

Рыжков Николай Владимирович

**Исследование физико-химических свойств рН-чувствительных
полиэлектролитных слоёв на поверхности металлов и полупроводников во
внешних электромагнитных полях**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (Университет ИТМО)

Научный руководитель:

СКОРБ Екатерина Владимировна,
кандидат химических наук,
Университет ИТМО

Официальные оппоненты:

ГОРИН Дмитрий Александрович,
доктор химических наук, профессор,
Автономная некоммерческая
образовательная организация высшего
образования “Сколковский институт
науки и технологий”

АГАФОНОВ Александр Викторович,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
“Институт химии растворов им. Г. А.
Крестова Российской академии наук”

Ведущая организация:

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский
государственный университет”

Защита состоится «10» ноября 2021 года в 11-00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 24.1.198.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2. Автореферат и диссертация размещены также на сайте <http://www.iscras.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 года

Отзывы в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.198.01 Т.П. Масленниковой.

Учёный секретарь совета



к.х.н. Масленникова Т. П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Управление наносистемами с помощью воздействия внешних электромагнитных полей представляет интерес ввиду возможности дистанционного переключения их свойств. Недавно показанный эффект возникновения градиента рН на поверхности полупроводников при их локальном облучении в водных растворах открывает перспективы для создания светочувствительных структур, состоящих из полупроводниковых подложек и рН-чувствительных слоев (например, полиэлектролитов). В таких структурах изменение рН на границе раздела 'полупроводник/раствор' активируется светом, что позволяет добиваться переключений рН-чувствительных слоев на поверхности полупроводников в различные состояния. Так протонирование изменяет характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий в таких слоях, что может приводить к изменению их морфологии: толщины, шероховатости, пористости, а также заряда и смачиваемости. Использование света в качестве стимула обеспечивает высокую скорость отклика материала, параметры воздействия могут быть изменены в широких пределах (например, интенсивность и длина волны излучения), а использование созданных светом градиентов рН позволяет расширить класс светочувствительных материалов, на которые можно дистанционно воздействовать, вызывая их функциональный отклик.

Кроме этого, интерес также представляют электрохимические протонные градиенты, возникающие при поляризации электродов в водных растворах, в этом случае величину возникающего градиента можно контролировать, регулируя величину тока. Изучение переключений рН-чувствительных слоев на поверхности электродов представляет интерес как само по себе, так и в качестве модели процессов, происходящих на полупроводниковых подложках при облучении.

В качестве рН-чувствительного компонента могут использоваться полиэлектролиты - полимерные молекулы, несущие заряженные группы, способные протонироваться/депротонироваться. Большое число биомолекул также можно отнести к рН-чувствительным (липиды, пептиды). Установление закономерностей процессов в полиэлектролитных слоях в рН-градиентах, возникающих при воздействии внешних электромагнитных полей позволяет направленно создавать умные биоматериалы: биосенсоры, средства доставки лекарств, покрытия для имплантатов. Разработанные подходы к управлению морфологией и свойствами рН-чувствительных слоев уже находят применение в

инженерии тканей и создании адаптивных покрытий, а также защите материалов от коррозии и фотокоррозии.

Целью работы является исследование процессов, протекающих в рН-чувствительных слоях на поверхности электродов и фотоэлектродов в протонных градиентах, возникающих в растворах под воздействием внешних электромагнитных полей.

Для достижения указанной цели потребовалось решить следующие **задачи**:

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

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

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые продемонстрировано, как с помощью полиэлектролитных сборок, можно усиливать электро- и фотоэлектрохимическую активность электродов и фотоэлектродов, а также усиливать и концентрировать ионные потоки, созданные электро- и фотоэлектрохимически. Показана эффективность сборок полиэлектролитов, обладающих рН-буферными свойствами в качестве средства защиты III-V полупроводников от фотокоррозии. Предложены способы создания адаптивных биоинтерфейсов восприимчивых к протонным градиентам, созданным при облучении полупроводниковых материалов. Также систематически исследована возможность управлять ростом бактериальных биопленок, растущих на поверхности рН-чувствительных полиэлектролитных слоев при изменении степени их протонирования.

Практическая значимость работы заключается в том, что её результаты могут быть использованы при разработке платформы передовых технологий и инновационных методов для создания программируемых светочувствительных

наноактуаторов, антикоррозионных покрытий для ценных материалов фотовольтаики и солнечной энергетики, программирования роста биопленок.

Положения, выносимые на защиту:

1) Полиионные сборки могут влиять на характеристики процессов на поверхности электродов и фотоэлектродов под воздействием внешних электромагнитных полей, и, в зависимости от архитектуры, как ослаблять, так и усиливать электродную и фотоэлектродную активность.

2) Регулирование силы электростатического взаимодействия между липидной мембраной и полиэлектролитными слоями на подложке фотоактивного TiO_2 с помощью рН-градиентов, возникающих при воздействии внешнего электромагнитного поля (облучении) в водных растворах, позволяет управлять процессами адсорбции на границе раздела фотоэлектрода с раствором и обратимо десорбировать липидный слой от подложки, а при его сорбции инкапсулировать находящиеся в растворе вещества под липидным слоем.

3) Сборка состава PEI/PSS из полиэлектролитов, обладающих рН-буферными свойствами, ингибирует фотокоррозию GaP и позволяет избежать растворения материала в течение длительного времени при сохранении стабильно высокой плотности фототока. Нанесение слоев PEI/PSS предотвращает снижение плотности тока в пять раз, происходящее при освещении фотоэлектрода без покрытия за четыре часа.

4) Ионные градиенты, возникающие в результате электро- и фотоэлектрохимических процессов, конкретные пространственные распределения ионов могут быть охарактеризованы с точки зрения представлений об энтропии Шеннона.

5) Эффект фотоэлектрохимического переключения фототока может быть реализован в немодифицированном анодированном наноструктурированном TiO_2 на титановой подложке и использован в проведении логических вычислений в соответствии с логикой 'или' и 'исключающее или'.

6) Заряд рН-чувствительных слоев является ключевым фактором, определяющим рост биопленок *E. coli* на их поверхности. В зависимости от типа полиэлектролитного покрытия и степени его протонирования латеральное разрастание биопленки *E. coli* и производство биомассы ингибируется в разной степени, что позволяет контролировать фенотип биопленки.

Степень достоверности результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается применением совокупности современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и хорошей

воспроизводимостью результатов параллельных измерений. Проведенные исследования выполнены на современном аттестованном оборудовании.

Апробация работы:

Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: 4th Euro Bio-inspired Materials 2018 (Потсдам, Германия, 2018), PCNSPA 2018 – Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties and Application (Санкт-Петербург, 2018), Международный симпозиум “Умные Материалы” - Кластер Конференций (Суздаль, 2018), The Fifth International Conference of the CIS Countries Sol-Gel Synthesis and Research of Inorganic Compounds, Hybrid Functional Materials and Disperse Systems (Sol-Gel 2018) (Санкт-Петербург, 2018), XVIth International Conference Surface Forces (Казань, 2018), Jülich Soft Matter Days 2018 (Юлих, Германия, 2018), 10-й Всероссийский семинар "Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем" (Москва, 2018), 2nd International Conference on Biotechnology (Валенсия, Испания, 2019), Self-Assembly and Supramolecular Chemistry Gordon Research Conference (Ле Диабльре, Швейцария, 2019), X Международная научная конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" (Плётс, 2019), VI Международная конференция “Супрамолекулярные системы на границах” (Туапсе, 2019), The 20th International Sol-Gel Conference (Санкт-Петербург, 2019), UK-Russia Workshop Dynamic Self-Assembly and Quorum Sensing Effects in Chemistry and Biology Predicted by Non-Linear Modeling Algorithms (Ливерпуль, Великобритания, 2019), XXIII All-Russian Conference With International Participation on Inorganic and Organosilicate Surfaces (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 12 статей в рецензируемых 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.).

