

**федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский университет ИТМО»**

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Скорб Е.В.

Санкт-Петербург
2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

<u>ВВЕДЕНИЕ</u>	<u>5</u>
<u>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</u>	<u>11</u>
1.1.ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СОЗДАННЫЕ ГРАДИЕНТЫ pH	11
1.1.ФОТОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННЫЕ ГРАДИЕНТЫ pH	13
1.2.Полиионные сборки и метод ионного наслаивания.....	16
1.3.Адаптивные интерфейсы	21
<u>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</u>	<u>23</u>
2.1. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	23
2.2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ МИКРОЭЛЕКТРОДОВ	26
2.3. ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ НА РАБОЧИЕ МИКРОЭЛЕКТРОДЫ	26
2.4. ИЗУЧЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ.....	27
2.5. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ ИЗ АНОДИРОВАННОГО TiO_2	28
2.6. ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ НА ФОТОЭЛЕКТРОДЫ ИЗ АНОДИРОВАННОГО TiO_2	29
2.7. ИЗУЧЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕЗОПОРИСТОГО И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО TiO_2 ПОКРЫТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ СЛОЯМИ.....	29
2.8. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРО- И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТОДАМИ МИКРОЭЛЕКТРОДНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ.....	32
2.9. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ НА ФОТОКОРРОЗИЮ GaP34	
2.10. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЛИПИДНЫХ ВЕЗИКУЛ.....	35
2.11. ОСАЖДЕНИЕ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ	36
2.12. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СОСТОЯНИЯ ЛИПИДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ	37

2.13. ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ЗОНДОМ [Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃	38
2.14. ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ФОТОТОКА НА TiO ₂	39
2.15. РОСТ БИОПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ	40
2.16. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ БИОПЛЕНОК.....	40

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ НА ФОТО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

42

3.1. ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	42
3.2. ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	50
3.3. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	68

ГЛАВА 4. АДАПТИВНЫЕ ИНТЕРФЕЙСЫ, УПРАВЛЯЕМЫЕ ГРАДИЕНТАМИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ.....

71

4.1. ЛИПИДНАЯ МЕМБРАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ГРАДИЕНТЕ ПРОТОНОВ	71
4.2. ЛИПИДНАЯ МЕМБРАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ В ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ГРАДИЕНТЕ ПРОТОНОВ	81
4.3. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4	91

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРО- И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИОННЫЕ ГРАДИЕНТЫ ДЛЯ НОВЫХ СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ

93

5.1. ПОЛУЧЕНИЕ ПАТТЕРНОВ ИОННЫХ ГРАДИЕНТОВ.....	93
5.2. ЭФФЕКТ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ФОТОТОКА.....	98
5.3. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	106

ГЛАВА 6. РОСТ БИОПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ

108

6.1 ОГРАНИЧЕННЫЙ И НЕОГРАНИЧЕННЫЙ РЕЖИМЫ РОСТА БИОПЛЕНОК	108
6.2. ЭФФЕКТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	111
6.3. ЭФФЕКТ pH РАСТВОРА ИСПОЛЬЗОВАННОГО ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ.....	114
6.4. ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЛОЕВ НА МАКРОАРХИТЕКТУРУ БИОПЛЕНКИ	119
6.5. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 6	122

<u>ВЫВОДЫ</u>	<u>123</u>
<u>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</u>	<u>125</u>
<u>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</u>	<u>126</u>

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Управление наносистемами с помощью воздействия внешних электромагнитных полей представляет интерес ввиду возможности дистанционного переключения их свойств [1-3]. Эффект возникновения градиента pH на поверхности полупроводников при их локальном облучении в водных растворах [4, 5] открывает перспективы для создания светочувствительных структур, состоящих из полупроводниковых подложек и pH-чувствительных слоев (например, полиэлектролитов). В таких структурах изменение pH на границе раздела ‘полупроводник/раствор’ активируется светом, что позволяет добиваться переключений pH-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 pH позволяет расширить класс светочувствительных материалов, на которые можно дистанционно воздействовать, вызывая их функциональный отклик.

В качестве полупроводникового компонента светочувствительных структур использовался диоксид титана, поскольку этот материал характеризуется высокой химической стабильностью, нетоксичностью, стабильной и устойчивой фотокаталитической активностью. Также использовали фосфид галлия, материал чувствительный к видимому свету и рекордсмен по эффективности фотопреобразования.

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 pH-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) Совокупность данных, позволяющих сделать вывод, что 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. Так, тонкие полиэлектролитные сборки (PEI/PSS)₁₋₂ усиливали электрохимическую активность платиновых электродов при окислении гидрохинона с 70 до 90 мкА/см², а покрытие (PEI/PSS)₃/PEI ослабляли с 550 до 350 мкА/см². Одновременно с этим фотоэлектрохимическая активность

наноструктурированного анодированного TiO_2 возрастала при нанесении полиэлектролитных слоев $(\text{PEI/PSS})_3$ со 100 до 300 мкА/см^2 .

2) Вывод о том, что регулирование силы электростатического взаимодействия между липидной мембраной и полиэлектролитными слоями на подложке фотоактивного TiO_2 с помощью pH-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) Теоретический расчет термодинамических характеристик процессов на поверхности GaP при его анодном растворении вследствие фотокоррозии и совокупность экспериментальных данных, позволяющих сделать вывод, что сборка состава PEI/PSS из полиэлектролитов, обладающих pH-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) Принципы использования ионных градиентов, возникающих в результате электро- и фотоэлектрохимических процессов, в качестве носителей информации; представления об потоках энтропии Шеннона, связанных с конкретными распределениями ионов и распространением протонных градиентов.

5) Вывод о возможности реализации эффекта фотоэлектрохимического переключения фототока на немодифицированном анодированном наноструктурированном TiO_2 на титановой подложке и его использования в проведении логических вычислений в соответствии с логикой 'или' и 'исключающее или'.

6) Совокупность данных, позволяющая сделать вывод, что заряд pH-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 Дябльере, Швейцария, 2019), X Международная научная конференция "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" (Плёс, 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.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

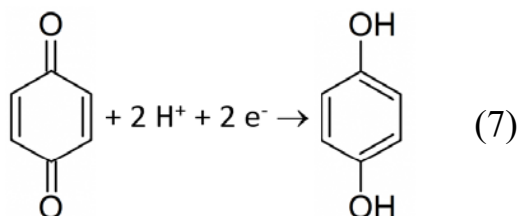
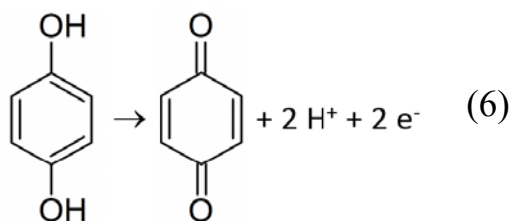
1.1. Электрохимически созданные градиенты pH

Перенос электрона во многих окислительно-восстановительных реакциях часто сопровождается процессами протонирования/депротонирования реагирующих молекул. Это приводит к изменению концентраций протонов или гидроксид-ионов в объеме реакционной смеси. В том случае, когда окислительно-восстановительная реакция протекает на поверхности электрода, происходит изменение pH преимущественно на границе раздела ‘электрод-раствор’. Величина возникающего градиента кислотности и глубина его распространения зависит от скорости электрохимического процесса, т. е. плотности тока и скорости диффузии протонов в растворе, а также его буферной ёмкости.

Наиболее изученными процессами, вызывающими изменения pH на границе ‘электрод-раствор’ являются реакции окисления (1) и восстановления (2) воды, окисления (3) и восстановления (4) перекиси водорода и восстановления кислорода (5).



Большой интерес представляют реакции окисления/восстановления гидрохинона/хинона (6), (7). Благодаря низкому окислительно-восстановительному потенциалу и относительной химической стабильности, хиноны широко используются в качестве электроактивных частиц для контролируемого образования/потребления протонов [6]. Изменение молекулярной структуры позволяет регулировать электрохимические свойства производных хинона [7].



Локальное значение pH на границе раздела электрод-электролит может влиять на кинетику и механизм различных электрохимических процессов, таких как восстановление диоксида углерода [8], электрохимическое осаждение металлов [9] и других нерастворимых пленок [10], осаждение CaCO_3 [11]. Изменения pH в приэлектродной области могут быть использованы также для высвобождения биомолекул из модифицированных электродов [12]. Большой интерес представляет также получение различных паттернов градиентов ионных концентраций в растворах. Была предложена конструкция микроэлектрода для создания стационарных линейных электрохимических градиентов концентрации протонов, перпендикулярных направлению потока в микроканалах (рисунок 1а, б) [13].

Измерение pH на межфазной границе на малом расстоянии от поверхности важно как для понимания механизмов формирования ионных градиентов на границах раздела, так и процессов, индуцированных этими градиентами. Для оценки значения показателя кислотности в диффузионном слое необходимы аналитические методы, обеспечивающие соответствующее задаче пространственное разрешение. Среди таких методов - Сканирующая Электрохимическая Микроскопия [14]. В этом методе электроды микроскопических размеров, позволяют проводить измерения pH на границах раздела [15]. Один из вариантов метода, позволяющий с помощью потенциометрических микроэлектродов измерять градиенты концентрации ионов на границах раздела, а также картировать их с микрометровым разрешением по

поверхности называется методом Сканирующего Ионоселективного Электрода (СИЭ).

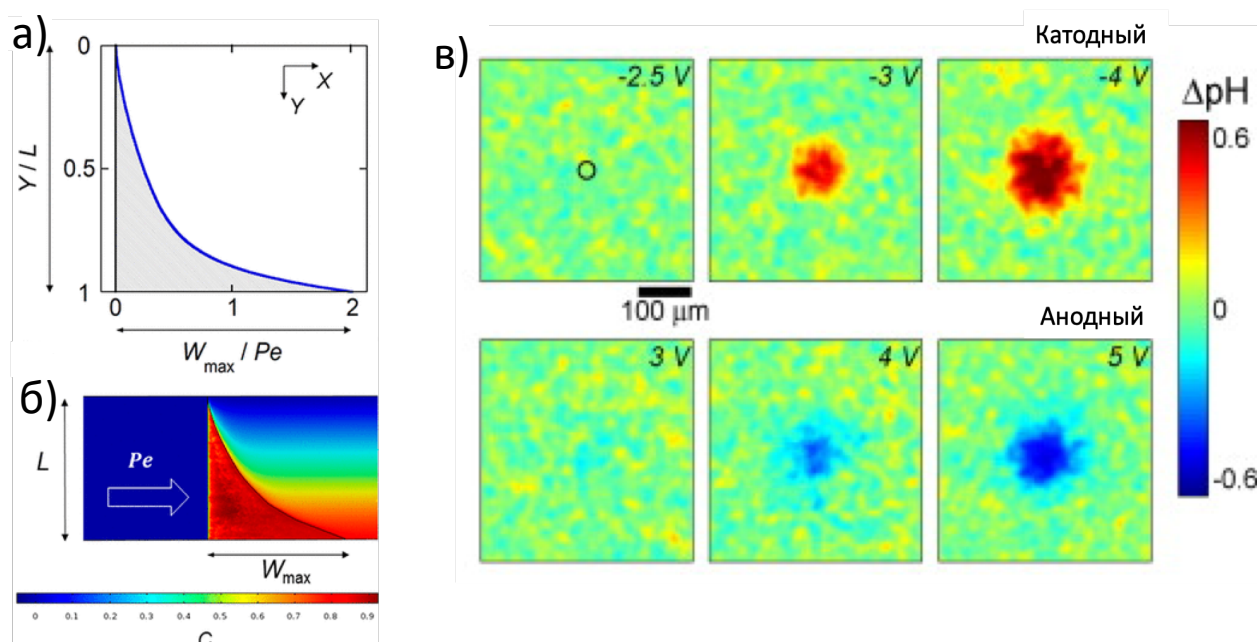


Рисунок 1. а, б) Оптимизированная геометрия электрода для создания линейного градиента концентрации в микрофлюидном устройстве: а) изображение формы электрода на дне микроканала, б) смоделированный профиль концентрации ионов [13], в) запускаемый светом анодный и катодный электролиз воды на кремнии: образцы получаемых градиентов рН [4].

