мочевины, гидроперит
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$



Перкарбонат натрия
 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$



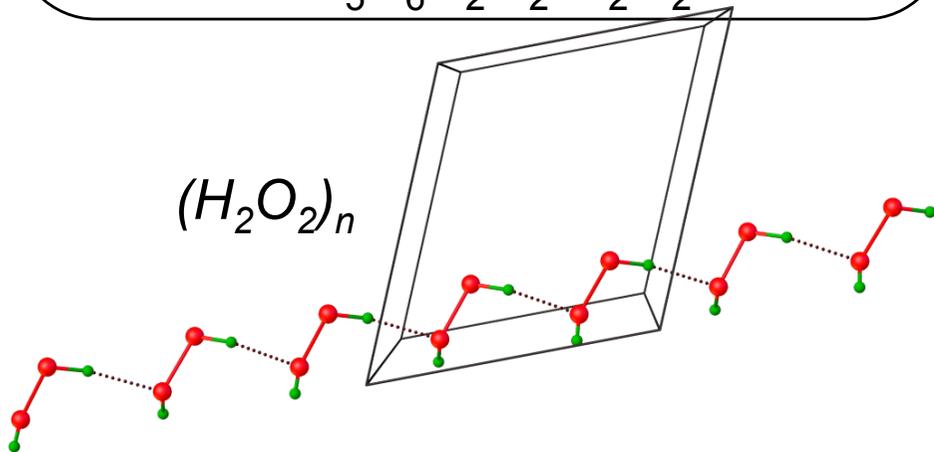
Примеры пероксосольватов



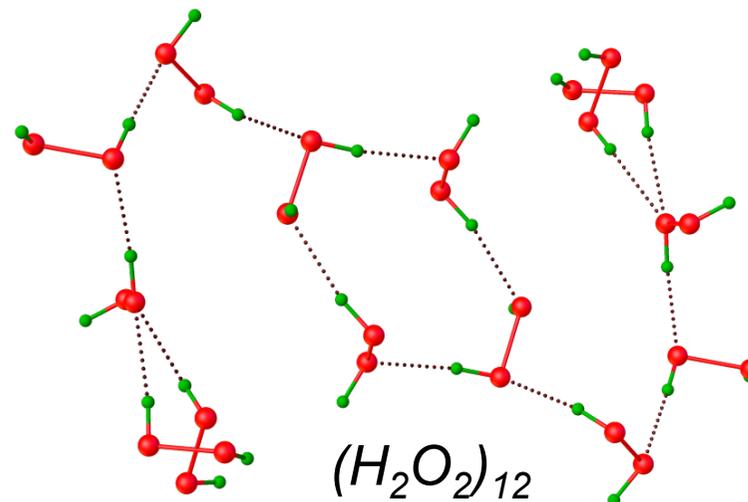
Thymine peroxosolvate



$(\text{H}_2\text{O}_2)_n$



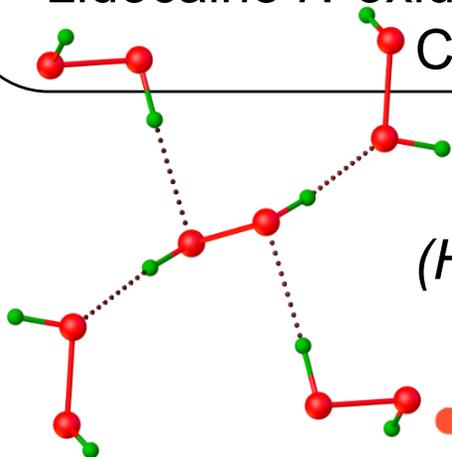
2-aminonicotinic acid
peroxosolvate



Lidocaine *N*-oxide peroxosolvate

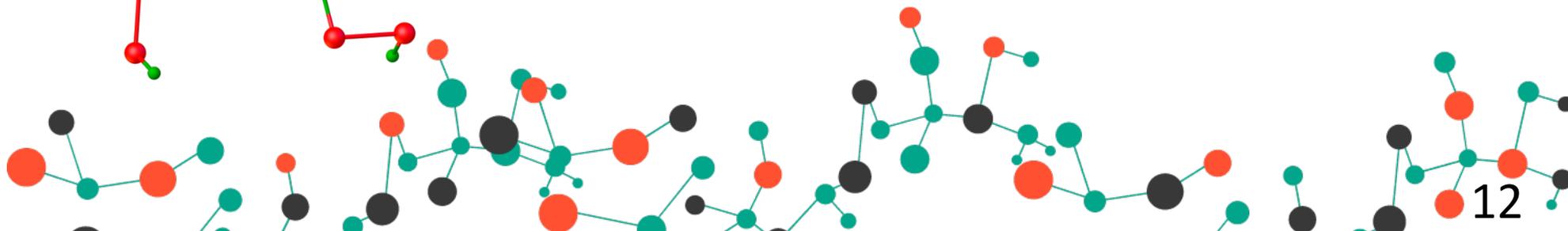


$(\text{H}_2\text{O}_2)_5$



Chernyshov, I. Y. et al. , *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17 (1), 214–220.

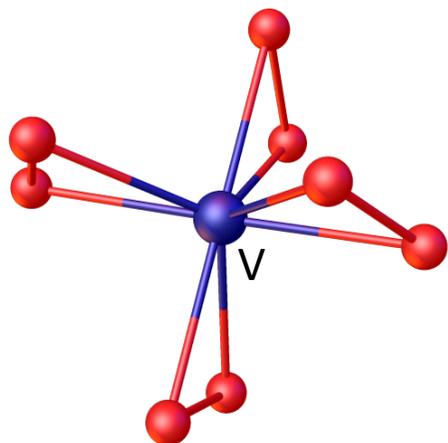
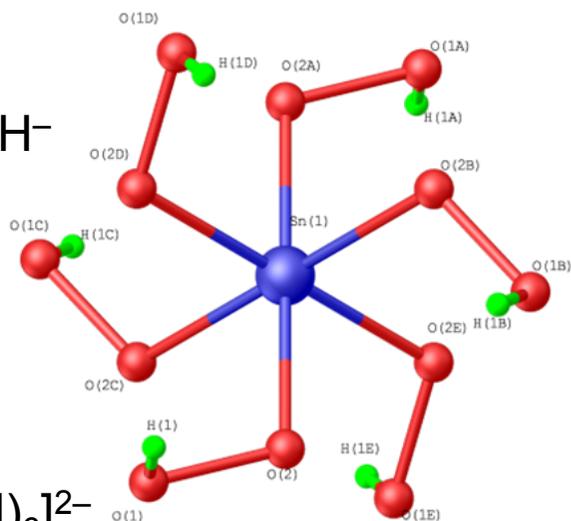
Grishanov, D. A.; et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15241-15245.



Пероксид водорода склонен образовывать прочные водородные связи.
 В среднем, прочнее и большее количество водородных связей на одну молекулу, чем у воды

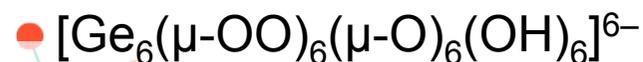
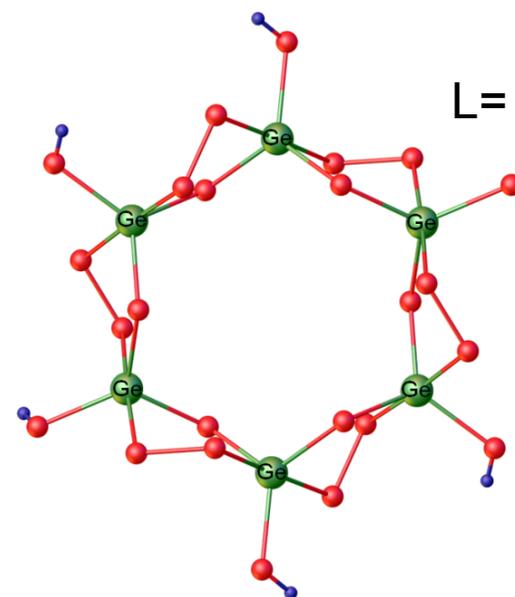