Структура и объем работы: Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Главы включают в себя – обзор литературы (глава 1), описание экспериментальных методик (глава 2) и изложение основных результатов исследования (главы 3–6). Общий объем диссертации составляет 141 страницу, в том числе 67 рисунков, 5 таблиц и список библиографических ссылок из 127 наименований.

Работа выполнена в Химико-биологическом кластере и Научно-образовательном центре инфохимии Университета ИТМО. Исследования поддержаны грантами РФФИ № 17-79-20186, РФФИ № 18-38-00640, № 19-33-90163. Эксперименты по исследованию биопленок были выполнены в Max Planck Institute of Colloids and Interfaces (Потсдам, Германия).

Личный вклад автора состоит в изучении всех образцов методами сканирующего вибрирующего электрода и сканирующего ионоселективного электрода, их характеристики всеми электрохимическими методами, упомянутыми в тексте диссертации, исследовании рН-зависимости липидов, изучении процессов адсорбции полиэлектролитных и липидных слоев методом пьезокристаллического микровзвешивания, проведении измерений и интерпретации результатов спектроскопии электрохимического импеданса, дизайне логической системы на основе явления фотоэлектрохимического переключения фототока и протонных градиентов, планировании и проведении экспериментов с биопленками. Автор принимал участие в постановке задач, обсуждении и интерпретации результатов исследования, написании статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит характеристику актуальности выбранной темы диссертации, формулировку целей работы, задач исследования, научной новизны и практической значимости исследования, также во введении представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором описаны способы формирования градиентов рН, а также рН-чувствительные процессы на границах раздела фаз.

Во второй главе описаны используемые материалы, вещества, оборудование и методы исследования. Исследовались электро- и фотоэлектрохимические процессы на границах раздела 'золото-водный раствор', 'платина -водный раствор', 'TiO₂-водный раствор' и 'GaP-водный раствор'. Поверхности электродов и фотоэлектродов покрывали слоями природных и синтетических полиэлектролитов, липидами. Свойства границ раздела исследовали методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), пьезокристаллического микровзвешивания, с помощью анализатора формы капли. Для описания изучаемых процессов использовали набор классических электрохимических методов. Для локальных электрохимических измерений использовали методы микроэлектродного

детектирования – сканирующего вибрирующего электрода (СВЭ) и сканирующего ионоселективного электрода (СИЭ). В качестве вибрационного зонда для экспериментов методом СВЭ использовался изолированный Pt-Ir микрозонд. Прибор измерял разность потенциалов ΔV между двумя точками, находящимися на расстоянии Δr друг от друга – крайними точками вибрации зонда. Данные пересчитывались с учетом проводимости раствора в величины ионных токов. Измерения методом СИЭ проводились с использованием стеклянных капиллярных микроэлектродов с диаметром 2 мкм, заполненных жидкой протонно-селективной мембраной (Рисунок 1).

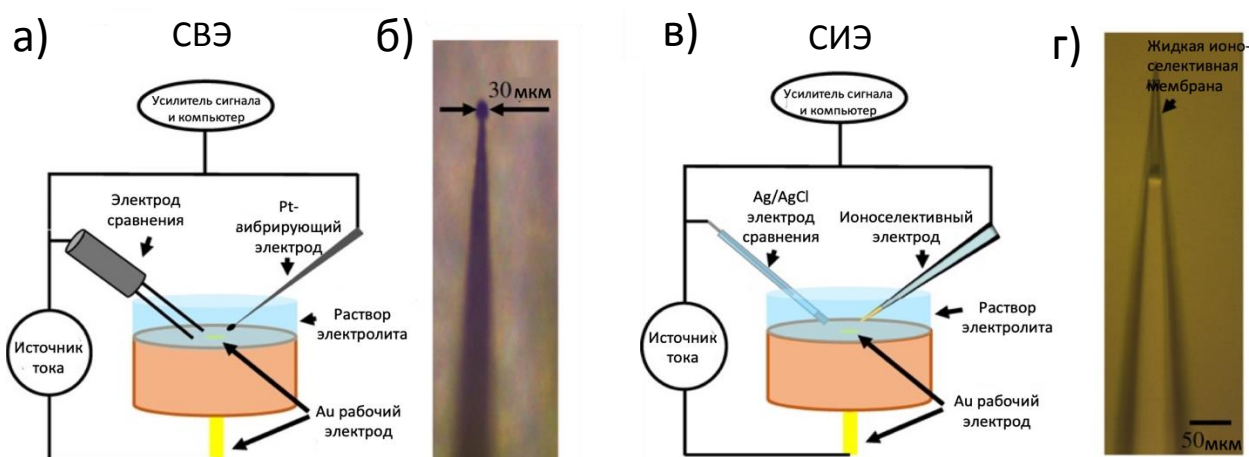


Рисунок 1. Методы микроэлектродного детектирования: а) схема проведения измерений методом СВЭ, б) изображение Pt-Ir вибрирующего зонда, в) схема проведения измерений методом СИЭ, г) изображение стеклянного капиллярного микроэлектрода, заполненного ионоселективной мембраной.

В третьей главе «Влияние полиэлектролитных слоев на фото- и электрохимическую активность» рассмотрены процессы, происходящие на золотых и платиновых микроэлектродах при поляризации и фотоэлектродах TiO_2 при облучении, исследовано влияние полиэлектролитных слоев на из поверхности на электро- и фотоэлектрохимическую активность. Изучены возможности полиионных сборок защищать образцы магния от коррозии и GaP от фотокоррозии. Исследовалась морфология поверхности образцов до и после нанесения полиэлектролитных покрытий методами АФМ и СЭМ. Визуализацию анодной и катодной активностей в растворах, а также возникающих ионных градиентов проводили методами микроэлектродного детектирования, СВЭ и СИЭ соответственно. Использовался также комплекс классических электрохимических методов исследования: хроноамперометрия, потенциодинамическая поляризация, спектроскопия электрохимического импеданса.

Показано, что анодная активность платинового электрода, измеренная с помощью СВЭ, была выше для электрода с полиэлектролитным покрытием из полиэтиленimina (PEI) и полистиролсульфоната (PSS), чем для платинового электрода без такого покрытия. Платиновый электрод без полиэлектролитного покрытия демонстрировал анодную активность порядка 70 мкА/см² при положительной поляризации (90 нА), которая возрастала до 90-100 мкА/см² после нанесения слоя поликатиона PEI. Нанесение полианионного слоя PSS несколько снижало электрохимическую активность (Рисунок 2). Аналогичная ситуация наблюдалась и для катодной активности.

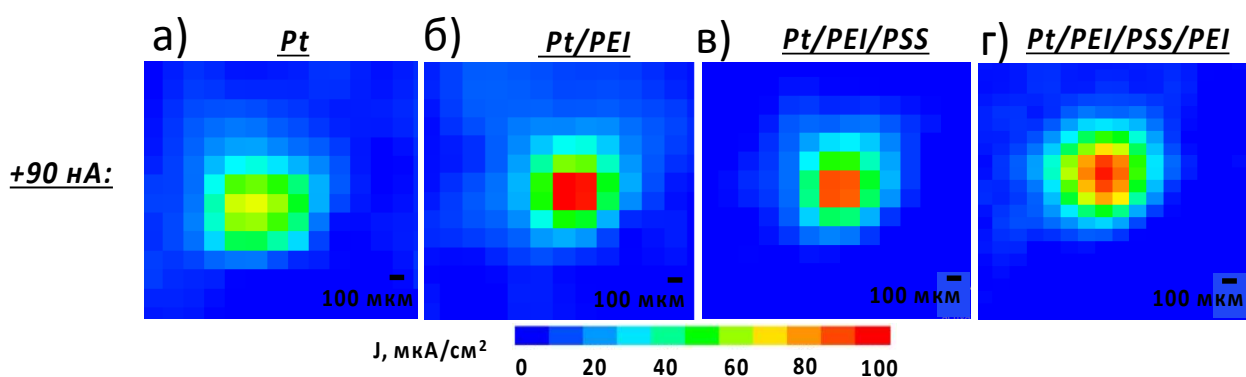


Рисунок 2. Ионные токи в растворе 0.5 М NaCl над поверхностью положительно поляризованного (+90 нА) а) Pt-электрода, б) Pt-электрода, покрытого слоем поликатиона полиэтиленimina (PEI), в) Pt-электрода, покрытого двумя слоями полиэлектролитов – поликатиона PEI и полианиона PSS, г) Pt-электрода покрытого тремя слоями полиэлектролитов – PEI/PSS/PEI.

