

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.198.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО  
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И. В.  
ГРЕБЕНЩИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
(ДОКТОРА) НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 10.11. 2021 № 182/47

О присуждении Рыжкову Николаю Владимировичу, гражданину РФ ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование физико-химических свойств рН-чувствительных полиэлектролитных слоёв на поверхности металлов и полупроводников во внешних электромагнитных полях» по специальности 1.4.4 – Физическая химия принята к защите 2 сентября 2021 года (протокол заседания № 181) диссертационным советом 24.1.198.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Рыжков Николай Владимирович, 28 июня 1993 года рождения. В 2017 году соискатель окончил Химический факультет Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова с присвоением квалификации «Химик. Преподаватель химии» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

В 2021 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

Работает инженером в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» Министерства образования и науки Российской Федерации, научно-образовательном центре инфохимии.

Диссертация выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, Скорб Екатерина Владимировна, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», научно-образовательный центр инфохимии, директор, профессор.

Официальные оппоненты:

Агафонов Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской Академии наук”, Лаборатория Химии гибридных наноматериалов и

супрамолекулярных систем, главный научный сотрудник;

Горин Дмитрий Александрович, доктор химических наук, профессор, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования “Сколковский институт науки и технологий”, Центр фотоники и квантовых материалов, профессор.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Муриным Игорем Васильевичем, доктором химических наук, профессором, профессором с возложением обязанностей заведующего кафедрой химии твердого тела и Гулиной Ларисой Борисовной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником кафедры химии твердого тела, указала следующее.

В диссертационной работе 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 полиэлектролитов, 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 полиэлектролитных слоев при изменении степени их протонирования. 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.

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.

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре ведущая организация считает, что диссертационная работа Рыжкова Н.В. представляет собой законченную 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.

Замечания: 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<sup>+</sup> 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 pH, 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<sub>2</sub> 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 «TiO<sub>2</sub>/(PSS/PEI)<sub>3</sub>/липидный слой» в растворе 0,5 М NaCl, содержащем  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , методом циклической вольтамперометрии (С. 89-91)?

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 12 работ. Работы опубликованы в изданиях, включенных в международные научные базы данных Web of Science и Scopus (Journal of Royal Society Interface, Langmuir, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Surface Innovations, Frontiers in Chemistry, RSC Advances, Macromolecular Materials and Engineering, Advanced Materials Interfaces, ACS Applied Nano Materials и др.).

Основные работы:

1. Ryzhkov, N. V. Electrochemical triggering of lipid bilayer lift-off oscillation at the electrode interface / N. V. Ryzhkov, N. A. Mamchik, E. V. Skorb // Journal of the Royal Society Interface. - 2019. - Т. 16. - N. 150. - 20180626.

2. Ryzhkov, N. V. A platform for light-controlled formation of free-stranding lipid membranes / N. V. Ryzhkov, E. V. Skorb // Journal of the Royal Society Interface. - 2020. - Т. 17. - N. 163. - 20190740.

3. Ryzhkov, N. V. Layer-By-Layer Polyelectrolyte Assembly for the Protection of GaP Surfaces from Photocorrosion / N. V. Ryzhkov, O. Ledovich, L. Eggert, A. Bund, A. Paszuk,

T.Hannappel, K. Klyukin, V. Alexandrov, E. V. Skorb // ACS Applied Nano Materials. - 2020. - Т. 4. - N. 1. - С. 425-431.

4. Ryzhkov, N. V. Photoelectrochemical photocurrent switching effect on a pristine anodized Ti/TiO<sub>2</sub> system as a platform for chemical logic devices / N. V. Ryzhkov, V. Y. Yurova, S. A. Ulasevich, E. V. Skorb // RSC Advances. - 2020. - Т. 10. - N. 21. - С. 12355-12359

5. Ryzhkov, N. V. Polyelectrolyte Substrate Coating for Controlling Biofilm Growth at Solid-Air Interface / N. V. Ryzhkov, A. A. Nikitina, P. Fratzl, C. M. Bidan, E. V. Skorb // Advanced Mater. Interfaces. – 2021. - DOI: 10.1002/admi.202001807.

6. Ryzhkov, N. V. Coupling pH-regulated multilayers with inorganic surfaces for bionic devices and infochemistry / N. V. Ryzhkov, D. V. Andreeva, E. V. Skorb // Langmuir. - 2019. - Т. 35. - N. 26. - С. 8543-8556.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

1) Никитин Игорь Алексеевич, д.т.н., доц., зав. кафедрой биотехнологии продуктов питания из растительного и животного сырья ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (ПКУ)». Замечания: 1. В обзоре шестой главы автореферата (стр. 19) автор говорит о влиянии полиэлектролитных покрытий на образование биопленок. Однако не указывает конкретный вид микроорганизмов, который применялся в опыте. 2. Также требует пояснения тезис о том, что поликатионные покрытия ингибируют рост биопленок на своей поверхности, однако при этом приводят к образованию биопленок с большей поверхностной плотностью. Как объяснить этот факт?

2) Сыроешкин Михаил Александрович, к.х.н., с.н.с. лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук. Высказано замечание об использовании не вполне устоявшихся в русском языке научных терминов.

3) Ефименко Анастасия Юрьевна, к. м. н., зав. лабораторией репарации и регенерации тканей Института регенеративной медицины Медицинского научно-образовательного центра Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова». В качестве замечания сказано, что из работы не ясно, как состав липидных мембран может влиять на продемонстрированное в работе взаимодействие с подложкой и инкапсуляцию компонентов раствора под мембраной. Также отмечено наличие в работе орфографических ошибок.

4) Орехов Никита Дмитриевич, к.ф.-м.н., заместитель заведующего лабораторией суперкомпьютерных методов в физике конденсированного состояния, старший научный сотрудник ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)». Существенных замечаний не высказано.