Пероксидные соединения



Пероксокомплексы

L-лиганды: гидропероксид OOH^- ,
пероксид $[\text{O}-\text{O}]^{2-}$

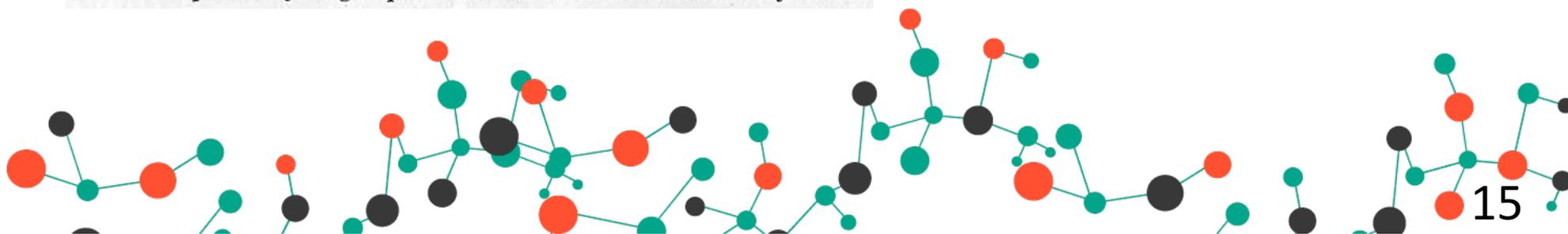
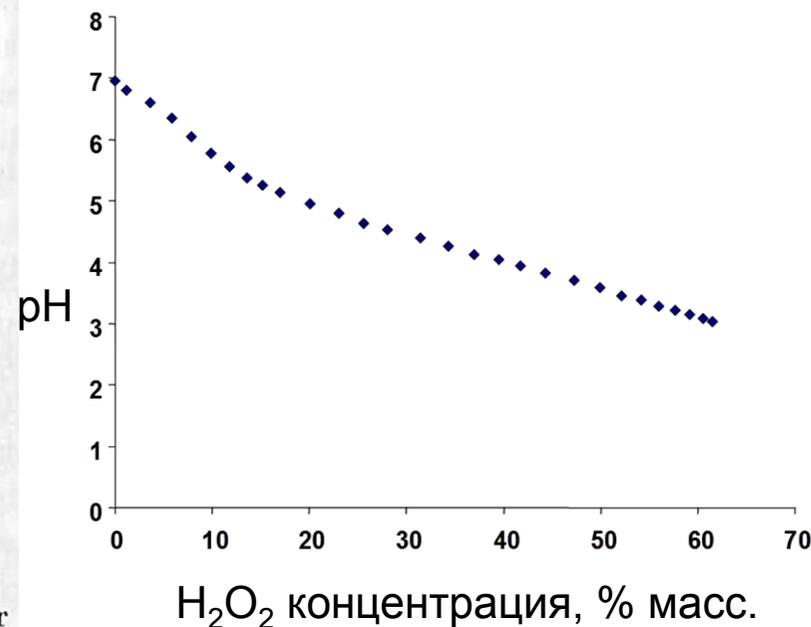
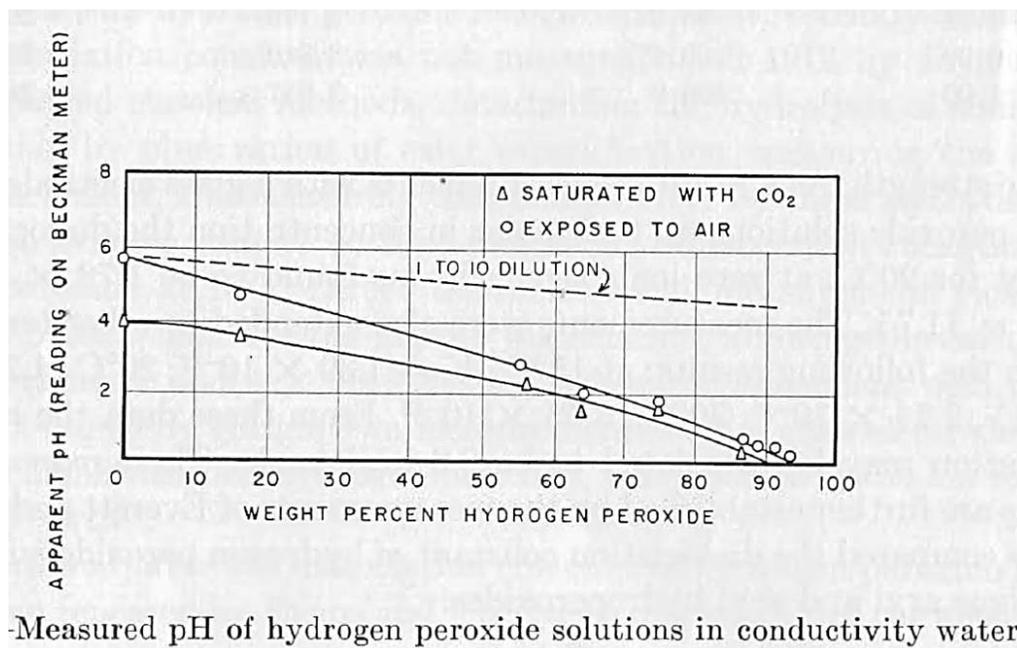
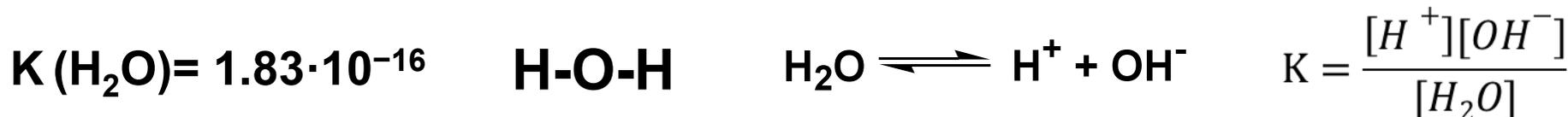


A.A. Mikhaylov, et al. *Langmuir*, 2018, V. 34, P. 2741-2747

A.G. Medvedev, et al. *Inorg. Chem.*, (2015) 54, pp. 8058-8065.

A.V. Churakov, et al. *Inorg. Chem.* (2010) Vol. 49, pp. 4762-4764.

Кислотные свойства пероксида водорода, рН растворов пероксида водорода, константа кислотности