Спектроскопические измерения рН были также успешно использованы для измерения локальных значений рН на границе раздела фаз [16]. В частности, эффективность для решения этой задачи продемонстрировала инфракрасная спектроскопия [17] и флуоресцентная микроскопия [18].

1.1. Фотохимически полученные градиенты рН

Перспективной представляется использование индуцированного излучением изменения рН. Существуют вещества, которые под воздействием облучения претерпевают диссоциацию, конечные продукты которой – кислоты. Такие вещества называют фотокислотами или фотогенераторами кислот. Ионные

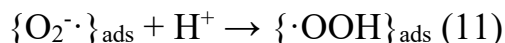
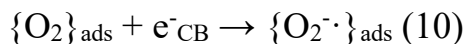
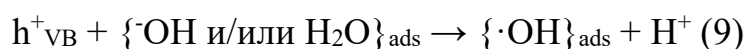
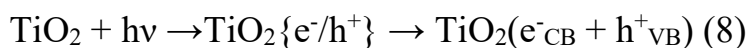
фотокислоты обычно содержат ониевые катионы: арилдiazоний, диарилгалоний, триарилсульфоний и триарилфосфоний с комплексными галидами металлов (BF₃; SbF₆⁻; AsF₆⁻; and PF₆⁻) в качестве противоионов [19]. При освещении излучением длины волны в пределах 200-300 нм они диссоциируют по радикальному механизму образуя протонные кислоты. Кроме того, для получения кислот можно использовать и неионные фотогенераторы кислот. Так при облучении можно получать карбоновые кислоты из их о-нитробензиловых эфиров и 1-оксо-2-производных диазонафтохинон-5-арилсульфоната, сульфоновые кислоты можно получить при фотолизе их 2-нитробензиловых эфиров, иминосульфонатов, производных 1-оксо-2-диазонафтохинон-4-сульфоната, N-гидроксиимидсульфоната, три(метансульфонилокси)бензола и его гомологов, а фосфорные кислоты из производных триарилфосфата [20].

Недавно было показано, что градиент pH может возникать на поверхности планарных полупроводников при освещении. Такая возможность впервые была продемонстрирована при создании микроградиентов pH на фотоэлектроре из a-Si [4] (рисунок 1в).

Большой интерес с этой точки зрения представляет диоксид титана. Благодаря устойчивой и воспроизводимой фотоактивности, а также стабильности и нетоксичности, он широко используется при разработке солнечных элементов [21] и в фотокаталитических приложениях [22]. Помимо того факта, что диоксид титана существует в нескольких кристаллических модификациях, он также может быть получен в различных формах, таких как, например, нанотрубки [23], нановолокна [24] и наноленты [25], поэтому широкий диапазон фотокаталитических характеристик может быть получен с помощью TiO₂ различной кристалличности [26], фазового состава и формы [27]. Еще большее разнообразие фотоэлектрохимических свойств может быть достигнуто также за счет легирования [28] и модификации поверхности [29].

Под воздействием излучения с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника происходит образование фотоэлектронов и

дырок. Образующиеся в результате активные частицы могут участвовать в различных процессах, приводящих к расщеплению воды (8)-(11) [30]:



Недавно было продемонстрировано, что локальное освещение поверхности высокоупорядоченных массивов нанотрубок на титане (Ti/TiO₂), полученных путем анодирования титановой фольги запускает поток протонов из облученной области даже в отсутствие внешней поляризации [5, 31]. Под действием электрического поля перехода Шоттки Ti/TiO₂ и из-за изгиба зон полупроводника вверх происходит эффективное пространственное разделение зарядов: фотовозбужденные дырки (h⁺) достигают границы раздела TiO₂ - раствор. Там h⁺, которые являются сильными окислителями, могут реагировать с водой, и в результате фотолиза воды возникает выраженный градиент pH.

На диоксиде титана был показан также интересный эффект фотоэлектрохимического переключения фототока. Этот эффект заключается в том, что при соответствующей поляризации и/или освещении излучением с подходящей энергией фотонов может наблюдаться переключение между анодным и катодным фототоком для полупроводников n-типа и наоборот для полупроводников p-типа [32]. В частности, переключение наблюдалось на фотоэлектродах, изготовленных из нанокристаллического TiO₂, модифицированного цианоферратом и комплексами рутения [33], тиамином, фолиевой [34] и карминовой [35] кислотами. Изменение поляризации или характера облучения позволяет переключать активность фотопроводящего электрода с фотокатодной на фотоанодную и наоборот и вырабатывать фотокаталитически гидроксид-ионы или протоны соответственно [4]. Таким образом, использование фотопроводящих подложек с эффектом фотоэлектрохимического переключения фототока делает возможным создание гибкой и настраиваемой системы электродов для формирования желаемых паттернов градиентов pH.

Преобразование световой энергии в ионные градиенты может также стать важным направлением использования многих других полупроводниковых материалов. Так, большой интерес представляют полупроводниковые соединения семейства III-V, которые идеально подходят для создания фотоэлектрохимических устройств благодаря своим выдающимся оптоэлектронным свойствам. В частности, мировые рекорды эффективности фотоэлектрического преобразования [36] и фотолиза воды [37] были достигнуты с помощью солнечных элементов на основе полупроводниковых структур III-V. Важно, что в отличие от TiO_2 соединения класса III-V чувствительны к свету видимого диапазона.

1.2. Полиионные сборки и метод ионного наслаивания

Материалы, реагирующие на стимулы и способные вести себя заранее определенным образом, получают в наше время большое распространение. Эти материалы находят применение в разнообразных областях, таких как доставка лекарств [38], тканевая инженерия [39], биосенсоры [40], сенсоры окружающей среды [41] и материалы, преобразующие химические, биохимические и физические сигналы в отклики разного типа [42].

Принимая во внимание многообразие способов получения градиента pH на границах раздела, большой интерес для создания адаптивных интерфейсов представляют pH-чувствительные материалы. Важными представителями класса pH-чувствительных материалов являются полиэлектролиты — заряженные полимеры, содержащие множество ионных групп. Такие молекулы чувствительны к ионной силе раствора в котором они находятся [43], а слабые полиэлектролиты ещё и к pH [44].

Формирование покрытий методом полиионной сборки заключается в последовательном осаждении противоположно заряженных компонентов, связывающихся, в основном, электростатически (например, полиэлектролитов, белков, наночастиц) на поверхность подложки. Свойства покрытий,

сформированных таким образом, могут определяться используемыми компонентами и их функциональностью [45, 46], а также свойствами раствора, в котором они находятся или из которого были ранее осаждены [47, 48]. Различные параметры, такие как ионная сила [49], плотность заряда [50], pH и температура [51] влияют на внутреннюю структуру полиэлектролитных слоев.

Большое внимание было уделено описанию диффузии в полиэлектролитных многослойных материалах. Так, было предложено несколько моделей диффузии в ультратонких полиэлектролитных пленках [52, 53] и обнаружено, что проницаемость полиэлектролитных мембран зависит в основном от состава пленки, а не от ее толщины [54]. Продemonстрировано также, что полиэлектролитные мультислои, сформированные исключительно слабыми полиэлектролитами, более склонны транспортировать небольшие молекулы или ионы, тогда как покрытия, собранные из сильных полиэлектролитов, менее проницаемы [55]. Было показано, что на поток ионов через полиэлектролитную мембрану существенно влияет соотношение компонентов: избыточное содержание поликатиона или полианиона изменяет диффузию [56], а внешний слой полиэлектролитной сборки несущий некомпенсированный заряд блокирует проникновение одноименно заряженных частиц [57]. Так было продемонстрировано, что электродная реакция может быть полностью подавлена при значении pH, когда внешний слой полиэлектролитной сборки на поверхности электрода приобретает тот же заряд, что и электроактивные частицы в растворе, но протекать при тех значениях pH, когда электроактивная молекула и верхний слой полиионной сборки заряжены противоположно. Например, такой эффект наблюдался, когда внешний слой полиэлектролитной сборки на поверхности электрода был представлен полиэлектролитом с оксазиновым переключателем [58], заряженным положительно при pH 3 и отрицательно при pH 10. Использовались положительно и отрицательно заряженные электрохимически активные частицы: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. В кислой среде, когда верхний слой полиэлектролитной мембраны на поверхности электрода заряжен положительно, проницаемость катиона $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ была заблокирована и катодная реакция не

протекала, в то время как окисление $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на том же электроде по-прежнему протекало. В растворе с pH 10 наблюдалась противоположная ситуация (рисунок 2а, б) [58].

В то же время полиионная сборка полидиаллилдиметиламнийхлорида (PDADMAC) и сополимера полистиролсульфоната и малеиновой кислоты (PSS-MA) становилась полностью непроницаемой как для катионных, так и анионных электрохимически активных частиц при высоких pH и проницаема только для отрицательных частиц в кислой среде [59].

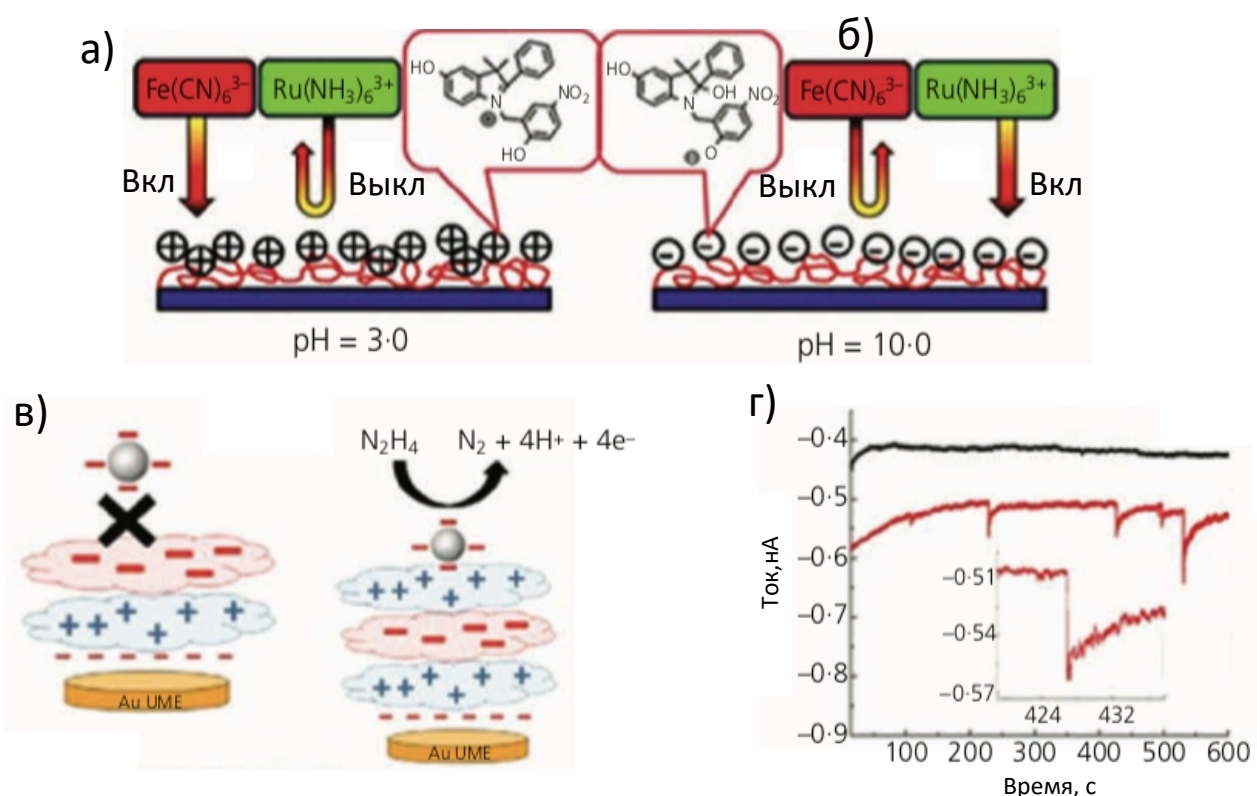


Рисунок 2. а, б) pH-зависимое переключение электроактивной полиионной сборки [58], в, г) зависимость электрохимического отклика золотого электрода от архитектуры полиионной сборки, осажденной на его поверхность [60].

