

**Заключение**  
**диссертационного совета МГУ.02.09**  
**по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук**

Решение диссертационного совета от «17» декабря 2021 г. № 80

О присуждении Малышеву Сергею Андреевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Сложные никелаты со структурой  $K_2NiF_4$ , их восстановительное разложение и каталитические свойства образующихся нанокomпозитов» по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом МГУ.02.09 28 октября 2021 года, протокол № 74.

Соискатель Малышев Сергей Андреевич, 1993 года рождения, в 2017 году окончил Химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», а в 2021 году окончил аспирантуру Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Соискатель работает на Химическом факультете Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в должности инженера 1-ой категории.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель - доктор химических наук, Шляхтин Олег Александрович, Химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии.

Официальные оппоненты:

Лисичкин Георгий Васильевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», главный научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета;

Афанасов Михаил Иванович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры радиохимии Химического факультета;

Досовицкий Георгий Алексеевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник лаборатории функциональной керамики дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 13 работ, из них 6 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

1. O.A. Shlyakhtin, S.A. Malyshev, A.S. Loktev, G.N. Mazo, A.V. Garshev, R.G. Chumakov, A.G. Dedov. Synthesis and decomposition of  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ : the effect of resynthesis on the catalytic performance of decomposition products in the Partial Oxidation of Methane. ACS Applied Energy Materials, 2021, vol. 4, pp. 7661-7673. (IF = 6.024)

2. А.Г. Дедов, О.А. Шляхтин, А.С. Локтев, Г.Н. Мазо, С.А. Малышев и И.И. Моисеев. Новые металл-оксидные композитные материалы – эффективные катализаторы кислородной конверсии метана. Доклады Академии наук, 2019, 484 (3), с. 299-302. (IF = 0.994 - РИНЦ)

3. А.Г. Дедов, О.А. Шляхтин, А.С. Локтев, Г.Н. Мазо, С.А. Малышев, С.И. Тюменова, А.Е. Баранчиков, И.И. Моисеев. Получение синтез-газа кислородной конверсией метана. Новые катализаторы на основе сложнооксидных кобальтатов-никелатов неодима-кальция. Нефтехимия, 2018 58 (1), с.47-51 (IF = 0.751 - РИНЦ).

4. S.A. Malyshev, O.A. Shlyakhtin, G.N. Mazo, A.S. Loktev, A.G. Dedov, I.I. Moiseev. In situ synthesis of Co–Ni nanocomposite catalysts of the partial oxidation of methane from  $K_2NiF_4$ -like complex oxide precursors, Functional Materials Letters, 2017, vol 10, p. 6. (IF = 2.170)

5. S. A. Malyshev, O. A. Shlyakhtin, G. N. Mazo, A. V. Garshev, A. V. Mironov, A. S. Loktev, A. G. Dedov, Comparative analysis of  $NdCaCoO_4$  phase formation from cryogel and from solid state precursors, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, vol. 81(2), pp. 372-377. (IF = 2.326)

6. А.Г. Дедов, О.А. Шляхтин, А.С. Локтев, Г.Н. Мазо, С.А. Малышев, С.И. Тюменова, А.Е. Баранчиков, И.И. Моисеев. Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Доклады Академии наук, 2017, 477 (4), с. 425-428 (IF = 0.994 - РИНЦ).

На автореферат поступило 4 дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Афанасов Михаил Иванович, Лисичкин Георгий Васильевич и Досовицкий Алексей Георгиевич имеют высокую компетенцию в области химии твердого тела; Лисичкин Георгий Васильевич имеет также высокую компетенцию в области гетерогенного катализа. Основная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к рассматриваемой диссертации и посвящена разработке методов синтеза твердофазных функциональных материалов на основе неорганических соединений, в том числе гетерогенных катализаторов, исследованию твердофазных неорганических материалов современными физико-химическими методами, анализу взаимосвязи «состав-структура-свойство» для твердофазных материалов.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. Впервые синтезированы соединения  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  ( $y = 0,6-1$ ;  $x = 0-1$ ) со структурой  $K_2NiF_4$ . При  $x \leq 0,6$  твердые растворы характеризуются тетрагональной элементарной ячейкой, при  $x > 0,6$  – орторомбической. Увеличение содержания никеля в  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  приводит к увеличению искажения кристаллической структуры, что способствует уменьшению стабильности соединений в реакции восстановления.
2. С помощью синхротронного излучения определена кристаллическая структура ряда никелатов  $Nd_{2-x}Ca_xNiO_4$  с  $x = 0-0,5$ . Показано, что по мере увеличения содержания кальция структура претерпевает последовательное изменение  $Fmmm-14/mmm-Cmce$ , что соотносится с уменьшением количества сверхстехиометрического кислорода в системе.
3. Установлено, что восстановительное разложение  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  в среде 10%  $H_2/Ar$  приводит к образованию нанокомпозитов,  $Ni,Co/(Nd_2O_3, CaO)$ , состоящих из крупных агрегатов кристаллитов  $Nd_2O_3$  и  $CaO$ , поверхность которых равномерно покрыта отдельными сферическими наночастицами.
4. В ходе испытаний ПОМ установлено, что для продуктов восстановления  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  наблюдается значительный рост активности при  $T = 700-800$  °С при увеличении содержания никеля. Кроме того, замещение кобальта на никель способствует подавлению

ресинтеза исходных перовскитоподобных фаз в результате окисления металлов в условиях ПОМ, что также способствует существенному увеличению каталитической активности нанокompозитов, Ni,Co/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO).