Свойства пероксида водорода



Окислитель



Восстановитель



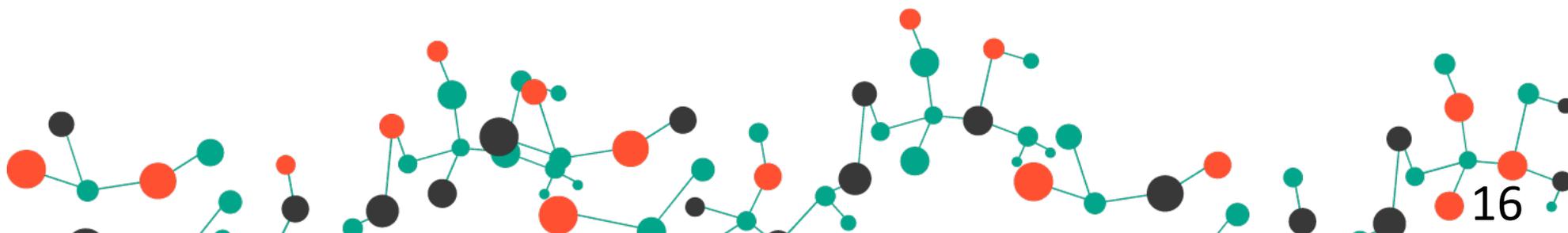
Образует прочные водородные связи



Образует пероксокомплексы



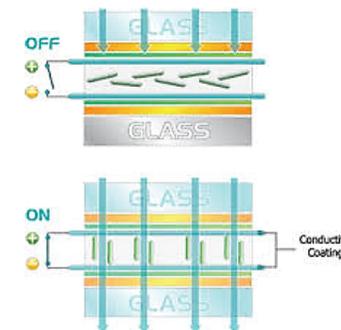
Обладает кислотными свойствами



Практическое применение SnO₂ оксидных пленок



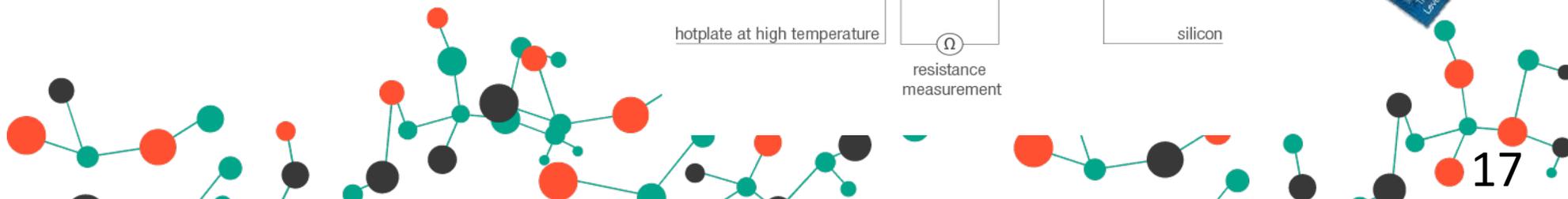
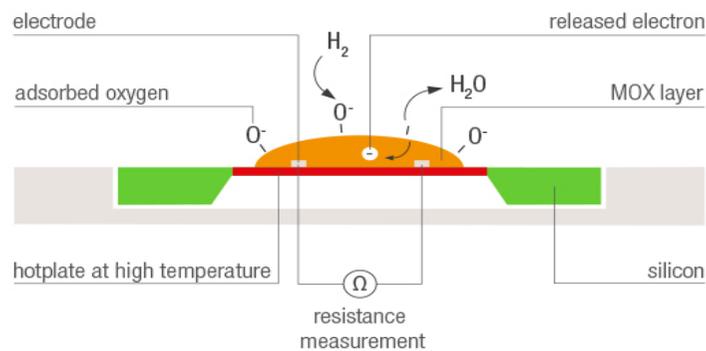
Умные окна



Прозрачные проводящие покрытия

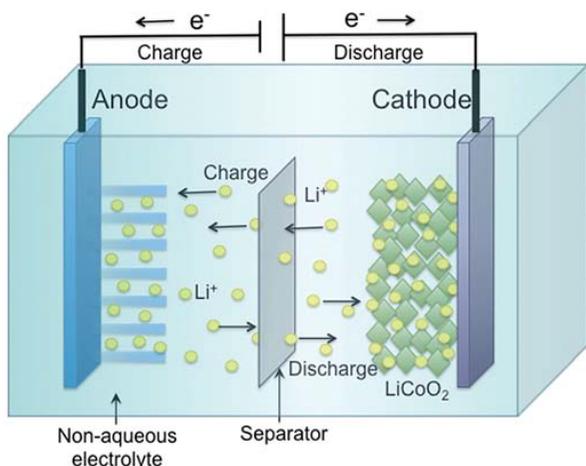


Газовые сенсоры





Анодные материалы на основе оксида олова



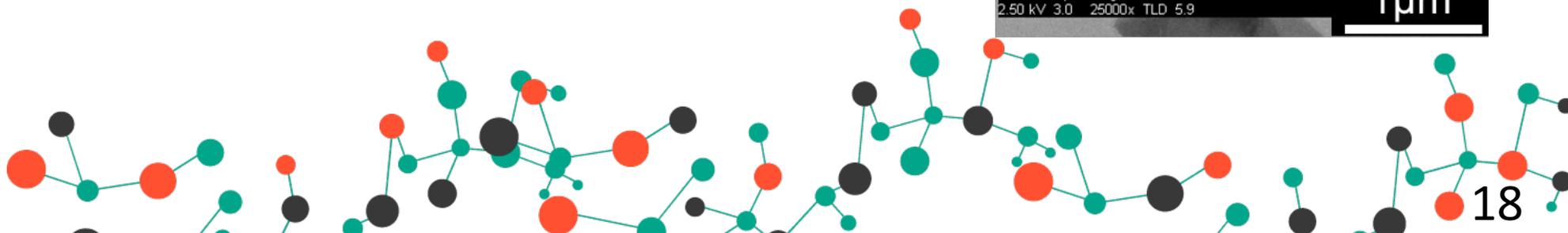
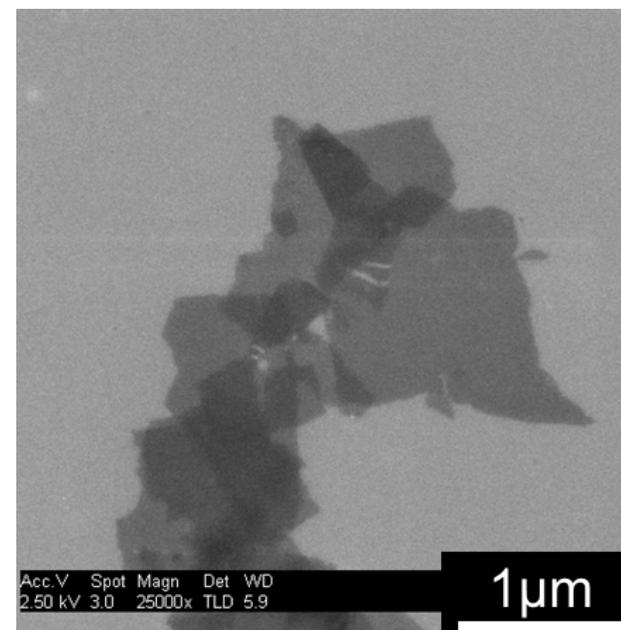
Li-ионный аккумулятор:



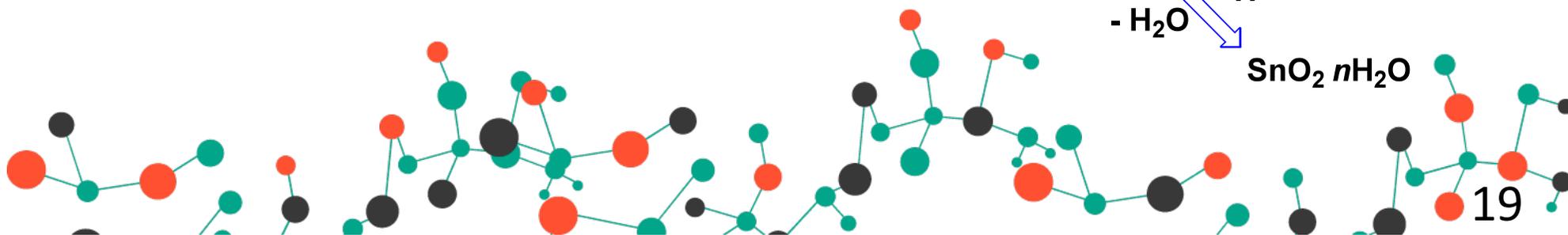
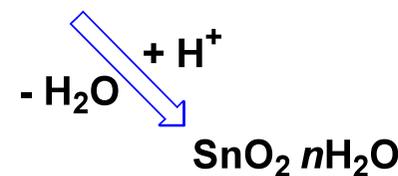
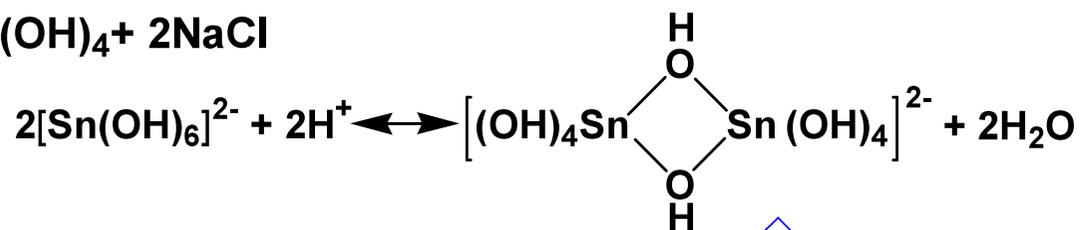
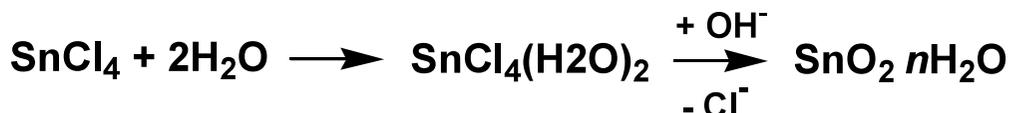
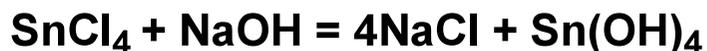
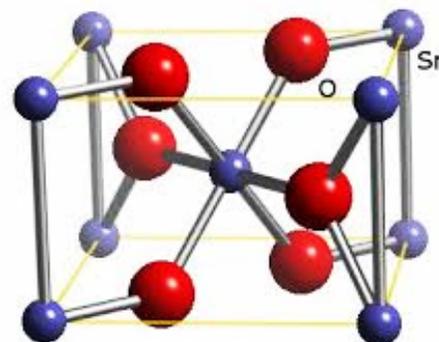
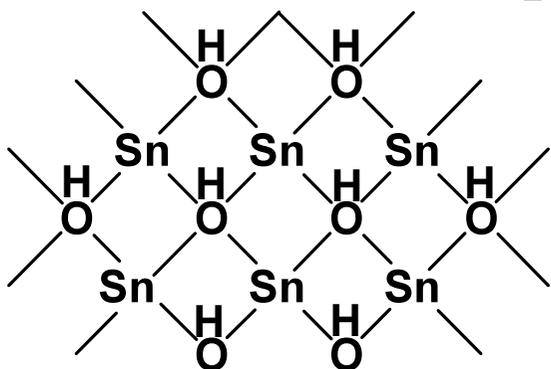
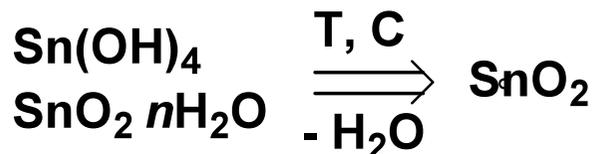
Теоретическая емкость 790 мАч/г

