Отзыв официального рецензента
на диссертационную работу Макаевой Нурсаи Мейрамовны на тему «Неорганические композиционные материалы для получения водорода и наноуглерода из метана», представленную на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «8D07104 - Химическая технология неорганических веществ»

№п/п	Критерии	Соответствие критериям (необходимо отметить один из вариантов ответа)	Обоснование позиции официального рецензента
1.	Тема диссертации (на дату ее утверждения) соответствует направлениям развития науки и/или государственным программам	1.1 Соответствие приоритетным направлениям развития науки или государственным программам:	Актуальной задачей на сегодняшний день является поиск путей получения водорода, позволяющих избежать выбросов оксидов углерода в атмосферу Производство водорода путем каталитического разложения метана (КРМ) позволяет получать не только ценное экологически чистое топливо в виде водорода, но и широкий спектр углеродных материалов, которые могут найти применение в различных отраслях. Представленная диссертация посвящена проблеме по разработке активных, стойких и доступных неорганических композитов на основе переходных металлов и их исследования в реакции КРМ. Поскольку, с учетом экономической невыгодности процесса электролитического разложения воды с использованием возобновляемой энергии, в обозримом будущем производство водорода будет всё ещё связано с использованием ископаемых видов топлива, среди прочих, КРМ может быть использовано для получения водорода и углерода в чистом виде. КРМ в настоящее время является актуальной темой для исследований на мировом уровне, а для Казахстана, который обладает большими запасами природного газа, превращение метана (CH4), используемого в основном в качестве топлива, в ценные товарные продукты имеет дополнительное экономическое и экологическое значение. Из-за дороговизны и ограниченности ресурсов, использование материалов благородных металлов лимитировано на промышленном уровне, несмотря на их высокую эффективность и стойкость к формированию углеродных отложений в процессе КРМ.

		1) Диссертация выполнена в рамках проекта или целевой программы, финансируемого(ой) из государственного бюджета (указать название и номер проекта или программы) 2) Диссертация выполнена в рамках другой государственной программы (указать название программы) 3) Диссертация соответствует приоритетному направлению развития науки, утвержденному Высшей научно-технической комиссией при Правительстве Республики Казахстан (указать направление)	Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ по проекту AP08855564 «Получение водорода и наноуглерода из природного газа - метана», выполняемый в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки», подпрограммы 102 «Грантовое финансирование научных исследований на 2020-2022 гг.», № гос.регистрации: 0120РК00398
2.	Важность для науки	Работа **вносит**/не вносит существенный вклад в науку, а ее важность хорошо **раскрыта**/не раскрыта	Диссертационная работа вносит существенный вклад в науку. Создание новых научно обоснованных нанофазных неорганических композитов, а также определение оптимальных условий получения водорода и наноуглерода при КРМ представляют собой значимый вклад как в фундаментальный, так и прикладной катализ. В представленной работе предложены новый состав и специальный способ приготовления неорганических композиционных материалов, который позволяет контролировать их физико-химические и каталитические свойства.
3.	Принцип самостоятельности	Уровень самостоятельности: 1) **Высокий**; 2) Средний; 3) Низкий; 4) Самостоятельности нет	Самостоятельность и личный вклад диссертанта в представленной работе высокая. В частности, автором проведен обзор и анализ литературы по исследуемой теме, изучены методики приготовления композиционных материалов для их дальнейшего использования в реакции КРМ, а также выполнена характеризация выделенных продуктов реакции. Кроме того, вкладом докторанта является обработка и интерпретация полученных результатов, а также апробация на конференциях и оформление в виде научных статей.
4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации: 1) **Обоснована**; 2) Частично обоснована; 3) Не обоснована.	Автором обоснована и четко издожена актуальность диссертации с заключением, что существующая литература подчеркивает необходимость дальнейших системных и более подробных исследований по реакции КРМ.
		4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации: 1) **Отражает**;	Содержание диссертации в полном объеме отражает цель, задачи и тему исследования и заключается в

		2) Частично отражает; 3) Не отражает	разработке низкопроцентных неорганических композиционных материалов для создания безотходной одностадийной каталитической переработки парникового газа - метана в ценные продукты – водород и наноуглерод.
		4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации: 1) **соответствуют**; 2) частично соответствуют; 3) не соответствуют	В диссертационной работе автором четко сформулированы цель и задачи исследования, которые полностью соответствуют теме диссертации. Все задачи, поставленные для достижения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме.
		4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны: 1) **полностью взаимосвязаны**; 2) взаимосвязь частичная; 3) взаимосвязь отсутствует	Диссертационная работа обладает внутренним единством. Все разделы и научные положения в данной диссертационной работе логически взаимосвязаны.
		4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями: 1**) критический анализ есть**; 2) анализ частичный; 3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов	В данной диссертационной работе было исследовано создание новых неорганических композиционных материалов с низким содержанием оксидов металлов (Fe, Ni, Ce), предназначенных для каталитического разложения метана в водород и наноуглерод. Также проведено сравнительное изучение монометаллических и биметаллических композитов на основе железа в процессе каталитического разложения метана. В ходе исследования также было установлено взаимосвязь между характеристиками неорганических композиционных материалов и их способностью к активному участию в изучаемом процессе.
5.	Принцип научной новизны	5.1 Научные результаты и положения являются новыми? 1) **полностью новые**; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Научные результаты и положения являются полностью новыми, что подтверждается полученными результатами. Научная новизна работы заключается в разработке низкопроцентных неорганических композиционных материалов с заданными каталитическими свойствами для создания безотходной одностадийной каталитической переработки парникового газа – метана в ценные продукты – водород и наноуглерод. Предложены новый состав и специальный способ приготовления катализаторов, который позволяет контролировать их физико-химические и каталитические свойства.

