

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Большин Даниил Сергеевич**

**Электрокинетические явления в потоке электролита на  
поверхности гидрогеля как основа источника электроэнергии  
для имплантируемых устройств**

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники  
физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Научный руководитель**     **Кашкаров Павел Константинович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор

**Официальные оппоненты**   **Галлямов Марат Олегович**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
профессор кафедры физики полимеров и  
кристаллов физического факультета МГУ  
имени М.В.Ломоносова

**Тамеев Алексей Раисович**  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник лаборатории  
электронных и фотонных процессов в  
полимерных наноматериалах Института  
физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН

**Залыгин Антон Владленович**  
кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник лаборатории  
молекулярной биофизики Института  
биоорганической химии им. академиков  
М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

Защита диссертации состоится «14» декабря 2023 г. в 17:00 часов  
на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского  
государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу:  
г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. \_\_\_\_\_

E-mail: [malyshkinaia@my.msu.ru](mailto:malyshkinaia@my.msu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной  
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и  
на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2740>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена решению проблемы энергоснабжения имплантируемых устройств с помощью разработки электрокинетического генератора, функционирующего за счет протекания физиологических жидкостей через канал с заряженными стенками. В диссертационном исследовании приводятся теоретическая и фактическая аргументации перспектив генераторов такого типа: безопасность использования, длительное время эксплуатации, универсальность и достаточная для практического использования мощность. В современной медицине используется множество разнообразных устройств, задача которых регистрировать, поддерживать, стимулировать или полностью обеспечивать некоторые функции человеческого организма. К таким устройствам относятся, например: кардиостимуляторы, инсулиновые помпы, слуховые аппараты, нейростимуляторы и др. Источниками электроэнергии для этих устройств служат, как правило, литий-йодные батареи. В тех случаях, когда батарея располагается внутри организма вместе с имплантом, возникает проблема, связанная с ее заменой, потому как любая инвазивная процедура является риском для жизни и здоровья пациента. Решение этой проблемы – это постоянный источник электроэнергии. Из всех разрабатываемых технологий, направленных на энергообеспечение маломощных имплантируемых устройств, ни одна не обладает достаточной универсальностью и не всегда удовлетворяет критерию безопасного использования. Ограничивающим фактором всех существующих технологий малой генерации являются не только особенности конкретной конструкции, но и сами физические принципы работы.

**Актуальность** заключается в необходимости создания универсального и безопасного постоянного источника электроэнергии для имплантируемых устройств. В представляемой работе предлагается инновационный подход к решению обозначенной проблемы.

**Объектом** настоящей работы является эффект (электрокинетический) возникновения разности потенциалов вдоль потока физиологического раствора NaCl по поверхности проводящего гидрогеля. Для данного эффекта в иностранной литературе существует специальный термин «потенциала потока» (streaming potential). В отличие от ранних работ, в которых потенциал потока наблюдался при протекании электролита по

твердой заряженной поверхности, исследуемый в данной работе эффект зависит не только от скорости потока, но и от времени с момента включения.

**Предметами исследования** являются как сами наблюдаемые электрокинетические явления, так и созданные в рамках данного диссертационного исследования материалы стенок проточных камер – проводящие гидрогели. Электрофизические процессы, происходящие внутри гидрогеля, и его технологические свойства также являются предметами исследования данной диссертационной работы.

**Цель** представленной работы заключается в исследовании возможности создания и перспектив развития технологии электрокинетической генерации на потоке физиологических жидкостей для реализации энергоснабжения имплантируемых медицинских устройств. Для решения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Предложить концепцию новой технологии, обозначить ограничения и область применимости.
2. Выбрать компоненты и провести синтез необходимых материалов (гидрогелей).
3. Изучить и описать структурные, электрофизические и технологические свойства полученных гидрогелей.
4. Создать прототип электрокинетического генератора.
5. Пронаблюдать и дать оценку эффективности генерации.
6. Объяснить механизмы наблюдаемых явлений.
7. Разработать математические модели наблюдаемых явлений.
8. Дать обоснованную оценку перспектив и направление дальнейшего развития предлагаемой технологии.

**Научная новизна** настоящего исследования:

1. Впервые предложен подход к решению задачи энергообеспечения имплантируемых устройств с использованием электрокинетических генераторов на потоке физиологических жидкостей.
2. Синтезированы 3 новых вида гидрогелей, которые можно объединить в семейство ПВС-ксантановых гидрогелей.
3. В рамках предлагаемой новой концепции энергообеспечения имплантируемых устройств создан прототип электрокинетического генератора, в котором в качестве рабочего тела используется проводящий биосовместимый гидрогель.
4. Экспериментально зафиксирован и описан нетипичный, по сравнению с известными из научной литературы примерами, электрокинетический эффект при протекании электролита по поверхности проводящего гидрогеля.
5. Впервые продемонстрирован способ использования сьема электроэнергии в электрокинетической ячейке через заряженную поверхность, то есть через гидрогель.
6. Разработаны новые методы моделирования и алгоритмы обработки экспериментальных данных, такие как: оптический метод сравнения окисленности ПЭДОТ в разных гидрогелях, двухступенчатый алгоритм построения моделей эквивалентной электрической цепи, метод сглаживания спектров с интервальной оценкой гетероскедастичности, метод исключения артефактов из спектров через множественное сглаживание и выделения главной компоненты.
7. Обнаружен, описан и воспроизведен механизм формирования градиента концентрации носителей заряда в аморфном полимерном материале, то есть в набухшем гидрогеле.

**Теоретическая значимость** заключается в описанных и сформулированных механизмах наблюдаемых электрофизических явлений, а также в построенных математических моделях. Помимо этого, теоретически значимым является наблюдение нестандартного электрокинетического эффекта в потоке электролита по поверхности проводящего гидрогеля.

