HARVARD UNIVERSITY
DEPARTMENT OF PHYSICS

ОТЗЫВ

официального рецензента на диссертационную работу
Жумадилова Бауыржана Ерболсынұлы на тему «Углеродные наностены и их гибридные композиты как электрокаталитические материалы для водородной энергетики», предоставленную на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D07110 – Материаловедение и технология новых материалов».

№ п/п	Критерии	Соответствие критериям (подчеркнуть один из вариантов ответа)	Обоснование позиции официального рецензента (замечания выделить курсивом)
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: **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).	Тема диссертации Жумадилова Бауыржана Ерболсынұлы соответствует приоритетному направлению развития науки «Энергия, передовые материалы и транспорт». Работа выполнена в рамках научных и научно-технических проектов грантового финансирования и программы целевого финансирования: 1. BR28712419 «Углеродные наностены: комплексное исследование синтеза, свойств и применения в современных электронных устройствах» 2025-2027 гг. 2. AP23484100 «Углеродные наностены: функционализация и модификация поверхности для эффективного фото- и электрохимического расщепления воды» 2024-2026 гг.
2.	Важность для науки	Работа **вносит**/не вносит существенный вклад в науку, а ее важность **хорошо раскрыта**/не раскрыта.	Представленная диссертация содержит оригинальные и достоверные результаты в области синтеза и исследования углеродных наноструктурированных электрокаталитических материалов. Работа вносит весомый вклад в науку: систематически установлено влияние типа подложки на электрохимические свойства УНС в РВВ, разработаны два класса гибридных электрокатализаторов с конкурентоспособными

			показателями активности и стабильности. Важность работы определяется её направленностью на решение актуальной глобальной задачи – создание доступных и эффективных материалов для электрохимического производства водорода.
3.	Принцип самостоятельности	Уровень самостоятельности: 1**) высокий;** 2) средний; 3) низкий; 4) самостоятельности нет.	Уровень самостоятельности соискателя при выполнении диссертационного исследования является высоким: он выступает первым автором в двух из трёх статей, опубликованных в высокорейтинговых международных научных журналах, что убедительно отражает его определяющий личный вклад в постановку задач, получение, обработку и интерпретацию научных результатов, а также в подготовку рукописей к публикации и последующее взаимодействие с рецензентами журналов.
4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации: 1) **обоснована;** 2) частично обоснована; 3) не обоснована.	Актуальность работы обусловлена не только энергетическим, но и материаловедческим контекстом: углеродные наностены как класс вертикально ориентированных графеноподобных структур обладают развитой поверхностью и высокой проводимостью, однако механизмы влияния условий синтеза (подложка, время роста CCP-PECVD) на их электрокаталитические свойства изучены недостаточно полно. Автором предложен системный подход к установлению этих закономерностей и к последующей функционализации структур соединениями переходных металлов. Практическая значимость усиливается тем, что достигнутые электрокаталитические характеристики сопоставимы с платиновыми аналогами при существенно меньшей себестоимости. Таким образом, диссертация решает актуальную задачу совмещения фундаментального понимания структурообразования углеродных наностен с задачей создания экономичных электродных материалов для водородной энергетики.
		4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации: 1) **отражает;**	Структура диссертационной работы включает введение, четыре основных раздела, заключение и список использованных источников. Содержание диссертации полностью соответствует

		2) частично отражает; 3) не отражает.	заявленной теме и последовательно раскрывает поставленные цель и задачи исследования. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы научная новизна, цель, задачи, положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость полученных результатов. Первый раздел содержит обзор литературы, отражающий современные достижения в области углеродных наноструктурированных материалов, методы их синтеза, включая CCP-PECVD, а также существующие подходы к модификации углеродных наностен соединениями переходных металлов для электрокатализа реакции выделения водорода. Второй раздел посвящён исследованию влияния типа подложки (кварц, кремний, углеродная бумага, нержавеющая сталь, тантал, титан) и времени синтеза на морфологию, структуру и электрохимические свойства УНС, а также установлению взаимосвязи между условиями формирования наноструктур и их каталитическим поведением. Третий раздел раскрывает разработку гибридных электродов Ti/УНС/WO_3, включая структурную и спектроскопическую характеризацию композита, а также исследование его электрокаталитической активности и стабильности. Четвёртый раздел посвящён разработке и оптимизации электрокатализатора Ti/N-УНС/АТМ на основе молекулярных кластеров тиомолибдата аммония, иммобилизованных на азот-легированных УНС, включая изучение влияния загрузки активного компонента на каталитические характеристики и долговременную стабильность электрода. В заключении обобщены основные выводы и научная интерпретация установленных закономерностей.
		4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации: 1) **соответствуют;**	Цель и задачи полностью соответствуют теме диссертации. Поставленные задачи логически взаимосвязаны, последовательно конкретизируют заявленную цель и охватывают все ключевые