Однако, при нанесении большего количества полиэлектролитных слоев (полианионной сборки состава (PEI/PSS)₃/PEI) анодная активность золотого электрода и возникающий при окислении на нем гидрохинона градиент pH выражены в меньшей степени (рисунок 3). Вероятно, полианионная сборка такой толщины начинает проявлять резистивные свойства и препятствовать переносу заряда через границу раздела.

Были исследованы также антикоррозионные свойства полиэлектролитных покрытий. Показана эффективность природных полиэлектролитов, в частности шелка паутины для защиты металлов от коррозии: подложки магния, покрытые шелком, демонстрируют в три раза большую коррозионную стойкость по сравнению с необработанными образцами. Дополнительное осаждение шелка повышает коррозионную стойкость в 18 раз (Таблица 1).

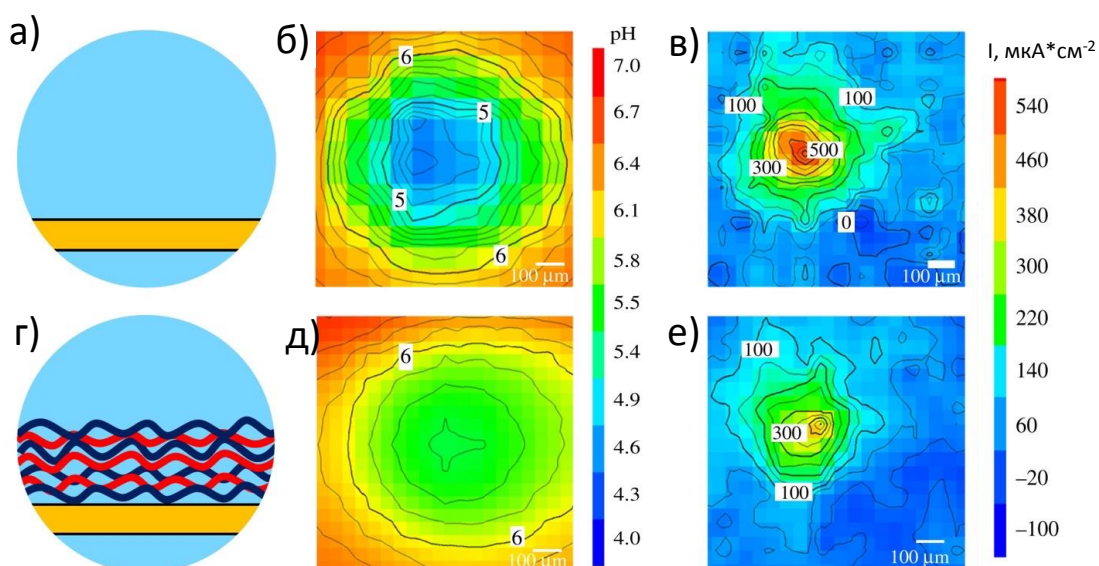


Рисунок 3. Схематическое изображение поверхности электрода, карта pH, измеренная с помощью СИЭ после пропускания тока в 5 мкА в течение 15 минут через электрод, погруженный в 60 мМ раствор гидрохинона в 150 мМ KNO_3 и карта анодной активности электрода, погруженного в 60 мМ раствор гидрохинона в 150 мМ KNO_3 во время прохождения тока в 5 мкА, измеренная СВЭ, соответственно, для а-в) чистого золотого электрода, г-е) золотого электрода с полиэлектролитной мембраной состава $(\text{PEI}/\text{PSS})_3/\text{PEI}$.

Таблица 1. Данные о способах обработки образцов, коррозионном потенциале, плотности тока коррозии и скорости коррозии образцов магния.

Параметр	Без покрытия	Один слой шелка	Два слоя шелка
$E_{\text{корр}}$, В	-1.385	-1.518	-1.594
$I_{\text{корр}}$, мкА	82.20	12.86	1.08
Плотность $I_{\text{корр}}$, А/см ²	2.35×10^{-4}	7.14×10^{-5}	4.32×10^{-6}
Коэфф. Тафеля (ан.)	0.392	0.091	0.074
Коэфф. Тафеля (кат.)	1.58	0.30	0.34
Скорость корр., мм/год	10.74	3.27	0.20

Для мезопористого диоксида титана было показано, что нанесение тонких полиэлектролитных и полимерных слоев, полипиррола (PPy) и

полистиролсульфоната (PSS), проницаемых для носителей заряда, приводит к уменьшению импеданса вследствие увеличения площади поверхности, доступной для контакта с раствором.

Одновременно с этим для наноструктурированного анодированного TiO_2 было обнаружено, что полиэлектролитная мембрана состава $(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ значительно увеличивает его фотокаталитическую активность с 120 до 320 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Карта pH согласуется с данными ионного тока. Локальный pH внутри облученной области $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ падает примерно с 7 до менее 4. При этом область, в которой происходит снижение pH вблизи освещенной поверхности $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ характеризуется большей локализацией по сравнению с чистым TiO_2 (Рисунок 4). Таким образом, можно удаленно изменять локальный pH с нейтрального на кислый с высоким пространственным разрешением, облучая фотоактивную поверхность TiO_2 , модифицированную полиэлектролитной мембраной специальной nanoархитектуры.

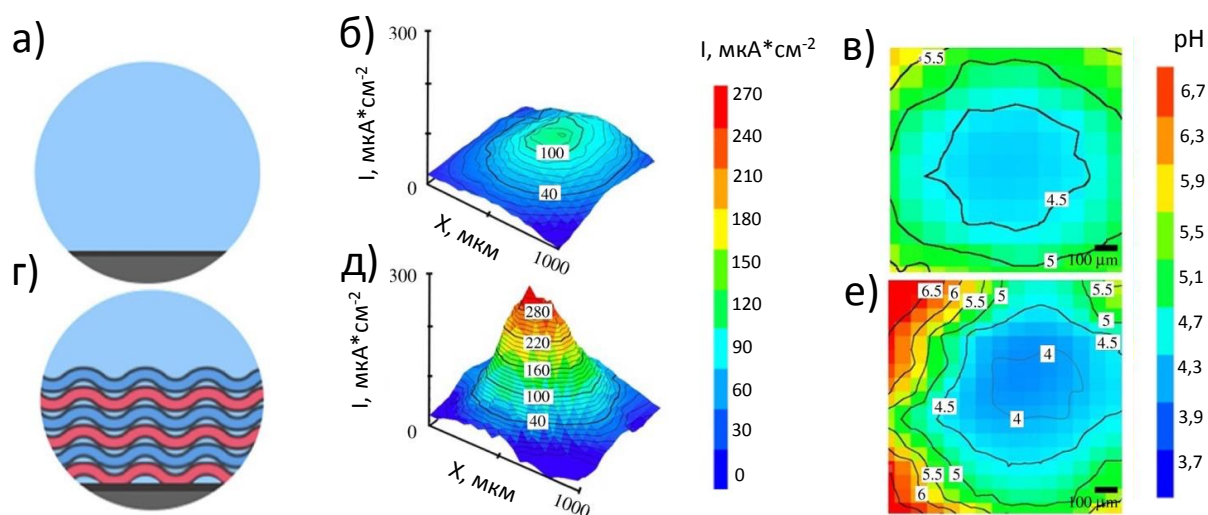


Рисунок 4. Схематическое изображение поверхности фотоэлектрода, карта анодной активности и карта pH, зарегистрированная в водном растворе 0,05 M NaCl вблизи поверхности фотоэлектрода а-в) TiO_2 , г-е) $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ при облучении УФ диодом светом длины волны 365 нм и мощностью 5 мВт/см².