Эксперимент по окислению гидразина на золотом электроде, покрытом поли-L-лизином (PLL) и поли-L-глутаминовой кислотой (PGA) в растворе, содержавшем также дисперсию отрицательно заряженных наночастиц золота, показал, что перенос электрона происходил только в моменты столкновения

отрицательных проводящих частиц с поверхностью покрытого поликатионом поляризованного электрода (рисунок 2 в,г) [60].

Была продемонстрирована экспоненциальная зависимость проводимости постоянного тока многокомпонентных полиэлектролитных слоев от влажности, что похоже на поведение протонных проводников. Использование различных катионов в качестве противоионов к полианионам при сборке полиэлектролитных слоев показала, что вклад катионов металлов в проводимость полиэлектролитных слоев не является решающим. В этом случае протоны были идентифицированы как заряженные частицы, доминирующие в ионной проводимости [61]. Для полимеров с более гибкими цепями была показана бóльшая проводимость. Так полиэлектролитные слои, состоящие из модифицированных фосфазенов, характеризовались в десять раз большей проводимостью по сравнению с полиионной сборкой PАН/PSS, что может быть связано с более высокой подвижностью ионов в полиионных сборках, составленных из полимеров с гибкими каркасами. Открытыми, однако, остаются вопрос влияния повышенной гидрофобности ионных полифосфазенов на ионную подвижность в таких слоях и возможности оптимизации ионной проводимости в многослойных полиэлектролитах путем введения большего количества гидрофильных групп в структуру полимера для уменьшения гидрофобности и усиления ионной сольватации [62]. Кроме этого, было показано, что диффузия электроактивных частиц к электроду через слои полиэлектролитной мембраны может значительно зависеть от природы фонового электролита [63, 64]. Методом спектроскопии электрохимического импеданса обнаружено, что для полиэлектролитных щеток, пришитых к поверхности электрода, увеличение концентрации электролита в растворе (рост его ионной силы) приводит к схлопыванию полимерных щеток и блокированию транспорта электронов через границу раздела электрод-раствор, в результате чего снижается проводимость покрытого полимерной щеткой электрода. При этом набухшие полимерные щетки в растворе с низкой ионной силой обеспечивают хорошую проницаемость электроактивных молекул [63].

Также активно исследовалась динамика внутренней структуры полиэлектролитных многослойных материалов [65, 66]. Известно, что полиэлектролитные слои в многослойных структурах не идеально стратифицированы, полимерные цепи поликатионов и полианионов в значительной степени взаимопроникают [67], и мобильны благодаря слабым ковалентным связям и нековалентным взаимодействиям (водородные связи, электростатические взаимодействия), удерживающим их вместе [68, 69]. На примере многослойных полиэлектролитных сборок с инкапсулированными в полимерные слои металлическими наночастицами было показано, что, если полиэлектролиты организованы в стратифицированные слои (как в полиионной сборки PSS и полиаллиламина с ферроценом (PA-FC)), перенос электронов происходит при туннелировании электронов между металлическими частицами, разделенными слоями непроводящего полимера. В полиэлектролитной сборке PGA и полиаллиламина с ферроценом (PGA/PA-FC) молекулы полиэлектролитов могут свободно диффундировать, в результате в некоторые моменты их движение приводит к контакту металлических примесей друг с другом и электродом, что способствует переносу электронов и увеличивает проводимость композита. В сшитой полиэлектролитной мембране PGA/PA-FC, молекулы полимеров подвижны в гораздо меньшей степени, поэтому перенос электронов в таких слоях происходит как и в случае PSS/PA-FC за счет перескока электронов с одной металлической частицы на другую [70]. Молекулы полиэтиленоксида различной молекулярной массы использовали в качестве зонда для наблюдения за процессом диффузии сквозь полиионные слои, составляющие стенку полиэлектролитной капсулы. Для небольших цепей полиэтиленоксида ($M_w < 10000$ г/моль) была показана сильная зависимость скорости обмена от длины цепи молекулы зонда. Для молекул бóльших молекулярных масс наклон графика зависимости скорости обмена от длины цепи молекулы зонда уменьшается почти на порядок, что указывает изменение механизма диффузии [71].

Полиэлектролитные слои, таким образом, могут рассматриваться как инструмент контроля ионных потоков и переноса зарядов.

1.3. Адаптивные интерфейсы

Полиэлектролиты позволяют также модифицировать поверхность и функционализировать ее: изменять энергию и механические характеристики.

Заряженные молекулы полиэлектролитов очень чувствительны к параметрам окружающей среды. Так, обратимое увеличение толщины полиионных сборок порядка 5–10% может быть достигнуто за счет проникновения хлорид-ионов внутрь полиэлектролитных мембран на поверхности электродов при электрохимическом восстановлении $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ для компенсации возникающего избыточного положительного заряда [72]. Это явление было использовано для демонстрации электрохимического контроля смачиваемости поверхности модифицированной поликатионной щеткой поли(2-(метакрилоилокси)этилтриметиламмонийхлорида) (РМЕТАС) с феррицианид-ионами в качестве противоионов. Изменение поляризации с отрицательной на положительную индуцирует обратимое переключение состояния щеток РМЕТАС между линейным и свернутым состояниями, вызванное восстановлением и окислением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ соответственно и компенсацией избыточного положительного заряда внедрением хлорид-ионов. В результате, наблюдаются обратимые изменения краевых углов смачивания поверхности [73].

Ионизация слабых полиэлектролитов на поверхности электрода под приложенным потенциалом приводит к усилению внутримолекулярного отталкивания между заряженными фрагментами полимерных молекул, что способствует конформационным изменениям. В результате может наблюдаться переход от гидрофобного к гидрофильному состоянию поверхности и наоборот. Набухание PSS-блок-РАА при отрицательной поляризации приводило к увеличению краевого угла смачивания воды [74].

Обратимое набухание полиэлектролитных слоев при приложении потенциала может приводить также к обратимым деформациям подложек, вызванным конформационными изменениями полимеров. На основе такой системы может быть создана простая и универсальная платформа для наноактуаторов.

Электроиндуцированное механическое переключение было продемонстрировано с использованием кантилевера, модифицированного РМЕТАС щетками [75]. Кроме того, была продемонстрирована наноактуация сборок ‘полигликолевая кислота/полиаллиламингидрохлорид’ и ‘карбоксиметил целлюлоза/полидиаллилдиметиламмонийхлорид’ (СМС/PDADMAC) при приложении переменного потенциала. Актуация первой из них была вызвана окислением/восстановлением ферроцианида/феррицианида, тогда как эффект в СМС/PDADMAC наблюдался благодаря потенциалу Доннана [76].

Поскольку компоненты полиэлектrolитных сборок связаны друг с другом в значительной степени на основе электростатического взаимодействия, они очень чувствительны к влиянию электрических полей, это может быть использовано для контролируемого релиза. Был показан релиз ДНК, инкапсулированной в полиионную сборку на поверхности электрода [77], при приложении потенциала и, например, релиз кальцеина из липидных везикул, встроенных в слои полиэлектrolита, для доставки в живые клетки на поверхности этой полиэлектrolитной сборки [78]. Сообщалось также о разработке способа отслоения трехмерных гидрогелей с инкапсулированными клетками от поверхности питательного субстрата [79]. Полиионная сборка поли-L-лизина и гиалуроновой кислоты с метакрилированным хитозаном на поверхности была нанесена на проводящую подложку оксида индия-олова. На поверхности такой полиионной мембраны был получен гидрогель на основе гепарина, который отделялся от подложки при растворении полиэлектrolитной сборки в результате приложения к электроду окислительного потенциала. Электрическая поляризация при этом не влияла на жизнеспособность и функции клеток внутри гидрогелей.

Таким образом, полиионные сборки могут играть важную роль не только в настройке функций электродов, но также и в создании нового умного материала, реагирующего на стимулы. Внешние воздействия могут служить триггерами различных процессов на интерфейсах: переключения смачиваемости поверхности, высвобождения инкапсулированного вещества, отделения/отслаивания.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

2.1. Материалы и оборудование

Для изготовления TiO_2 -фотоэлектродов использовали титановые пластины (99.6%) толщиной 1 мм. Для получения золотых электродов – золотую проволоку диаметром 0,2 мм производства Agar (Великобритания). Для получения платиновых электродов – платиновую проволоку диаметром 0,1 мм.

Для нанесения полиэлектrolитных покрытий на золотые и платиновые электроды, а также фотоэлектроды TiO_2 использовали разветвленный полиэтиленимин (PEI) Mw 70 кДа в виде 30% водного раствора производства Alfa Aesar; полистиролсульфонат (натриевую соль) (PSS) Mw 500 кДа производства Polysciences Inc.

Электрохимические градиенты протонов изучали в растворе гидрохинона производства Sigma Aldrich

Для изучения антикоррозионных свойств биологических полимеров использовали пластины магния ($\geq 99,5\%$), шелк паука *Linothele fallax*. Для приготовления раствора шелка использовали трифторуксусную кислоту ($\geq 99\%$) производства Sigma-Aldrich.

В экспериментах по изучению электрохимических свойств покрытого полимерами мезопористого диоксида титана использовали PSS Mw 70 кДа и полипиролл (PPy), оба - Sigma-Aldrich.

В экспериментах с покрытиями диоксида титана, полученными методом струйной печати, использовали изопропоксид титана (IV) (97%), 2-пропанол (99,5%), азотную кислоту (65%) от Sigma-Aldrich. Этанол (96%) производства ХимМед и этиленгликоль (98%) производства ЛенРеактив использовали для приготовления чернил TiO_2 для печати. В качестве подложек для печати использовались пластины n-Si ($d = 150$ мм). PSS Mw 1000 кДа, PEI Mw 750 кДа в виде 50% раствора от Sigma-Aldrich использовали для нанесения полиэлектrolитных слоев на коллоидный TiO_2 и напечатанные из чернил

коллоидного TiO_2 методом струйной печати покрытия. Родамин 6G (95%) от Sigma Aldrich, и метиленовый голубой использовали для исследования фотокаталитической активности нанокристаллического TiO_2 . Люминол использовали для оценки количества активных кислородных соединений, образующихся при фотолизе воды на поверхности TiO_2 .

Фотокоррозия исследовалась на примере GaP (100), легированного цинком до уровня $1,8\text{--}2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ производства Института Технологий Материалов для Электроники (Варшава, Польша). Защитные покрытия наносили из PEI Mw 70 кДа и PSS Mw 500 кДа производства Sigma–Aldrich.

Для изготовления липидных мембран использовали жидкий соевый лецитин Lecisoy 400, содержащий преимущественно фосфатидилхолин производства Cargill (США). В процессе нанесения липидной мембраны использовали также гексан производства Экос-1 (Россия).

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ производства Sigma Aldrich использовали в качестве электрохимически активного зонда.

В экспериментах по выращиванию биопленок *E.coli* на поверхностях, обработанных различными полиэлектролитами, использовались разветвленный PEI Mw~1300, Mw~25000 и Mw~750000, полиаллиламигидрохлорид (ПАН) Mw~17000 и Mw~65000, PSS Mw~1000000, полиакриловую кислоту (ПАА) Mw~450000 от Sigma Aldrich. Среда LB (Luria/Miller) производства Roth использовали для получения бактериальных суспензий. Микроколонии были выращены на агаре-LB (Luria/Miller) производства Roth. Биопленки выращивали на бессолевым агаре-LB, содержащим 10 г/л триптона, 1.25 г/л дрожжевого экстракта и 18 г/л бактериологического агара (все - Roth).

Все вещества использовали без дополнительной очистки.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостатов PalmSens4 potentiostat (Нидерланды) и Ivium Compactstat.h (Нидерланды).

Для печати покрытий TiO_2 из коллоидных чернил использовали Исследовательский струйный принтер Dimatix D2850.

