

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе СПбГУ

Мижухин Сергей Владимирович

«23» октября 2021 г.



Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Рыжкова Николая Владимировича «Исследование физико-химических свойств pH-чувствительных полиэлектролитных слоёв на поверхности металлов и полупроводников во внешних электромагнитных полях»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Возможность управления поведением наносистем с помощью внешнего воздействия имеет первостепенное значение для создания новых функциональных и «умных» материалов, в т.ч. биосенсоров, защитных и адаптивных покрытий, средств адресной доставки. Одним из возможных подходов к дизайну таких материалов является разработка маршрутов получения светочувствительных структур на основе pH-чувствительных слоев полиэлектролитов на поверхности металлов и полупроводников. В таких структурах изменение pH на границе раздела с раствором активируется светом, что позволяет добиваться обусловленного протонированием переключения состояний pH-чувствительных слоев за счет изменения характера внутри- и межмолекулярных взаимодействий. При этом возможно изменение морфологии слоя полиэлектролита, его толщины, шероховатости, пористости, заряда поверхности и смачиваемости. Установление физико-химических закономерностей поведения полиэлектролитных слоёв при воздействии внешних электромагнитных полей имеет высокое значение для фундаментальной химии и современного материаловедения. В этой связи диссертационное исследование Рыжкова Н.А. представляет большой научный и практический интерес, и актуальность работы не вызывает сомнений.

Научная новизна исследования и практическая значимость работы.

Представляют научный и практический интерес новые данные, полученные в работе, а именно:

Показано, что с помощью полиэлектролитных сборок можно увеличивать электро-

и фотоэлектрохимическую активность электродов и фотоэлектродов, а также усиливать и концентрировать ионные потоки, созданные электро- и фотоэлектрохимически. Продемонстрирована эффективность сборок полиэлектродитов, обладающих рН-буферными свойствами, для защиты III-V полупроводников от фотокоррозии. Предложены способы создания адаптивных биоинтерфейсов, восприимчивых к протонным градиентам, возникающим при облучении полупроводниковых материалов. Исследована возможность управления процессом роста бактериальных биопленок, образующихся на поверхности рН-чувствительных полиэлектродитных слоев при изменении степени их протонирования.

Результаты диссертационной работы Н.В. Рыжкова могут быть использованы при разработке новых методов получения программируемых светочувствительных наноактуаторов, антикоррозионных покрытий, а также прогнозирования особенностей роста биопленок.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности.

Содержание диссертации Н.В. Рыжкова соответствует проекту паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (пункты 4, 5, 6, 9, 12).

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании процессов, протекающих в рН-чувствительных слоях на поверхности электродов и фотоэлектродов в протонных градиентах, возникающих в растворах под воздействием внешних электромагнитных полей.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

1) Изучено влияние полиионных сборок на поверхности металлических электродов и полупроводниковых фотоэлектродов, чувствительных к ультрафиолетовому (TiO_2) и видимому (GaP) свету, на их электрохимическую и фотоэлектрохимическую активность и термодинамические характеристики процессов на поверхности.

2) Установлены способы управления распространением протонных градиентов, созданных электрохимически в электрических полях различной геометрии и фотоэлектрохимически – при воздействии облучения с различной длиной волны, исследованы возможности формирования паттернов протонных градиентов в растворах на границах раздела при воздействии внешних полей.

3) Охарактеризованы изменения физико-химических свойств рН-чувствительных слоёв полиэлектродитов и цвиттер-ионных липидов на границах раздела при протонировании.

Исследование, представленное в диссертации, представляет научно-квалификационную работу, направленную на последовательное решение вышеперечисленных научных задач.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания объектов и методов исследования (глава 2), изложения основных результатов проведенных исследований (главы 3-6), выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы. Основные результаты проведенных исследований включают в себя оценку влияния полиэлектролитных слоёв на фото- и электрохимическую активность (глава 3), описание адаптивных интерфейсов, управляемых градиентами концентрации ионов (глава 4), изучение возможности использования электро- и фотоэлектрохимических ионных градиентов для разработки новых способов обработки информации (глава 5), исследование особенностей роста биопленок на поверхности полиэлектролитных слоев (глава 6). Общий объем работы составляет 141 страницу, включая 67 рисунков и 5 таблиц. Список литературы содержит 127 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведена оценка достоверности результатов, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и об основных публикациях автора по теме диссертации.