В то же время слой PEI на поверхности TiO_2 , полученного методом струйной печати из чернил золя нанокристаллического диоксида титана, может снижать фотоактивность системы до 2–2,5 раза, а PSS/PEI – примерно в 4–4,5 раза по сравнению с чистым TiO_2 (Рисунок 5).

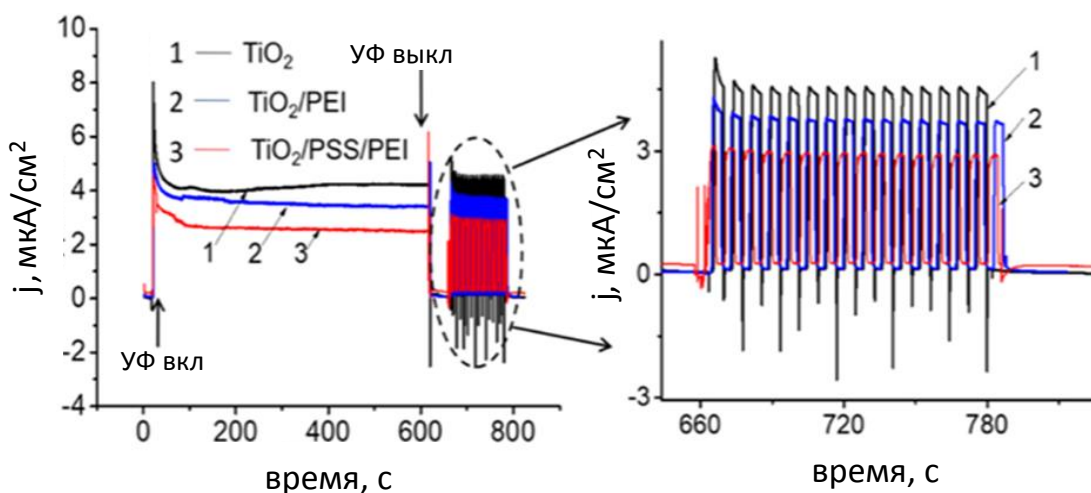


Рисунок 5. Хроноамперометрическая характеристика при +0,25 В в 0,05 М Na_2SO_4 образцов TiO_2 , напечатанных методом струйной печати и покрытых слоями полиэлектролитов, после 660 с – прерывистое облучение.

Снижение фотоактивности нанокристаллического TiO_2 после нанесения на его поверхность слоев PEI и PSS/PEI можно объяснить рН-буферными свойствами PEI. Поликатионный PEI характеризуется свойствами ‘протонной губки’, а его водные растворы имеют рН 9, что, вероятно, снижает фотокаталитическую активность TiO_2/PEI , поскольку нанокристаллический TiO_2 характеризуется большей фотоактивностью при более низких значениях рН. Когда слой протонной губки PEI отделен от поверхности нанокристаллического TiO_2 дополнительным слоем протонного проводника PSS, фотоактивность полупроводника еще ниже, поскольку протоны эффективно отводятся от поверхности TiO_2 , а затем поглощаются поликатионом с сильноосновными свойствами.

Слои полиэлектролитов с рН-буферными свойствами находят широкое применение в защите материалов от коррозии. Продемонстрирована эффективность использования полиионных сборок для защиты GaP от фотокоррозии. Предыдущие наблюдения показали, что GaP довольно нестабилен как в кислых, так и в основных условиях, тогда как фотокоррозия GaP значительно подавляется при нейтральном рН. Очевидно, что фотоэлектрохимическое разложение воды на фотоэлектроде приводит к изменению рН на границе раздела. Таким образом, ценные полупроводниковые материалы III-V требуют буферизации рН на границе раздела полупроводник/раствор для более стабильной работы.

Чтобы продемонстрировать решающую роль, которую кислая среда может играть в анодном растворении GaP, было проведено моделирование поверхности

GaP (100) в контакте с водой. В модели рассматривалась находящаяся в равновесии граница раздела GaP (100)/водный раствор. Обнаружено, что после протонирования поверхности полупроводника энергетический барьер растворения GaP падает до 0,48 эВ с начальных 1,6 эВ, что должно привести к ускорению растворения на несколько порядков по сравнению с рН-нейтральными условиями.

На исходном образце GaP без полиэлектrolитного покрытия при освещении видимым светом наблюдались области анодной активности, которые могут быть отнесены к растворению материала фотоэлектрода сопутствующему фотокатодному восстановлению протонов с образованием водорода. Образец сканировали непрерывно в течение 12 часов, что позволило наблюдать эволюцию интенсивности фотоанодного растворения GaP. Когда поверхность фотоэлектрода GaP покрыта полиионной сборкой состава PEI/PSS, анодное растворение подавляется. Абсолютные значения тока в областях зарегистрированной методом СВЭ анодной активности было ниже в 2,5 раза, а область локализации анодной активности более чем в 10 раз меньше (Рисунок 6).

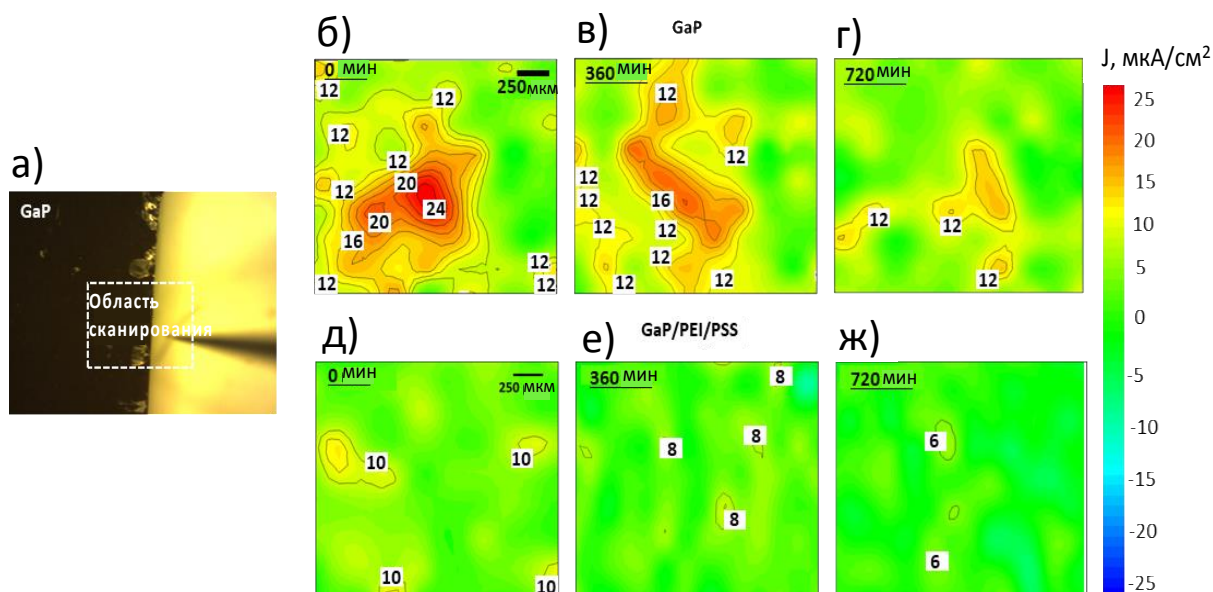


Рисунок 6. а) Оптическое изображение фотоэлектрода GaP, сканируемая СВЭ область на краю образца показана белой пунктирной рамкой, б-г) серия СВЭ-сканирований над поверхностью GaP в 0,05 М растворе NaCl во время б) 1-15 минут освещения, в) 360-375 минут освещения, г) 705-720 минут освещения видимым светом, д-ж) серия СВЭ-сканирований над поверхностью GaP/PEI/PSS в 0,05 М растворе NaCl, полученных во время д) 1-15 минут освещения, е) 360-375 минут освещения, ж) 705-720 минут освещения видимым светом.