Для локальных электрохимических измерений использовали комплекс сканирующего вибрирующего электрода – сканирующего ионселективного электрода (СВЭ-СИЭ) производства Applicable Electronics (США) под управлением программы ASET (Sciencewares, США). В качестве вибрационного зонда для экспериментов методом сканирующего вибрирующего электрода (СВЭ) использовался изолированный Pt-Ir микрозонд (Microprobe Inc., США). Прибор измеряет разность потенциалов ΔV между двумя точками, находящимися на расстоянии Δr друг от друга – крайними точками вибрации зонда. Это осуществляется с помощью вибрирующего (с амплитудой Δr) зонда, сканирующего поверхность образца. Перед использованием зонд платинизировали в растворе хлорида платины для получения шарика платиновой черни небольшого диаметра на его открытом конце. Раствор для покрытия содержал 18 мл дистиллированной воды, 0,2 мл 1% раствора ацетата свинца, 2,0 мл 10% хлорида платины ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Платинизацию проводили путем пропускания тока 200-800 нА через Pt-Ir микрозонд в описанном выше растворе до того момента, когда на конце электрода не образовывался платиновый сферический наконечник диаметром 30 мкм. При измерениях зонд вибрировал перпендикулярно поверхности образца на высоте 150 мкм. Амплитуда колебаний составляла 30 мкм, при этом зонд вибрировал с частотой 136 Гц. Также в раствор был опущен платиновый электрод сравнения. Данные пересчитывались с учетом проводимости раствора в величины ионных токов.

Измерения методом сканирующего ионселективного электрода (СИЭ) проводились с использованием стеклянных капиллярных микроэлектродов с диаметром 2 мкм, изготовленных из капилляров из боросиликатного стекла с внешним диаметром 1,5 мм. Капилляры силанизировали, вводя 200 мкл N, N-диметилтриметилсилиламина в стеклянную камеру во время их отжига при 200°C. Капилляры заполняли жидкой протонно-селективной мембраной на основе Hydrogen Ionophore Cocktail I (Sigma Aldrich) и внутренним раствором 0,1 М KCl + 0,01 М KH_2PO_4 с Ag/AgCl проволокой внутри. Хлорсеребряный электрод также использовали в качестве внешнего электрода сравнения. pH-селективные

микроэлектроды были откалиброваны с использованием буферных растворов для pH в диапазоне pH от 3 до 8. Локальная концентрация H^+ изучалась на высоте 25 мкм над поверхностью образца. Время сбора данных для каждой точки данных СВЭ и СИЭ составляло 0,6 и 2,5 с соответственно.

Использовали также Сканирующий Электронный Микроскоп Tescan Vega 3 (Чехия), Атомно-Силовой Микроскоп Solver Next (Россия), Анализатор формы капли Krus DSA25 (Германия), Анализатор размера частиц и дзета-потенциала Photocor compact-z (Россия), флуоресцентный спектрофотометр Cary Eclipse 5301 (Agilent Technologies, США), ультразвуковые генераторы USG - 5522 (БГУИР, Беларусь) и UIP1000hd (Hielscher Ultrasonics, Германия), спектрофотометр Cary 60 (Agilent Technologies, США), кварцевые микровесы EQCM 10M (Gamry Instruments, США) и QSence Explorer (Biolin Scientific, Швеция), стереомикроскоп Zeiss AxioZoom.V16, рентгеновский микротомографический сканер EasyTom, RX Solutions, снабженный микрофокусной трубкой XRay150 (RX-Solutions).

2.2. Изготовление рабочих микроэлектродов

Отрезки золотой или платиновой проволоки длиной 2–3 см заливали эпоксидной смолой так, чтобы круглое поперечное сечение проволоки оставалось доступно для воздействия внешней среды на плоской поверхности полученного держателя. С обратной стороны делали контакты для присоединения к потенциостату. Перед осаждением полимерных сборок электроды промывали ацетоном, затем этанолом и большим количеством дистиллированной воды.

2.3. Осаждение полиэлектролитных слоев на рабочие микроэлектроды

Осаждение полиэлектролитных мембран на золотые и платиновые электроды в эпоксидной смоле выполняли с использованием классической методики

полионной сборки. 2 мг/мл растворы PEI и PSS были приготовлены в 0,5 М водном растворе NaCl. Затем на электроды попеременно наносили растворы полианиона и поликатиона. Для нанесения каждого слоя требовалось 20 минут, после чего электроды промывали избытком дистиллированной воды и высушивали в потоке воздуха. Было нанесено всего семь слоев, в результате чего была получена многослойная полиионная сборка состава $(\text{PEI/PSS})_3/\text{PEI}$. Кроме того, отдельно были получены образцы ‘золото/PEI’, ‘золото/PEI/PSS’, ‘золото/PEI/PSS/PEI’, ‘золото/PEI/PSS/PEI’.

Процесс осаждения полиэлектролитных слоев на поверхность золота изучался методом пьезоэлектрического микровзвешивания. Для этого использовали кварцевые кристаллы, покрытые золотом. Наблюдали сдвиг третьего обертона резонансной частоты кристалла и коэффициент рассеяния энергии в зависимости от времени для различных стадий адсорбции. Эксперименты проводились на приборе Q-Sense E1. Фундаментальная резонансная частота кристалла составляла 5 МГц. Перед измерением кристаллы очищали, обрабатывая озоном и ультрафиолетовым облучением, и промывали деионизованной водой и этиловым спиртом. Многослойная полиэлектролитная сборка была получена путем попеременной инъекции 400 мкл растворов полиэлектролитов (2 мг/мл растворов PEI и PSS) в течение 5 минут с последующей 5-минутной промывкой 400 мкл деионизованной воды.

2.4. Изучение антикоррозионных свойств биологических полимерных покрытий

Перед экспериментом магниевые пластины полировали для удаления оксидного слоя и промывали ацетоном с последующей сушкой при 90°C. 30 мг натурального шелка паука *Linothele fallax* дважды промывали этанолом и изопропанолом, чтобы избавиться от механических примесей. Промытый материал шелка сушили под вакуумом в течение 12 часов. Затем 25 мг полученного

высушенного образца диспергировали в 500 мкл концентрированной трифторуксусной кислоты при постоянном перемешивании (500 об/мин) при 25°C. Полное растворение шелка происходило за 3 ч. Раствор шелка диализировали в течение 24 часов до pH 4.

Магниевые пластины обрабатывали ультразвуком с частотой 20 кГц в течение 5–10 мин в растворе шелка. Обработку ультразвуком проводили соникатором USG - 5522 (БГУИР, Беларусь) в растворе шелка при pH 4,0 и температуре 313 К. Максимальная выходная мощность соникатора составляла 100 Вт, максимальная интенсивность ультразвука - 20 Вт/см². После обработки образцы трижды промывали водой и сушили при 20°C. Дополнительный слой шелка на поверхность образца, модифицированного ультразвуком, наносили путем погружения в диализированный раствор шелка на 15 мин.

Для оценки коррозионного поведения магниевых образцов, модифицированных шелком, были проведены испытания потенциодинамической поляризации с использованием потенциостата PalmSens4. Испытания проводились в 3,5 мас.% растворе NaCl, насыщенном Mg(OH)₂. Скорость сканирования составляла 1 мВ/с. Для анализа использовалось программное обеспечение PSTrace 5 (PalmSens Compact Electrochemical Interfaces, Нидерланды) в режиме коррозии. Потенциал коррозии был рассчитан с использованием метода наклонов Тафеля. Кроме того, морфологию образцов после испытания на коррозию изучали с помощью СЭМ.

2.5. Изготовление фотоэлектродов из анодированного TiO₂

Нанотрубки диоксида титана были получены анодированием пластин Ti, протравленных в растворе HF:HNO₃ = 1:2. Пластина Ti использовалась как анод, а пластина Pt той же площади как катод. Раствор электролита для анодирования содержал 0,75 мас.% NH₄F и 2 мас.% дистиллированной воды в этиленгликоле. Анодирование проводилось в два этапа, где на первом этапе анод был линейно

поляризован от 0 до 40 В, а затем на втором этапе электрод поляризовали при постоянном напряжении 40 В. Приготовленные Ti/TiO₂ образцы обрабатывали ультразвуком в этаноле в течение 0,5–1 мин для удаления загрязнений и отжигали при 450°C в течение 3 часов. Двойное анодирование включает формирование первого слоя нанотрубок и прилегающего второго слоя в наклонной плоскости к первым, причем граница раздела между двумя слоями анодирования является регулярной и однородной.

Морфологию поверхности анодированного наноструктурированного TiO₂ изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2.6. Осаждение полиэлектролитных слоев на фотоэлектроды из анодированного TiO₂

Полиионная сборка была нанесена на поверхность TiO₂ фотоэлектрода с использованием технологии полиионного осаждения. Были приготовлены 2 мг/мл растворы PEI и PSS в 0,5 М растворе NaCl в деионизированной воде. Пластинку анодированного титана попеременно погружали в растворы полианиона и поликатиона. Для нанесения каждого слоя требовалось 20 минут в вакууме, после чего электроды промывали избытком дистиллированной воды и высушивали в потоке воздуха. Суммарно шесть слоев полиэлектролитов были нанесены, что привело к архитектуре полиионной сборки (PSS/PEI)₃. Изменения морфологии поверхности при осаждении полиионной сборки на поверхность фотоэлектрода исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Также исследовалось изменение поверхностной энергии методом измерения краевых углов смачивания водой.

2.7. Изучение фотоэлектрохимической активности мезопористого и нанокристаллического TiO₂ покрытых полиэлектролитными слоями

Для получения мезопористого TiO₂ структурирование поверхности титана производилось с помощью сонохимической обработки. Образцы титана были

предварительно отполированы и промыты последовательно деионизированной водой, ацетоном и этанолом. После этого образцы титана обрабатывали ультразвуком в 5М растворе NaOH с использованием ультразвукового генератора UIP1000hd, работающего на частоте 20 кГц. Генератор был снабжен соноотродом BS2d22, генерируемая интенсивность составляла 200 Вт/см². Образцы титана фиксировали в самодельном тефлоновом держателе и обрабатывали 5 мин. После обработки образцы отжигали при 450 °С в течение 3 часов.

Мезопористый диоксид титана был покрыт полиионной сборкой PPy/PSS. Для этого образцы погружали в 10%-ный водный раствор полипиролла PPy и раствора PSS на 15 минут с промыванием деионизированной водой и высушиванием в токе азота после каждого слоя полимера.

Электрохимические исследования образцов мезопоритого диоксида титана без покрытия и с полимер-полиэлектrolитным покрытием проводились с помощью потенциостата IVIUM в трехэлектродной ячейке с Pt-противоэлектродом, хлорсеребряным электродом сравнения и образцом в качестве рабочего электрода. Раствор для тестирования представлял собой натрий-фосфатный буфер. Регистрировали спектры электрохимического импеданса с амплитудой 10 мВ относительно потенциала разомкнутой цепи в диапазоне частот от 100 кГц до 0,01 Гц.

Кроме того, образцы планарных фотоэлектродов TiO₂ готовили методом струйной печати из чернил коллоидного TiO₂. Для этого готовили золь TiO₂: к изопропоксиду титана, смешанному с изопропанолом в объемном соотношении 4:3 добавляли по каплям раствор HNO₃ (0,8 мл 65% в 100 мл деионизированной воды) и выдерживали при постоянном перемешивании при 80°C в течение 1 часа с последующим охлаждением и перемешиванием при комнатной температуре в течение следующих 3 дней. Полученный золь TiO₂ упаривали в роторном испарителе при пониженном давлении и 50°C. Затем полученные частицы сушили в эксикаторе и получали порошок ксерогеля TiO₂. Водный раствор для нанесения слоя диоксида титана содержал 20 мас.% порошка ксерогеля диоксида титана и был

приготовлен диспергированием соответствующего количества частиц в смеси деионизированной воды и этиленгликоля в объемном соотношении 1:3.

Полученные растворы использовали в качестве чернил для печати покрытий TiO_2 методом струйной печати с помощью принтера Dimatix. Перед загрузкой в принтер чернила TiO_2 дегазировали и пропускали через шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм для удаления крупных агрегатов частиц. Покрытие TiO_2 печатали на пластине из n-Si, предварительно очищенной плазмой. Нанесение проводилось на пластину, нагретую до 40 °C с расстоянием между каплями 40 мкм. Были напечатаны два слоя квадратного шаблона размером 25 × 25 мм с задержкой между слоями 90 с.

