

**Письменный отзыв официального рецензента на диссертационную работу Толубаева Каната Сайдаужановича на тему:
«Исследование и разработка перспективного метода синтеза кремния для литий-ионных аккумуляторов»,
представленную на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 8D07101 – «Нанотехнологии в
инженерии»**

| № 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 направлению развития науки и/или государственным программам | <p>1.1 Соответствие приоритетным направлениям развития науки или государственным программам:</p> <p>1) диссертация выполнена в рамках проекта или целевой программы, финансируемого(ой) из государственного бюджета (указать название и номер проекта или программы);</p> <p>2) диссертация выполнена в рамках другой государственной программы (указать название программы);</p> <p>3) диссертация соответствует приоритетному направлению развития науки, утвержденному Высшей научно-технической комиссией при Правительстве Республики Казахстан (указать направление).</p> | <p>Диссертационная работа на тему «Исследование и разработка перспективного метода синтеза кремния для литий-ионных аккумуляторов» Толубаева К.С. соответствует приоритетному направлению развития науки, обозначенным в Концепции развития высшего образования и науки на 2023-2029 годы (Постановление Правительства РК от 28 марта 2023 года № 248). В документе акцентируется внимание на разработке новых материалов, технологиях накопления и хранения энергии, что прямо связано с тематикой литий-ионных аккумуляторов и применением инновационных материалов на основе кремния.</p> <p>Кроме того, данное исследование соответствует задачам Государственной программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020–2025 годы (Постановление Правительства РК от 31 декабря 2019 года № 1050), в рамках которой приоритетом является развитие высокотехнологичных отраслей, в том числе производства компонентов для электроники и энергосбережения. Полученные результаты могут способствовать технологической независимости и повышению конкурентоспособности отечественной промышленности.</p> |
| 2. | Важность для науки | Работа вносит/не вносит существенный вклад в науку, а ее | Работа вносит существенный вклад в науку, а ее важность хорошо раскрыта. В условиях глобального |

| | | |
|---------------------------------|--|---|
| | важность хорошо раскрыта/не раскрыта. | <p>перехода к декарбонизации экономики и развитию зелёной энергетики возрастает потребность в надёжных и экологичных системах накопления энергии. Одновременно с этим в Республике Казахстан в числе приоритетных направлений научно-технического развития выделяются материалы и технологии для энергетики, возобновляемые источники энергии, ресурсосберегающие технологии и экологически чистые производства. Исследования в области новых форм литий-ионных аккумуляторов соответствуют этим приоритетам, способствуя технологической независимости страны и поддержке международных инициатив по устойчивому развитию.</p> |
| 3. Принцип самостоятельности | <p>Уровень самостоятельности:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) высокий; 2) средний; 3) низкий; 4) самостоятельности нет. | <p>Диссертационная работа выполнена автором на высоком уровне самостоятельности. Личное участие докторанта в получении научных результатов состоит в планировании и проведении опытов, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, обсуждений и резюмировании полученных результатов. Это свидетельствует о значительном личном вкладе автора в решение поставленных научных задач и подтверждает его исследовательскую самостоятельность.</p> |
| 4. Принцип внутреннего единства | <p>4.1 Обоснование актуальности диссертации:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) обоснована; 2) частично обоснована; 3) не обоснована. | <p>Актуальность диссертационной работы определяется необходимостью разработки новых материалов и технологий, связанных с накоплением и хранением энергии. Представленное исследование напрямую связано с тематикой литий-ионных аккумуляторов и применением инновационных материалов на основе кремния. Полученные результаты имеют важное значение для развития высокотехнологичных отраслей, включая производство компонентов для электроники и систем энергосбережения.</p> |
| 4.2 Содержание диссертации | Содержание диссертации в полной мере отражает | |