5. Установлено, что микроструктура продуктов восстановления соединений Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>NiO<sub>4</sub> с различным соотношением Nd/Ca в аналогичных условиях не имеет значимых различий. Для композитов Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO), полученных таким образом, обнаружена тенденция к увеличению активности в реакции УКМ при замещении неодима на кальций. В случае ПОМ, напротив, наибольший выход синтез-газа наблюдается для нанокompозита, не содержащего кальций.

6. На примере Nd<sub>1,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>4</sub> показано, что снижение температуры восстановления с 800 до 500 °С позволяет уменьшить средний размер частиц металла в композитах Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) с 30 до 6 нм и увеличить удельную площадь поверхности с 10 до 40 м<sup>2</sup>/г. При этом с уменьшением размера частиц никеля происходит монотонное увеличение каталитической активности композитов Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) в реакции Сабатье. Увеличению активности нанокompозитов способствует также снижение плотности упаковки кристаллитов фаз Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO в оксидных агломератах, наблюдаемое при снижении температуры синтеза оксидного прекурсора с 900 °С до 600 °С.

Практическая значимость работы Мальшева С.А. заключается в том, что в данной работе проведено систематическое изучение процесса полного восстановления сложных оксидов на примере впервые синтезированных твёрдых растворов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, а также осуществлена детальная характеристика микроструктуры образующихся композитов. Установлены взаимосвязи между составом и структурой исходных прекурсоров, условиями их восстановления, составом и микроструктурой образующихся нанокompозитов.

Практическая значимость данной работы связана также с возможностью применения предлагаемого процесса полного восстановления Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> для синтеза нанокompозитных катализаторов получения синтез-газа и реакции Сабатье. Для всех указанных реакций в данной работе получены материалы, демонстрирующие каталитические свойства, сопоставимые или превосходящие свойства известных аналогов. Так, восстановительным разложением никелатов Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>NiO<sub>4</sub> удалось получить нанокompозиты, обеспечивающие выход синтез газа ~ 90 % в реакциях ПОМ и УКМ уже при 800 °С. Катализатор, полученный восстановлением Nd<sub>1,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>4</sub> при 500 °С, демонстрирует активность в реакции Сабатье, на порядок превышающую активность

нанесённого никелевого катализатора.

Разработанные при выполнении работы методики оптимизации как состава прекурсора, так и условий его восстановления, могут быть использованы при синтезе катализаторов широкого спектра реакций.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о существенном личном вкладе автора в научные представления в области химии твердого тела и содержат новые научные результаты:

- 1) Для существования непрерывного ряда твёрдых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  замещение кобальта на никель должно сопровождаться соответствующим изменением соотношения Nd/Ca.
- 2) Наблюдаемые изменения кристаллической структуры  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  обусловлены как изменением катионного состава твёрдых растворов, так и различным содержанием сверхстехиометрического кислорода.
- 3) Замещение кобальта на никель способствует резкому снижению стабильности твердофазных интермедиатов со структурой перовскита, что существенно облегчает фазообразование  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  при низких температурах.
- 4) На температуру начала полного восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  оказывают влияние как стабильность кристаллической структуры, так и размер частиц соответствующих сложных оксидов.
- 5) Немонотонность изменения каталитических свойств нанокompозитов  $\text{Co,Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3,\text{CaO})$  при изменении соотношения Co/Ni связана с ресинтезом исходных перовскитоподобных оксидов в ходе реакции ПОМ.
- 6) Уменьшение соотношения Nd/Ca в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  приводит к увеличению активности продуктов их восстановления в реакции УКМ и некоторому её снижению в реакции ПОМ.
- 7) На активность нанокompозитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3,\text{CaO})$  в реакции Сабатье оказывает заметное влияние не только размер частиц металлического никеля, но и плотность упаковки кристаллитов фаз  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и CaO в оксидных агломератах.

На заседании 17 декабря 2021 года диссертационный совет МГУ.02.09 принял решение присудить Малышеву С.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

При проведении тайного голосования диссертационного совета в количестве 23 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» и участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 23 , против 0 , недействительных голосов 0.

Зам. председателя диссертационного совета  
д.х.н., проф.



Шевельков А.В.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета, к.х.н.  
17 декабря 2021 года

Еремина Е.А.