На поверхность напечатанных покрытий TiO_2 наносили полиионные сборки. PSS и PEI растворяли в 1 М растворе NaCl до концентрации 2 мг/мл. pH растворов полиэлектролитов регулировали, добавляя по каплям растворы HCl или NaOH. Образцы напечатанного на кремнии TiO_2 погружали в раствор полиэлектролита на 15 мин с последующей промывкой дистиллированной водой. Фотоэлектрохимические измерения проводились на потенциостате Ivium Compactstat.h в трехэлектродной ячейке с напечатанным TiO_2 в качестве рабочего электрода, Pt-противоэлектродом и Ag/AgCl электродом сравнения в растворе 0,05 М Na_2SO_4 . В качестве источника света использовался УФ-светодиод 365 нм мощностью 5 мВт/см² (ThorLabs).

Для нанесения полиэлектролитных покрытий на частицы TiO_2 50 мг порошка ксерогеля смешивали с 1 мл раствора полиэлектролита и перемешивали в течение 5 мин с последующим центрифугированием при скорости вращения 10000 об/мин в течение 10 мин. Избыток полиэлектролита удаляли промыванием образцов дистиллированной водой с повторным центрифугированием. Исследование фотокаталитической активности частиц TiO_2 проводили с использованием УФ лампы (365 нм, 8 Вт, Herolab, Германия). Для фотокаталитических экспериментов использовали свежеприготовленные растворы 5×10^{-6} М родамина 6G и 2×10^{-5} М метиленового синего. Частицы TiO_2 добавляли в раствор красителя. Смесь перемешивали в кварцевом стакане в течение 1 часа в темном месте до достижения

равновесия процесса сорбции/десорбции красителя. После этого смесь облучали в течение 1 часа с отбором проб через определенные промежутки времени. Частицы TiO_2 отделяли от раствора красителя центрифугированием. Концентрацию красителей после облучения оценивали с помощью спектрофотометра.

Обнаружение активных форм кислорода (АФК) проводили с помощью хемилюминесцентного анализа с раствором люминола. Чистые частицы TiO_2 и частицы, покрытые полиэлектролитами, облучали в дистиллированной воде УФ-лампой с длиной волны 365 нм и мощностью 8 Вт (Herolab, Германия) в течение 60 мин. Аликвоту 20 мкл отбирали каждые 10 мин и добавляли в кварцевую кювету с раствором люминола, полученным растворением 100 мг люминола в 50 мл 0,25 М водного раствора NaOH. Интенсивность хемилюминесценции измеряли на флуоресцентном спектрофотометре. Возбуждение люминесценции осуществляли при длине волны 310 нм, спектры излучения измеряли при длине волны 380 нм.

2.8. Изучение электро- и фотоэлектрохимической активности методами микроэлектродного детектирования

Анодная активность золотого микроэлектрода, погруженного в 150 мМ раствор KNO_3 , содержащий 60 мМ гидрохинона под приложенным положительным потенциалом, погруженной в раствор а также фотокаталитическая активность наноструктурированного диоксида титана в водном растворе 0,05 М NaCl были исследованы с помощью метода СВЭ (рисунок 3а, б) и полученный электрохимическим окислением гидрохинона при пропускании через золотой электрод тока в 90 нА градиент pH и изменение кислотности внутри облученного пятна вблизи поверхности TiO_2 в водном растворе - с помощью метода СИЭ (рисунок 3в, г).

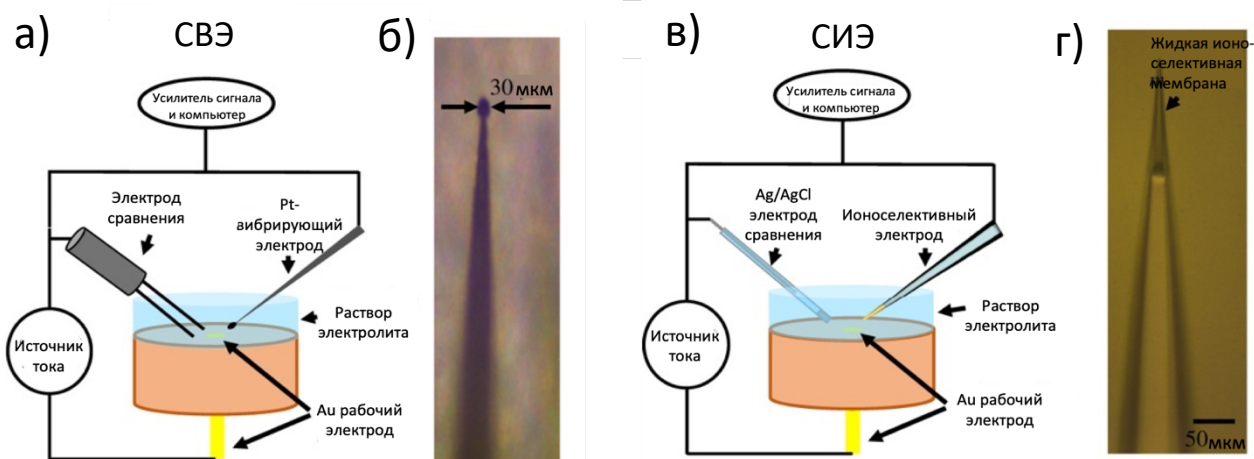


Рисунок 3. Методы микроэлектродного детектирования: а) схема проведения измерений методом СВЭ, б) изображение Pt-Ir вибрирующего зонда, в) схема проведения измерений методом СИЭ, г) изображение стеклянного капиллярного микроэлектрода, заполненного ионоселективной мембраной.

Локальная концентрация H^+ над поверхность золотого электрода изучалась на высоте 25 мкм над поверхностью образца, электрохимическая активность – на высоте 150 мкм. Данные об локальном рН и плотности ионного тока над поляризованным золотым электродом собирали с сетки 11×11 точек. Так же были исследованы образцы ‘золото/PEI(PSS/PEI)₃’. Кроме того, методом СВЭ была исследована электрохимическая активность платинового микроэлектрода, а также микроэлектродов ‘Pt/PEI’, ‘Pt/PEI/PSS’ и ‘Pt/PEI/PSS/PEI’ при пропускании токов +90 и -90 нА.

Исследуемые образцы TiO_2 прикрепляли к держателю из эпоксидной смолы с помощью липкой ленты. Для запуска фотоиндуцированных процессов использовался светоизлучающий диод низкой интенсивности (5 мВт/см^2) (365 нм, ThorLabs), сфокусированный в пятно (примерно $0,5 \text{ мм}^2$). Локальный рН и плотность ионного тока над поверхностью фотоэлектрода отображались на сетке 15×15 точек. Временная эволюция фотокаталитических процессов измерялась в одной точке в центре облучаемого пятна.

2.9. Исследование влияния полиэлектролитных слоев на фотокоррозию GaP

Пластина p-GaP (100) была разрезана на несколько частей. Слои полиэлектролита наносились поверх GaP классическим методом послойного осаждения. Полупроводниковые пластины погружали в раствор полиэлектролита с концентрацией 2 мг/мл в 0,5 М NaCl на 15 минут. После нанесения каждого слоя образец промывали водой и сушили потоком воздуха. Для получения более плотного покрытия пластину GaP дважды погружали в раствор PEI перед нанесением PSS. Было получено покрытие PEI/PSS.

Фотоактивность чистого и покрытого полиэлектролитом, p-GaP (100) изучалась при облучении методом сканирующего вибрирующего электрода. Исследуемые образцы прикрепляли к держателю из эпоксидной смолы с помощью липкой ленты, их поверхность равномерно освещалась видимым светом (11000 люмен) и сканировалась вибрирующим зондом. Область сканирования выбиралась на краю образца, таким образом, что сканировалась как область над образцом, так и область без него. Плотность ионного тока отображалась на сетке 20x20 точек в 0,05 М растворе NaCl.

Фотоэлектрохимические измерения были выполнены с помощью потенциостата PalmSens4 (Нидерланды) в трехэлектродной ячейке с чистым или модифицированным полиэлектролитами p-GaP (100) в качестве рабочего электрода, электродом сравнения Ag/AgCl и Pt-проволокой в качестве противоиэлектрода. Измерения фототока проводили в 1 М растворе KCl или 1 М H₂SO₄ при прерывистом освещении видимым светом. Измерения проводились в двух режимах: сканирование потенциала от 0,2 до -1,2 В относительно Ag / AgCl со скоростью 5 мВ/с и хроноамперометрия при -0,6 В относительно Ag/AgCl.

Моделирование растворения GaP проводилось в объеме размером $10,90 \times 10,90 \times 21,35 \text{ \AA}^3$, заполненном пластиной GaP с вакуумным зазором $\sim 10 \text{ \AA}$. Поверхность была гидроксигирована в соответствии с предыдущими исследованиями [80, 81], а вакуумный зазор был заполнен 34 молекулами H₂O для

получения значения плотности воды $\sim 1 \text{ г/см}^3$. Чтобы оценить энергетические барьеры растворения материала фотоэлектрода, было применено приближение Борна-Оппенгеймера в сочетании с методами ансамбля медленного роста и голубой луны (Blue Moon ensemble) [82] в рамках формализма теории функционала плотности плоских волн, реализованного в коде VASP [83]. Все симуляции были выполнены с использованием функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [84] вместе с формализмом проекторно-усиленной волны (projector-augmented wave, PAW) и DFT-D3 поправкой Ван-дер-Ваальса [85]. В моделировании были использованы шаг по времени 1,0 фс и масса водорода 3 а.е.м. Чтобы сохранить зарядовую нейтральность ячейки моделирования с дополнительными протонами в водном растворе, были удалены один или два протона из сорбированной воды на противоположной стороне пластины GaP. Термостат Носе-Гувера (The Nose-Hoover thermostat) использовался для поддержания температуры моделирования около 300 К [86]. Рассчитанные энергетически выгодные пути реакции были использованы для последующих оценок активационных барьеров. Расчет конфигурации проводился с шагом 0,1 Å вдоль пути реакции. Конфигурации в каждой точке уравнивались в течение 2 пс, а следующие 2 пс использовались для сбора и усреднения градиентов энергии вдоль направления реакции. Похожая вычислительная схема использовалась в серии недавних исследований [87–89].

2.10. Приготовление и характеристика липидных везикул

Для приготовления суспензии малых однослойных липидных везикул раствор соевого лецитина в гексане (10 мг/мл) выдерживали в вакууме для выпаривания растворителя в течение 3 часов, после удаления гексана на дне сосуда была получена тонкая липидная пленка, которую заливали деионизованной водой до получения концентрации липида 10 мг/мл с одновременной обработкой в ультразвуковой ванне в течение 15 мин, затем центрифугированием при 14000 об/мин в течение 20 минут разделяли фракции липидных везикул разного размера.

Разбавленные растворы HCl и NaOH использовались для получения желаемых pH суспензий липидных везикул для изучения зависимости их заряда от pH среды. Для определения размера и заряда везикул были проведены измерения динамического рассеяния света и ζ -потенциала с помощью анализатора Photocor Compact-Z.

2.11. Осаждение липидной мембраны на поверхность полиэлектролитных слоев

Модифицированные полиэлектролитами золотые и TiO₂ субстраты погружали в 10 мг/мл дисперсию липидных однослойных везикул на 1 час для получения липидного бислоя поверх полиэлектролитной подушки. Отрицательно заряженные везикулы прикреплялись к противоположно заряженной поверхности полиионной сборки с поликатионным слоем PEI на поверхности, затем везикулы разрывались, сливались и распределялись по поверхности, образуя непрерывный бислой. После этого покрытые липидами электроды и фотоэлектроды промывали деионизированной водой. Образцы с липидной мембраной на поверхности хранили в водном растворе.

Процесс образования липидной мембраны исследовали методом пьезоэлектрического микровзвешивания. Осаждение проводили на кварцевые кристаллы, покрытые золотом либо титаном с образовавшимся на поверхности слоем нативного TiO₂. Перед измерением кристаллы очищали, обрабатывая озоном и ультрафиолетовым облучением, и промывали деионизированной водой и спиртом. Резонансная частота кристаллов составляла 5 МГц. Наблюдали сдвиг третьего обертона резонансной частоты и рассеяние энергии на различных стадиях адсорбции. Эксперименты проводились на приборе Q-Sense E1. 400 мкл суспензии липидных везикул инжестировали в ячейку прибора и выдерживали там в течение 5 минут. Затем ячейку прибора промывали 400 мкл деионизированной воды и также выдерживали 5 минут.