Оксид графена – основа для композиционных анодных материалов:

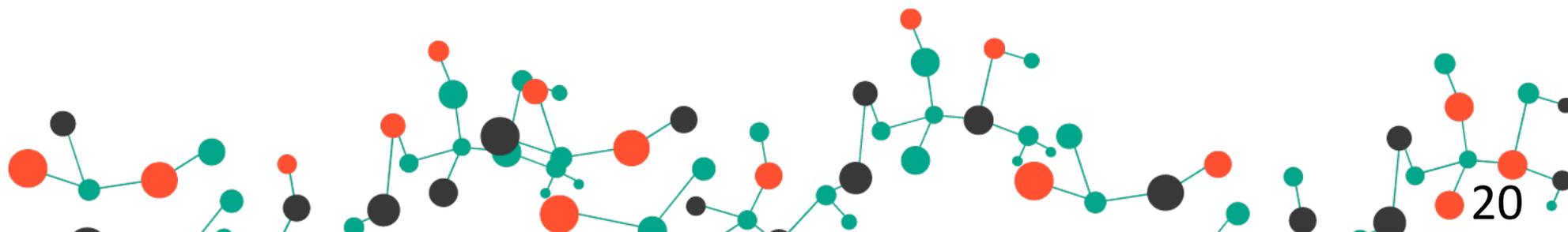
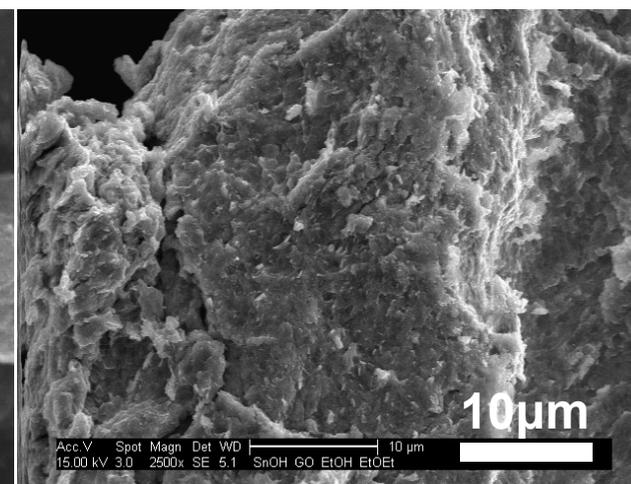
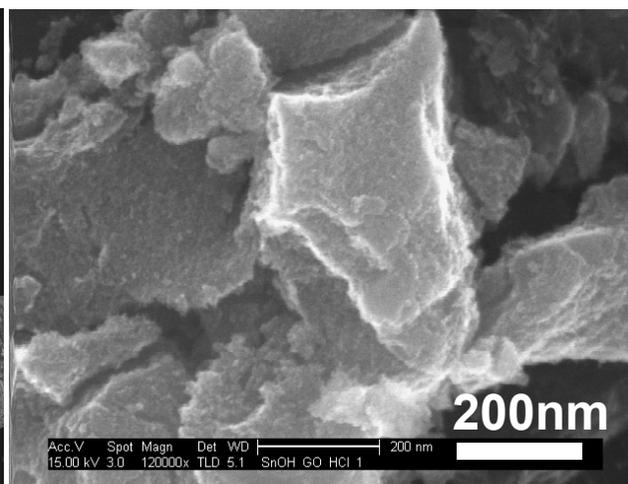
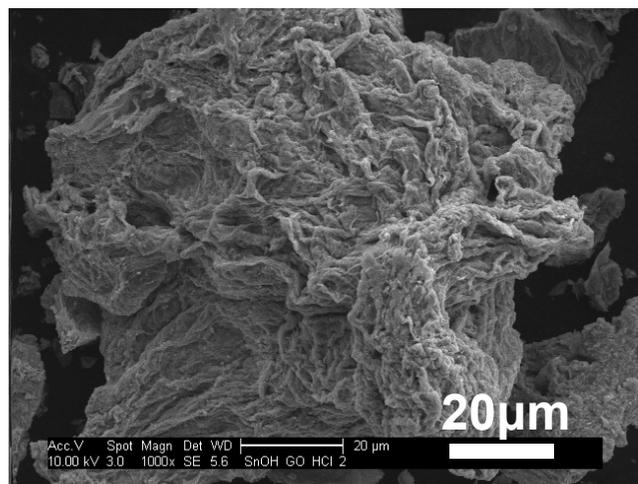
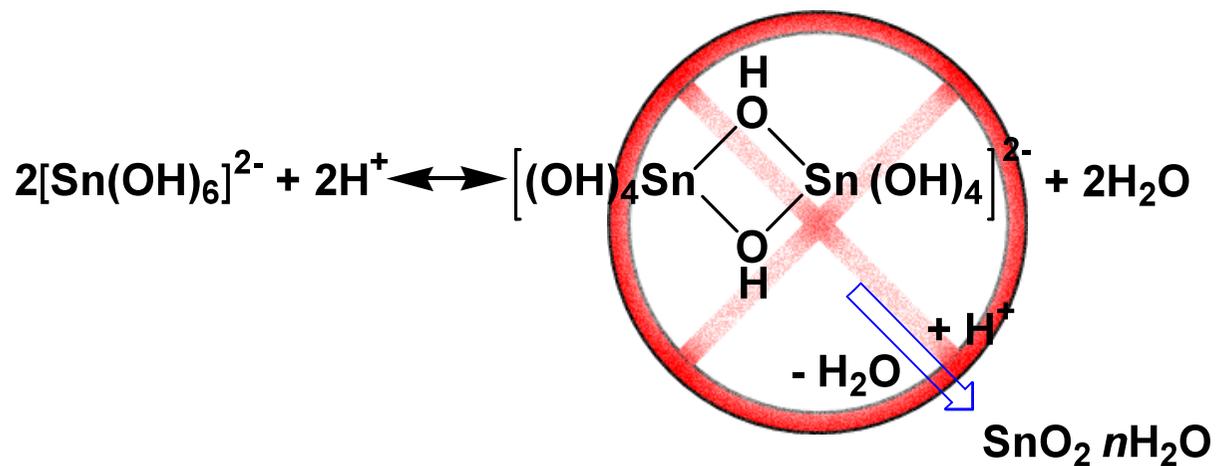
1. Высокая электронная проводимость
2. Высокая удельная площадь поверхности
3. Придает материалу гибкость и адаптируемость к изменению объема при интеркаляции Li/Na