| | | |
|--|---|--|
| | <p>отражает тему диссертации: 1) отражает; 2) частично отражает; 3) не отражает.</p> | <p>заявленную тему исследования. В работе последовательно представлены изготовление и анализ кремниевых наноплёнок, методология проведения исследований, изучение особенностей полиморфизма плёнок методами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Рассмотрено влияние технологических параметров магнетронного напыления на рост кремниевых плёнок, а также проведены электрохимические испытания наноплёнок в составе экспериментальных макетов литий-ионных аккумуляторов. Структура работы является логичной и соответствует поставленным целям и задачам.</p> |
| | <p>4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации: 1) соответствуют; 2) частично соответствуют; 3) не соответствуют.</p> | <p>Цель и задачи исследования полностью соответствуют заявленной теме диссертации. Сформулированная цель отражает актуальные направления разработки кремниевых наноструктур для литий-ионных аккумуляторов, а поставленные задачи охватывают все этапы исследования: от анализа существующих проблем и методологии эксперимента до изучения полиморфизма плёнок, моделирования процессов их роста и оптимизации технологических параметров магнетронного напыления. Каждая из задач логично встроена в структуру диссертационной работы и способствует достижению поставленной цели.</p> |
| | <p>4.4 Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны: 1) полностью взаимосвязаны; 2) взаимосвязь частичная; 3) взаимосвязь отсутствует.</p> | <p>Все разделы и положения диссертации логически взаимосвязаны и подчинены достижению заявленной цели. Поставленные задачи - от анализа проблем идентификации кремниевых наноструктур до оптимизации технологических параметров магнетронного напыления и испытаний, полученных наноплёнок - реализованы последовательно в главах работы. Такая структура обеспечивает целостность исследования и подтверждает соответствие его содержания заявленной теме.</p> |

| | | |
|-----------------------------------|---|--|
| | <p>4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями:</p> <p>1) критический анализ есть;</p> <p>2) анализ частичный;</p> <p>3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов;</p> <p>4) анализ отсутствует.</p> | <p>Автором проведён критический анализ существующих методов, выявлены их ограничения. Новые решения аргументированы, их отличие от известных подходов обосновано, что подтверждает научную новизну и практическую значимость полученных результатов.</p> <p>Автор показал, что применяемые методы - спектроскопия Рамана и электронная микроскопия - хотя и являются наиболее развитыми, нуждаются в дальнейшем уточнении при исследовании плёночных наноструктур. Обоснована необходимость разработки новых подходов к созданию плёночных кремниевых анодов, которые в отличие от широко используемых нанопорошков способны обеспечить ускоренный процесс зарядки и повысить устойчивость литий-ионных батарей к циклированию.</p> |
| <p>5. Принцип научной новизны</p> | <p>5.1 Научные результаты и положения являются новыми?</p> <p>1) полностью новые;</p> <p>2) частично новые (новыми являются 25-75%);</p> <p>3) не новые (новыми являются менее 25%).</p> | <p>Научные результаты диссертации являются новыми. Автором впервые выявлена ранее неизвестная форма волокнистых кремниевых нанокристаллитов в составе плёночных структур, полученных методом магнетронного напыления, и установлены их характерные морфологические особенности.</p> <p>Определены специфические спектральные признаки таких структур по данным рамановской спектроскопии, отличающие их от известных нанокристаллитов кремния. Разработаны математические модели, описывающие кинетику роста и зависимости параметров магнетронного напыления, а также установлены оптимальные режимы получения кремниевых плёнок с максимальной долей нанокристаллитов нового типа. Полученные результаты не встречаются в известных исследованиях и подтверждают научную новизну диссертационной работы.</p> |
| <p>5.2 Выводы диссертации</p> | <p>Выводы диссертационной работы являются</p> | |