Формирование липидного слоя на модифицированной полиэлектролитами поверхности фотоэлектрода TiO_2 исследовали также методом АСМ и путем измерения краевых углов смачивания воды.

Анодная активность золотого электрода, покрытого полиэлектролитными слоями и липидной мембраной, погруженного в 150 мМ раствор KNO_3 , содержащий 60 мМ гидрохинона под приложенным положительным потенциалом при прохождении тока в 90 нА, а также фотокаталитическая активность наноструктурированного диоксида титана, покрытого полиэлектролитными слоями и липидной мембраной в водном растворе 0,05 М NaCl при освещении УФ диодом 365 нм и мощностью 5 мВт/см², сфокусированным в пятно площадью примерно 0,5 мм² были исследованы с помощью метода СВЭ. Возникающие градиенты pH – с помощью метода СИЭ. Временная эволюция фотокаталитических процессов измерялась в одной точке в центре облучаемого пятна.

2.12. Спектроскопия электрохимического импеданса для характеризации состояния липидного слоя на поверхности полиэлектролитных слоев

Измерения импеданса проводили с помощью потенциостата Compactstat.e (Ivium, Нидерланды). Покрытые многослойными полиионными сборками и липидными мембранами золотые подложки либо TiO_2 -фотоэлектроды использовали в качестве рабочих электродов, Pt-проволоку в качестве противоиэлектрода и Ag/AgCl электрод сравнения в электрохимической ячейке объемом примерно 50 мл. Во время измерений для образцов на золотом электроде электрохимическая ячейка была заполнена раствором 150 мМ KNO_3 , содержащим 60 мМ гидрохинона, а для экспериментов с образцами Ti/TiO_2 – водным раствором 0.05 NaCl . Расстояние между рабочим электродом и противоиелектродом составляло примерно 15 мм.

Спектры импеданса для частот от 0,1 до 1000 Гц были записаны при потенциале, установленном равным потенциалу разомкнутой цепи с амплитудой модуляции потенциала 5 мВ. Анализ данных, подбор эквивалентной цепи и расчет параметров элементов эквивалентной цепи проводился с использованием стандартного программного обеспечения Ivium.

Спектры импеданса регистрировались для образцов «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» и «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой», «TiO₂/(PSS/PEI)₃» и «TiO₂/(PSS/PEI)₃/липидный слой» при pH 7 и pH 3, полученных добавлением в растворы 150 мМ KNO₃ и 0.05 NaCl разбавленной HNO₃ или HCl и KOH или NaOH соответственно.

Кроме того, спектры импеданса регистрировали для образцов «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» и «золотом/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» в растворе 150 мМ KNO₃, содержащем 60 мМ гидрохинона при объемном pH 7 до и после пропускания в течение 15 минут тока в 90 нА, а также после дальнейшей релаксации при потенциале разомкнутой цепи в течение 15 минут. Для образцов «TiO₂/(PSS/PEI)₃» и «TiO₂/(PSS/PEI)₃/липидный слой» спектры импеданса регистрировали в растворе 0,05 NaCl при объемном pH 7 до и после облучения ультрафиолетовым облучением (365 нм, 5 мВт/см²) в течение 15 минут, а также после релаксации в темноте через 15 минут после выключения облучения.

2.13. Циклическая вольтамперометрия с электрохимическим зондом



Для инкапсуляции электроактивного зонда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ внутрь полиэлектролитных слоев на поверхности TiO₂ под липидным слоем после каждого слоя PSS образец погружали в 0,5 мМ раствор $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ в 0,5 М NaCl на 20 минут под вакуумом.

Эксперименты проводились с использованием потенциостата PalmSence4. Подложки TiO₂, покрытые липидным слоем и/или полиионной сборкой, использовались в качестве рабочих электродов, Pt-проволока использовалась в

качестве противоэлектрода, а Ag/AgCl служил электродом сравнения. Изменение потенциала от -1 до 1 В проводили циклически со скоростью сканирования 70 мВ/с в 0,5 М NaCl. Измерения проводили до облучения и после облучения светодиодом 365 нм в течение 20 мин, а также после 20 мин релаксации в темноте. Для каждого условия были получены четыре последовательных скана; четвертый был использован для представления данных. Чтобы проследить изменение тока во времени во время облучения и релаксации, было получено 20 последовательных циклов, и были отслежены изменения пикового тока. Для кинетического исследования скорость сканирования варьировалась от 5 до 150 мВ/с, и пиковый ток наносился на график в зависимости от скорости сканирования. Такие же измерения провели для фотоэлектродов без инкапсулированного в полиэлектролитные слои $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в присутствии 0,5 мМ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ в качестве электроактивного зонда в растворе 0,5 М NaCl.

2.14. Изучение эффекта переключения фототока на TiO_2

Для анализа Мотта-Шоттки проводили сканирование потенциала от -1,0 до +0,4 В с шагом 0,04 В и 3-минутной задержкой перед измерением для каждого потенциала. Потенциалы колебались с амплитудой 0,005 В и частотой 1000 Гц.

Измерения фототока проводили в 3-электродной ячейке с пластиной из нанотрубок Ti/TiO₂ в качестве рабочего электрода, противоэлектродом из Pt и электродом сравнения Ag/AgCl. Во время каждого измерения пластинка фотоэлектрода поляризовалась и после установления постоянного стабильного темнового тока рабочий электрод освещался УФ-светодиодом (365 нм, 5 мВт/см²) или синим светодиодом (405 нм, 70 мВт/см²) или обоими источниками света одновременно.

Интенсивность света регулировали таким образом, чтобы при поляризации при -0,3 В фотоотклики на УФ и синий свет компенсировали друг друга.

2.15. Рост биопленок на поверхностях, модифицированных полиэлектролитами

Использовали бактерии *E.coli* AR3110 (предоставленные микробиологической лабораторией Университета Гумбольдта, Берлин, Германия). Суспензию бактерий в среде питательного бульона LB (Lysogeny broth) выращивали из отдельных микроколоний. Поверхность бессолевого LB-агара покрывали слоями полиэлектролитов из 2 мг/мл растворов в 0,5 М NaCl. pH растворов полиэлектролитов доводили до желаемых значений, добавляя по каплям разбавленные растворы NaOH и HCl. Поверхность чашки, заполненной гидрогелем бессолевого LB-агара была разделена на 9 секций. Один из участков не был покрыт полиэлектролитами. Наличие такого контроля в каждой чашке позволяет учесть изменчивость фенотипов биопленок, вызванную параметрами, не контролируемые в эксперименте. Поверхность агара в остальных 8 секциях была покрыта полиэлектролитами из 50 мкл раствора соответствующего полииона, которые наносили на поверхность агара и оставляли для растекания по поверхности и высыхания в течение 30-40 минут. Затем на чашки с LB-агаром, покрытые полиэлектролитом, инокулировали 5 мкл суспензии бактерий в виде одной круглой капли на каждый из 9 участков (контрольный и покрытый полиэлектролитом) (рисунок 4), чашки закрывали, герметизировали, переворачивали вверх дном и инкубировали при 28°C в течение 4 дней. Все процедуры были выполнены в стерильном ламинарном потоке.

2.16. Характеризация биопленок

Каждую засеянную чашку сканировали один раз в день. Изображения биопленок были проанализированы с помощью ImageJ [90]: была измерена площади проекции биопленки как функция времени. Для подробной макроскопической пространственно-временной характеристики геометрии биопленки была проведена отдельная серия экспериментов по выращиванию

биофленок в специально разработанном прозрачном инкубаторе, установленном на предметном столике стереомикроскопа Zeiss AxioZoom.V16. Каждую из 9 биофленок, растущих в одной чашке, снимали каждые 30 минут в течение 4 дней.

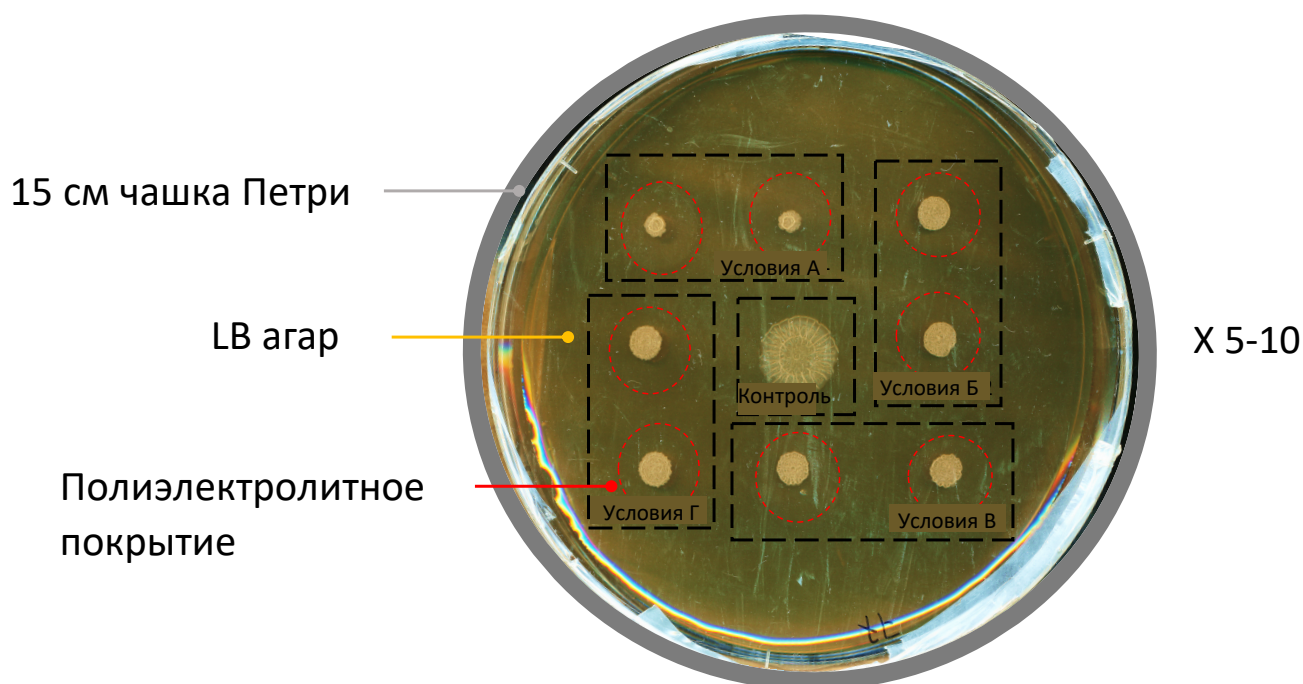


Рисунок 4. Схема эксперимента с биофленками в чашках Петри, заполненных LB-агаром. Поверхность разделена на 9 секций, 8 из которых покрыты различными полиэлектролитами или одним и тем же полиэлектролитом различной молекулярной массы или pH (по 2 повторения каждого условия в одной чашке).

Часть биофленок сканировали также с помощью рентгеновского микротомографического сканера (EasyTom, RX Solutions), снабженного микрофокусной трубкой (XRay150, RX-Solutions). Пакеты изображений реконструировали в программе X-ACT (RX-Solutions).

После 4 дней роста каждую биофленку удаляли с питательного субстрата, помещали в отдельную пробирку и взвешивали.

ГЛАВА 3. Влияние полиэлектролитных слоев на фото- и электрохимическую активность

3.1. Влияние полиэлектролитных слоев на электрохимические процессы

Электрохимия предоставляет эффективный подход для формирования локальных градиентов ионных концентраций. Например, локальное подкисление приэлектродной области в растворе может происходить при электрохимическом окислении гидрохинона [91]. Исследование процессов, протекающих при окислении гидрохинона на микроэлектродах (диаметр 100 мкм) позволяет смоделировать процессы, происходящие при фотоэлектрохимическом получении протонов при локальном освещении фотоэлектродов. На протекание электродной реакции сильно влияет микроструктура поверхности электрода. На поверхность микроэлектродов наносили слои полиэлектролитов и изучали их влияние на электродный процесс.

