Recommendation letter (Review)
of the scientific advisor
Professor Fei Xu

for the dissertation of Zhumadilov Bauyrzhan

"Carbon nanowalls and their hybrid composites as electrocatalytic materials for hydrogen energy"
submitted for the degree of Doctor of Philosophy (PhD)
in the educational program "8D07110 – Materials Science and Technology of New Materials"

The doctoral dissertation of Baurzhan Zhumadilov is devoted to a comprehensive study of the properties of carbon nanowalls (CNWs) and the development of hybrid electrocatalytic systems based on them for the hydrogen evolution reaction (HER).

The first key achievement of the work is a systematic comparative study of the influence of substrate type and synthesis time by the CCP-PECVD method on the morphology, structure, and electrochemical properties of CNWs. The data obtained confirmed that differences in the nature of the substrate significantly affect the growth rate, density, and electrochemical characteristics of the nanowalls. It was established that metallic substrates with high thermal conductivity — tantalum and titanium — ensure accelerated CNW growth and a reduction in charge transfer resistance, which is important for optimizing the fabrication of electrocatalytic electrodes.

The second significant result is the investigation of the electrocatalytic properties of the Ti/CNW/WO_3 heterostructure obtained by a combined CCP-PECVD and magnetron sputtering method. Comprehensive studies of the morphological, structural, chemical, and electrochemical properties of this system were carried out. It was established that the formation of the CNW/WO_3 interfacial interface leads to a synergistic effect manifested in a reduction of the overpotential to $\eta_{10} \approx 40.9$ mV and an acceleration of HER kinetics with a Tafel slope of 76 $mV \cdot dec^{-1}$ – characteristics comparable to commercial platinum catalysts. The developed Ti/CNW/WO_3 electrode demonstrated high stability during long-term testing, which represents an important achievement in the field of noble-metal-free electrocatalysts.

The third key result of the work is the investigation of electrocatalytic systems based on molecular ammonium thiomolybdate clusters deposited on nitrogen-doped CNWs. Nitrogen doping of CNWs combined with molecular Mo-S clusters significantly enhanced the catalytic activity of the electrode, and the established mechanism of activation reconstruction of $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ with the formation of an amorphous MoS_x phase explains the high long-term stability of the system – 98% after 100 hours of continuous operation – making it promising for application in industrial electrolysis systems.

Overall, this work represents an important contribution to the development of CNW-based electrocatalytic technologies and their application in hydrogen energy. The results obtained have high scientific and practical significance and can be used in further research and development of new electrode materials for electrochemical hydrogen production.

Throughout his PhD studies, Baurzhan Zhumadilov has published 3 scientific articles in high-impact peer-reviewed journals. His significant research activity not only reflects his continuous commitment to scientific work but also confirms his high level of readiness for the successful completion of the PhD program, which merits the award of the degree of Doctor of Philosophy (PhD).

Sincerely yours

Fei Xu

(signature and stamp)

Fei Xu,
Professor, School of Materials Science and Engineering,
Northwestern Polytechnical University

Рекомендательное письмо (Отзыв)
научного консультанта
профессора Фей Сюй (Fei Xu)

на диссертационную работу Жумадилова Бауыржана

"Углеродные наностены и их гибридные композиты как электрокаталитические материалы для водородной энергетики"
представленной на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07110 – Материаловедение и технология новых материалов»

Докторская диссертация Бауыржана Жумадилова посвящена комплексному исследованию свойств углеродных наностенок (УНС) и разработке гибридных электрокаталитических систем на их основе для реакции выделения водорода (РВВ).

Первым ключевым достижением работы является систематическое сравнительное исследование влияния типа подложки и времени синтеза методом CCP-PECVD на морфологию, структуру и электрохимические свойства УНС. Полученные данные подтвердили, что различия в природе подложки существенно влияют на скорость роста, плотность и электрохимические характеристики наностенок. Установлено, что металлические подложки с высокой теплопроводностью – тантал и титан – обеспечивают ускоренный рост УНС и снижение сопротивления переноса заряда, что имеет важное значение для оптимизации изготовления электрокаталитических электродов.

Вторым значимым результатом является исследование электрокаталитических свойств гетероструктуры Ti/УНС/WO_3, полученной комбинированным методом CCP-PECVD и магнетронного распыления. Проведены комплексные исследования морфологических, структурных, химических и электрохимических свойств данной системы. Установлено, что формирование межфазного интерфейса CNW/WO_3 приводит к синергетическому эффекту, проявляющемуся в снижении перенапряжения до η_{10} ≈ 40,9 мВ и ускорении кинетики РВВ с наклоном Тафеля 76 мВ·dec^{-1} – характеристиками, сопоставимыми с коммерческими платиновыми катализаторами. Разработанный электрод Ti/УНС/WO_3 продемонстрировал высокую стабильность при длительных испытаниях, что является важным достижением в области электрокатализаторов, не содержащих благородных металлов.

Третьим ключевым результатом работы является исследование электрокаталитических систем на основе молекулярных кластеров тиомолибдата аммония, осаждённых на азот-допированные УНС. Допирование УНС азотом в сочетании с молекулярными Mo-S кластерами значительно повысило

каталитическую активность электрода, а установленный механизм активационной реконструкции $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ с образованием аморфной фазы MoS_x объясняет высокую долговременную стабильность системы – 98 % после 100 часов непрерывной работы, что делает её перспективной для применения в промышленных системах электролиза.

В целом данная работа представляет собой важный вклад в развитие электрокаталитических технологий на основе УНС и их применение в водородной энергетике. Полученные результаты обладают высокой научной и практической значимостью и могут быть использованы в дальнейших исследованиях и разработке новых электродных материалов для электрохимического получения водорода.

В течение обучения в докторантуре Бауыржан Жумадилов опубликовал 3 научные статьи в высокорейтинговых рецензируемых журналах. Его значительная исследовательская активность не только отражает постоянную приверженность научной работе, но и подтверждает высокий уровень готовности к успешному завершению программы докторантуры, что является основанием для присуждения ему степени доктора философии (PhD).

С уважением,
/подпись имеется/
Фей Сюй (Fei Xu),
Профессор, Школа материаловедения и инженерии,
Северо-Западный политехнический университет