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:	Диссертация посвящена получению новых железо, никель, церий-содержащих катализаторов на оксидной основе для разложения метана на водород и наноразмерного углерода. Каталитическое разложение метана (КРМ) для получения водорода без оксидов углерода является одним из актуальных направлений в переработке метана.
		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)	Диссертация выполнена в соответствии с планом научно- исследовательских работ по проекту AP08855564 «Получение водорода и наноуглерода из природного газа - метана» 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	Данная диссертационная работа вносит существенный вклад в науку. Работа посвящена получению новых неорганических композиционных материалов с низким содержанием оксидов металлов (Fe, Ni, Ce), предназначенных для каталитического разложения метана в водород и наноуглерод. Ее важность обусловлена спросом на водород, который постоянно растет благодаря его использованию в промышленности. Производство водорода путем электро- и/или фото-разложения воды или других возобновляемых источников энергии не является конкурентоспособным с экономической точки зрения. По этой причине по настоящее время в промышленности водород получают путем переработки в основном природного газа.

Scanned with ACE Scanner

3.	Принцип самостоятельности	Уровень самостоятельности: **1) Высокий;** **2)** Средний; 3) Низкий; 4) Самостоятельности нет	Приведенные в диссертации экспериментальный материал, интерпретация полученных результатов и их обобщение указывают на высокий исследовательский уровень диссертанта. Уровень самостоятельности данной работы считаю высоким.
4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации: **1) Обоснована;** 2) Частично обоснована; 3) Не обоснована.	Актуальность темы диссертации достаточно однозначно обоснована соискателем. Интерес к созданию эффективных катализаторов разложения метана с получением водорода и наноразмерного углерода вызван важностью разработок как эффективных методов переработки метана в водород, так и методов получения наноразмерных углеродных материалов различного строения.
		4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации: 1) **Отражает;** 2) Частично отражает; 3) Не отражает	Содержание диссертации в полном объеме отражает цель, задачи и тему исследования.
		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.
		4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны: 1) **полностью взаимосвязаны;** 2) взаимосвязь частичная; 3) взаимосвязь отсутствует	Диссертационная работа представляет собой законченный научно-исследовательский труд, все разделы и научные положения данной диссертации 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	Диссертантом синтезированы новые железо-,никель-, церий содержащие катализаторы с оксидной основой для переработки метана в водород и наноуглеродный материал, исследованы морфология и фазовый состав, рамановские спектры, термостабильность, синтезированных катализаторов, влияние условий проведения каталитического разложения метана на катализатор с использованием методов СЭМ, ПЭМ, БЭТ, РФА, ДТА/ТГА, ТПВ-Н2, Рамановской сспектроскопии. Разработаны методы получения и получены железо-, никель,-церий-содержащие

Scanned with ACE Scanner

			катализаторы на оксидной основе для создания безотходной одностадийной переработки метана в водород и наноуглеродый материал. Установлено, что композиты Fe-Ni, приготовленные методом капиллярной пропитки на основе оксида алюминия, более активны при относительно низких температурах (650-750 °C) в реакции КРМ, по сравнению с композитами приготовленными электрохимическим способом. 2.Показано, что введение оксида церия в состав 15%Fe – 5%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 15%Fe-5%Ni- 2%Ce/γ-Al_2O_3 композита в разложении метана. 3. Разработан технологический регламент на получение 1 тонны неорганического композитного материала оптимального состава, который использован для каталитического разложения метана в наноуглерод и водород, рассчитаны материальный баланс и основные экономические показатели производства вышеуказанных композитных материалов.
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 публикациями в журналах, входящих в базу Scopus, а также представлением результатов на международных конференциях: «Effect of cerium oxide on the activity of Fe-Ni/Al2O3 catalyst in the decomposition of methane» в журнале Inorganic Chemical Communications, 2023, 10, P. 112047; https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112047 (Q2 в базе Scopus); «Electrochemical synthesis of Fe-containing composite for decomposition of methane into COx-free hydrogen and nano-carbon. » в журнале Chemical Papers, **76**, 7405–7417 (2022). https://doi.org/10.1007/s11696-022-02420-9; (Q2 в базе Scopus). «Catalytic Decomposition of Methane over Al2O3 supported Mono- and Bimetallic Catalysts» в журнале