**Практическая значимость** диссертационной работы определяется тем, что полученный в работе гидрогель может использоваться как

компонент мягкой электроники за счет своей дешевизны, простоты в изготовлении, стабильности в солевых растворах, а также емкостных и полупроводниковых свойств. Нетоксичность материала позволяет рассматривать его как фиксирующую среду для биологических объектов, в том числе, живых клеток. Нарботки по прототипу электрокинетического генератора позволяют развить технологию до уровня устройства, применимого на практике. Кроме того, практической значимостью обладают разработанные в ходе исследования алгоритмы, способы моделирования и экспериментальные методики.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. В нерастворимом, не подверженном коллапсу, биосовместимом проводящем гидрогеле из ПВС, ксанатна и проводящего полимерного комплекса ПЭДОТ ПСС в массовом соотношении 2,5 : 2,5 : 0,78 ксантан выполняет не только структурные функции, но и функции допанта для цепей ПЭДОТ.
2. В потоке электролита по поверхности синтезированного проводящего гидрогеля возникает нетипичный электрокинетический эффект: вместо известной из научной литературы линейной зависимости потенциала потока от скорости электролита, потенциала потока растет со временем при постоянной скорости. Причиной аномального электрокинетического эффекта является постепенное формирование эффективного заряда на поверхности гидрогеля из-за релаксации приповерхностных слоев гидрогеля.
3. Добавление проводящего полимера к ПВС-ксантановой матрице делает гидрогель пригодным для использования в качестве элемента электродной системы, так как наличие проводящего полимера придает набухшему гидрогелю полупроводниковые свойства: уменьшает контактное сопротивление набухшего гидрогеля с металлическим электродом на 3 порядка и делает возможным объемный перенос заряда посредством дырочной проводимости.
4. Использование проводящего полимера в электрокинетической ячейке позволяет использовать в качестве электрода само рабочее тело. Это дает возможность реализовать съем электроэнергии, практически не реализуемый с использованием твердых материалов. Альтернативная конфигурация позволяет повысить эффективность работы ячейки. Средняя мощность которой удалось достичь на прототипе

электрокинетического генератора до ее выхода на уровень насыщения составляет  $180 \pm 15$  нВт.

5. Добавление проводящего полимера к ПВС-ксантановой придает гидрогелю новое свойство – способность запасать электроэнергию. Данное свойство определяется механизмом возникновения градиента концентрации носителей заряда в объеме набухшего в физиологическом растворе гидрогеля с ПЭДОТ ПСС под действием внешнего электрического поля, предложенный исходя из наблюдаемого формирования неравномерно распределенной степени окисления проводящего полимера, вызванной диффузией подвижных ионов.

**Достоверность и обоснованность** полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием современных экспериментальных методик и приборов, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов. Широкий набор методов исследования, такие как: спектрофотометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, импедансная спектроскопия, потенциометрия и вольтамперные измерения взаимодополняют друг друга. Помимо этого, 3 из 5 разработанных в работе статистических и алгоритмических методов направлены на подтверждение достоверности результата.

**Личный вклад соискателя** заключался в доведении технологической идеи использования электрокинетических генераторов до ее текущей формулировки. В представленной работе автором формулировались и проверялись гипотезы, синтезировались необходимые материалы, собиралось необходимое оборудование, ставились и выполнялись эксперименты, также автором было разработано и реализовано необходимое программное обеспечение. Помимо этого, к личному вкладу автора относятся приводимые в работе рассуждения, теоретические обоснования получаемых результатов и выводы, сделанные на основании выполненных в ходе работы измерений.

#### **Апробация работы и публикации.**

Основные результаты, изложенные в диссертации, представлены в 3 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях: международный молодежный научный форум «Ломоносов» (Москва, Россия, 2018), конкурс-конференция ФИЦ КНЦ СО РАН по секции

«Физика» (Красноярск, Россия, 2022), Saint-Petersburg OPEN 2022 (Санкт-Петербург, Россия, 2022).

По результатам диссертационной работы опубликованы 5 статей [A1-A5] в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и списке ВАК. В рамках работы над диссертацией получены 2 патента [П1, П2] на программы ЭВМ

**Структура и объем диссертации.** Рукопись состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 146 страниц, включая 62 рисунка и 12 таблиц. Список литературы содержит 126 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** характеризуется актуальность, научная и практическая значимость, цель работы, формулируются задачи исследования, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** подробно освещена основная проблематика современных имплантируемых медицинских устройств. Представленная в главе информация из литературных источников служит обоснованием главной идеи диссертационного исследования: разработать электрокинетический генератор, работающий за счет потока физиологических жидкостей, с целью сделать автономными имплантируемые медицинские устройства. Приведенные в главе теоретические основы изучаемых явлений, описание отобранных для последующего изучения материалов, а также примеры существующих технологических аналогов позволяют четко сформулировать цели и задачи настоящей работы. В **первом разделе первой главы** описываются типы имплантируемых устройств, их характеристики, а также подходы к решению проблемы энергоснабжения имплантируемых устройств. В разделе делается акцент на том, что энергоснабжение имплантируемых устройств с помощью постоянных генераторов – это наиболее перспективный метод, который позволит сделать некоторые из этих устройств полностью автономными. Во **втором разделе первой главы** приведена общая информация о существующих на текущий момент технологиях генерации электроэнергии для нужд имплантируемых медицинских устройств. Отмечено, что универсального решения проблемы в виде постоянного генератора на текущий момент нет.

В **третьем разделе первой главы** изложены теоретические основы работы электрокинетических генераторов и описаны различные вариации устройств, принцип работы которых основан на электрокинетических эффектах. В **подразделе 1.3.1.** приведены теоретические основы таких явлений, как двойной электрический слой (ДЭС) и потенциал потока. В данном случае потенциал потока – это специальный термин для обозначения электрокинетического эффекта, суть которого заключается в возникновении электростатического поля вдоль заряженной поверхности, по которой под действием перепада давления протекает электролит. В **подразделе 1.3.2.** описаны различные категории и конструкции электрокинетических генераторов. **Подраздел 1.3.3.** посвящен

перспективам и ограничениям использования электрокинетических генераторов в качестве универсального источника электроэнергии для маломощных имплантируемых устройств. Основными требованиями к предлагаемой технологии являются биосовместимость материалов, эластичность стенок, отсутствие повреждающего трения, размеры канала больше, чем эффективная толщина ДЭС и отсутствие биохимических реакций на стенках канала.