Полиионная сборка на поверхности GaP обеспечивала стабильность фототока после четырех часов непрерывной работы, в то время как на фотозлектроде без покрытия плотность фототока снижалась более чем в 10 раз (Рисунок 7).

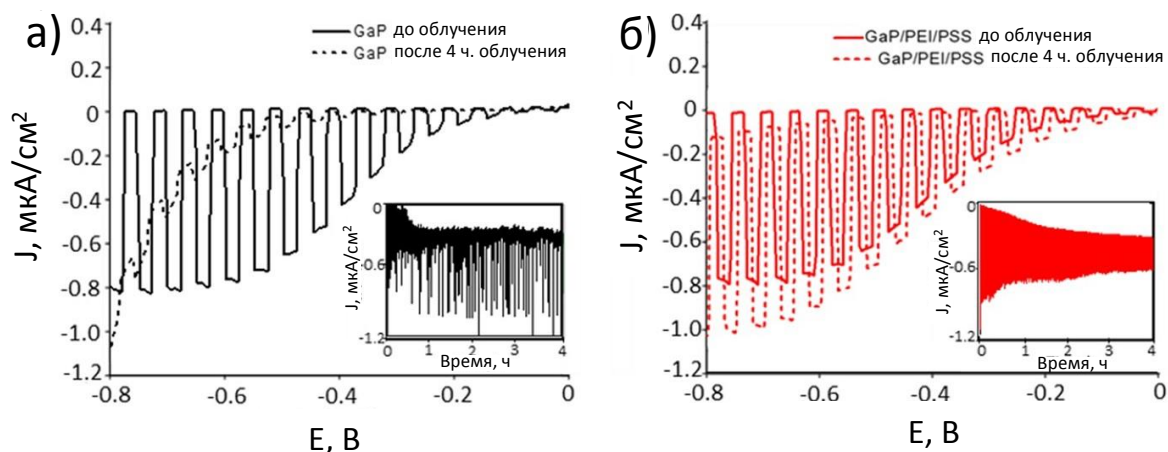


Рисунок 7. Вольтамперные кривые, зарегистрированные в 1 М растворе H_2SO_4 при прерывистом освещении видимым светом: а) чистого GaP до и после облучения видимым светом при $-0,6$ В в течение 4 часов; б) GaP/PEI/PSS - до и после облучения видимым светом при $-0,6$ В в течение 4 часов; на вставках - хронопотенциометрические кривые в течение 4 часов при прерывистом освещении и поляризации $-0,6$ В.

Таким образом, покрытие полиэлектролитными слоями поверхностей электродов и фотозлектродов позволяет модифицировать электрохимические и фотозлектрохимические свойства этих материалов, проявляющиеся при воздействии внешних электромагнитных полей.

В четвертой главе «Адаптивные интерфейсы, управляемые градиентами концентрации ионов» представлены новые электрохимические и фотозлектрохимические подходы к изготовлению свободных липидных мембран. Продемонстрирована также стабильность липидных мембран в электро- и фотозлектрохимически сформированных градиентах кислотности.

Сформированный липидный бислой непроницаем для заряженных частиц и блокирует ионный поток от поверхности золотого электрода или TiO_2 фотозлектрода, покрытого полиэлектролитами, в результате чего большая часть протонов, образующихся при окислении гидрохинона или фотолизе воды под воздействием внешнего электромагнитного поля, концентрируется под липидным бислоем. Молекулы сильных полиэлектролитов мало чувствительны к pH, молекулы же цвиттер-ионных липидов способны адсорбировать протоны

(Рисунок 8), их положительно и отрицательно заряженные фрагменты $-PO^-$ и N^+R_3 , которые могут принимать участие в равновесных процессах с H^+ и OH^- .

Липидные мембраны, осажденные на поверхность полиионного покрытия золотых и TiO_2 электродов и фотоэлектродов, могут таким образом перезаряжаться в градиентах pH, полученных электро- или фотоэлектрохимически. Такое изменение заряда липидного компонента приводит к изменению силы электростатических взаимодействий между липидным слоем и полиэлектролитной мембраной, в результате чего при перезарядке липидный бислой может отрываться от полимерной подушки вследствие кулоновского отталкивания при сильно кислом pH.

Таким образом, обратимый отрыв липидной мембраны от подложки покрытого полиэлектролитами электрода или фотоэлектрода может быть осуществлен путем чередования периодов поляризации или облучения и релаксации.

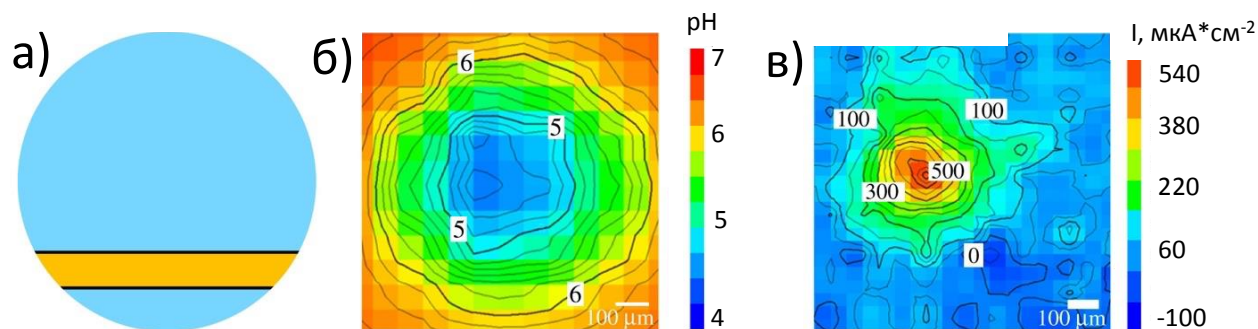


Рисунок 8. а) схематическое изображение поверхности электрода, б) карта pH над поверхностью покрытого липидным слоем электрода «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» после прохождения через него тока 5 мкА в растворе 150 мМ KNO₃, содержащем 60 мМ гидрохинона, в) анодная активность электрода, покрытого липидным слоем электрода «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» во время прохождения через него тока 5 мкА в растворе 150 мМ KNO₃, содержащем 60 мМ гидрохинона.

Для описания этого явления на границе раздела электродов (фотоэлектродов) с раствором использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса. В случае системы «TiO₂/(PSS/PEI)₃/липидный бислой» после облучения ультрафиолетом параболическая фазовая кривая трансформируется в S-образную, зависимость $|Z|$ от частоты смещается в сторону меньших значений импеданса, а эквивалентная схема, описывающая экспериментальные спектры не учитывает вклад липидного слоя (R_{LB} и C_{LB}). Во время релаксации в темноте импеданс-характеристики

«TiO₂/(PSS/PEI)₃/липидный бислой» постепенно возвращаются к исходным значениям, зарегистрированным до облучения (рисунок 9).