| | | |
|--|---|--|
| | <p>являются новыми? 1) полностью новые; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%).</p> | <p>обоснованными, новыми и соответствуют поставленной цели и задачам. Наиболее значимым результатом является выявление ранее неизвестной полиморфной модификации кремния в форме волокнистых нанокристаллитов и установление оптимальных условий их получения методом магнетронного напыления. В работе уточнены особенности спектров Рамана для новых структур, разработаны математические модели, описывающие кинетику роста и влияние технологических параметров на состав плёнок, а также сформулированы практические рекомендации по оптимизации процесса напыления. Экспериментально доказана эффективность применения разработанных наноплёнок в составе литий-ионных аккумуляторов, что подтверждает как научную новизну, так и практическую значимость полученных результатов.</p> |
| | <p>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%).</p> | <p>Технические и технологические решения диссертации являются частично новыми (25-75%) и обоснованными. Новизна заключается в выявлении ранее неизвестной волокнистой модификации nano-Si, установлении её спектральных характеристик, а также в разработке математических моделей, связывающих параметры магнетронного напыления с содержанием нанокристаллитов. Определены оптимальные режимы напыления, обеспечивающие высокую скорость роста плёнок и сохранение их структуры. Остальные технические и технологические решения носят характер развития и совершенствования известных подходов (применение методов электронной микроскопии и спектроскопии Рамана, общие принципы физического напыления), однако именно в совокупности с новыми результатами они обеспечивают системность и практическую ценность</p> |

| | | | |
|----|---|---|---|
| | | | проведённого исследования. |
| 6. | Обоснованность выводов основных | Все основные выводы основаны/не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research (кваликатив ресеч) и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам). | Основные выводы диссертационного исследования являются обоснованными, так как подтверждены результатами комплексных экспериментальных исследований (магнетронное напыление, спектроскопия Рамана, электронная микроскопия) и математическим моделированием. Выявленная новая полиморфная модификация кремния - волокнистый нано-Si - подтверждена как морфологическими особенностями структуры плёнок, так и характерными спектральными признаками. Разработанные модели кинетики роста и зависимости технологических параметров процесса согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает их достоверность. Практические рекомендации по оптимизации режимов напыления обеспечивают достижение высокой скорости роста плёнок и максимального содержания нано-Si, что также экспериментально доказано электрохимическими испытаниями. |
| 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; 3) скорее не доказано; 4) не доказано; 5) в текущей формулировке проверить доказанность положения невозможно. 7.2 Является ли тривиальным? 1) да; 2) нет; | -Положение 1: Ранее неизвестная форма волокнистых кремниевых нанокристаллитов диаметром от 10 до 150 нм в составе кремниевой плёнки, полученная методом магнетронного напыления. При этом структура плёнки пористая, ячеистая, возникающая в результате переплетения нановолокон кремния. Ячейки имеют вытянутую овальную форму шириной и длиной около 1 и 3 мкм соответственно. 7.1 Доказано; 7.2 Нет; 7.3 Да; 7.4 Широкий; 7.5 Да. - Положение 2: Особенности спектрограммы Рамана, |

| | | |
|--|---|---|
| | <p>3) в текущей формулировке проверить тривиальность положения невозможно.</p> <p>7.3 Является ли новым? 1) да; 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить новизну положения невозможно.</p> <p>7.4 Уровень для применения: 1) узкий; 2) средний; 3) широкий; 4) в текущей формулировке проверить уровень применения положения невозможно.</p> <p>7.5 Доказано ли в статье? 1) да; 2) нет; 3) в текущей формулировке проверить доказанность положения в статье невозможно.</p> | <p>характерные для кремниевых плёнок, имеющих в своём составе нанокристаллиты нового типа. Пик аморфного кремния в районе 120 см^{-1}, кристаллического кремния в районе 210 см^{-1}. Оба пика имеют характерное расщепление. Пик nano-Si нового типа с максимумом при сдвиге 519 см^{-1}, что отличает его от сферических нанокристаллитов кремния, которые дают пик в районе $514-518 \text{ см}^{-1}$.</p> <p>7.1 Доказано; 7.2 Нет; 7.3 Да; 7.4 Широкий; 7.5 Да.</p> <p>3: Математические модели, описывающие кинетику роста толщины кремниевых плёнок, полуэмпирическим методом магнетронного напыления при различном давлении в рабочей камере.</p> <p>7.1 Доказано; 7.2 Нет; 7.3 Да; 7.4 Широкий; 7.5 Да.</p> <p>4: Зависимости основных показателей магнетронного напыления: время индукционного периода, скорость роста плёнки в стационарном режиме и унос кремния от удельной мощности при постоянном (не импульсном) напряжении на мишени и от частоты напряжения на мишени при максимальной удельной мощности, описанные соответствующими математическими моделями.</p> <p>7.1 Доказано; 7.2 Нет; 7.3 Да; 7.4 Широкий;</p> |
|--|---|---|