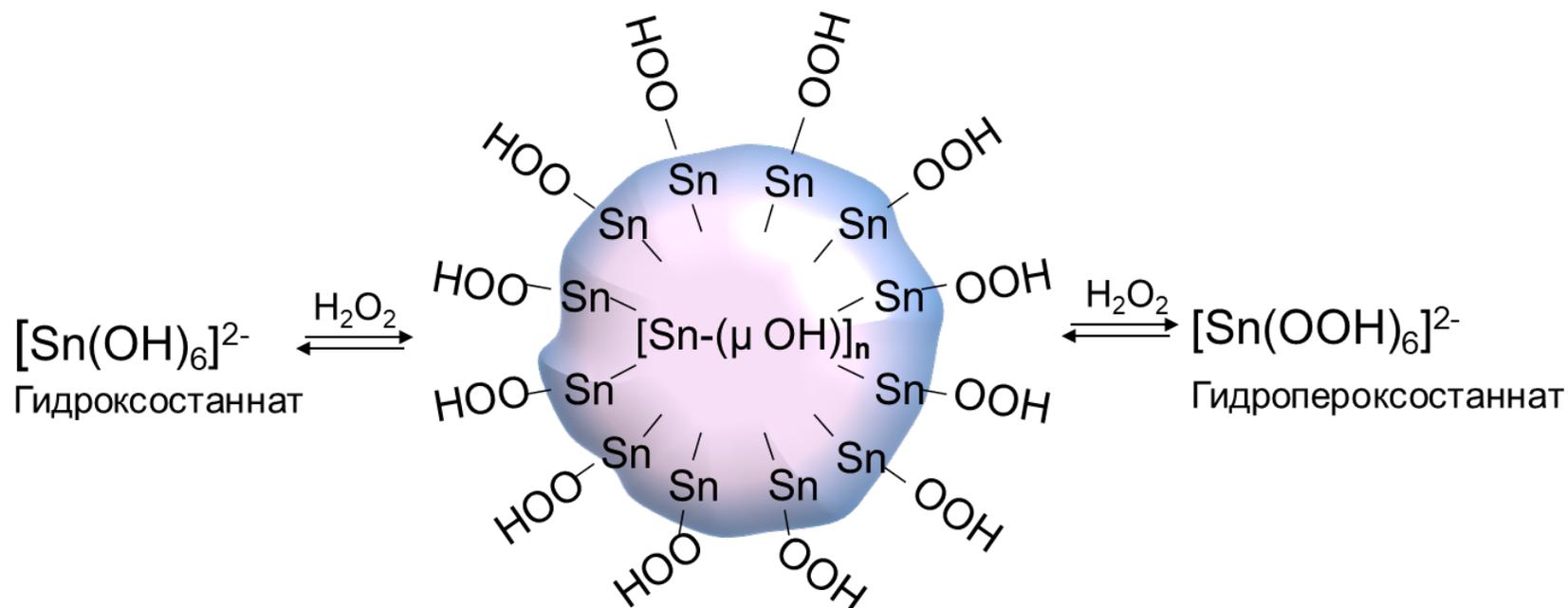
Получение диоксида олова SnO₂



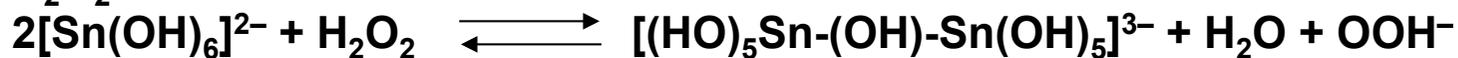
Проблема: Гидролиз протекает быстро



Образование наночастиц пероксостанната в системе $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$



H_2O_2 как **кислота**:



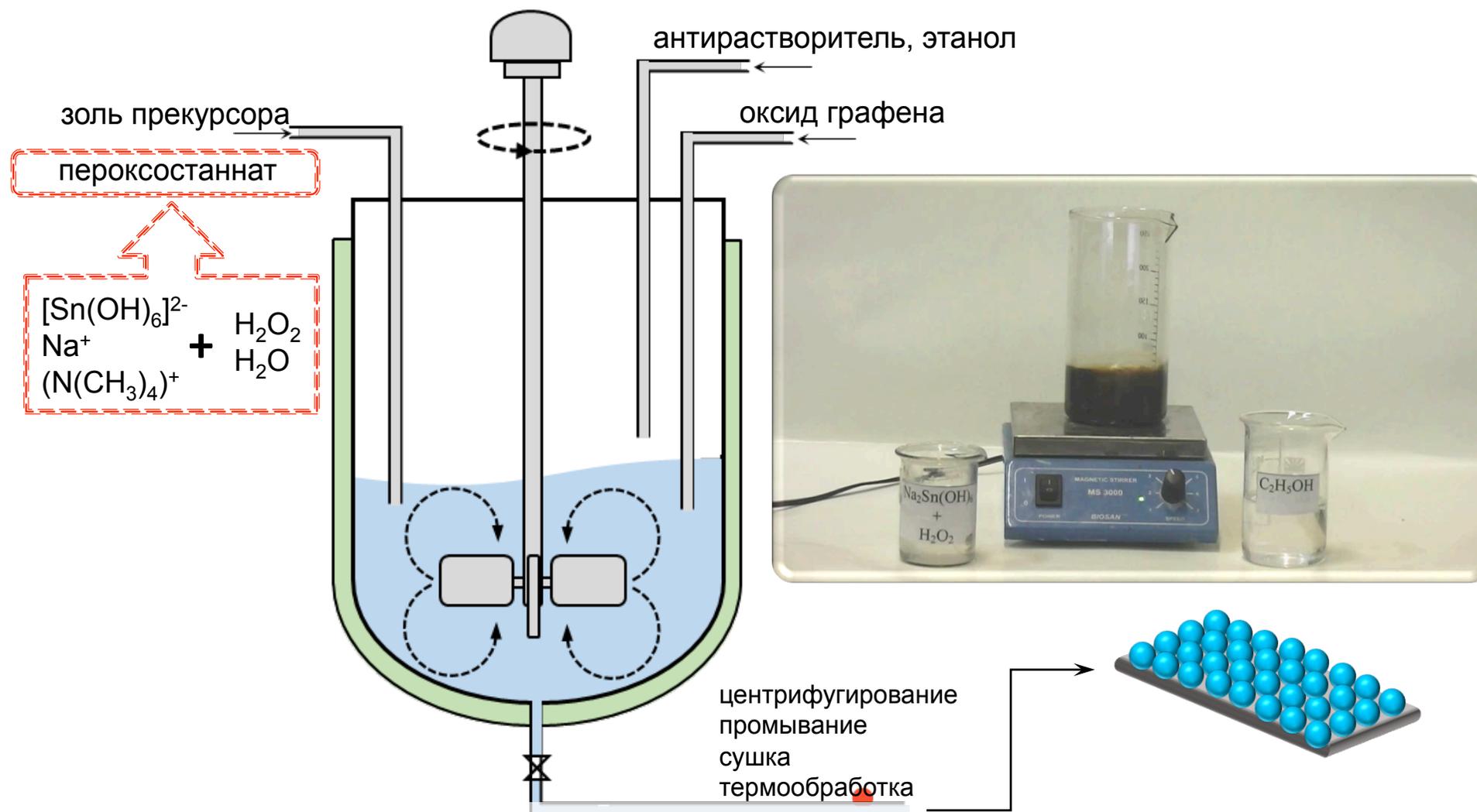
H_2O_2 как **лиганд** :



A.V. Churakov, S. Sladkevich, O. Lev, T.A. Tripol'skaya, P.V. Prihodchenko.
Inorg. Chem., (2010), 49. p. 4762.

S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prihodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev.
Inorg. Chem., (2010), 49, p.9110.