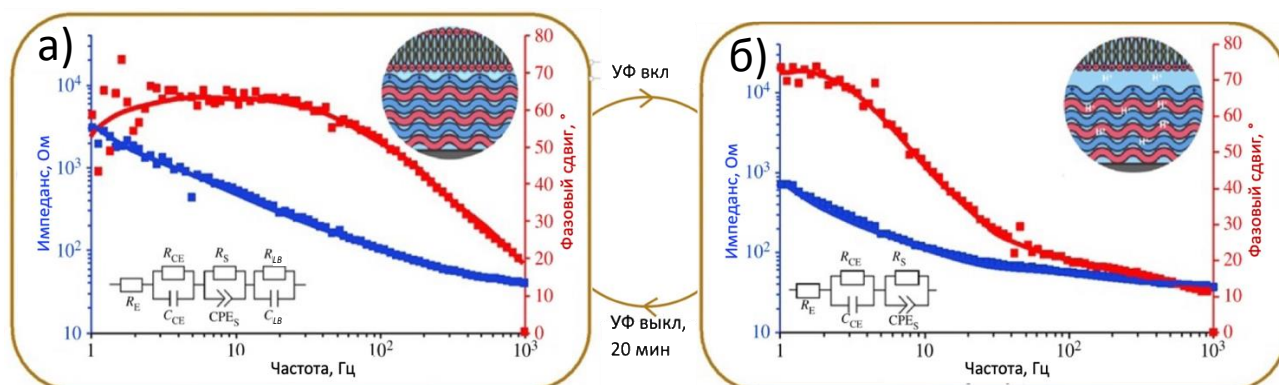


Рисунок 9. Схема поведения фотоэлектрода «TiO₂/(PSS/PEI)₃/липидный слой» при циклах включения-выключения облучения; графики Бодэ спектров импеданса в растворе 0,05 М NaCl «TiO₂(PSS/PEI)₃/липидный слой» а) до облучения и через 20 минут в темноте после облучения ультрафиолетом (365 нм), б) сразу после облучения; точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты моделирования; верхние вставки –схемы процессов на границе электрод-раствор, нижние –эквивалентные электрические схемы.

Описанная возможность управления липидным бислоем с помощью света представляет инструмент для захватывания веществ из раствора и «инкапсуляции» их под липидной мембраной. Для демонстрации этой концепции была под воздействием света выполнена инкапсуляция модельного электроактивного иона и проверена эффективность инкапсуляции электрохимическими методами (Рисунок 10).

В пятой главе “Электро- и фотоэлектрохимические ионные градиенты для новых способов обработки информации” показан эффект фотоэлектрохимического переключения фототока на немодифицированном анодированном диоксиде титана. Этот эффект использован для создания на основе TiO₂ надежной модели химических логических вентилях. Предлагаемая имитация логических функций в водных растворах позволит в дальнейшем интегрировать элемент с живыми объектами. Продемонстрированы вычисления в соответствии с логикой ‘ИЛИ’ (Рисунок 11) и ‘исключающее ИЛИ’ (Рисунок 12), а также показана более сложная система, где выбор между различной логикой осуществляется с помощью программирующего сигнала.

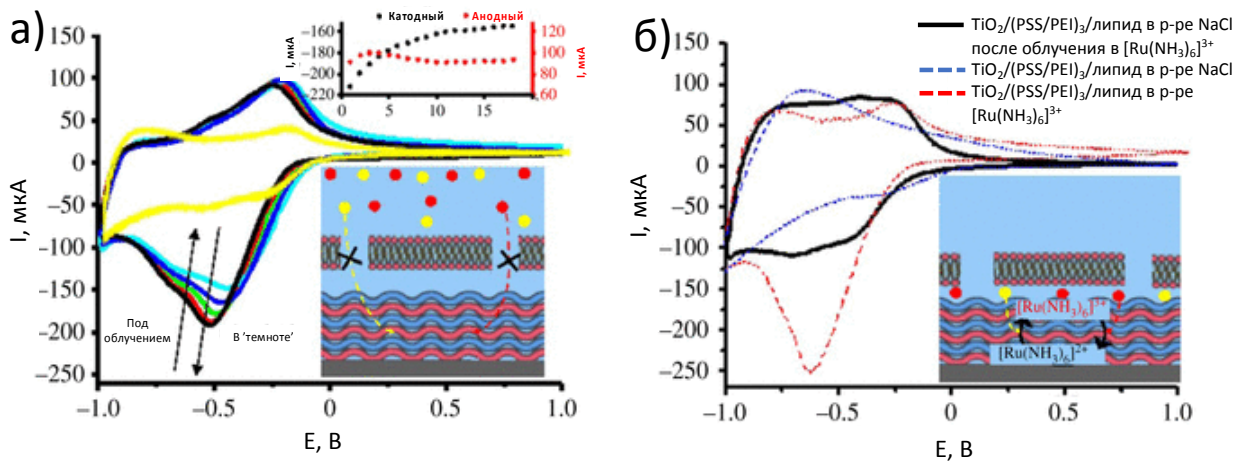


Рисунок 10. а) Циклические вольтамперограммы окислительно-восстановительного процесса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на фотоэлектроде « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » со скоростью сканирования 70 мВ/с при облучении и релаксации в темноте, верхняя вставка – изменение величины анодного и катодного токов, во время 20 циклов под облучением; б) циклические вольтамперограммы (70 мВ/с) « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » в растворе 0,5 М NaCl после облучения и релаксации в растворе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и нескольких промывок 0,5 М NaCl; « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » в объеме раствора $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в 0,5 М NaCl и « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » в 0,5 М NaCl.

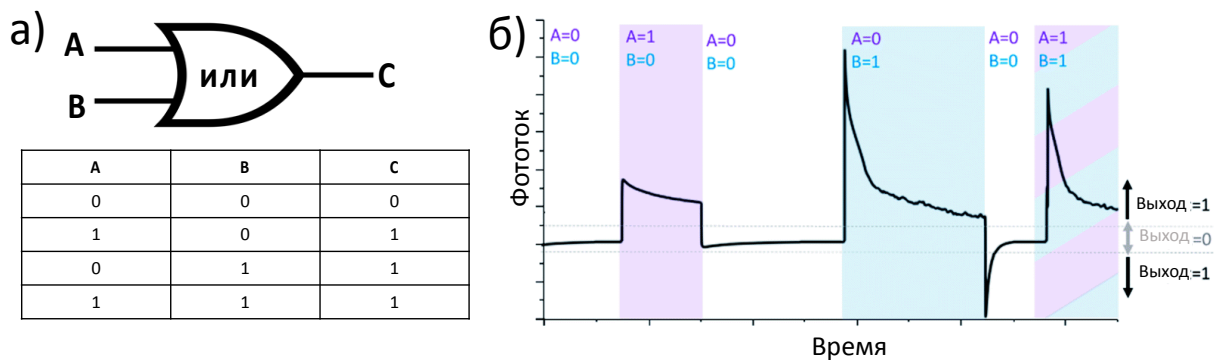


Рисунок 11. а) логический вентиль ‘ИЛИ’ и соответствующая таблица истинности, б) логика ‘ИЛИ’, реализованная на положительно поляризованном (+0,3 В) немодифицированном фотоэлектроде Ti/TiO₂.

Была продемонстрирована концепция осуществления основных логических операций с использованием ионов в качестве сигналов. Исследуемая система представляла собой несколько золотых электродов, помещенных в оксидный держатель. Показано, что электроды, пространственно организованные определенным образом, позволяют запускать распространение

градиентов pH и реализовывать различные паттерны пространственного распределения H^+ . Такие системы описаны в терминах логических вычислений, показана системы из двух электродов, выполняющая логическую операцию «И» в водном растворе гидрохинона (рисунок 13).