5) Сычев Максим Максимович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». Отзыв без замечаний.

6) Муравьев Антон Андреевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии каликсаренов ИОФХ им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. В отзыве отмечена необходимость более четкого определения класса



использованных липидов и уточнение методики определения массы биопленки.

7) Будков Юрий Алексеевич, д.ф.-м.н., к.х.н., заведующий лабораторией “Структуры и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов” Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук». Замечаний не высказано.

8) Гамов Георгий Александрович, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры общей химической технологии Ивановского государственного химико-технологического университета. Поднят вопрос о влиянии расстояния между источником излучения и фоточувствительной подложкой на эффективность эксплуатации предложенных устройств. Также необходимо пояснить возможность использования мутных или окрашенных сред.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Продемонстрировано, что полиэлектролитные покрытия оказывают влияние на электро- и фотоэлектрохимическую активность металлических электродов и полупроводниковых фотоэлектродов.

Показано, что модификация поверхности анодированного наноструктурированного диоксида титана полиэлектролитными слоями приводит к росту фотокаталитической активности.

Предложено использовать рН-буферирующие полиионные сборки для защиты от фотокоррозии.

Показано, что регулирование рН на границе раздела фотоэлектрода GaP с водным раствором позволяет управлять термодинамическими характеристиками процессов на поверхности полупроводника.

Разработан способ контроля электростатического взаимодействия перезаряжаемых липидов с заряженной подложкой.

Продемонстрировано, что влияние липидного слоя в импедансе исчезает с увеличением концентрации протонов вследствие электро- и фотоэлектрохимических процессов на границе электрод/фотоэлектрод-раствор.

Предложены новые электрохимические и фотоэлектрохимические подходы к изготовлению свободных липидных мембран: перезарядка цвиттер-ионных липидных молекул при протонировании приводит к их электростатическому отталкиванию от подложки, модифицированной полиионами, заряженными так же, как и протонированные липиды.

Показан способ инкапсуляции компонентов раствора под липидной мембраной при облучении.

Продемонстрирован эффект фотоэлектрохимического переключения фототока на немодифицированном анодированном нанокристаллическом диоксиде титана.

Созданы надежные модели химических логических вентилях на основе диоксида титана, продемонстрированы вычисления в соответствии с логикой ‘ИЛИ’ и ‘исключающее ИЛИ’, а также показана система, где выбор между различной логикой осуществляется с помощью программирующего сигнала.

Продемонстрирован способ управления характером роста биопленок на границе раздела твердое тело-воздух в статических условиях с помощью полиэлектролитных покрытий.

Показано, что поликатионные покрытия замедляют разрастание биопленки. Биопленки на таких поверхностях занимают меньшую площадь, но при этом характеризуются большей плотностью произведенных биополимеров. Более протонированные и, следовательно, более положительные поверхности ограничивают рост биопленок в большей степени, что демонстрирует решающую роль заряда поверхности в контроле роста биопленки.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что разработаны подходы к управлению морфологией и свойствами рН-чувствительных слоев с помощью ультрафиолетового и видимого излучения.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования: для локальных электрохимических измерений использовали комплекс сканирующего вибрирующего электрода – сканирующего ионоселективного электрода (СВЭ-СИЭ), процесс осаждения полиэлектролитных слоев изучался методом пьезоэлектрического микровзвешивания, для оценки коррозионного поведения образцов были проведены испытания потенциодинамической поляризации, морфологию поверхности исследуемых образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии, электрохимические и фотоэлектрохимические процессы на границах раздела фаз изучали с использованием комплекса электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработан инновационный метод для создания программируемых светочувствительных материалов на основе рН-чувствительных веществ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: результаты получены на современном сертифицированном оборудовании.

Установлена хорошая согласованность экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе, с современными представлениями физической, коллоидной химии и электрохимии.

Достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, подтверждена в результате обсуждения установленных закономерностей в ходе российских и международных научных мероприятий, а также публикацией статей с основными результатами исследования в международных рецензируемых высоко цитируемых научных изданиях.

Выводы обоснованы и экспериментально подтверждены, согласуются с современными принципами и представлениями химической науки.

Личный вклад соискателя состоит в проведении литературного поиска, формулировке цели и задач работы совместно с научным руководителем, получении исходных данных в научных экспериментах, непосредственном участии в обработке результатов и их интерпретации, а также в подготовке публикаций по выполненной работе.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах п.2 – Экспериментальное определение термодинамических



свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов; п.3 - Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях и п. 5 - Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания, касающиеся вывода об ингибировании роста биопленок, на поверхностях, модифицированных полиэлектролитными покрытиями, уточнении диапазонов использованных в работе электромагнитных излучений, расчёта энтропии Шеннона, связанной с распределением протонов в растворе.

Соискатель Рыжков Н. В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, прокомментировал высказанные замечания и привел собственную аргументацию.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне и практической значимости диссертация Н. В. Рыжкова соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней (п. п. 9–14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

На заседании 10 ноября 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Рыжкову Н. В. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи исследования процессов, протекающих в рН-чувствительных слоях на поверхности электродов и фотоэлектродов в протонных градиентах, возникающих в растворах под воздействием внешних электромагнитных полей, имеющей значение для развития физической химии поверхностей и границ раздела.

При проведении тайного электронного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук (отдельно по каждой научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек (в удаленном интерактивном режиме учувствовали в заседании 4 члена совета, в зале заседаний присутствовали 10 членов совета), проголосовали: «за» – 13, «против» – 1.

Председатель  
диссертационного совета,  
академик

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.



Шевченко Владимир Ярославович

Масленникова Татьяна Петровна

10 ноября 2021