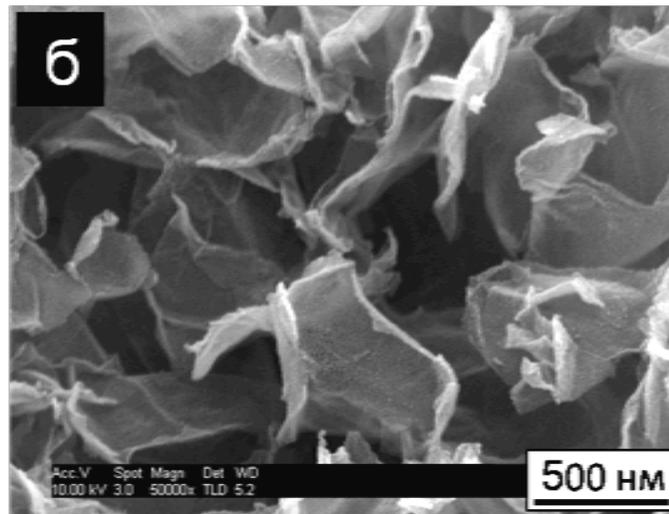
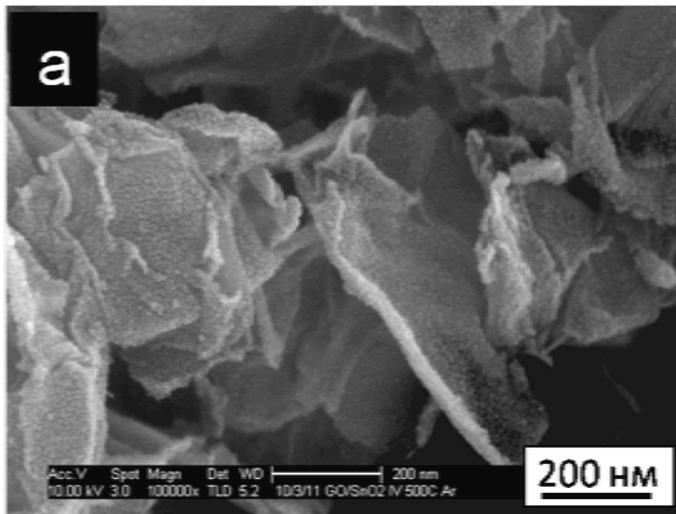
«Пероксидный» метод получения тонких пленок оксидов олова и/или сурьмы



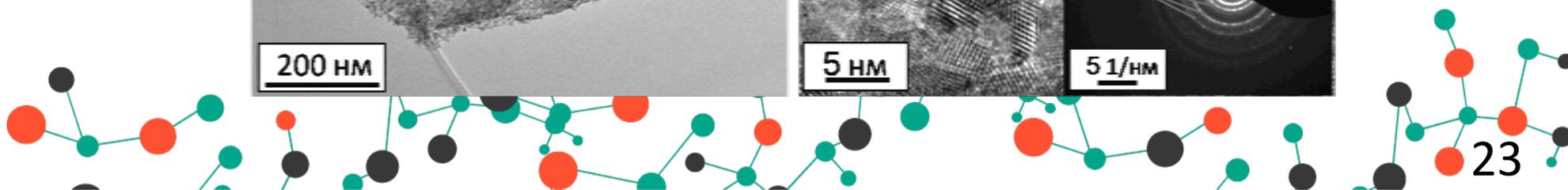
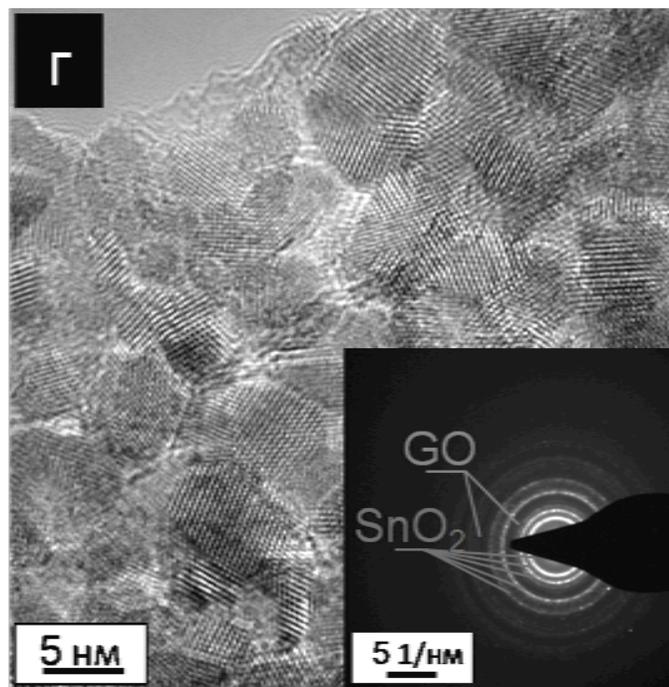
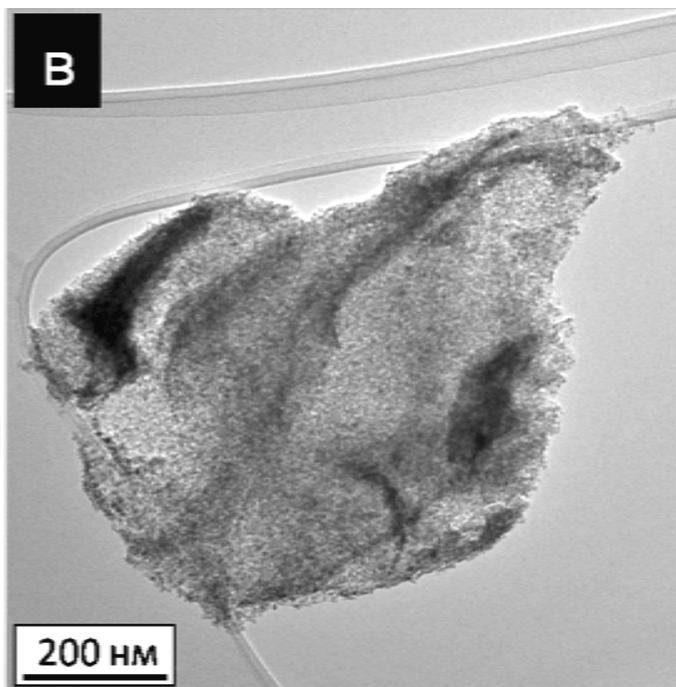
Gun J., Lev O., Prikhodchenko P.V., Sladkevich S. A process for the formation of metal oxide nanoparticles coating of a solid substrate. US 20140044922 A1. 2014.

Изображения СЭМ и ПЭМ образца GO-SnO_2 , полученного в атмосфере аргона при 600°C

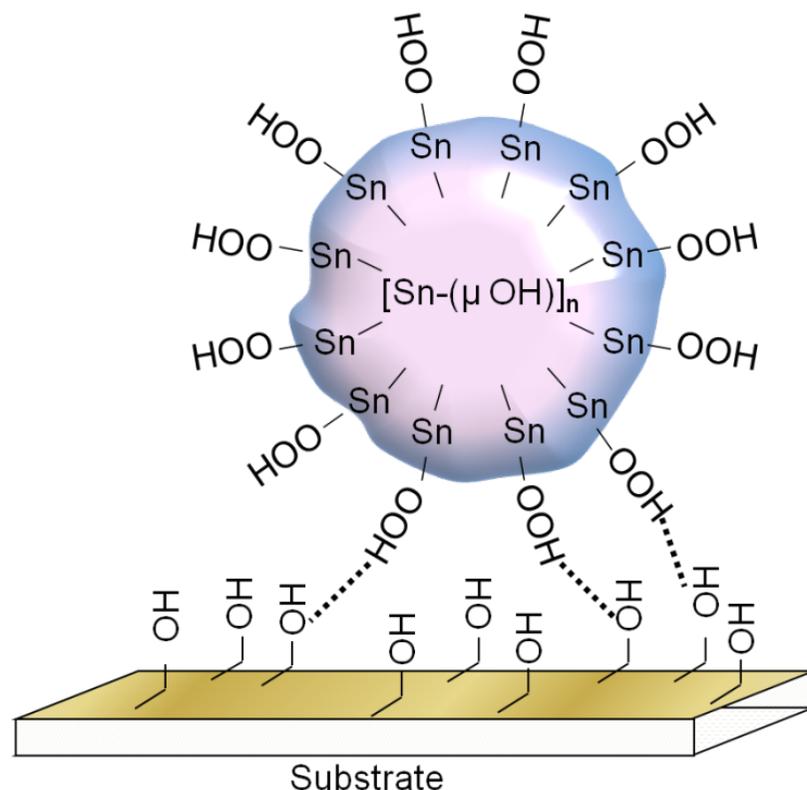
СЭМ



ПЭМ



Механизм взаимодействия пероксостанната и поверхности подложки (оксида графена)