**Четвертый раздел первый главы** посвящен классу композитных полимерных материалов, называемых гидрогелями. В подразделе 1.4.1. приводится определение понятия гидрогель, освещаются структурные особенности и некоторые свойства гидрогелей. Рассматриваемые свойства гидрогелей, помимо прикладного значения, важны для понимания исследуемых в диссертации электрокинетических явлений. Подраздел 1.4.2. включает описание полимеров, выбранных в качестве основы для синтеза нового семейства гидрогелей, представленных в диссертационной работе. **Четвертый и пятый разделы первой главы** содержат информацию, которая объясняет почему в работе сделан упор на использование гидрогелей и каким образом они удовлетворяют сформулированным в подразделе 1.3.3. требованиям.

**Пятый раздел первый главы** посвящен описанию органических молекул, у которых при определенных условиях возникает способность проводить электрический ток. В разделе обзревается структурные особенности и условия, при которых в органической цепи могут возникать носители заряда. Подраздел 1.5.1. кратко описывает физику процесса, при котором в длинных органических молекулах возникают квазичастицы переносчики заряда. Описываются виды этих квазичастиц и условия их возникновения. Подраздел 1.5.2. посвящен свойствам и характеристикам поли(3,4-этилендиокситиофен)полистирен сульфоната (ПЭДОТ ПСС), выбранного в работе в качестве одного из составляющих синтезируемых гидрогелей.

**Вторая глава** посвящена методологии диссертационного исследования. В ней описываются синтез новых материалов и экспериментальных образцов, создание необходимых дополнений для измерительных приборов, проектирование прототипов генераторов, разработка алгоритмов для обработки экспериментальных данных, построение математических моделей наблюдаемых процессов и др. Помимо приведенных списков изготовленных образцов, протоколов

экспериментов и разработанных алгоритмов расчета, в этой главе существенное внимание уделяется теоретическому и практическому обоснованию используемых средств исследования и вычисления. Важно подчеркнуть, что описанные в этой главе устройства, методы и алгоритмы составляют значимую часть научного и практического вклада диссертации.

**Первый раздел второй главы** посвящен методологии синтеза, разработанного и изученного в диссертационной работе семейства новых гидрогелей. В этом же разделе описан процесс подготовки образцов гидрогелей к экспериментам в набухшем состоянии, а именно, процесс отмывки гидрогелей. Во **втором разделе первой главы** собран полный перечень программных средств, используемых в работе.

В **третьем разделе второй главы** описываются опыты по изучению и моделированию процессов массообмена гидрогеля с растворителем, а также опыт по оценке стабильности гидрогеля в растворителе. **Подраздел 2.3.1.** описывает феноменологическую модель набухания гидрогеля. Здесь были рассмотрены свойства, которыми должна обладать модель набухания гидрогеля, а также обоснование выбора функции с точки зрения отражения разнообразных процессов, происходящих в гидрогеле, о которых упоминалось в первой главе в подразделе 1.4.1. В **подразделе 2.3.2.** описываются эксперименты, направленные на обнаружение возможного коллапса гидрогеля, а также на исследование того, как наличие проводящего полимера сказывается на динамике сжатия гидрогеля в условиях растущей концентрации соли NaCl в окружающей гидрогель среде. В **подразделе 2.3.3.** изучается релаксация сжатого гидрогеля в дистиллированной воде и оценивается время релаксационного процесса по параметрам полученной модели. В **подразделе 2.3.4.** описан процесс оценки устойчивости гидрогеля к потере массы в неподвижном растворителе при нормальных условиях.

**Четвертый раздел второй главы** посвящен методике исследования структурных особенностей синтезированных гидрогелей. В **подразделе 2.4.1.** описывается подход к изучению состава поверхности гидрогеля с использованием спектрофотометрии вещества, вымытого с поверхности сухого гидрогеля. В **подразделе 2.4.1.1.** рассказывается об изготовлении образцов для спектрофотометрии. **Подраздел 2.4.1.2.** описывает алгоритм декомпозиции, анализа и сравнения спектров поглощения слабосвязанных компонент, которые были удалены с поверхности гидрогеля в процессе отмывки, с исходным составом гидрогелей.

**Подраздел 2.4.2.** посвящен описанию экспериментальной части работы по изучению особенностей строения гидрогеля, характерных для всего объема гидрогеля. Основным измерительным методом в этой части исследования была выбрана спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Также в этом подразделе приведено описание разработанных и осуществленных методов предобработки и анализа КРС-спектров. В **подразделе 2.4.2.1.** описаны характеристики образцов (гидрогелей и их компонентов), исследуемых методом КРС-спектроскопии, а также режим измерений. В **подразделе 2.4.2.2.** приведены алгоритмы обработки спектров комбинационного рассеяния света: демонстрируются разработанные методы удаления из спектров высокочастотных шумов, низкочастотного фона и извлечения интерференционных артефактов. В **подразделе 2.4.2.3.** приводятся принципы расшифровки полученных КРС-спектров. В **подразделе 2.4.2.4.** описана методика исследования электронного состояния проводящего полимера в полученных гидрогелях оптическим методом. Описывается разработанный в рамках данной диссертации подход для определения, коррелирующего с молярным, соотношения цепей ПЭДОТ с разной степенью окисления. Суть метода состоит в том, что КРС-спектры раскладываются на 16 линий псевдосвертки функций Гаусса и Лоренца с последующей группировкой интенсивности линий по группам, отражающим разные состояния проводящего полимера.

**Пятый раздел второй главы** посвящен комплексу экспериментальных методов исследования электрофизических свойств полученных гидрогелей. Разработанные в рамках представленной диссертации подходы образуют существенную часть практической значимости работы. В набухом состоянии гидрогель приобретает ряд специфических электрофизических свойств, изучению которых посвящен **подраздел 2.5.1.** Особенный интерес представляют ёмкостные свойства гидрогеля с добавлением ПЭДОТ ПСС. Также для проведения и последующего анализа электрокинетических экспериментов важно было иметь оценку времени переходных процессов в гидрогелях. Дизайн эксперимента для исследования переходных процессов и ёмкостных свойств набухшего гидрогеля отражен в **подразделе 2.5.1.1.** В **подразделе 2.5.1.2.** описываются технические подробности реализации эксперимента, направленного на изучение влияния электрического поля на степень окисления проводящего полимера, который может играть значительную

роль в образовании емкости в полученных набухших гидрогелях. Наблюдение электрокинетического эффекта подразумевает возникновение электростатических полей под действием потока электролита, которые в свою очередь потенциально могут изменять свойства гидрогеля. Для того, чтобы изучить механизм воздействия электрического поля на фазовый состав ПЭДОТ ПСС в гидрогелях, в рамках данной диссертации был разработан эксперимент, использующий комбинацию приемов из предыдущих разделов работы.