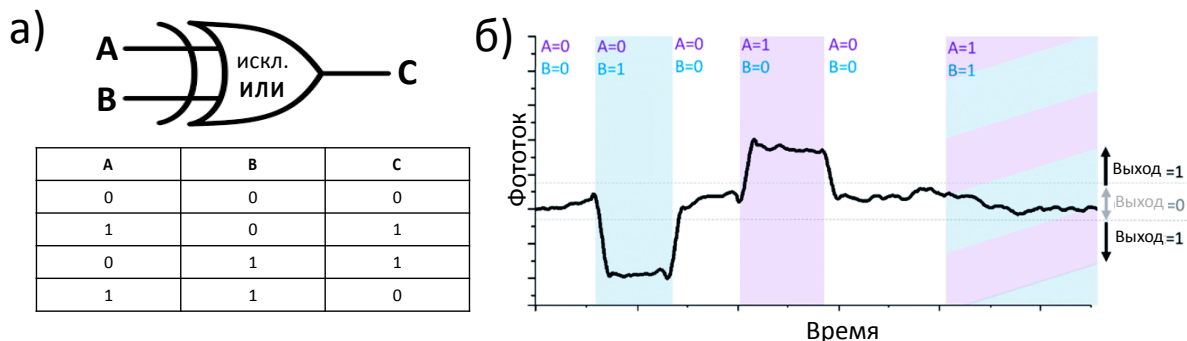


Рисунок 12. а) логический вентиль ‘исключающее ИЛИ’ и соответствующая таблица истинности, б) логика ‘исключающее ИЛИ’ реализованная на отрицательно поляризованном (-0,3 В) немодифицированном фотоэлектроде Ti/TiO₂.

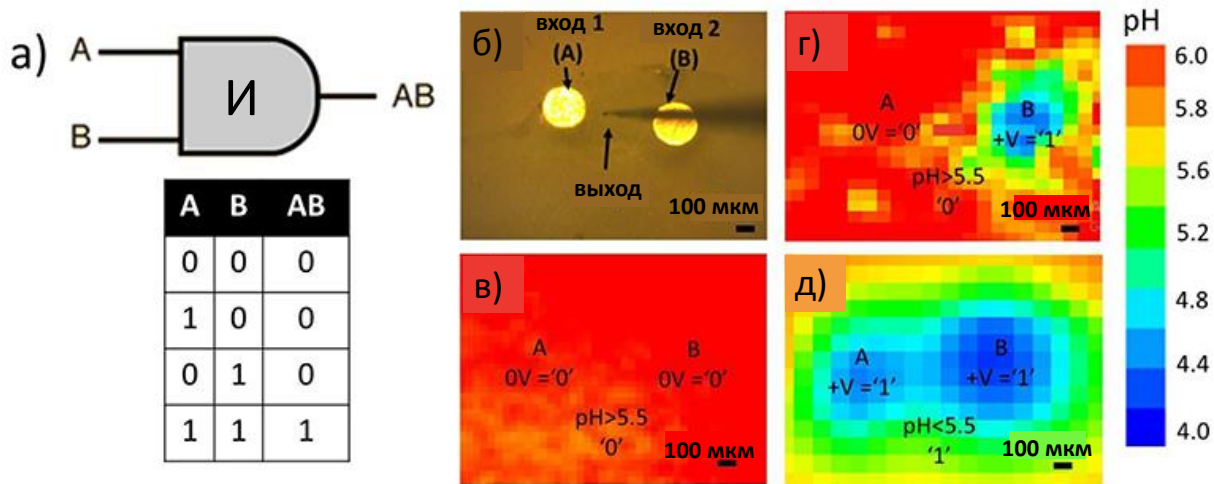


Рисунок 13. а) Логический вентиль ‘И’ и таблица истинности, б) система из двух электродов, встроенных в держатель из эпоксидной смолы, в–д) 2D-карты pH, полученные методом СИЭ вблизи поверхности двух электродов в растворе гидрохинона во время поляризации электродов в различных режимах и интерпретация с точки зрения логического вентиля ‘И’.

Исследована информационная энтропия Шеннона, связанная с перераспределением протонов в растворе при формировании ионных градиентов электрохимически и фотоэлектрохимически на золотых электродах и TiO₂

фотоэлектродах, модифицированных полиэлектролитными и липидными мембранами.

В шестой главе «Рост биопленок на поверхности полиэлектролитных слоев» показано, что нанесение полиэлектролитных покрытий позволяют изменять заряд и энергию поверхности агарового субстрата, чтобы влиять на образование биопленки в статических условиях.

Было показано, что поликатионные покрытия ингибируют рост биопленок на своей поверхности (рисунок 14). Также было обнаружено, что поликатионные покрытия, которые считались антибактериальными, приводили к образованию биопленок с большей поверхностной плотностью. Увеличение молекулярной массы поликатионов, используемых для нанесения покрытий, приводит к более ограниченному росту.

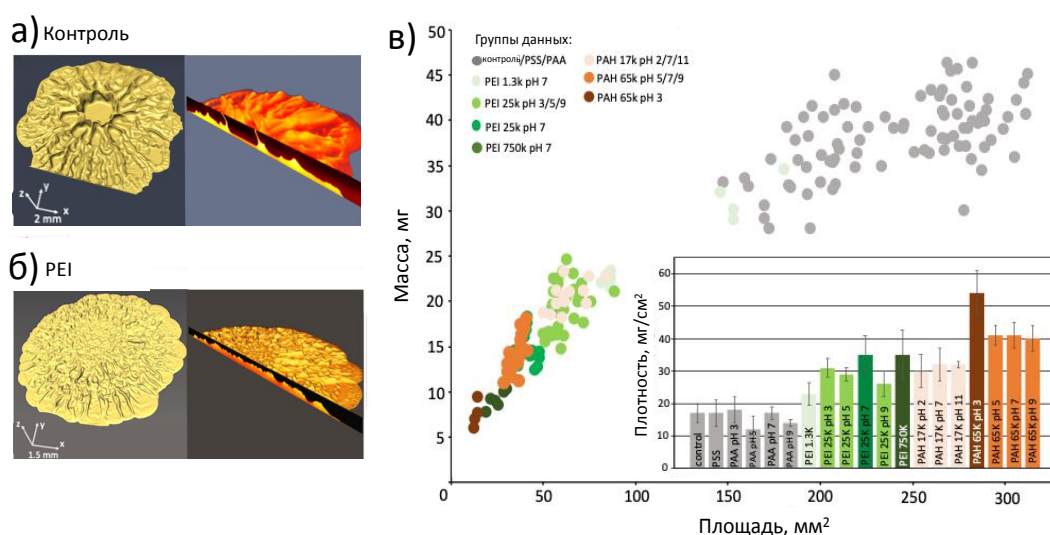


Рисунок 14. а) Рентгеновские микротомограммы биопленок, выращенных на а) чистом агаровом субстрате и б) агаровом субстрате, покрытом PEI с Mw ~ 25000 из раствора с pH 7; в) диаграмма корреляции массы биопленок и их площади; наборы данных, различия которых были признаны статистически незначимыми с помощью дисперсионного анализа, были сгруппированы, вставка – данные об поверхностной плотности биопленок.

Для покрытий из слабых поликатионов была продемонстрирована также зависимость характера роста биопленки от pH раствора, из которого было нанесено полиэлектролитное покрытие. Было обнаружено, что более положительные поверхности ограничивают рост биопленок в большей степени, что демонстрирует решающую роль заряда поверхности в контроле роста биопленки.

Кроме того, было показано, что покрытие из полиэлектролита влияет как на площадь распространения, так и (в меньшей степени) на количество произведенной биомассы, тем самым влияя на трехмерную архитектуру биопленки, растущей на покрытии конкретной природы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1) Продемонстрировано, что полиэлектролитные покрытия оказывают влияние на электро- и фотоэлектрохимическую активность металлических электродов и полупроводниковых фотоэлектродов. Показано, что модификация поверхности анодированного TiO_2 полиэлектролитными слоями приводит к росту его фотокаталитической активности. Облучение $\text{TiO}_2/(\text{PEI}/\text{PSS})_3$ приводило к снижению рН раствора в области, прилегающей к облучаемой поверхности до менее чем 4 с начальных 6,5-7, в то время как облучение поверхности чистого TiO_2 только до 4,5.