В главе 1 приведен обзор литературных данных: представлены общие сведения о фотохимических и электрохимических реакциях, вызывающих изменение pH на границе раздела электрод-раствор и таким образом формирующих градиент концентрации протонов; основных методах последовательного осаждения слоев на поверхности твердых подложек – полиионной сборки и ионного наслаивания; возможности их применения для формирования адаптивных интерфейсов, чувствительных к внешним воздействиям.

Глава 2 содержит описание методик изготовления рабочих микроэлектродов и фотоэлектродов, процедур осаждения полиэлектролитных слоев на их поверхности, методик исследования электрохимической активности полученных электродов, влияния полиэлектролитных слоев на фотокоррозию GaP, исследования эффекта переключения фототока на TiO₂. Далее описаны процессы приготовления и характеристики липидных везикул, осаждения липидной мембраны на поверхность полиэлектролитных слоёв, особенности формирования и характеристики биопленок на поверхностях, модифицированных полиэлектролитами. Кроме того, описаны использованные методики исследования синтезированных материалов с помощью методов спектроскопии электрохимического импеданса и циклической вольтамперометрии.

В главе 3 приведены результаты исследования влияния покрытия

полиэлектrolитными слоями поверхностей металлических (золотых, платиновых и магниевых) электродов и фотоэлектродов на основе TiO_2 и GaP на электрохимическую и/или фотокаталитическую активность материалов и делаются выводы о перспективах применения полиионной сборки для создания защитных покрытий.

Глава 4 посвящена разработке адаптивных интерфейсов, управляемых градиентами концентрации ионов. На примере липидной мембраны устанавливаются особенности взаимодействия липидов с заряженной подложкой и адсорбции на границе раздела электрод-раствор в условиях градиента кислотности, вызванного протеканием электрохимических или фотоэлектрохимических процессов.

В главе 5 устанавливается возможность создания отпечатков распределения кислотных и основных областей раствора с использованием систем из 3, 6 или 25 электродов при наложении определенного потенциала и управлении интенсивностью окисления гидрохинона в растворе. Показан эффект фотоэлектрохимического переключения фототока, который может быть использован для разработки модели химических логических вентилях на основе TiO_2 фотоэлектродов.

В Главе 6 представлены результаты изучения роста биопленок E. Coli AR3110 на питательном агаровом субстрате, покрытом полиэлектролитами PEI, PSS, PAN, PAA в различных комбинациях и широком диапазоне условий синтеза. Установлены, в частности, факторы влияния природы полиэлектролита и pH раствора, использованного для осаждения полиэлектролитного слоя, на массу выращенной биопленки, её макроархитектуру и поверхностную плотность.

Выводы, приведенные далее в тексте диссертации, основаны на основных экспериментальных результатах работы и полностью обоснованы.

Таким образом, диссертация содержит подробный литературный обзор по обозначенной актуальной теме исследования, обоснованную цель, перечень необходимых для ее достижения задач, включает подробное описание последовательностей синтеза и методик исследования, достаточное количество экспериментальных результатов для выполнения их анализа и представления научно обоснованных выводов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением совокупности современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и хорошей воспроизводимостью результатов параллельных измерений, выполненных на современном аттестованном оборудовании.

По материалам диссертации опубликовано 12 статей в рецензируемых изданиях, включенных в международные научные базы данных Web of Science Core Collection и Scopus, в том числе две обзорные работы, сделаны доклады на 12 научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся разработкой новых функциональных материалов, в том числе способных под действием внешних стимулов изменять свои характеристики, сенсоров, защитных покрытий, гибридных и биоматериалов, интерфейсов на их основе.