В подразделе 2.5.2. описаны проведенные эксперименты, цель которых состояла в исследовании электрофизических свойств полученных гидрогелей в набухшем состоянии, и примененные к результатам этих экспериментов методы моделирования. Под моделями во всем подразделе 2.5.2. понимаются эквивалентные электрические схемы, воспроизводящие импедансные характеристики образцов. В подразделе 2.5.2.1. описан режим измерений, в котором производилось измерение импедансных спектров. В подразделе 2.5.2.2. приводится полный протокол действий с описанием серии экспериментов по измерению импедансных спектров. В гидрогеле с ПЭДОТ ПСС в набухшем состоянии может параллельно идти множество электрофизических процессов, в связи с чем может быть нецелесообразным начинать с поиска полной модели электрофизических свойств гидрогеля в среде. Серия экспериментов была поставлена таким образом, чтобы постепенно усложнять систему. Благодаря этому, сложные модели не только воспроизводили экспериментально полученные спектры, но и обладали достаточной степенью теоретической обоснованности. Измерения велись для гидрогелей, содержащих и не содержащих проводящий полимер в 4 конфигурациях и для двух разных сред (дистиллят и физраствор). Алгоритм, описанный в подразделе 2.5.2.3, является одним из важных теоретических и прикладных результатов работы. Для вычисления параметров математических моделей в виде эквивалентной электрической схемы по данным импедансной спектроскопии в рамках диссертационной работы был разработан двухуровневый алгоритм. Суть алгоритма состоит в том, чтобы перед этапом аппроксимации параметров модели градиентным спуском производить поиск вектора начального приближения параметров модели или  $cpv$  (circuit parameters vector). Задача сводится к реконструкции поверхности  $P(loss|cpv_{lg})$  алгоритмом Парзенковского дерева:

$$\begin{cases} cpv_{lg} = \text{Log}_{10}cpv \\ P(loss | cpv_{lg}) = \frac{P(cpv_{lg} | loss) \times P(loss)}{P(cpv_{lg})} \end{cases}, \quad (1)$$

где  $loss$  – функция потерь, составленная таким образом, чтобы полученная модель одновременно хорошо аппроксимировала фазово-частотные и амплитудно-частотные характеристики образца. Обозначив экспериментально полученные импедансные спектры как  $Z(f) = Z$ , а значения, которые предсказывает полученная на текущей итерации модель как  $Z(fmodel) = Z_{fit}$ , функция ошибки (название *BalanceLoss*) была сформулирована следующим образом:

$$\begin{cases} ZLoss = \frac{1}{n} \sum_i^n (\text{Re}(Z^i) - \text{Re}(Z_{fit}^i))^2 + (\text{Im}(Z^i) - \text{Im}(Z_{fit}^i))^2 \\ PhiLoss = \frac{1}{n} \sum_i^n \left( \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z^i)}{\text{Re}(Z^i)}\right) - \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z_{fit}^i)}{\text{Re}(Z_{fit}^i)}\right) \right)^2 \\ BalanceLoss = \frac{ZLoss * PhiLoss}{ZLoss + PhiLoss} \end{cases}. \quad (2)$$

Завершающий, **шестой раздел второй главы**, посвящен наиболее важной части диссертационного исследования. В разделе описываются эксперименты по регистрации и оценке электрокинетического эффекта при помощи спроектированных и собранных измерительных устройств. Эти устройства состоят из проточной камеры, проводящих гидрогелей, системы электродов и подвижного электролита. Выбор гидрогеля для экспериментов с прототипом генератора основывается на результатах всех проведенных исследований. В эксперименте с первой проточной камерой (рисунок 1а) электролит прокачивался перистальтическим насосом с секундными остановками через каждые 30 секунд. В эксперименте со второй проточной камерой (рисунок 1б) прокачка электролита осуществлялась 20 секундными импульсами через нефиксированные промежутки времени.

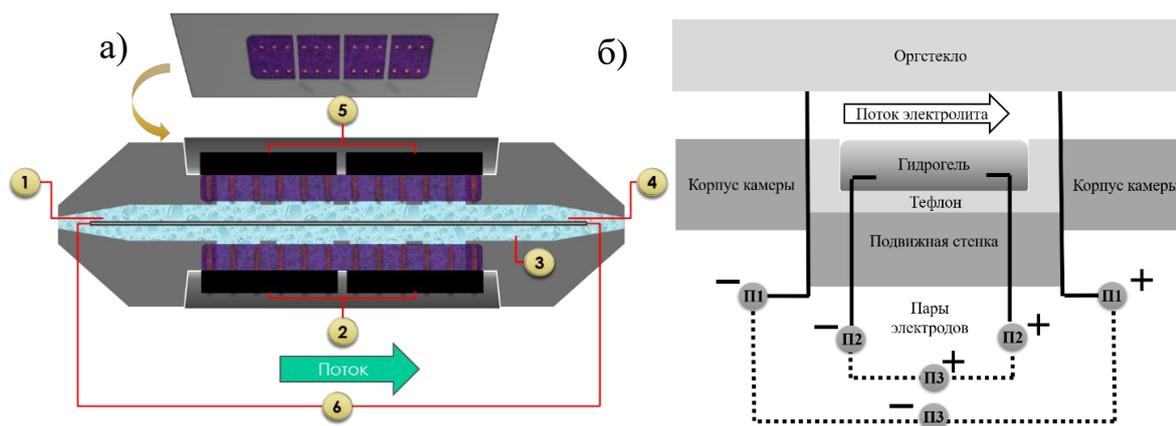


Рисунок 1. Первая проточная камера с измерительной системой из шести пронумерованных электродов (а), измерения производились одновременно на всех 6 электродах; вторая проточная камера с измерительной системой из трех пар электродов (б), измерения на каждой паре производились в отдельных экспериментах.