2) С помощью расчетов показано, что регулирование рН на границе раздела GaP с водным раствором позволяет предотвращать его фотокоррозию. Продемонстрирована эффективность использования слоев полиэлектролитов с рН-буферными свойствами для защиты GaP от фотокоррозии. Покрытие PEI/PSS, предотвращало анодное травление фотокатодов GaP и обеспечивало их продолжительную стабильную работу: фототоки оставались стабильно высокими после четырех часов непрерывного освещения GaP/PEI/PSS, в то время как на фотокатоде без покрытия плотность фототока снижалась за это время более чем в 10 раз.

3) Продемонстрировано, что, изменяя рН электро- и фотоэлектрохимически на границах раздела электрод (фотоэлектрод) – раствор можно контролировать электростатическое взаимодействие перезаряжаемых липидов с заряженной подложкой. Представлены электрохимические и фотоэлектрохимические подходы к изготовлению свободных липидных мембран, показан способ захвата и инкапсуляции компонентов раствора под липидной мембраной под воздействием света.

4) Показан эффект фотоэлектрохимического переключения фототока на немодифицированном анодированном TiO_2 . Этот эффект использован для создания модели химических логических вентилях: продемонстрированы вычисления в соответствии с логикой 'ИЛИ' и 'исключающее ИЛИ', а также система, где выбор между типом реализуемой логики осуществляется с помощью программирующего сигнала. Показана возможность осуществлять

логические вычисления с помощью электро- и фотопротонных градиентов и создавать различные паттерны концентрации протонов в растворах.

5) Полиэлектролитные покрытия были использованы для изменения заряда и поверхностной энергии агаровых субстратов, для управления образованием биопленок *E. Coli* в статических условиях: более протонированные и более положительные поверхности ограничивают рост биопленок в большей степени, что продемонстрировало решающую роль заряда поверхности в контроле скорости роста биопленки и ее фенотипа.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Brezhneva, N. Importance of buffering nanolayer position in Layer-by-Layer assembly on titania based hybrid photoactivity / N. Brezhneva, A. Nikitina, N. **Ryzhkov**, A. Klestova, A. V. Vinogradov, E. V. Skorb // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2019. - Т. 89. - N. 1. - С. 92-100.
2. Ulasevich, S. A. Natural silk film for magnesium protection: Hydrophobic/hydrophilic interaction and self- healing effect / S. A. Ulasevich, A. V. Nenashkina, N. V. **Ryzhkov**, G. Kiselev, V. Nikolaeva, A. Kiseleva, K. Mosina, E. V. Skorb, E. F. Krivoshapkina // Macromolecular Materials and Engineering. - 2019. - Т. 304. - N. 12. - 1900412.
3. Ulasevich, S. Light- to- Heat Photothermal Dynamic Properties of Polypyrrole- Based Coating for Regenerative Therapy and Lab- on- a- Chip Applications / S. Ulasevich, N. V. **Ryzhkov**, D. V. Andreeva, D. S. Özden, E. Piskin, E. V. Skorb // Advanced Materials Interfaces. - 2020. - Т. 7. - N. 21. - 2000980.
4. Ryzhkov, N. V. Localization of ion concentration gradients for logic operation / N. V. **Ryzhkov**, P. Nesterov, N. A. Mamchik, S. O. Yurchenko, E. V. Skorb // Frontiers in chemistry. - 2019. - Т. 7. - 419.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Ryzhkov, N. V. Photoelectrochemical photocurrent switching effect on a pristine anodized Ti/TiO₂ 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
9. Ryzhkov, N. V. Shannon entropy associated with electrochemically generated ion concentration gradients / **N. V. Ryzhkov**, V. Y. Yurova, E. V. Skorb // Наносистемы: физика, химия, математика. - 2020. - Т. 11. - N. 2. - С. 171-175.
10. 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.

Обзоры в рецензируемых журналах:

11. 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.
12. Ryzhkov, N. V. Feedback mechanisms at inorganic–polyelectrolyte interfaces for applied materials / **N. V. Ryzhkov**, N. Brezhneva, E. V. Skorb // Surface Innovations. - 2019. - Т. 7. - N. 3–4. - С. 145-167.

Тезисы конференций:

13. Ryzhkov, N. Diffusion limited electroless silver reduction on copper for 'porous monocrystal' / **N. Ryzhkov**, E. Skorb // Тезисы докладов конференции «4th Euro Bio-inspired Materials 2018». Потсдам, Германия. 19-22 марта 2018. <https://bioinspired2018.dgm.de/the-conference/scientific-programme/>.
14. Ryzhkov, N. V. Semiconductors for Light Regulating Proton Pumping / **N. V. Ryzhkov**, E. V. Skorb // Book of abstracts of the 2nd international conference PSNSPA 2018 – Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Application. Санкт-Петербург. 4-8 июня 2018. Т. 18.
15. Nikitina, A. Evolution of light-induced processes at heterostructured interfaces / A. Nikitina, Y. Lanchuk, O. Luneva, N. Ryzhkov, S. A. Ulasevich, E. V. Skorb // Book of abstracts of the 2nd international conference PSNSPA 2018 – Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Application. Санкт-Петербург. 4-8 июня 2018. Т. 36.

16. Рыжков, Н.В. Светоуправляемые процессы на границе раздела фаз полупроводниково-полиэлектролитно-липидных композитов / **Н. В. Рыжков**, Е. В. Скорб // Тезисы докладов кластера конференций 2018. Суздаль. 1-6 июля 2018. С. 437
17. Рыжков, Н.В. Светоуправляемые физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз гетероструктур полупроводник-полиэлектролит-липид / **Н. В. Рыжков**, Е. В. Скорб // Тезисы докладов Пятой международной конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем». Санкт-Петербург. 27-31 августа 2018. Спб: Изд-во «ЛЕМА». С. 260.
18. Ryzhkov, N.V. Coupling pH-regulated multilayers with inorganic surface for bionic devices and infochemistry / **N.V. Ryzhkov**, P. Nesterov, K. Nikolaev, E. V. Skorb // Book of abstracts of «The XXth international sol-gel conference». Санкт-Петербург, 25-30 августа 2019. С. 72
19. Ryzhkov, N.V. Coupling pH-regulated multilayers with inorganic surface for bionic devices and infochemistry / **N.V. Ryzhkov**, P. Nesterov, S. O. Yurchenko, E. V. Skorb // Book of abstracts of «The XXth international sol-gel conference». Санкт-Петербург, 25-30 августа 2019. С. 443
20. Рыжков, Н. В. Электрохимические и фотоэлектрохимические градиенты концентрации протонов для логических вычислений: перспективный подход к ионитронике и инфохимии / **Н. В. Рыжков**, П. Нестеров, К. Николаев, Е. В. Скорб // Тезисы докладов X-ой Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, 9-13 сентября 2019. С. 45
21. Рыжков, Н. В. Эффект индуцированного светом градиента протонов на поверхности полупроводников для управления супрамолекулярными системами / **Н. В. Рыжков**, F. Boulmedais, P. Schaaf, E. В. Скорб // Сборник тезисов VI-ой Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Туапсе, 22-26 сентября 2019. С. 72
22. Рыжков, Н.В. Фотостимулированные процессы на межфазных границах полупроводник-раствор / **Н. В. Рыжков**, П. В. Нестеров, Е. В. Скорб // Тезисы докладов «XIII-ой Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям». Санкт-Петербург, 7-9 октября 2019. СПб: Изд-во «ЛЕМА». С. 152
23. Ryzhkov, N. V. Light-induced ion fluxes for self-assembly and biomimetic information processing / **N. V. Ryzhkov**, E. V. Skorb // Book of abstracts of 'The 2nd international school-conference for young researchers Smart Nanosystems for Life'. Санкт-Петербург, 10-13 декабря 2019. С. 77-78.
24. Рыжков, Н. В. Изучение фотоэлектрохимических процессов на границах раздела фаз с помощью методов микроэлектродного детектирования / **Н. В. Рыжков**, Е. В. Скорб //

Тезисы докладов X-ой юбилейной всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2020». Казань, 16-20 Ноября 2020. Казань: Издательство Казанского университета. С. 49-50