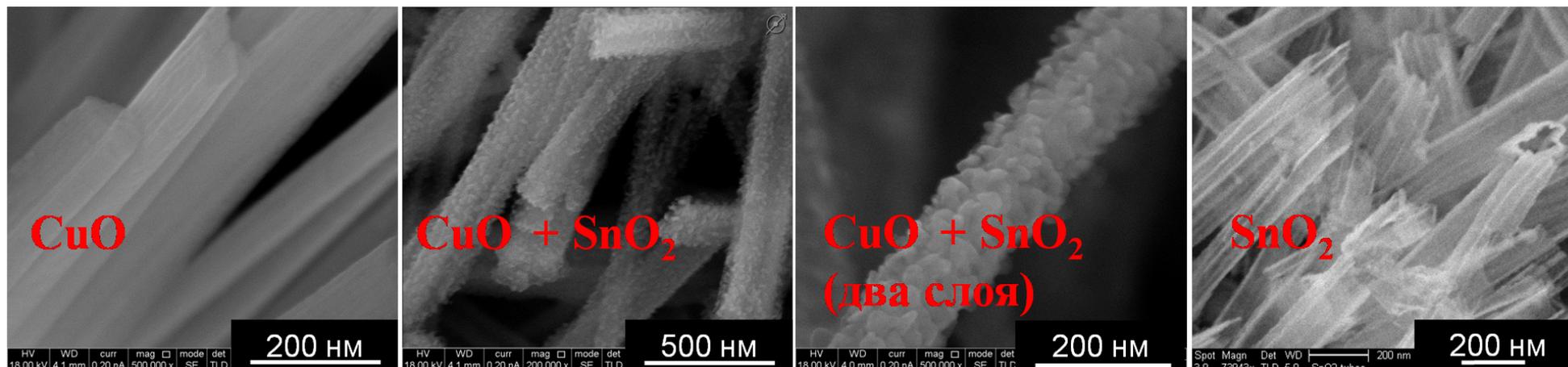


Пероксид водорода (и гидропероксогруппа $-OOH$) склонен образовывать прочные водородные связи.

В среднем, прочнее и большее количество водородных связей на одну молекулу, чем у воды (гидроксиогруппы $-OH$)



Преимущества «пероксидного» метода

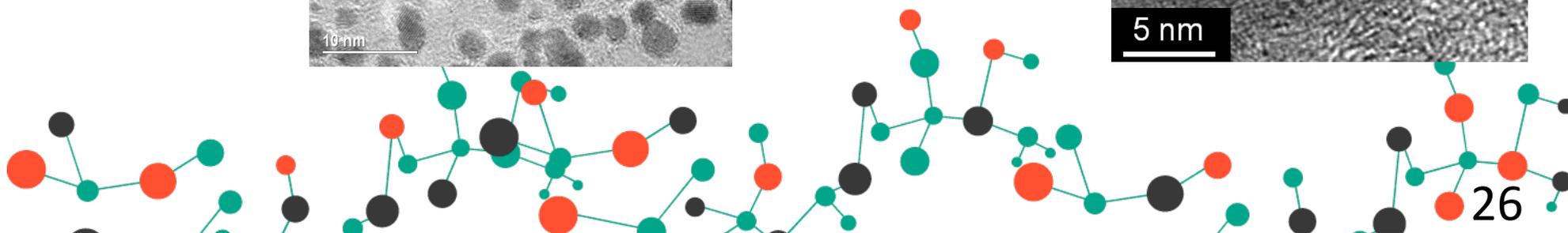
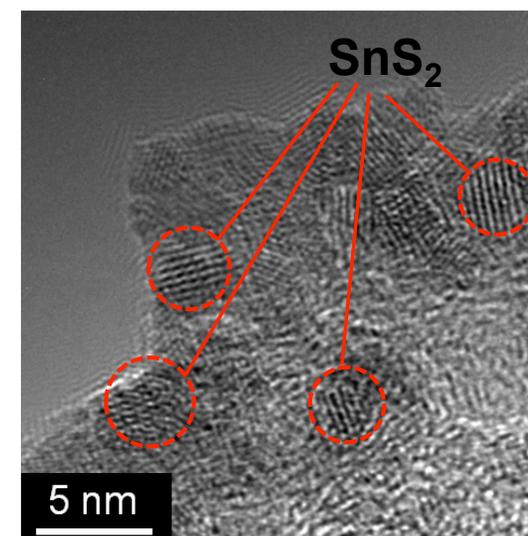
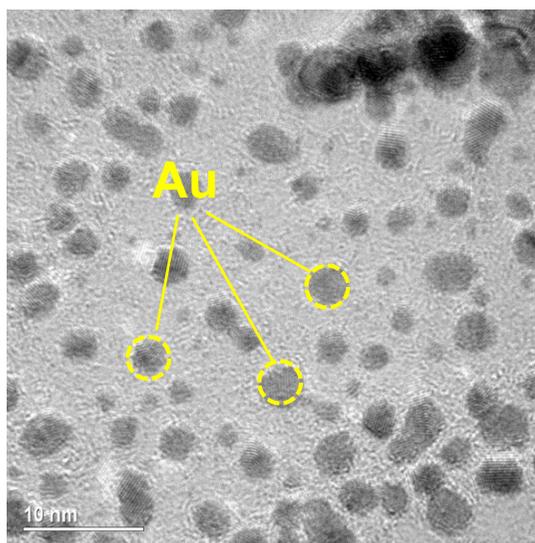
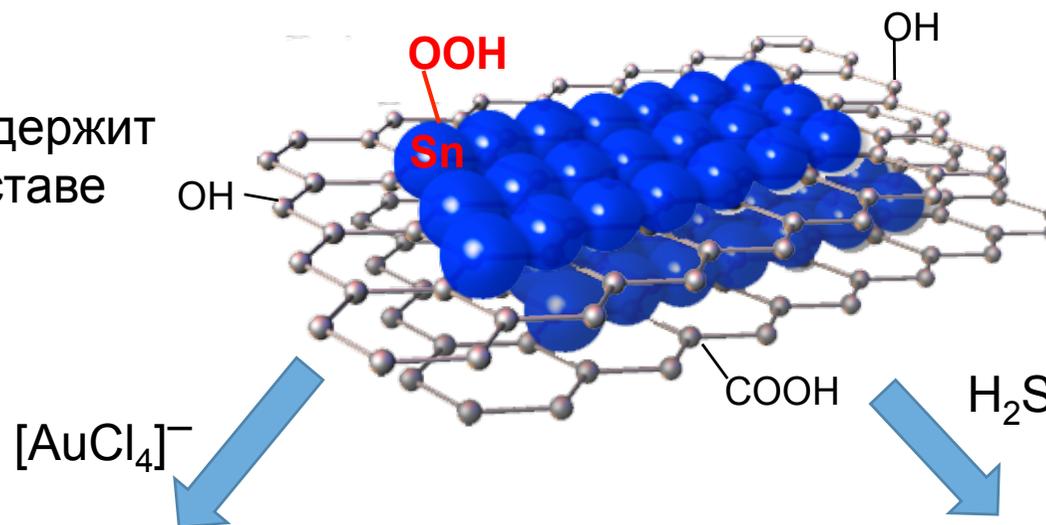


1. Простота выполнения (не требуется специальное оборудование)
2. Отсутствие органических лигандов
3. Применим для кислотонеустойчивых материалов
4. Хорошая морфология покрытия (отсутствие агломератов)
5. Возможность регулирования толщины
6. Возможность химической модификации покрытия за счет взаимодействия с пероксогруппами прекурсора



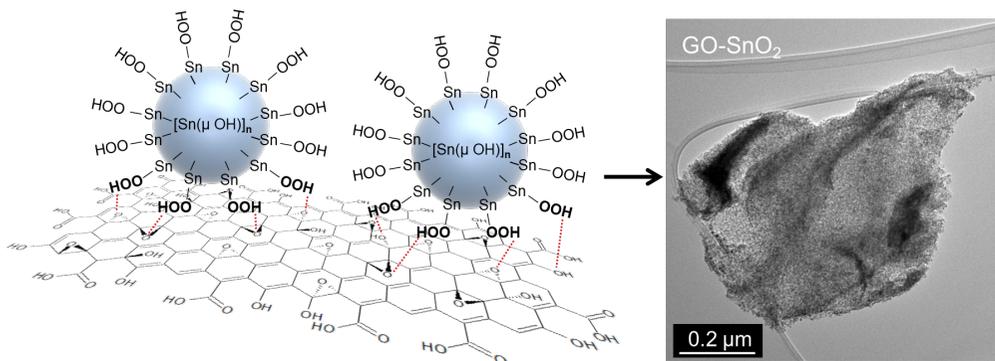
Химическая модификация материала на основе пероксостанната.