**Третья глава** посвящена результатам численных и экспериментальных исследований, проведенных в рамках данной диссертационной работы. В главе приводятся зафиксированные наблюдения, заключения по результатам экспериментов, полученные математические модели и рассчитанные на их основе качественные и количественные оценки, а также физическая интерпретация моделей.

**Первый раздел третьей главы** содержит исследования поведения полученных гидрогелей в воде и физиологическом растворе. В **подразделе 3.1.1.** изучается динамика набухания в окружении с постоянным составом. Добавление ПЭДОТ ПСС к ПВС-ксантановой матрице увеличивает набухаемость полимерной решетки гидрогеля за счет гидрофильных свойств проводящего полимера. Результаты экспериментов по изучению сжатия и релаксации в условиях переменного окружения, приведенных в **подразделе 3.1.2.**, позволили дать оценку времени макроскопических изменений гидрогеля. Также была продемонстрирована устойчивость синтезированных гидрогелей к коллапсу в условиях переменного ионного окружения. Результаты и выводы исследований стабильности гидрогеля в жидких средах приведены в **подразделе 3.1.3.** В неподвижной среде отмытый гидрогель не растворяется. Проводящий полимер повышает стабильность полимерного каркаса за счет того, что диффундирующие внутрь ионы растворенной соли преимущественно соединяются с ним.

**Второй раздел третьей главы** описывает структурные особенности полученных гидрогелей. В **подразделе 3.2.1.** приведены выводы

относительно состава поверхности гидрогеля. С поверхности вымываются преимущественно цепи ПСС, что свидетельствует в пользу образования комплексов ПЭДОТ с ксантаном. Продемонстрировано взаимодействие ионов физраствора с полимерами проводящего комплекса, в частности  $\text{Na}^+$  с ПСС<sup>-</sup>. Результаты также опосредованно подтвердили хорошее качество синтеза гидрогелей. В подразделе 3.2.2. приведен анализ спектров с помощью разработанного алгоритма сравнения электронного состояния проводящего полимера в синтезированных гидрогелях (рисунок 2). Расчёты показали, что взаимодействие ионов физраствора с ПЭДОТ ПСС оказывает значимое влияние на степень окисления проводящего полимера, что следует принимать во внимание при дальнейшем изучении электрофизических эффектов. Наиболее перспективным для электрокинетических исследований является гидрогель с ксантаном. Среди остальных синтезированных гидрогелей он обладает наиболее выраженными полупроводниковыми свойствами, так как ксантан частично нивелирует эффект восстановления цепей ПЭДОТ.

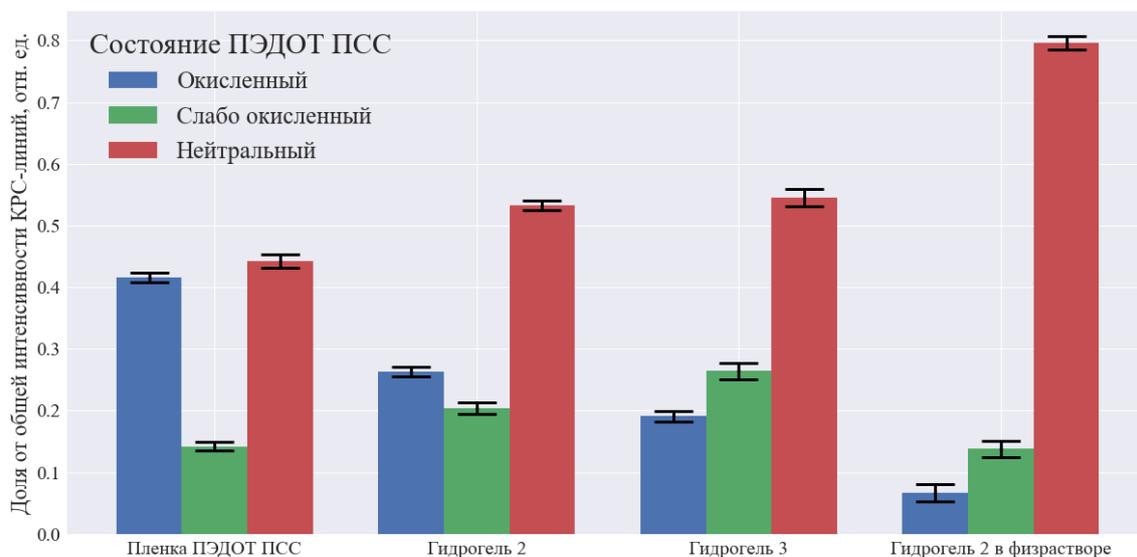


Рисунок 2. Вычисленные доли интенсивности КРС излучения, относящиеся к разным электронным состояниям проводящего полимера, коррелирующие с молярными соотношениями молекул ПЭДОТ с разной степенью окисления.

**Подраздел 3.2.3.** содержит расшифровку КРС-спектра ПЭДОТ ПСС и ее анализ. Сочетание КРС-спектроскопии и спектрофотометрии позволяет показать, что ПЭДОТ образует комплексы с ксантаном, «накручиваясь» на полисахаридные цепи. Таким образом ксантан осуществляет допирование ПЭДОТ, тем самым поддерживая полупроводниковые свойства гидрогеля.

Третий раздел третьей главы посвящен электрофизическим свойствам синтезированных гидрогелей. В подразделе 3.3.1. исследуется время электрического отклика гидрогеля и устанавливается факт емкости гидрогеля, причем данная емкость носит устойчивый характер и монотонно зависит от величины прикладываемого напряжения. В подразделе 3.3.2. описан механизм формирования неоднородной проводимости гидрогелей под действием электрического поля. По мере увеличения продолжительности прикладываемого к гидрогелю напряжения степень окисления ПЭДОТ вместе с количеством носителей заряда начинает возрастать от катода к аноду (рисунок 3). Метод анализа КРС-спектров, описанный ранее, позволяет этот факт наглядно продемонстрировать.