Была проведена реакция электрохимического окисления 60 мМ гидрохинона в 150 мМ растворе KNO_3 на платиновом микроэлектроде, залитом эпоксидной смолой так, чтобы его круглое сечение диаметром 150 мкм контактировало с раствором. Поверхность платинового электрода (рисунок 5а) была затем модифицирована слоями поликатиона PEI и полианиона PSS. Сначала электрод был покрыт разветвленным PEI, чтобы обеспечить надежное закрепление на поверхности полиэлектролитной мембраны. Затем осаждение PSS осуществлялось за счет электростатического взаимодействия с поликатионным слоем PEI. Хотя многослойная полимерная сборка не приводит к значительным изменениям окислительно-восстановительных процессов на границе электрод/электролит, регистрируемых циклической вольтамперометрией (рисунок 5б), анодная активность платинового электрода, измеренная с помощью СВЭ при пропускании тока в 90 нА, была выше для электрода с полиэлектролитным покрытием (90-100 мкА/см²) (рисунок 6 б-г), чем для платинового электрода без такого покрытия (70-

80 мкА/см²) (рисунок 6а). Стоит отметить, что, если последним слоем на поверхность электрода нанесен поликатион PEI, наблюдается более выраженная анодная активность (рисунок 6б, г).

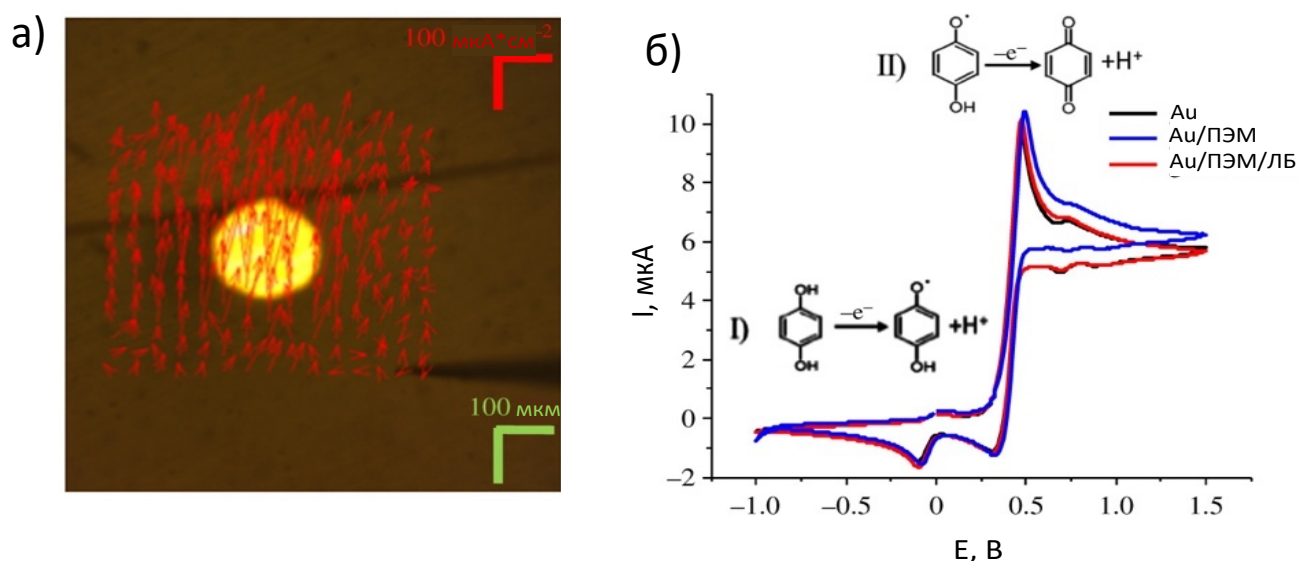


Рисунок 5. а) Вид круглого сечения платиновой проволоки в эпоксидном держателе, красные стрелки показывают направление и величину ионного тока по данным СВЭ, б) Кривые циклической вольтамперометрии гидрохинона на чистом и покрытом многослойной полиэлектролитной мембраной, а также липидной мембраной поверх полиэлектролитных слоев платиновом электроде в 60 мМ растворе гидрохинона в 150 мМ KNO₃.

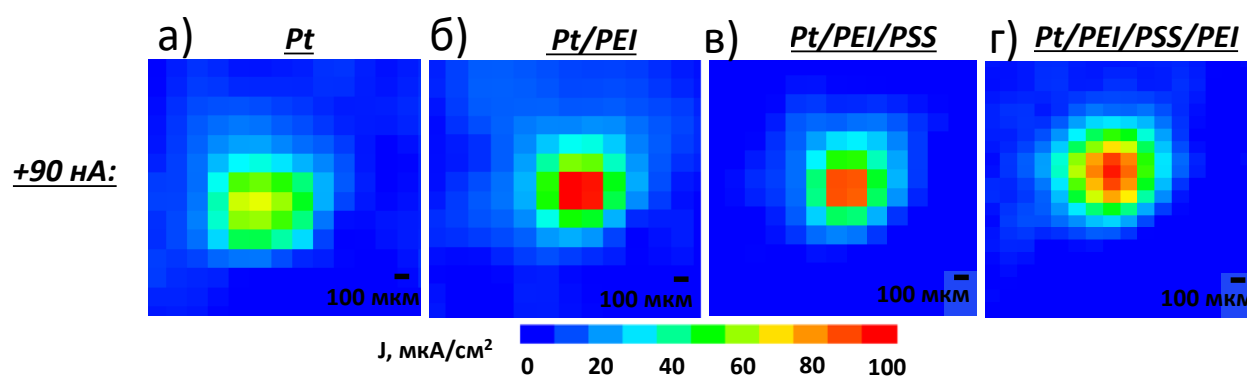


Рисунок 6. Ионные токи в растворе 60 мМ гидрохинона в 150 мМ KNO₃ над поверхностью положительно поляризованного (+90 нА) а) Pt-электрода, б) Pt-электрода, покрытого слоем PEI, в) Pt-электрода, покрытого слоями PEI/PSS, г) Pt-электрода покрытого слоями PEI/PSS/PEI.

Аналогичная ситуация наблюдалась и для катодной активности. Платиновый электрод без полиэлектrolитного покрытия демонстрировал катодную активность порядка -70 мкА/см^2 при отрицательной поляризации (-90 нА) (рисунок 7а), которая возрастала до -90 - 100 мкА/см^2 после нанесения слоя поликатиона PEI (рисунок 7б, г). Нанесение полианионного слоя PSS несколько снижало электрохимическую активность (рисунок 7в).

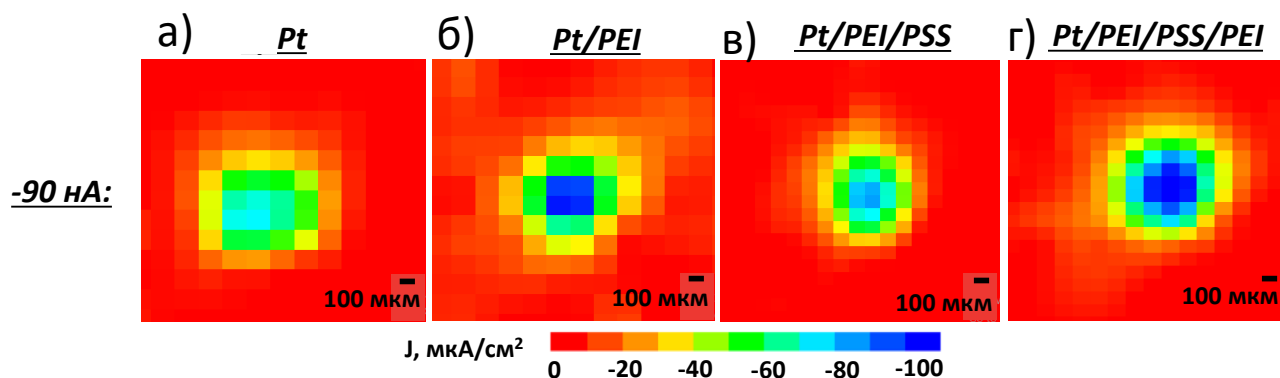


Рисунок 7. Ионные токи в растворе 60 мМ гидрохинона в 150 мМ KNO_3 над поверхностью отрицательно поляризованного (-90 нА) а) Pt-электрода, б) Pt-электрода, покрытого слоем PEI, в) Pt-электрода покрытого слоями PEI/PSS, г) Pt-электрода покрытого слоями PEI/PSS/PEI.

Предполагается, что рост электрохимической активности электродов после нанесения полиэлектrolитов вызван ростом шероховатости поверхности модифицированных тонкими (не изолирующими поверхность и не препятствующими транспорту зарядов) слоями полиэлектrolитов электродов. В следствие роста шероховатости увеличивается площадь поверхности электрода и окисление гидрохинона на такой поверхности протекает более интенсивно.

Было также изучено влияние полиэлектrolитных сборок на поверхности электрода на распространение электрохимически сформированных протонных градиентов при электрохимическом окислении гидрохинона. Исследуемая система представляла собой золотую проволоку рабочего электрода, диаметром 200 мкм , залитую эпоксидной смолой так, что ее круглое сечение контактировало с раствором 150 мМ KNO_3 , содержащим 60 мМ гидрохинона. По данным

циклической вольтамперометрии происходит двухступенчатое окисление гидрохинона (рисунок 5б), где каждый пик соответствуют одноэлектронному процессу и высвобождению в раствор одного протона. Было ранее рассчитано, что окисление гидрохинона приводит к рН 3,6 на поверхности электрода и постепенному уменьшению концентрации протонов до нейтрального рН ~ 7 по мере удаления от него [92].

Измерения показали, что окисление гидрохинона до хинона на золотом электроде (рисунок 8а) действительно приводит к снижению рН в приэлектродной области до ~ 4 с начального значения 7 (рисунок 8б). При этом поляризованный электрод создавал электрическое поля соответствующее ионному току в растворе порядка 500 мкА/см^2 (рисунок 8в).

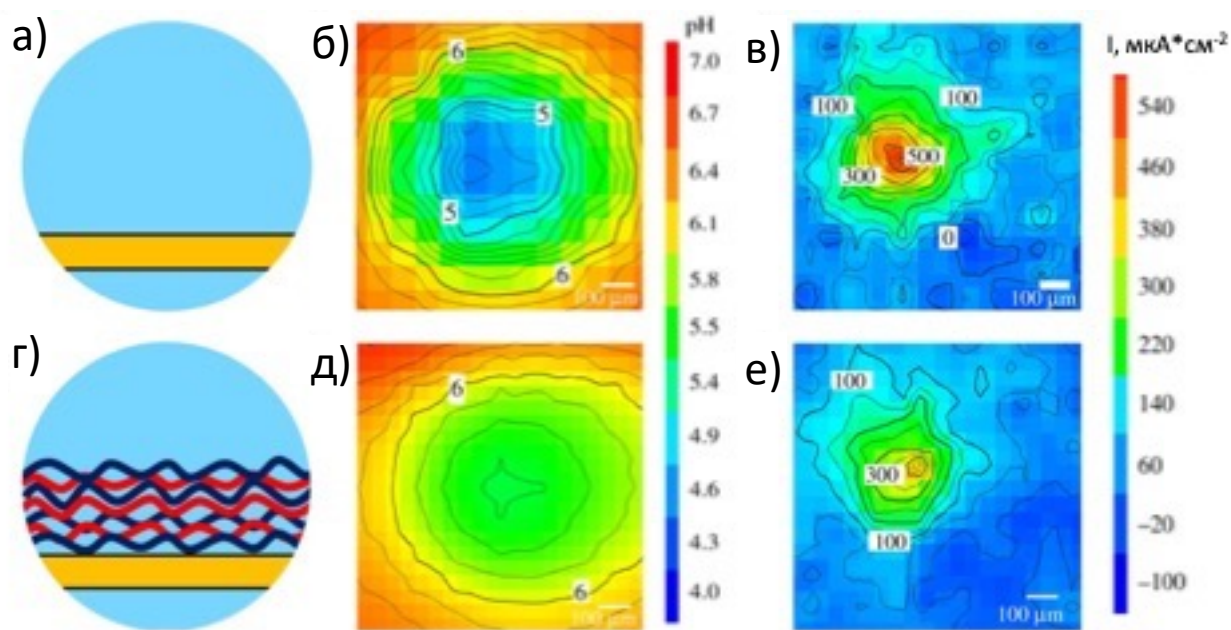


Рисунок 8. Схематическое изображение поверхности электрода, карта рН, после пропускания тока в 5 мкА в течение 15 минут через электрод, погруженный в 60 мМ раствор гидрохинона в 150 мМ KNO_3 , измеренная с помощью СИЭ и анодная активность электрода, погруженного в 60 мМ раствор гидрохинона в 150 мМ KNO_3 во время прохождения тока в 5 мкА, измеренная СВЭ, соответственно, для а-в) чистого золотого электрода, г-е) золотого электрода с полиэлектролитной мембраной состава $(\text{PEI/PSS})_3/\text{PEI}$.