Материал до термообработки содержит 5% пероксида в составе





Анодные материалы на основе оксида олова



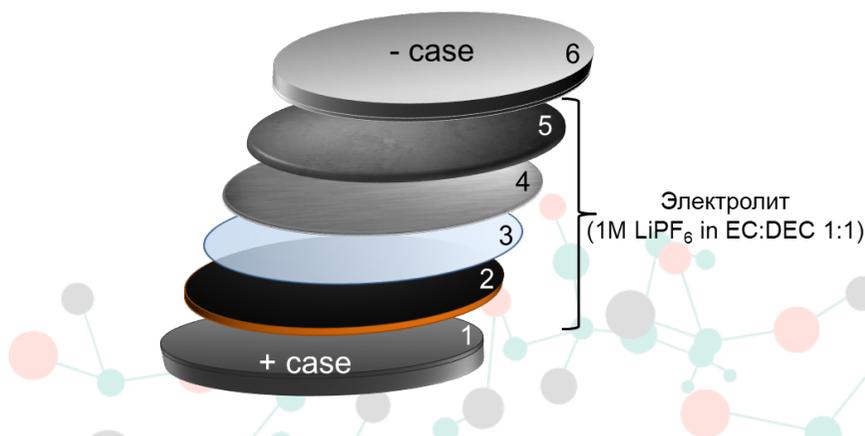
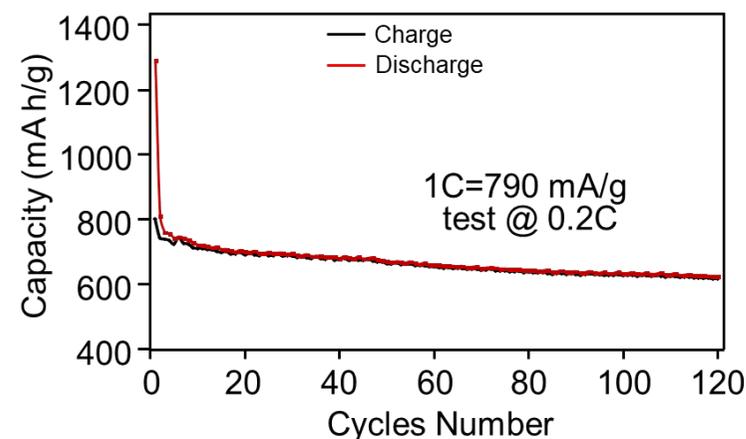
Li-ионный аккумулятор:



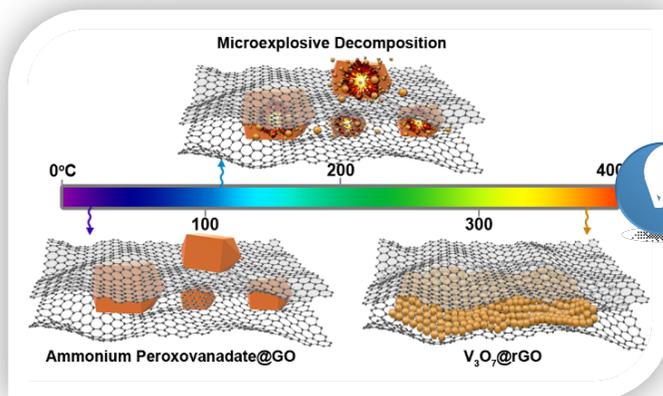
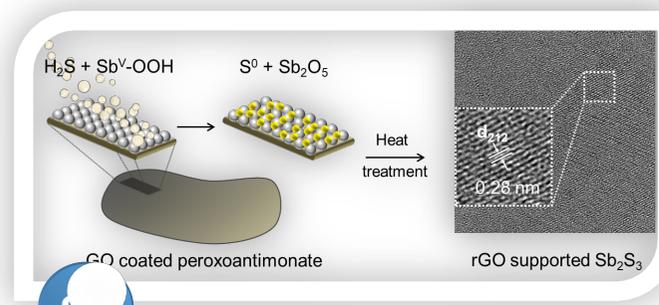
Теоретическая емкость 790 мАч/г

Оксид графена – основа для композиционных анодных материалов:

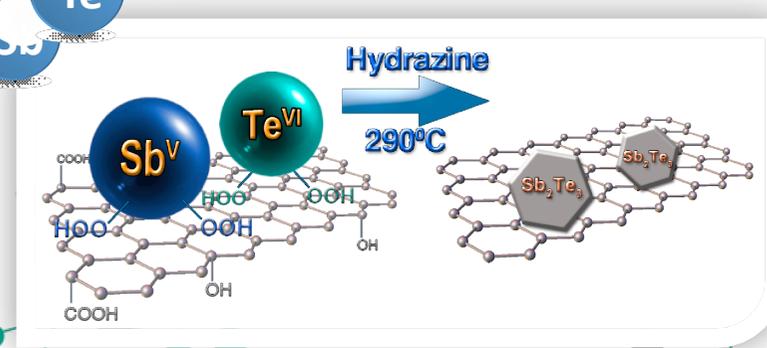
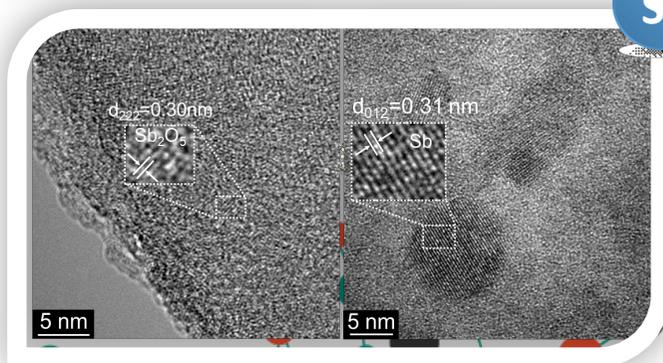
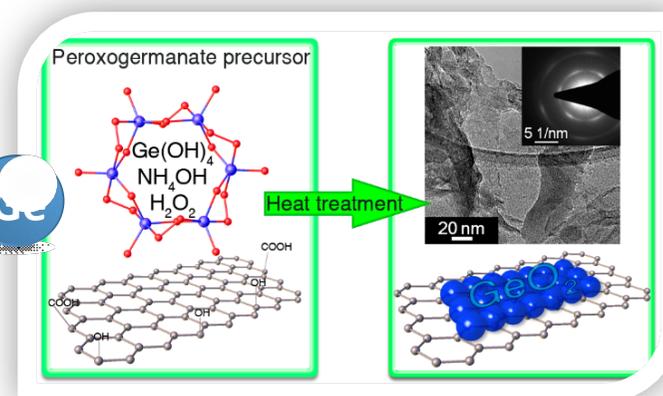
1. Высокая электронная проводимость
2. Высокая удельная площадь поверхности
3. Придает материалу гибкость и адаптируемость к изменению объема при интеркаляции Li/Na



- 1, 6 Элементы ячейки (CR2032)
2. Рабочий электрод: медная фольга с анодным материалом
3. CELGARD 2400 мембрана
4. Литиевый противозлектрод
5. Спейсер



Пероксоединения различных элементов



Свойства пероксида водорода



Окислитель



Восстановитель



Образует прочные водородные связи



Образует пероксокомплексы



Обладает кислотными свойствами



Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН



www.peroxolab.com



Alexey
Mikhaylov



Alexander
Medvedev



Dmitriy
Grishanov



Victor
Popov



Elena
Mel'nik



Irina
Shabalova



Tatiana
Tripol'skaya