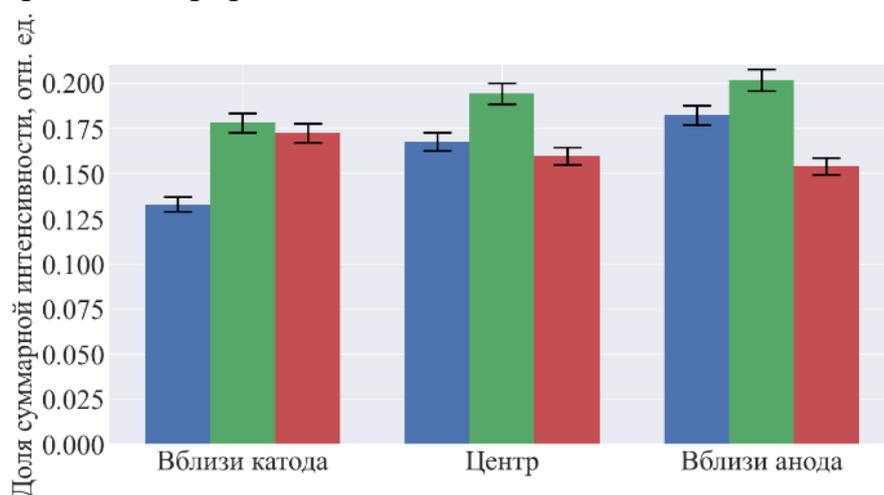


Рисунок 3. Соотношение КРС интенсивностей ПЭДОТ в разных электронных состояниях вдоль образца гидрогеля в физиологическом растворе после приложенного напряжения; доля восстановленного состояния ПЭДОТ (красный цвет) для удобства визуализации уменьшена в 4 раза, при этом реальная сумма интенсивностей трех форм полимера равна единице; синим цветом обозначен окисленный ПЭДОТ, зеленым – слабо окисленный, красным – восстановленный.

Распределение ионов внутри гидрогеля в условиях внешней нагрузки приводило к тому, что ионное обеднение в центральной части геля создало условия, наиболее приближенные к водному раствору ПЭДОТ ПСС, для которого характерна более окисленная форма, чем в физрастворе. А преобладание ионов  $\text{Cl}^-$  в области анода частично нивелировало эффект связывания ионов  $\text{Na}^+$  с акцепторной цепью ПСС, способствуя допированию ПЭДОТ. После отключения внешнего напряжения в

гидрогеле оставался градиент концентрации носителей заряда вдоль гидрогеля, что и объясняет разность потенциалов вдоль гидрогеля, наблюдаемую после релаксации. Таким образом, гидрогель может не только выступать в роли электрода, но и запасать электроэнергию.

В подразделе 3.3.3. приводятся непосредственные результаты импедансной спектроскопии набухших гидрогелей. Гидрогели проявляют свойства электролита, только в области, ограниченной объемом гидрогеля и в дистиллированной воде не обмениваются собственными ионами с внешним растворителем. Проводимость гидрогелей преимущественно определяется переносом ионов соли NaCl или проводимостью ПЭДОТ ПСС. В подразделе 3.3.4. приводятся найденные эквивалентные электрические схемы, их качество и интерпретация моделей. Наиболее значимым результатом стало доказательство двух электрофизических свойств полученного гидрогеля. Во-первых, даже в физрастворе, в котором ПЭДОТ значительно восстановлен из-за подвижных ионов, в гидрогелях наблюдается дырочная проводимость. Во-вторых, ПЭДОТ ПСС на три порядка сокращает сопротивление переноса заряда через ДЭС, то есть контактное сопротивление набухшего гидрогеля с металлическими электродами.

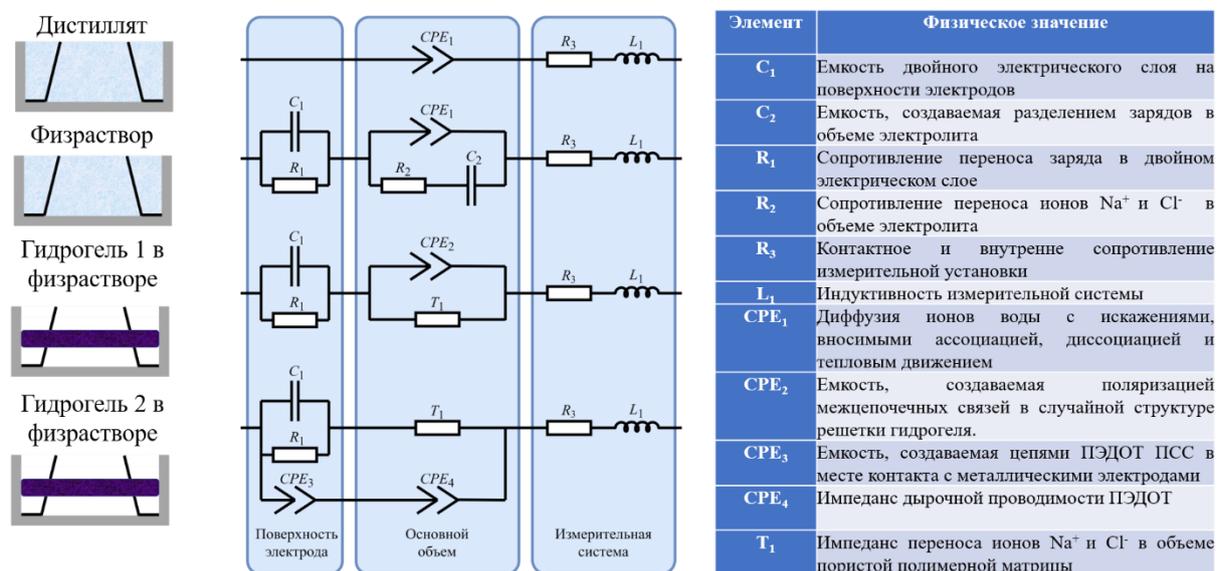


Рисунок 4. Полученные по результатам импедансной спектроскопии эквивалентные электрические схемы с интерпретацией параметров, в таблице слева  $CPE$  – элемент постоянной фазы [1], а  $T$  – модель макрогомогенного пористого электрода [2].