		2) частично соответствуют; 3) не соответствуют.	аспекты исследования углеродных наностен и их гибридных электрокаталитических систем.
		4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны: 1) **полностью взаимосвязаны;** 2) взаимосвязь частичная; 3) взаимосвязь отсутствует.	Все разделы и положения диссертации полностью логически взаимосвязаны. Каждый последующий раздел опирается на результаты предыдущего, формируя единую и последовательную научную концепцию. Положения, выносимые на защиту, непосредственно отражают ключевые результаты соответствующих разделов работы.
		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; 4) анализ отсутствует.	Методы критического и сравнительного анализа были использованы при интерпретации полученных экспериментальных данных и обосновании установленных закономерностей. Проведённый анализ результатов исследований, связанных с влиянием типа подложки, времени синтеза, а также модификации УНС оксидом вольфрама и тиомолибдатом аммония на морфологию, структуру и электрокаталитические свойства материалов, позволил установить взаимосвязь между структурным состоянием электродов и их функциональными характеристиками в реакции выделения водорода. Совокупность применённых методов исследования, включая электрохимические измерения и комплекс физико-химических методов анализа, обеспечила достоверность полученных результатов и позволила с высокой точностью оценить преимущества предложенных гибридных электрокаталитических систем по сравнению с известными аналогами, в том числе платиновыми катализаторами.
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%).	Ключевые результаты диссертационного исследования основаны на комплексных экспериментальных работах, включающих исследование условии синтеза углеродных наностен методом CCP-PECVD на различных подложках, создание гибридных электродов Ti/УНС/WO_3, а также синтез композитных покрытий на основе тиомолибдата аммония, закреплённого на азот-легированных УНС. Полученные результаты обладают научной новизной, а установленные в ходе исследований закономерности

			ранее не были изучены для рассматриваемых систем. На основании проведённых исследований сформулированы основные положения, выносимые на защиту. 1. Тип подложки и время синтеза в процессе CCP-PECVD являются определяющими факторами формирования структуры и электрохимических свойств УНС: переход от диэлектрических к металлическим подложкам приводит к ускоренному росту и увеличению плотности наностен, а увеличение времени синтеза способствует снижению сопротивления переноса заряда (для Ti: от ~7789 Ом до ~2664 Ом), что обусловлено различиями в теплопроводности и поверхностной энергии подложек, влияющими на кинетику разложения газовой смеси и процессы нуклеации и роста УНС. 2. Сформированный электрод Ti/УНС/WO_3 демонстрирует высокую каталитическую активность в РВВ, где проводящая трёхмерная матрица УНС обеспечивает эффективный перенос заряда, а WO_3 формирует каталитически активные центры. При этом межфазный интерфейс УНС/WO_3 снижает сопротивление переноса заряда R_{ct} (от ~7839 Ом до ~702 Ом) и увеличивает электрохимически активную поверхность (в ~2,5 раза), что приводит к снижению перенапряжения до $\eta_{10} \approx 40{,}9$ мВ и ускорению кинетики РВВ (Tafel ≈ 76 мВ·дек$^{-1}$). 3. Электрод Ti/N-УНС/АТМ проявляет высокую активность в РВВ: перенапряжение составляет 45 мВ, наклон Тафеля – 82 мВ·дек$^{-1}$. Активность обусловлена синергетическим взаимодействием молекулярных Mo-S кластеров и проводящей матрицы N-УНС. В процессе РВВ $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ реконструируется в аморфный MoS_x с увеличением терминальных S^{2-} центров, обеспечивая оптимальную адсорбцию водорода и эффективный перенос заряда. После 20 ч работы сохраняется 98% исходной активности.
		5.2 Выводы диссертации являются новыми? 1) **полностью новые;**	Полученные в диссертационной работе выводы и положения основаны на результатах комплексных экспериментальных