Scanned with ACE Scanner

			Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2021, 17(1), 1-12; https://doi.org/10.9767/bcrec.17.1.12174.1-12 ; (Q3 в базе Scopus).
		5.2 Выводы диссертации являются новыми? 1) **полностью новые;** 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Выводы являются полностью новыми, основаны на полученных впервые экспериментальных результатах, научно обоснованы и не вызывают сомнений в достоверности.
		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 диссертационной работы, могут лечь в основу создания новых нанофазных катализаторов на оксидной основе для переработки метана в водород и наноразмерные углеродные материалы различного строения.
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 результатах, интерпретациях этих данных и их обобщениях, не противоречат научно-обоснованным, современным представлениям в данной области.
7.	Основные положения, выносимые на защиту	Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности: ***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 °C) за счет образования легковосстанавливаемой фазы $NiFe_2O_4$.* 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;	**Положение 1.** Это положение подтверждено экспериментальными данными исследований путем тестирования синтезированных композитов в качестве катализаторов реакции разложения метана в водород и наноуглерод с использованием специально разработанной для этой цели каталитической установки с хроматографическим анализом газофазных продуктов и широким набором физико-химических методов анализа твердых продуктов реакции, элементного и фазового состава катализаторов до и после реакции **Положение 2.** Проведен детальный анализ морфологии и фазового состава твердых продуктов реакции каталитического разложения метана. С использованием методов СЭМ, ПЭМ, РФА, Рамановской спектроскопии охарактеризован полученный углеродный материал. Сочетанием этих методов может быть установлено образование одна-, двух и/или многослойного графена, участие оксидов

Scanned with ACE Scanner

		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.*** *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.* 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 3.*** *Осаждение железа на пористой никелевой пене электрохимическим методом позволяет получить образец, который является активным при высоких температурах реакции (800-850 °C) разложения метана (конверсия метана 91%, производительность по*	железа и/или частиц оксидов Fe или Ni в их образовании. Влияние введения оксида церия в состав Fe-Ni/γ-Al_2O_3 на его активность и стабильность в разложении метана однозначно устанавливается каталитическими измерениями и на диспергирование в составе катализатора оксидных частиц железа и никеля – применением сочетания методов СЭМ,ПЭМ, БЭТ, ТПВ-H_2, Рамановской спектроскопии. Сочетанием указанных каталитических и структурных измерений установлено положительное влияние образования и роста наноуглерода в виде нанотрубок на активность и стабильность катализатора Fe-Ni-Ce/γ-Al_2O_3 в разложении метана. **Положение 3.** Приведенные в диссертации результаты каталитических измерений позволяют однозначно утверждать факт влияния осаждаемого электрохимическим путем на пористую никелевую пену железа на его активность в реакции разложения метана при высоких температурах (800-850 °C). Эти измерения в сочетании с методами рентгеновской дифрактометрии и Рамановской спектроскопии позволяют связать повышенную активность никелевой пены в реакции КРМ при высоких температурах с образованием железо-никелевого сплава, установить зависимость количества слоев образовавшегося графена от условий осаждения железа, его количества. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе: - 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в базу Scopus; - 2 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерстве образования и науки Республики Казахстан; - 5 тезисов докладов на международных и республиканских конференциях и симпозиумах; - получен 1 патент Республики Казахстан. В целом, по работе нет замечаний, однако есть пожелание.