**Четвертый раздел третьей главы** посвящен основному предмету исследования – электрокинетической генерации. В разделе демонстрируется наличие аномального электрокинетического эффекта в потоке электролита по поверхности проводящего гидрогеля. Дается оценка полученным результатам и перспективам развития технологии. **Подраздел 3.5.1.** консолидирует информацию, полученную из литературных источников и из проведенных экспериментов. Макроскопические изменения гидрогеля, переходные электрические процессы, разрушение поверхности и изменение степени окисления проводящего полимера по результатам экспериментов можно исключить из рассмотрения.

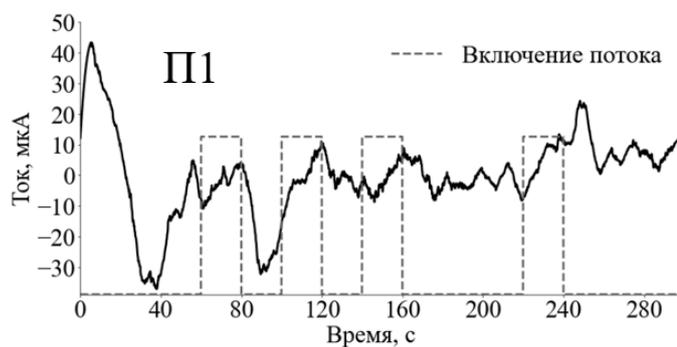
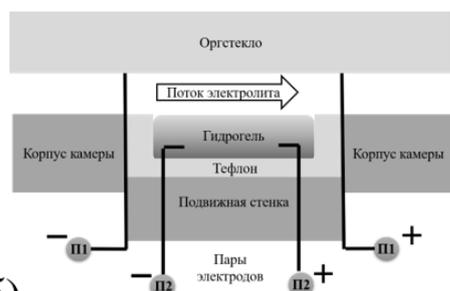
В **подразделе 3.5.2.** описаны результаты экспериментов, проведенных с помощью прототипов генератора (проточных камер). Демонстрируется возникновение потенциала потока при включении потока электролита. Помимо этого, продемонстрирована аномальность наблюдаемого электрокинетического эффекта – потенциал потока растет монотонно с включением потока (рисунок 6а), а не изменяется скачком, как это ранее описывалось в научной литературе. Такое аномальное поведение связано это с тем, что поверхность с ненулевым эффективным зарядом, определяющая эффект, формируется постепенно вследствие механической релаксации поверхностных слоев гидрогеля.

В **подразделе 3.5.3.** продемонстрирована альтернативная реализация электрокинетического генератора (рисунок 6б), возможная благодаря электрофизическим свойствам гидрогеля из ПВС, ксантана и ПЭДОТ ПСС, который используется не только в качестве рабочего тела, но и в качестве элемента электродной системы. Альтернативная конфигурация не только сокращает количество потенциальных металлических деталей внутри канала, но и повышает эффективность генерации. Достигнутая в такой конфигурации максимальная средняя мощность в конфигурации составила  $180 \pm 15$  нВт.

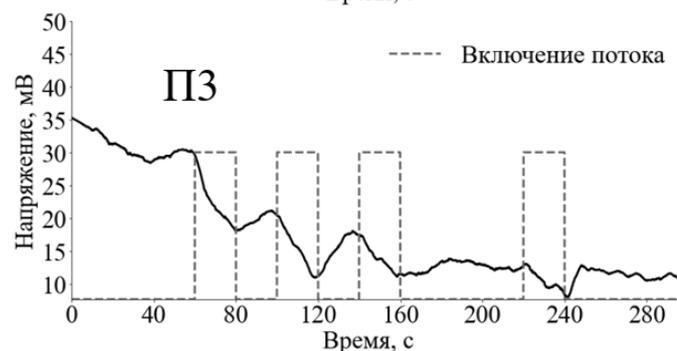
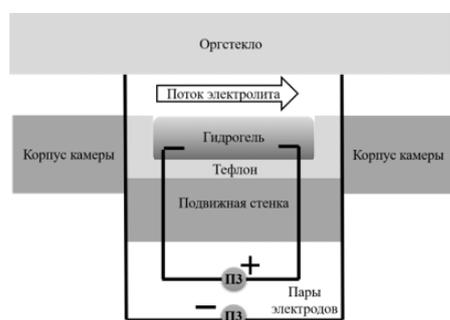
Заключительный **подраздел 3.5.4.** посвящен обсуждению полученных результатов и дальнейших перспектив предложенной концепции генерации. В силу ряда ограничений, продемонстрированный результат не является максимальным даже для созданного прототипа, хотя даже с помощью средней мощности  $180 \pm 15$  нВт уже можно, теоретически, продлить время работы кардиостимулятора на 10%. Помимо возможности дальше сокращать количество металлических элементов проточной камере, существует достаточное разнообразие способов дальнейшего

повышения эффективности генерации, примеры которых изложены в конце подраздела.

а)



б)



в)