Полученные в работе данные несомненно будут интересны для исследовательских групп и лабораторий Первого Санкт-Петербургского государственного медицинского университета имени академика И.П. Павлова Министерства здравоохранения РФ и высших учебных заведений, таких как Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), «Московский государственный университет» (МГУ), Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ) и ряда других высших учебных заведений РФ. Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам физической химии и современного материаловедения.

Вопросы и замечания к диссертационной работе

При рассмотрении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. Термин «адаптивный интерфейс» не является точно определенным, особенно в русскоязычной литературе, и может подразумевать широкий спектр возможных толкований. Автору следовало бы дать разъяснение этого понятия при первом употреблении его в тексте диссертации.
2. При описании методики платинизации сканирующего зонда указано, что на конце электрода образовывался «платиновый сферический наконечник диаметром 30 мкм» (С. 25, рис. 3 на С. 33). На С. 26 указано, что «Локальная концентрация H^+ изучалась на высоте 25 мкм над поверхностью образца». С помощью каких методов контролировались эти значения? Как влияют погрешности в оценке данных параметров на точность проводимых электрохимических измерений? Насколько изменится карта рН, если сместить положение электрода?
3. Для объяснения некоторых наблюдаемых эффектов автор часто использует понятие «шероховатости»: на С. 44 увеличение интенсивности окисления гидрохинона связывается с увеличением площади поверхности электрода «вследствие роста шероховатости»; на С.

51 «повышение гидрофильных свойств... можно объяснить образованием шероховатой гидрофильной поверхности». Для подобных утверждений следовало бы провести дополнительные исследования морфологии поверхности методами микроскопии и цифровую обработку полученных результатов. Так, на основании изображений рис. 13 б,в (С. 52), не является очевидным утверждение, приведенное на С. 53, об увеличении площади поверхности мезопористого TiO_2 в результате её покрытия полимерными слоями.

4. В главе 3 представлены результаты исследования коррозионной стойкости в растворе NaCl пластин магния, обработанных раствором натурального шелка паука. Согласно Таблице 1 (С. 49), удалось приготовить образцы, коррозионная стойкость которых в 54 раза повышена по сравнению с необработанными образцами (вывод на С. 69), что установлено в результате определения потенциала коррозии с помощью метода наклонов Тафеля. Работа очень сильно бы выиграла, если бы автор привел формулу расчета скорости коррозии и сравнил бы полученные в работе значения коррозионной стойкости с известными из литературы данными традиционных покрытий. Недостаточно также освещены и другие преимущества использования натурального шелка в качестве защитных покрытий и перспективы их применения в реальной практике.

5. Что означает знак равенства в записи « $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ » при обсуждении результатов исследования окислительно-восстановительного процесса на электроде « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » в растворе 0,5 М NaCl , содержащем $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, методом циклической вольтамперометрии (С. 89-91)?

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о выполненной диссертационной работе. В работе представлен большой объем экспериментального материала. Диссертация и автореферат написаны грамотно, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы.

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре ведущая организация считает, что диссертационная работа Рыжкова Н.В. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней содержатся научно обоснованные решения задачи поиска способов управления процессами, протекающими в рН-чувствительных слоях на поверхности

электродов, с помощью воздействия внешних электромагнитных полей.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изм. от 26.05.2020, ред. от 11.09.2021), а ее автор Рыжков Николай Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры Химии твердого тела СПбГУ, протокол № 43/6/12-02-5 от 07 октября 2021 г.

Отзыв составили:

д.х.н., специальность 02.00.01. – неорганическая химия,
профессор,
профессор с возложением обязанностей
заведующего кафедрой химии твердого тела
Мурин Игорь Васильевич
i.murin@spbu.ru

к.х.н., специальность 02.00.01. – неорганическая химия,
старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела
Гулина Лариса Борисовна
l.gulina@spbu.ru

Личную подпись
И.В. Мурина, Л.Б. Гулиной
заверяю
И.О. начальника отдела кадров МГУ
И.И. Константинова



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», СПбГУ
Адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7-9,
тел.: +7(812)36-36-636
E-mail: spbu@spbu.ru