Scanned with ACE Scanner

		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. 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	Было бы весьма информативным использование СЭМ в сочетании с энергодисперсионным элементным анализатором для установления распределения каталитически активных компонент (железа, никеля, церия) в структуре катализатора до и после реакции с метаном при температуре в интервале 750-850°С. Путем сканирования поверхности образцов катализатора в 4-х, 5-ти произвольно выбранных точках удается установить распределение элементов, в структуре катализатора, его изменение под воздействием метана.
8.	Принцип достоверности Достоверность источников и предоставляемой информации	8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно описана 1) **да;** 2) нет	Выбор методологии строго обоснован широко известными и общепринятыми подходами, а также были развиты новые методики получения катализаторов реакции разложения метана на водород и наноуглерод.
		8.2 Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий: 1) **да;** 2) нет	Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов исследования катализаторов, таких как СЕМ, ПЭМ, РФА, БЭТ, ТПВ-Н2, ТГ/ДТГ/ДТА, Рамановской спектроскопии. Применением методов капиллярной пропитки, “горения раствора” и электрохимического осаждения синтезированы высокоэффективные железо-, никель-церийсодержащие катализаторы разложения метана на водород и наноразмерные углеродные материалы.
		8.3 Теоретические выводы, модели, выявленные взаимосвязи и закономерности доказаны и подтверждены экспериментальным исследованием (для направлений подготовки по педагогическим наукам	Теоретические выводы, модели, взаимосвязи и закономерности подтверждены экспериментальными исследованиями, включающими детальные

Scanned with ACE Scanner

		результаты доказаны на основе педагогического эксперимента): 1) **да;** 2) нет	исследования взаимосвязи между морфологией, текстурой, фазовым составом композитов с их каталитической активностью в реакции разложения метана.
		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 научную литературу, имеющуюся в данном направлении исследований.
		8.5 Использованные источники литературы **достаточны**/не достаточны для литературного обзора	Список использованной литературы включает 182 наименования и является достаточным для реализации поставленной цели диссертационной работы.
9	Принцип практической ценности	9.1 Диссертация имеет теоретическое значение: 1) **да;** 2) нет	Диссертационная работа, несомненно, имеет важное теоретическое значение. Установлена взаимосвязь между активностью синтезированных неорганических композиционных материалов с их текстурой и морфологией в реакции каталитического разложения метана. Обнаружение эффекта введения церия на активность железо-, никель- содержащего катализатора на основе оксида алюминия в реакции разложения метана также представляет теоретический интерес.
		9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике: 1) **да;** 2) нет	Практическая значимость работы заключается в синтезе новых термически устойчивых, высокоэффективных неорганических композитных материалов для получения водорода и наноразмерных углеродных материалов различного строения из метана. Разработана технология получения этих композитов, рассчитаны основные экономические показатели производства 1 тонны этого композитного материала.
		9.3 Предложения для практики являются новыми? 1) **полностью новые;** 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Предложенные в работе подходы к разработке методов получения высокоэффективных железо-никель-церий-содержащих катализаторов для разложения метана на водород и наноразмерный углерод являются полностью новыми.
10.	Качество написания и оформления	Качество академического письма: 1) **высокое**; 2) среднее; 3) ниже среднего;	Диссертационная работа написана достаточно ясным языком, на профессиональном уровне. Формулировки основных положений и выводов носят законченный исследовательский характер. Вышеизложенное указывает

Scanned with ACE Scanner

		4) низкое.	на высокую научно-практическую значимость представленной работы и соответствие автора диссертационной работы уровню доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D07104 - Химическая технология неорганических веществ»

Решение официального рецензента:

присудить степень доктора философии (PhD) по специальности «8D07104 - Химическая технология неорганических веществ»

Заведующий лабораторией Института катализа и неорганической химии
Министерства Науки и Образования Азербайджана,
доктор химических наук, профессор Etibar Hummatoglu Ismailov

Печать

Подпись Э. Исмаилова удостоверяется
М. Тунгерова

Scanned with ACE Scanner