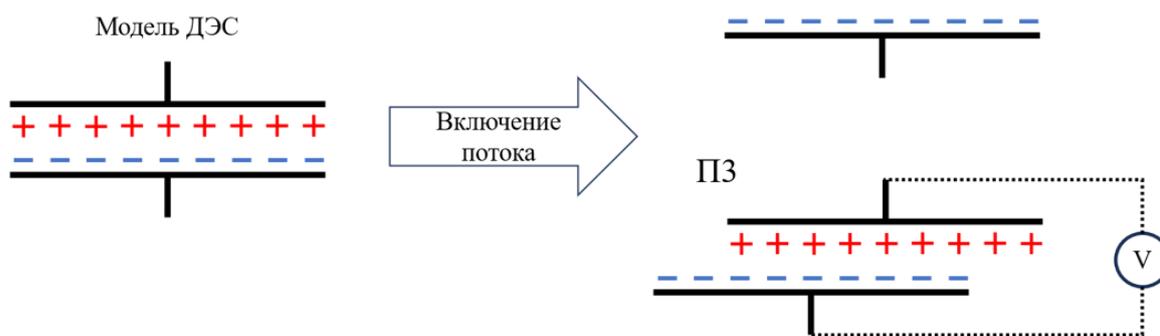


Рисунок 6. На примере одного периода электрокинетических измерений показаны рост тока через П1(а) и падение разности потенциалов с использованием альтернативной конфигурации П3 (б), вызванные включением потока электролита; на нижнем рисунке (в) изображено схематичное представление обоих подходов к измерению потенциала потока.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В результате проведенного диссертационного исследования продемонстрирована принципиальная возможность создания и оценены перспективы развития технологии электрокинетической генерации на потоке физиологических жидкостей для целей энергоснабжения имплантируемых медицинских устройств. В рамках этой технологии в работе предложен рабочий концепт электрокинетического генератора, часть твердых компонент которого были заменены на проводящий, биосовместимый, имитирующий биологические ткани гидрогель.

Установлено, что наличие проводящего полимера уменьшает контактное сопротивление набухшего гидрогеля с металлическим электродом на 3 порядка и делает возможным объемный перенос заряда посредством дырочной проводимости.

Зафиксирован и описан аномальный потенциал потока в спроектированном прототипе электрокинетического генератора. В отличие от известной из научной литературы линейной зависимости потенциала потока от скорости электролита, потенциала потока растет со временем при постоянной скорости за счет постепенного формирования эффективного заряда на поверхности гидрогеля из-за релаксации его приповерхностных слоев.

Продемонстрировано, как использование проводящего полимера одновременно в качестве рабочего тела и электрода. позволяет реализовать более эффективный съем электроэнергии, практически не реализуемый с использованием твердых материалов. Средняя мощность которой удалось достичь на прототипе электрокинетического генератора до ее выхода на уровень насыщения составляет  $180 \pm 15$  нВт.

Установлено, что добавление проводящего полимера к ПВС-ксантановой придает гидрогелю возможность запасать электроэнергию. Данное свойство определяется механизмом возникновения градиента концентрации носителей заряда в объеме набухшего в физиологическом растворе гидрогеля с ПЭДОТ ПСС под действием внешнего электрического поля, благодаря формированию неравномерно распределенной степени окисления проводящего полимера, вызванной диффузией подвижных ионов.

Разработан и успешно опробован ряд алгоритмов, из которых основными являются алгоритм оценки степени окисления ПЭДОТ ПСС неразрушающим методом КРС-спектроскопии и двухступенчатый

алгоритм построения моделей эквивалентной электрической цепи без указания начального приближения параметров на основе метода Парзенковского дерева.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ**

**Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:**

- [A1] Большин Д.С. Электрокинетические свойства гидрогеля на основе ПВС, ксантана и ПЭДОТ ПСС / Большин Д.С., Готовцев П.М., Кашкаров П.К.// Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6. – С. 794-804.  
 Bolshin D.S. Electrokinetic Properties of a Hydrogel Based on PVA, Xanthan, and PEDOT:PSS / Bolshin D.S., Gotovtsev P.M., Kashkarov P.K.//Nanotechnologies in Russia. – 2022. – V. 17, no. 6. – P. 794-804. IF=0,7 (WoS). Вклад автора – 0,9.
- [A2] Большин Д.С. Изучение электропроводящих гидрогелей на основе ксантана и ПЭДОТ ПСС с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света / Большин Д.С., Кашкаров П.К.// Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 3. – С. 380-388.  
 Bolshin D.S. Study of Conductive Hydrogels Based on Xanthan and PEDOT PSS Using Raman Spectroscopy / Bolshin D.S., Kashkarov P.K.//Nanotechnologies in Russia. – 2022. – V. 17, no. 3. – P. 380-388. IF=0,7 (WoS). Вклад автора – 0,9.
- [A3] Большин Д.С. Микроразмерные источники энергии для имплантируемых и носимых медицинских устройств / Сомов А.С., Большин Д.С., Вишневская М.В., Готовцев П.М., Решетилов А.Н.// Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14, № 11. – С. 511-522.  
 Bolshin D.S. Microsize EnergySources for Implantable and Wearable Medical Devices / Plekhanova Yu V., Tarasov S.E., Somov A.S., Bol'shin D.S., Vishnevskaya M.V., Gotovtsev P.M., Reshetilov A.N. //Nanotechnologies in Russia. – 2019. – V. 14, no. 11. – P. 511-522. IF=0,7 (WoS). Вклад автора – 0,5.

**Иные публикации в рецензируемых научных журналах:**

- [A4] Большин Д.С. Разработка новых источников электрического тока для имплантируемых устройств / Большин Д.С., Готовцев П.М. // Ученые записки физического факультета Московского Университета. – 2018. – № 4. – С. 1840704. Вклад автора – 0,9.

**Глава в коллективной монографии:**

- [A5] Bolshin D.S. / Self-Powered Implantable Biosensors: A Review of Recent Advancements and Future Perspectives / Gotovtsev P.M., Parunova Y.M., Antipova C.G., Badranova G.U., Grigoriev T.E., Boljshin D.S., Vishnevskaya M.V., Konov E.A., Lukanina K.I., Chvalun S.N., Reshetilov A.N. // Macro, Micro, and Nano-Biosensors. – Springer International Publishing, 2021. – P. 399-410. Вклад автора – 0,3.

**ПАТЕНТЫ**

- [П1] Большин Д.С. Программный комплекс полного цикла обработки спектров комбинационного рассеяния / Готовцев П.М., Кашкаров П.К., Большин Д.С. – Патент RU2020617261. 11.06.2020 г.
- [П2] Большин Д.С. Программный комплекс для полуавтоматической обработки, анализа и визуализации спектров комбинационного рассеяния / Готовцев П.М., Большин Д.С., Кашкаров П.К. – Патент RU2019665513. 08.11.2019 г.

**СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Irvine J. T. S. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy / J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West // Advanced Materials. – 1990. – V. 2, no. 3. – P. 132-138.
2. Eikerling M. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells / M. Eikerling, A. A. Kornyshev // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – V. 475, no. 2. – P. 107-123.