| | | |
|--|--|--|
| | | <p>7.5 Да.</p> <p>- Положение 5: Математическая модель, связывающая долю nano-Si в составе полученной кремниевой плёнки (Y) и основные технологические параметры магнетронного напыления кремния: Удельная мощность на мишени, Вт/см^2 ($X1$), Давление в рабочей камере, Па ($X2$), Частота напряжения на мишени, кГц ($X3$):</p> $Y = -30.7846 + 62.897 \times X2 + 0.2277 \times X3 - 5.3108 \times X2^2$ <p>7.1 Доказано;</p> <p>7.2 Нет;</p> <p>7.3 Да;</p> <p>7.4 Широкий;</p> <p>7.5 Да.</p> <p>- Положение 6: Практические рекомендации по магнетронному напылению кремниевых плёнок на основе анализа кинетических закономерностей роста толщины плёнок. Для максимальной интенсификации процесса без потери волокнистой структуры нанокристаллитов кремния необходимо: установить удельную мощность на мишени 60-100 Вт/см^2. Поддерживать частоту импульсов напряжения на мишени 100-500 Гц. При этом достигается сокращение времени индукционного периода процесса до 5-15 секунд и увеличивается скорость роста кремниевой плёнки до 12800 нм/мин в стационарном режиме. Потери кремния составляют до 7-15%.</p> <p>7.1 Доказано;</p> <p>7.2 Нет;</p> <p>7.3 Да;</p> <p>7.4 Широкий;</p> <p>7.5 Да.</p> <p>- Положение 7: Параметры магнетронного</p> |
|--|--|--|

| | | |
|--|--|--|
| | | <p>напыления, на основе разработанной математической модели, при которых достигается максимальная концентрация нанокристаллитов кремния волоконного типа в составе плёнки. Расчётная максимальная доля nano-Si в плёнке 75,06% достигается при частоте напряжения на мишени 100 Гц и давлении в рабочей камере 1,9 Па.</p> <p>7.1 Доказано; 7.2 Нет; 7.3 Да; 7.4 Широкий; 7.5 Да.</p> |
| <p>8.1 Выбор методологии обоснован или методология достаточно подробно описана: 1) да; 2) нет.</p> | <p>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.</p> | <p>Методология исследования представляется обоснованной, так как в работе последовательно использованы фундаментальные теоретические подходы (теория твёрдого тела и наноструктурированных материалов), современные физико-химические и структурные методы анализа, а также методы статистической обработки данных. Дополнительно применено математическое моделирование, что обеспечило комплексный характер исследования и позволило достоверно подтвердить полученные научные результаты.</p> |
| <p>8. Принципы достоверности. Достоверность источников и предоставляемой информации</p> | | <p>В диссертации применены современные методы научных исследований, такие как рамановская спектроскопия и сканирующая электронная микроскопия, а также математическое моделирование с использованием компьютерных технологий. Несмотря на то, что данные методы не являются новыми, их оригинальное применение для идентификации волоконистых кремниевых нанокристаллитов и интерпретации полученных данных обеспечило получение новых научных результатов.</p> |