		5.2 Выводы диссертации являются новыми? 1) **полностью новые**; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Выводы научно обоснованы и являются полностью новыми, сделаны на основе обработки и изучения полученных впервые экспериментальных результатов.
		5.3 Технические, технологические, экономические или управленческие решения являются новыми и обоснованными: 1) **полностью новые**; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Решения, предложенные в рамках данной работы, могут лечь в основу получения новых научно обоснованных нанофазных неорганических композитов, а также определения оптимальных и экономично выгодных условий получения водорода и наноуглерода при КРМ.
6.	Обоснованность основных выводов	**Все основные выводы основаны**/не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам)	Все основные выводы основаны на весомых с научной точки зрения экспериментальных доказательствах в соответствии с современными литературными данными. и не вызывают сомнений в достоверности.
7.	Основные положения, выносимые на защиту	Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности: **Положение 1.** 7.1 Доказано ли положение? 1) **доказано**; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; 2) **нет** 7.3 Является ли новым? 1) **да**; 2) нет 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) **средний**; 3) широкий 7.5 Доказано ли в статье? 1) **да**; 2) нет **Положение 2.** 7.1 Доказано ли положение?	**Положение 1. Промотирование 20%Fe/γ-Al_2O_3 композита оксидом никеля приводит к увеличению активности образца в разложении метана до водорода и наноуглерода (конверсия метана 92%, производительность по водороду 2,1 ммоль/$г^{-1}$) при температурах (650-750 ºС) за счет образования легковосстанавливаемой фазы $NiFe_2O_4$.** Метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ-Н2) по исследованию процесса КРМ с образованием водорода и наноуглерода детально изложен диссертации. Также подробно описана и схематически представлена специальная проточная каталитическая установка на которой проводилось тестирование активности разработанных неорганических композитов. Газообразные продукты реакции анализировались с помощью газовой хроматографии. Изучена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками и активностью неорганических композитов (с применением методов Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ) низкотемпературной адсорбции азота; рентгенофазового анализа (РФА)) в реакции разложения метана и соответственно доказано данное положение.

		1) **доказано**; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; 2) **нет** 7.3 Является ли новым? 1) **да**; 2) нет 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) **средний**; 3) широкий 7.5 Доказано ли в статье? 1) **да**; 2) нет **Положение 3.** 7.1 Доказано ли положение? 1) **доказано**; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; 2) **нет** 7.3 Является ли новым? 1) **да**; 2) нет 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) **средний**; 3) широкий 7.5 Доказано ли в статье? 1) **да**; 2) нет	Для подтверждения доказательности из списка публикаций можно привести статьи: 1.Catalytic Decomposition of Methane over Al2O3 Supported Mono- and Bimetallic Catalysts // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis; https://doi.org/10.9767/bcrec.17.1.12174.1-12 2. Effect of preparation method on the activity of Fe2O3-NiO/ γ-Al2O3 catalyst in decomposition of methane // Eurasian Chemico-Technological Journal. https://doi.org/10.18321/ectj1435 **Положение 2. При разложении метана на композите Fe-Ni/γ-Al_2O_3 образуется одна-двух слойный графен и центром его роста которого является агрегированные частицы оксидов Fe или Ni. Введение оксида церия в состав Fe-Ni/γ-Al_2O_3 способствует диспергированию активных фаз, тем самым создавая условия зарождения и роста свободного углерода в виде нанотрубок, что положительно влияет на активность и стабильность Fe-Ni-Ce/γ-Al_2O_3 катализатора в разложении метана.** Для определения структуры образовавшегося углерода на композитах после реакции КРМ примменялась Рамановская спектроскопия. Приведенные данные анализов отработанных катализаторов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рамановской спектроскопии, а также предоставленные результаты исследования в разложении метана катализатора Fe-Ni/γ-Al2O3, промотированного оксидом церия, с помощью рентгеноструктурного анализа (РФА) и анализа температурно-программируемого восстановления (ТПР-Н2) вполне достаточны для утверждения данного положения Для подтверждения доказательности из списка публикаций можно привести статью: 4. Effects of cerium oxide on the activity of Fe-Ni/Al2O3 catalyst in the decomposition of methane // Inorganic Chemistry Communications.