		2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%).	исследований влияния типа подложки и времени синтеза методом CCP-PECVD на морфологию, структуру и электрохимические свойства углеродных наностен, а также на результатах разработки гибридных электрокаталитических систем Ti/УНС/WO_3 и Ti/N-УНС/АТМ и оценки их активности и стабильности в реакции выделения водорода. Представленные выводы являются научно обоснованными, логически вытекают из полученных экспериментальных данных и обладают научной новизной.
		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%).	Технические и технологические решения, представленные в диссертации, являются полностью новыми и обоснованными. Автором исследовано влияние типа подложки и времени синтеза методом CCP-PECVD на формирование структуры и электрохимические свойства УНС. Кроме этого, исследованы электрокаталитические характеристики электрода Ti/УНС/WO_3 – перенапряжение, наклон Тафеля, сопротивление переноса заряда и электрохимически активная поверхность. Также исследованы каталитическая активность и долговременная стабильность электрода Ti/N-УНС/АТМ в зависимости от числа циклов осаждения тиомолибдата аммония на азот-легированные УНС.
6.	Обоснованность основных выводов	Все основные выводы **основаны**/не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research (куолитатив ресеч) и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам).	Ключевые выводы, представленные в разделах краткие итоги и Заключении, научно обоснованы и подтверждены экспериментальными работами, проведёнными в рамках решения поставленной цели и задач диссертационного исследования. При этом полученные выводы основаны на сравнительном анализе результатов экспериментов с литературными данными, что позволило установить научную новизну и практическую значимость полученных результатов.
7.	Основные положения, выносимые на защиту	Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности: 7.1 Доказано ли положение? 1) **доказано;** 2) скорее доказано;	7.1 Доказано ли положение? Положение 1: 1) **доказано** Положение 2: 1) **доказано** Положение 3: 1) **доказано**

		3) скорее не доказано; 4) не доказано; 5) в текущей формулировке проверить доказанность положения невозможно. 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; 2) **нет;** 3) в текущей формулировке проверить тривиальность положения невозможно. 7.3 Является ли новым? 1) **да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить новизну положения невозможно. 7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний; 3) **широкий;** 4) в текущей формулировке проверить уровень применения положения невозможно. 7.5 Доказано ли в статье? 1) **да;** 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить доказанность положения в статье невозможно.	Положения, выносимые на защиту, являются доказанными и обоснованными. Каждое из представленных положений базируется на результатах комплекса экспериментальных исследований, выполненных в соответствии с поставленными целью и задачами диссертационной работы. 7.2 Является ли тривиальным? Положение 1: 2) **нет** Положение 2: 2) **нет** Положение 3: 2) **нет** Полученные закономерности являются научно обоснованными и подтверждены экспериментальными результатами. Установленные зависимости сформулированы на основе анализа и обработки полученных данных с учётом их сопоставления с результатами ранее опубликованных исследований. 7.3 Является ли новым? Положение 1: 1) **да** Положение 2: 1) **да** Положение 3: 1) **да** Научная новизна каждого положения, выносимого на защиту, является обоснованной и подтверждённой результатами проведённых исследований. Представленные положения основаны на экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения оригинальных работ, ранее не проводившихся для рассматриваемой комбинации систем и условий синтеза. 7.4 Уровень для применения: Положение 1: 3) **широкий**

			Положение 2: 3) **широкий** Положение 3: 3) **широкий** Применимость сформулированных положений подтверждена экспериментально. Полученные результаты обладают высокой практической значимостью, поскольку разработанные гибридные электрокаталитические системы расширяют возможности создания недорогих и стабильных электродов для электролитического производства водорода. 7.5 Доказано ли в статье? Положение 1: 1) **да**, основные результаты, на основе которых было сформулировано положение, представлены в работах: Zhumadilov B.Y. et al. Influence of Substrate Type and Synthesis Time on Morphological and Structural Properties of Carbon Nanowalls // Advanced Physics Research. – 2025. – 4(12). – e00156 (IF 2,8, Q2); Zhumadilov B.Y., Zhumadilov R.Y., Nemkayeva R.R., Markhabayeva A.A., Gabdullin M.T., Yerlanuly Y. Role of synthesis time in shaping the morphology and structure of carbon nanowalls // Recent Contributions to Physics. – 2025. – 94(3). – P. 80–86; Жумадилов Б.Е. Влияние длительности синтеза на морфологию и структуру углеродных наностенок на поверхности углеродной бумаги // Recent Contributions to Physics. – 2026. – 96(1). – P. 39–47. Положение 2: 1) **да**, основные результаты представлены в работах: Zhumadilov B.Y. et al. WO3-Modified Carbon Nanowall Electrodes for Efficient Hydrogen Evolution Reaction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2026. – 223. – 154356 (IF 8,3, Q1); Zhumadilov R.Y., Zhumadilov B.Y., Nemkayeva R.R., Kondo H., Markhabayeva A.A., Yerlanuly Y., Gabdullin M.T., Hori M. In-situ Raman analysis of carbon nanowalls during electrochemical