| | | |
|---|--|--|
| | <p>8.3 Теоретические выводы, модели, выявленные взаимосвязи и закономерности доказаны и подтверждены эксперIMENTальным исследованием (для направлений подготовки по педагогическим наукам результаты доказаны на основе педагогического эксперимента):</p> <p>1) да;</p> <p>2) нет.</p> | <p>Теоретические выводы и разработанные математические модели подтверждены результатами экспериментов по магнетронному напылению кремниевых плёнок, что позволило выявить закономерности формирования волоконистых нанокристаллитов и установить оптимальные технологические параметры процесса. Полученные данные свидетельствуют о достоверности выявленных взаимосвязей между условиями напыления и структурными характеристиками плёнок.</p> |
| <p>8.4 Важные утверждения подтверждены/частично подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу.</p> | <p>Важные утверждения диссертационной работы подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу, однако отдельные результаты, связанные с выявленной новой формой волоконистых нанокристаллитов кремния, опираются преимущественно на собственные экспериментальные данные автора.</p> | |
| <p>8.5 Использованные источники литературы достаточны/не достаточны для литературного обзора.</p> | <p>Использованные источники литературы достаточны для литературного обзора.</p> | |
| <p>9.1 Диссертация имеет теоретическое значение:</p> <p>1) да;</p> <p>2) нет.</p> | <p>Диссертация имеет теоретическое значение, так как полученные модели и выявленные закономерности расширяют представления о процессах формирования плёночных наноструктур кремния и подтверждается актом внедрения её результатов в учебный процесс.</p> | |
| <p>9.2 Диссертация имеет практическое значение и способствует высокой вероятности применения полученных результатов на практике:</p> | <p>Диссертация имеет практическое значение, что подтверждается актом внедрения: результаты исследований и методы изготовления тонкоплёночных кремниевых анодов приняты к внедрению в ТОО «Ansa Silicon» и будут реализованы на этапе развития</p> | |
| <p>9</p> <p>Принцип практической ценности</p> | | |

| | | |
|---|--|--|
| | <p>1) Да; 2) нет.</p> | <p>вертикально интегрированного кремниевого производства (в настоящее время предприятие находится на стадии становления металлургического кремния Mg-Si).</p> |
| | <p>9.3 Предложения для практики являются новыми: 1) полностью новые; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%).</p> | <p>Предложения для практики являются новыми, что подтверждается разработкой и обоснованием новых моделей и рекомендаций по параметрам магнетронного напыления, а также выявлением ранее неизвестной формы волоконистых нанокристаллитов кремния.</p> |
| <p>10. Качество написания и оформления</p> | <p>Качество академического письма: 1) высокое; 2) среднее; 3) ниже среднего; 4) низкое.</p> | <p>Качество академического письма соответствует установленным требованиям: текст изложен грамотно, логично и последовательно; структура выдержана, стиль научный.</p> |
| <p>11. Замечания к диссертации</p> | <p>1. Количество положений, выносимых на защиту, можно оптимизировать (объединить схожие) либо сократить. 2. Имеются незначительные грамматические и стилистические ошибки (стр. 18 «по мнению авторов, ..» вместо « по мнению авторов ...»; стр. 28 «ситалловые» вместо «ситалловые»; стр. 37-38 при перечислении ставить «:»; стр. 38 «от компании» вместо «от компания»; стр. 91 «полиметилметакрилата» вместо «полиметилметакрилата». 3. Рекомендуется продолжить исследования в направлении оптимизации параметров синтеза кремния для повышения стабильности и циклической долговечности литий-ионных аккумуляторов. Однако указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы и носят лишь рекомендательный характер.</p> | <p>1. Количество положений, выносимых на защиту, можно оптимизировать (объединить схожие) либо сократить. 2. Имеются незначительные грамматические и стилистические ошибки (стр. 18 «по мнению авторов, ..» вместо « по мнению авторов ...»; стр. 28 «ситалловые» вместо «ситалловые»; стр. 37-38 при перечислении ставить «:»; стр. 38 «от компании» вместо «от компания»; стр. 91 «полиметилметакрилата» вместо «полиметилметакрилата». 3. Рекомендуется продолжить исследования в направлении оптимизации параметров синтеза кремния для повышения стабильности и циклической долговечности литий-ионных аккумуляторов. Однако указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы и носят лишь рекомендательный характер.</p> |
| <p>12. Научный уровень статей докторанта по теме исследования (в случае защиты диссертации в форме серии статей официальные рецензенты комментируют</p> | <p>Научный уровень статей докторанта по теме исследования оценивается как высокий.</p> | <p>Основные результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях, включая журналы из международных баз данных (Scopus, Web of Science), а также в изданиях, рекомендованных КОКССОН МНВО РК. Статьи отражают ключевые положения диссертации, отличаются новизной, полнотой изложения и соответствуют</p> |

