

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Рыжкова Николая Владимировича

«Исследование физико-химических свойств рН-чувствительных полиэлектrolитных слоёв на поверхности металлов и полупроводников во внешних электромагнитных полях»,

представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия

Актуальность темы диссертации. С момента открытия Столетовым фотоэффекта, основополагающих работ Эйнштейна в этой области, последующих исследований фотоэлектрокатализа Фуджишимой и Хондой, явление взаимодействия электромагнитного излучения с веществом стало предметом интенсивных исследований. Нобелевский лауреат Герберт Кремер предложил рассматривать интерфейс как устройство применительно к гетерогенным полупроводниковым структурам. Эта идея продвинула развитие науки о границах раздела за пределы физики гетероструктур. Исследования последних лет показали, что электрохимические и фотохимические процессы могут эффективно создавать локальные градиенты концентрации ионов на границах раздела твердое тело-жидкость. Регулировка кислотности окружающей среды - мощный метод точной настройки результатов многих химических процессов. Индивидуально организованные в пространстве электроды обеспечивают особую картину распределения протонов в растворе. Это открывает перспективы для ионной электроники, которая представляет собой биоинспекционный подход к передаче сигналов, обработке и хранению информации посредством пространственного и временного распределения ионов. Тема диссертационной работы Рыжкова Н.В., целью которой являлось исследование процессов, протекающих в рН-чувствительных слоях на поверхности электродов и фотоэлектродов в протонных градиентах, возникающих в растворах под воздействием внешних электромагнитных полей, безусловно, является актуальной.



Диссертация Рыжкова Н.В. написана на 141 странице, она включает 67 рисунков, 5 таблиц, список цитируемой литературы из 127 наименований. Помимо введения, работа состоит из 6 глав, содержание которых соответствует требованиям паспорта специальности «Физическая химия» в разделах: 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений. 6. Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах.

**Научная новизна, так же обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных В.Н.Рыжковым в диссертации, не вызывают сомнений.**

Автором проведена серия экспериментов по исследованию процессов, протекающих в рН-чувствительных слоях на различных объектах, по результатам которых продемонстрирована роль полиэлектролитных покрытий в управлении фотокаталитической активностью анодированного диоксида титана. В диссертации проведено *ab initio* моделирование поверхности GaP (100) в контакте с жидкой водой на основе молекулярной динамики и продемонстрировано, что увеличение концентрации протонов усиливает растворение GaP. Нанесение на поверхность полиэлектролитных слоев приводит к снижению скорости фотокоррозии GaP.

Установлена возможность контроля электростатических взаимодействий перезаряжаемых липидов с заряженной подложкой, что позволило предложить подход для получения свободных липидных мембран и инкапсуляции компонентов раствора под липидной мембраной под воздействием света.

Представляется интересным обнаруженный автором эффект переключения фототока над поверхностью анодированного диоксида титана. Полученные результаты демонстрируют возможность перехода от логических схем, основанных на использовании транзисторов, к устройствам нового типа, использующим фотоэлектрохимическое переключение фототока для



генерации информации. В ходе экспериментов показано, что электроды, пространственно организованные определенным образом, позволяют запускать распространение градиентов pH и реализовывать различные паттерны пространственного распределения H<sup>+</sup>. Полученные результаты описаны с точки зрения теории информации и энтропии Шеннона.

**Достоверность результатов диссертации.** Экспериментальные результаты в диссертации получены с использованием комплекса современных физико-химических методов исследований: сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), пьезокристаллического микровзвешивания, анализатора формы капли, широко применялись теоретически обоснованные классические электрохимические методы и методы микроэлектродного детектирования. Данные измерений проверялись на воспроизводимость путем многократных повторений. Выводы диссертации обоснованы, и согласуются с результатами работ других авторов, посвященных изучению процессов на границах раздела твердое тело/жидкость под воздействием электромагнитного излучения.

**Практическая значимость результатов диссертации.** Помимо выделенного мною эффекта формирования электро- и фотоэлектрохимических ионных градиентов для новых способов обработки информации, следует отметить ряд новых научных результатов диссертационной работы с четкой практической направленностью.

Рыжковым В.Н. исследовано коррозионное поведение магниевых подложек, модифицированных послойной сборкой натурального шелка. Сонохимически обработанные в растворе шелка магниевые подложки увеличивает коррозионную стойкость в 54 раза. Это позволяет улучшить применяемые в медицине временные импланты на основе магния, и способствует процессу восстановления поврежденных костей или тканей.