			measurement // Physical Sciences and Technology. – 2025. – 12(1-2). – P. 57–67. Положение 3: 1) **да**, основные результаты представлены в работе: Zhumadilov R.Y., Markhabayeva A.A., Zhumadilov B.Y. et al. Ammonium thiomolybdate ((NH4)2Mo3S13) coatings on N-doped carbon nanowalls as optimal and durable electrocatalysts for hydrogen evolution // Chemical Engineering Journal Advances. – 2026. – 101163 (IF 7,1, Q1).
8.	Принцип достоверности.	8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно описана:	Методология диссертационного исследования подробно и корректно описана, а выбор конкретных методов обусловлен спецификой изучаемых объектов и поставленными задачами. Комплексное применение методов структурной и спектроскопической характеризации в сочетании с электрохимическими измерениями в трёхэлектродной ячейке обеспечивает достаточную полноту и достоверность получаемых данных для оценки как морфологических, так и функциональных характеристик электрокатализаторов. Такой методологический подход соответствует современному уровню исследований в области электрохимии и материаловедения наноуглеродных систем и позволяет объективно обосновать сделанные автором выводы.
	Достоверность источников и предоставляемой информации	1) **да;**	
		2) нет.	
		8.2 Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий:	Результаты диссертационного исследования получены с применением комплекса современных методов, включающих сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, энергодисперсионную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рамановскую спектроскопию, рентгеновскую дифракцию и ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию, а также электрохимические методы, линейную и циклическую вольтамперометрию и электрохимическую импедансную спектроскопию. Обработка и интерпретация экспериментальных данных проводились с использованием
		1) **да;**	
		2) нет.	

			современных программных пакетов для анализа спектроскопических, дифракционных и электрохимических данных, что обеспечило высокую точность и достоверность полученных результатов.
		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):	Теоретические выводы, выявленные взаимосвязи и закономерности, полученные в процессе выполнения диссертационного исследования, о влиянии типа подложки и времени синтеза на морфологию, структуру и электрохимические свойства углеродных наностен, а также о повышении электрокаталитической активности при модификации УНС оксидом вольфрама и тиомолибдатом аммония, полностью доказаны и подтверждены экспериментальными исследованиями с применением комплекса структурных, спектроскопических и электрохимических методов.
		1) **да;**	
		2) нет.	
		8.4 Важные утверждения **подтверждены**/частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу.	Важные утверждения и интерпретация полученных экспериментальных результатов подтверждены ссылками на современные и достоверные научные источники. При анализе установленных закономерностей, касающихся влияния условий синтеза на свойства углеродных наностен и электрокаталитической активности разработанных гибридных электродов, соискатель использовал методы сравнительного анализа и сопоставления с результатами ранее опубликованных исследований в рецензируемой научной литературе.
		8.5 Использованные источники литературы **достаточны**/не достаточны для литературного обзора.	Список литературных источников включает в себя 213 наименований, большая часть из которых использована в литературном обзоре, посвящённом современному состоянию исследований углеродных наностен, методам их синтеза и подходам к созданию электрокатализаторов реакции выделения водорода. Использованные источники охватывают актуальные публикации последних лет и являются достаточными для полноценного раскрытия темы литературного обзора.
9		9.1 Диссертация имеет теоретическое значение:	В ходе проведённых исследований получены результаты, имеющие теоретическое значение для современного