			https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112047 **Положение 3. Осаждение железа на пористой никелевой пене электрохимическим методом позволяет получить образец, который является активным при высоких температурах реакции (800-850 ºС) разложения метана (конверсия метана 91%, производительность по водороду 2,1 ммоль/г$^{-1}$), за счет образования Ni-Fe сплава. Количество слоев образовавшегося на композите графена зависит от увеличения цикла осаждения железа на композите.** Полученные катализаторы были протестированы на разложение метана в диапазоне температур 650–850 °C и охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, рамановского рассеяния света, СЭМ, термогравиметрического и дифференциального термического (ТГА/ДТА), ТПР-Н2 и анализа БЭТ удельной площади поверхности и размера пор Полученные данные свидетельствуют о явности данного положения. Для подтверждения доказательности из списка публикаций можно привести статью: 3. Electrochemical synthesis of Fe-containing composite for methane decomposition into hydrogen and nano-carbon \\ Chemical Papers. DOI:10.1007/s11696-022-02420-9 В итоге, все три выносимые на защиту положения представляются законченными утверждениями, проверяемы - доказаны экспериментальным путём, являются новыми и соответственно нетривиальными. В целом, результаты выполненных работ отражены в 12 научных работах, в том числе: - в 2 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерстве образования и науки Республики Казахстан; - в 5 тезисах докладов на международных и

			республиканских конференциях и симпозиумах; - в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в базу Scopus; - в 1 патенте на полезную модель Республики Казахстан. **Замечание / Пожеланиие:** *Было бы **желательным** исследование методом ТПВ-Н2 также и коммерческого железосодержащего композита производителя Flagma, который выбран для сравнения по стоимости с оцененными расходами на изготовление оптимального научно-обоснованного активного неорганического композиционного материала (15%Fe2O3-5%NiO-2%CeO2/γAl2O3), согласно разработанному в диссертационной работе технического регламента. **Будет интересно, сопоставить между собой и их восстановительные характеристики**.* *Но это никак не влияет на восприятие полноты и законченности представленной диссертационной работы.*
8.	Принцип достоверности Достоверность источников и предоставляемой информации	8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно описана 1) **да**; 2) нет	Для изучения эффективности разработанных неорганических композиционных материалов использовалась специализированная каталитическая установка, где проводилось тестирование при изменении температур в динамическом режиме. Анализ состава исходных материалов и газовых продуктов реакции осуществлялся с использованием метода газовой хроматографии на калиброванном хроматографе ГХ Хромос1000. Физико-химические характеристики композиционных материалов исследовались комплексом современных методов, таких как СЭМ, РФА, ПЭМ, ДТА/ТГА, ТПВ, БЭТ и Раман спектроскопия.
		8.2 Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий: 1) **да**;	Достоверность полученных результатов подтверждаются данными, которые можно воспроизвести с малыми ошибками не более чем в пределах ±5% с доверительным уровнем 95%.

		2) нет	
		8.3 Теоретические выводы, модели, выявленные взаимосвязи и закономерности доказаны и подтверждены экспериментальным исследованием (для направлений подготовки по педагогическим наукам результаты доказаны на основе педагогического эксперимента): 1) **да**; 2) нет	Обсуждение и анализ экспериментального материала проводились с использованием современных представлений в области катализа и материаловедения.
		8.4 Важные утверждения **подтверждены**/частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу	Практически все важные утверждения в диссертации подтверждены ссылками на достоверную современную литературу.
		8.5 Использованные источники литературы **достаточны**/не достаточны для литературного обзора	Список использованной литературы включает 182 наименований и является достаточным для реализации поставленной цели диссертационной работы.
9	Принцип практической ценности	9.1 Диссертация имеет теоретическое значение: 1) **да**; 2) нет	В теоретическом плане установлена взаимосвязь между активностью синтезированных неорганических композиционных материалов с их текстурой и морфологией в процессе КРМ.
		9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике: 1) **да**; 2) нет	Практическая значимость работы заключается в разработке новых термически устойчивых высокоэффективных неорганических композиционных материалов нового поколения для получения ценных продуктов - водорода и наноуглерода из дешевого местного сырья - природного газа - CH4 в качестве сырья для получения целевых продуктов.
		9.3 Предложения для практики являются новыми? 1) **полностью новые**; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Создание новых научно обоснованных нанофазных неорганических композитов, а также определение оптимальных условий получения водорода и наноуглерода при КРМ представляют собой новый вклад прикладной катализ, наряду с фундаментальным. Композит 15%Fe2O3-5%NiO-2%CeO2-γAl2O3 изготавливался по безотходной технологии. Новизной технологии является высокая термическая устойчивость.
10.	Качество написания и оформления	Качество академического письма: 1) **высокое**; 2) среднее;	Диссертационная работа написана доступным, четким научным языком. Формулировки представлены в четком и законченном виде

		3) ниже среднего; 4) низкое.	

Решение официального рецензента:
присудить степень доктора философии (PhD) или доктора по профилю;

Директор\гл.науч.сотр.
Института Неорганической Химии и Электрохимии им. Р.Агладзе
Тбилисского Государственного Университета им. Иване Джавахишвили,
Акад.Доктор физ.-мат.н. Г.Д. Татишвили



19.06.2024