В диссертации автором изучено поведение новой гибридной термочувствительной системы, состоящей из слоя полипиррола (РРy), мезопористой поверхности диоксида титана и костного морфогенетического



белка. Установлено, что скоростью высвобождения белка, стимулирующего пролиферацию остеобластов, можно управлять с помощью фототермического эффекта. Новая гибридная система является многообещающей для целенаправленного, локализованного, длительного высвобождения лекарств и применения в инженерии костной ткани.

В диссертации предложены и экспериментально обоснованы новые подходы к дистанционно управляемому фото- и электрохимическому манипулированию липидными бислоями. В первом случае в качестве подложки использовали наноструктурированный фотоанод  $\text{TiO}_2$  с нанесенными слоями из полиэтиленimina и поли (4-стиролсульфоната натрия). На эту подложку напыляли липидный бислой. Было установлено, что расстояние между электростатически связанной подушкой из полиэлектролита и LB можно регулировать, изменяя pH окружающей среды, так как цвиттер-ионные липидные молекулы претерпевают изменение заряда, в результате изменения pH вследствие фотоанодного разложения воды на поверхности  $\text{TiO}_2$  при освещении светом с длиной волны 365 нм. Во втором случае Рыжковым В.Н. показано, что процессом отделения липидного бислоя от твердого носителя (золотой электрод) можно управлять, используя электрохимический подход. Механизм основан на перезарядке липидных молекул в результате изменения pH при электрохимическом окислении гидрохинона. Данные результаты представляют интерес для разработки методов получения липидных мембран.

**Замечания по диссертации.** Основная претензия оппонента к диссертации заключается в низком качестве описания экспериментальной части работы. Понять методологию исследования из приведенного автором текста очень сложно. Отсутствует логически связанное повествование. Используемые автором методики синтеза разнообразных форм диоксида титана, включая получение анодного оксида, методики обработки поверхности, относящиеся к классическим методам, не являющиеся разработками автора, приводятся без ссылок на оригинальные работы. Используются фразы «Раствор



содержал.... 10% хлорида платины ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (стр. 25). При этом в хлориде платины платина находится в виде катиона, а в используемой гексахлорплатиновой кислоте в форме комплексного аниона. Писать «Растворы полианиона и поликатиона (стр.27)» это все равно, что раствор катиона натрия и аниона хлора. Не обосновано использование раствора с 3,5 мас. % NaCl, насыщенного  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в качестве среды в коррозионных испытаниях. Насколько такая среда близка к физиологической среде организма? Надо сказать, что обращение к публикациям автора, в которых методики эксперимента описаны правильно, позволило прояснить вопросы, связанные с описанием методик эксперимента в диссертации.

Вопросов по работе немного, все они концентрируются в области устойчивости работы процессов на границе раздела твердое/раствор.

1. Какова чувствительность изучаемых процессов к изменению pH?
2. Какова точность регулирования pH с помощью светового потока, электрохимических потенциалов?
3. Как влияет на поляризационные процессы морфология (гладкий, рифленый) электрода-подложки?
4. Величина pH сильно зависит от температуры. Как это будет влиять на работу информационных систем?
5. Будет ли происходить нагрев систем при электрохимическом регулировании, будут ли идти электрохимические процессы на электродах, особенно при низких частотах?
6. Генерация электронно-дырочных пар в результате фотохимических процессов может приводить не только в процессе разложения воды и генерации ионов водорода, но и к генерации химически активных радикалов, которые могут взаимодействовать в покрытиях на подложке, разрушая их. (Об этом может свидетельствовать изменение сопротивления раствора после облучения систем  $\text{TiO}_2$ /полиэлектролиты/липидный слой в рассчитанных параметрах



эквивалентной цепи при описании спектров импеданса). Насколько это важно для устойчивого протекания изучаемых процессов?

Несмотря на высказанные замечания, несколько снижающие общее впечатление от диссертации, необходимо отметить, что мы имеем дело с пионерской работой, закладывающей основы передовых физико-химических подходов к изучению границ раздела жидкое/твердое и их использованию в качестве устройств. Исходя из изложенного, считаю, что рассматриваемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, по своему уровню, объему выполненных исследований и анализу полученных результатов соответствующей требованиям п.п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор Рыжков Николай Владимирович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент

Агафонов Александр Викторович

д.х.н., (02.00.01 неорганическая химия, 02.00.04 физическая химия),

профессор, главный научный сотрудник

лаборатории Химия гибридных наноматериалов

и супрамолекулярных систем

ФГБУН

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова

Российской Академии наук

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1

Тел.8(4932)351851

E-mail:ava@isc-ras.ru

18. 10.21

Подлинность подписи проф. Агафопова А.В. Удостоверяю

Ученый секретарь ИХР РАН

К.В.Иванов