		1) **да;**	материаловедения углеродных наноструктурированных материалов и электрохимии. Установлены закономерности влияния типа подложки и времени плазмохимического синтеза на процессы формирования морфологии и структуры углеродных наностен, а также механизмы взаимодействия углеродной матрицы с оксидными и сульфидными фазами переходных металлов. Полученные результаты расширяют фундаментальные представления о процессах зародышеобразования и роста УНС, механизмах переноса заряда в гибридных наноструктурах и природе активных центров электрокатализа реакции выделения водорода.
		2) нет.	
	Принцип практической ценности	9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике:	Диссертационная работа имеет высокую практическую значимость, а полученные результаты обладают высокой вероятностью практического применения. Разработанная технология получения углеродных наностен методом CCP-PECVD с контролируемой морфологией на различных подложках представляет практический интерес для создания эффективных электродных материалов. Установленные закономерности влияния типа подложки и времени синтеза на электрохимические свойства УНС позволяют целенаправленно управлять функциональными характеристиками электродов. Практическая ценность работы также заключается в разработке технологически простых и масштабируемых методов получения гибридных электрокатализаторов Ti/УНС/WO_3 и Ti/N-УНС/АТМ. Достигнутые низкие значения перенапряжения и высокая долговременная стабильность сопоставимы с показателями платиновых катализаторов, что открывает перспективы применения разработанных материалов в качестве экономически доступной альтернативы благородным металлам в современных электролизных генераторах водорода.
		1) **да;**	
		2) нет.	
		9.3 Предложения для практики являются новыми:	Предложения для практики являются полностью новыми. Несмотря на то что углеродные наностены как материал известны в научной литературе, их применение в качестве структурной
		1) **полностью новые;**	

		2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%).	основы для электрокаталитических систем Ti/УНС/WO_3 и Ti/N-УНС/АТМ в реакции выделения водорода представляет собой оригинальное техническое решение, не имеющее прямых аналогов. Установленные в работе оптимальные параметры синтеза (время роста УНС на титановой подложке и число циклов осаждения тиомолибдата аммония) являются самостоятельным научно-практическим результатом, позволяющим воспроизводимо получать высокоэффективные и стабильные электрокатализаторы.
10.	Качество написания и оформления	Качество академического письма: 1) **высокое;** 2) среднее; 3) ниже среднего; 4) низкое.	Диссертационная работа подготовлена в соответствии с основными требованиями академического письма. Текст диссертации отличается логичностью изложения, последовательностью представления материала и научной обоснованностью сформулированных выводов. Работа выполнена в выдержанном научном стиле с корректным использованием специализированной терминологии в области электрохимии и материаловедения наноуглеродных структур.
11.	Замечания к диссертации	При анализе диссертационной работы у рецензента возникли следующие замечания, носящие уточняющий характер: 1) В работе не указано, исследовалось ли время синтеза УНС свыше 120 минут и как это может повлиять на электрохимические свойства. 2) Недостаточно обосновано, почему для модификации УНС был выбран именно оксид вольфрама (WO_3), а не другой оксид переходного металла. 3) Испытания стабильности электрода Ti/УНС/WO_3 ограничены 20 часами, не приведены данные о более длительной эксплуатации. Представленные замечания не оказывают большого влияния на научную значимость полученных результатов и сформулированных выводов.	
12.	Научный уровень статей докторанта по теме исследования (в случае защиты диссертации в форме серии статей	По результатам проведённых исследований опубликовано 6 научных работ по теме диссертации. Три статьи опубликованы в высокорейтинговых журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science: «WO_3-modified carbon nanowall electrodes for efficient hydrogen evolution reaction» (International Journal of Hydrogen Energy, IF = 9.2, Q1), «Ammonium thiomolybdate ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) coatings on N-doped carbon nanowalls as optimal and durable electrocatalysts for hydrogen evolution» (Chemical Engineering Journal Advances, IF = 6.9, Q1) и «Influence of Substrate Type and Synthesis Time on Morphological and Structural Properties of Carbon Nanowalls» (Advanced	

	официальные рецензенты комментируют научный уровень каждой статьи докторанта по теме исследования)	Physics Research, IF = 3.4, Q2). Ещё три статьи опубликованы в изданиях, рекомендованных КОКСНВО МНВО РК. Все публикации полностью отражают результаты экспериментов, включённых в диссертационное исследование, а наличие двух статей в журналах квартиля Q1 с высоким импакт-фактором свидетельствует о высоком научном уровне выполненной работы и её признании международным научным сообществом.
13.	Решение официального рецензента (согласно пункту 28 настоящего Типового положения)	Диссертационная работа, выполненная на тему «Углеродные наностены и их гибридные композиты как электрокаталитические материалы для водородной энергетики», представляет собой полноценный исследовательский труд, имеющий научную и практическую значимость. Считаю, что представленная диссертация Жумадилова Бауыржана Ерболсынұлы отвечает всем требованиям КОКСНВО МНВО РК, предъявляемым к докторской диссертации на соискание степени доктора философии (PhD), а соискатель заслуживает присуждения степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D07110 – Материаловедение и технология новых материалов».

Официальный рецензент:
PhD, Научный сотрудник кафедры физики

Гарвардского университета (Массачусетс, США) ___ _____ Жусупбеков Куаныш