Затем электрод был покрыт полиэлектролитной мембраной (PEI /PSS)₃/PEI (рисунок 8г). На золотом электроде, покрытом полиионной сборкой состава (PEI/PSS)₃/PEI электрохимическая активность проявляется в меньшей степени (рисунок 8е) и, как следствие, возникающий протонный градиент также выражен в меньшей степени (рисунок 8д). Вероятно, полиионная сборка такой толщины начинает проявлять резистивные свойства и препятствовать переносу заряда через границу раздела.

Снижение электрохимической активности после нанесения полиэлектролитного покрытия — это один из факторов, обуславливающих антикоррозионный эффект полиионныхборок. Было изучено влияние природных полиэлектролитов на коррозионную стойкость образцов магния. Важность его защиты от коррозии обусловлена тем, что использование временных имплантатов на основе магния, инициирующих процесс самовосстановления поврежденных костей или тканей, ограничено из-за быстрой биоразлагаемости применяемого материала.

Принимая во внимание такое использование магния, исследовалась возможность повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов путем нанесения на их поверхность натурального биосовместимого полимера – шелка паука *Linothele fallax*. Шелк паука состоит, в основном, из больших белков - спидроинов с массой 250–350 кДа, содержащих в среднем 3500 аминокислот. Аминокислоты в составе спидроинов могут образовывать вторичные структуры: β-листы и спирали, способствующие растяжимости и гибкости, блоки аланина могут создавать кристаллические структуры, связывающие вместе различные белковые молекулы. На изображении, полученном с помощью СЭМ (рисунок 9а), видно длинные волокна шелка различного диаметра. Волокна имеют гладкую поверхность с заметными бороздками, расположенными поперек оси волокон. Спектр инфракрасной (ИК) спектроскопии с преобразованием Фурье волокон шелка (рисунок 9б) показывает характерные полосы поглощения полипептидов: 1650 см⁻¹ (амид I) и 1540 см⁻¹ (амид II). Эти полосы соответствуют растяжению

связей C = O (амид I) и плоским деформационным колебаниям связи N – H (амид II). Полоса в области 1230 см^{-1} соответствует смешанным валентным колебаниям C-N и колебаниям изгиба связей N-H аминокислот спидроинов. Также наблюдается полоса около 3300 см^{-1} соответствующая валентным колебаниям связи N-H.

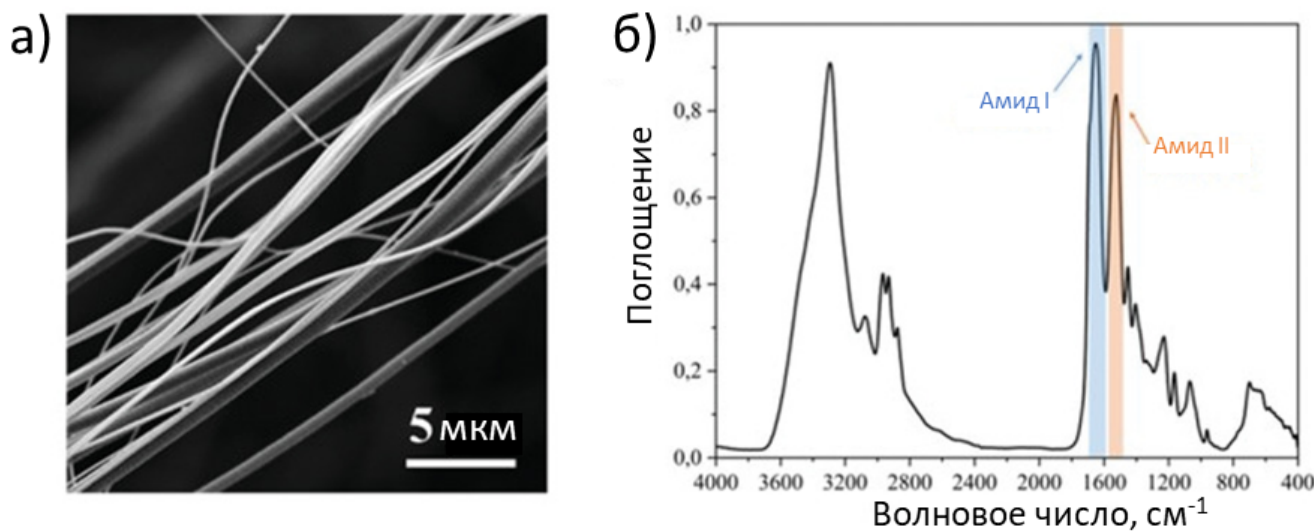


Рисунок 9. а) СЭМ-изображение волокон натурального шелка паука *Linothele fallax*; б) ИК-спектр волокон натурального шелка паука *Linothele fallax*

Потенциодинамические поляризационные кривые (логарифм плотности тока ($\lg I$) как функции приложенного напряжения) исходного и модифицированного шелком образцов магния показаны на рисунке 10а. Основные параметры коррозионного процесса приведены также в Таблице 1. Для определения потенциала коррозии $E_{\text{корр}}$ (потенциала, при котором скорости анодной и катодной реакции равны) использовали метод наклонов Тафеля. Как показано в Таблице 1 и на рисунке 10а (кривая 1), $E_{\text{корр}}$ контрольного образца магния составлял -1,385 В, а расчетная скорость коррозии - 10,74 мм/год. Обработка в растворе шелка сдвигает $E_{\text{корр}}$ до -1,518 В, что свидетельствует о меньшей термодинамической стабильности такого образца, в то же время скорость его коррозии снижается до 3,27 мм/год. Таким образом, обработка в растворе шелка приводит к увеличению коррозионной стойкости в 3 раза. Модификация образца дополнительным слоем шелка, изменяет $E_{\text{корр}}$ до -1,594 В, а скорость коррозии снижается до 0,20 мм/год.

На рисунке 10б показаны фотографии образцов, обработанных в растворе шелка без покрытия (слева) и покрытых дополнительным слоем шелка (справа)

после 1 часа в 3,5 мас. % NaCl, насыщенном $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Коррозионные дефекты наблюдаются на немодифицированной поверхности магния, тогда как образец с шелковой пленкой не обнаруживает видимых признаков коррозионных повреждений.

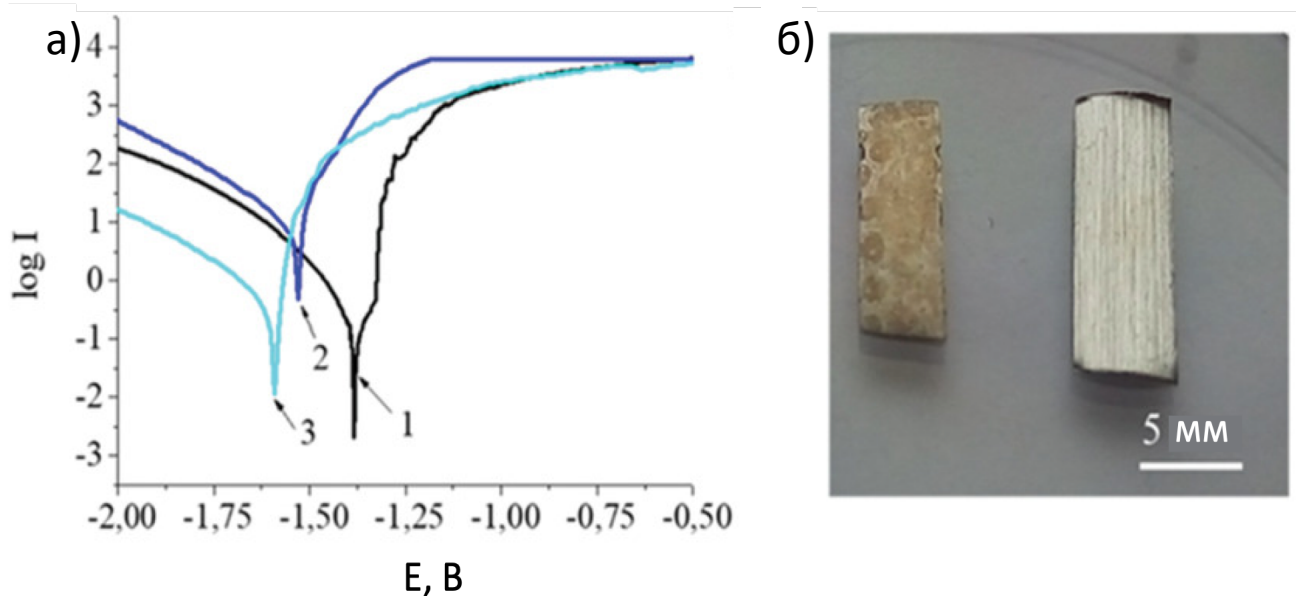


Рисунок 10. а) Потенциодинамические поляризационные кривые в 3,5% масс. растворе NaCl, насыщенном Mg^{2+} контрольного образца магния (1), образца магния, обработанного в растворе шелка (2) и образца магния, обработанного в растворе шелка и дополнительно модифицированного слоем шелка (3), б) фотографии немодифицированной магниевой пластины (слева) и магниевой пластины, обработанной раствором шелка и покрытой слоем шелка (справа) после испытания на коррозию.

Было обнаружено, таким образом, что подложки из магния, обработанные в растворе шелка, демонстрируют в три раза лучшую коррозионную стойкость по сравнению с контрольными необработанными образцами. Нанесение дополнительного шелкового слоя увеличивало коррозионную стойкость еще в 18 раз.

Мы предполагаем, что эффект коррозионной стойкости может быть связан с наличием групп $-\text{NH}$ и $-\text{NH}_2$ в структуре молекулы шелка, что позволяет ему обладать pH-буферной активностью и стабилизировать pH в области нейтральных

значений вблизи поверхности металла даже агрессивных средах. Кроме того, благодаря внутренним взаимодействиям между гидрофобными кристаллическими областями молекул шелка и гидрофильными гидроксильными и аминогруппами, шелк образует динамичные структуры, способные устранять механические дефекты покрытия.

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

Параметр	Образец 1 (контроль)	Образец 2	Образец 3
Электролит	Дист. вода, pH 6	Раств. шелка, pH = 4	Раств. шелка, pH = 4
Доп. слой шелка	нет	нет	да
$E_{корр}$, В	-1.385	-1.518	-1.594
Плотность $I_{корр}$, А/см ²	2.35×10^{-4}	7.14×10^{-5}	4.32×10^{-6}
Анодная константа Тафеля	0.392	0.091	0.074
Катодная константа Тафеля	1.58	0.30	0.34
Скорость коррозии, мм/год	10.74	3.27	0.20

Согласно данным СЭМ (рисунок 11), исходные образцы имеют грубую пористую структуру (рисунок 11а). При этом, поверхность, полученная обработкой в растворе шелка, выглядит аналогичным образом (рисунок 11б), а последующее нанесение дополнительного слоя шелка приводит к равномерному его распределению на поверхности металлического образца. При увеличении видны

фрагменты шелка на поверхности магния (рисунок 11в). В случае обработки в растворе молекулы шелка не образуют сплошного покрытия.

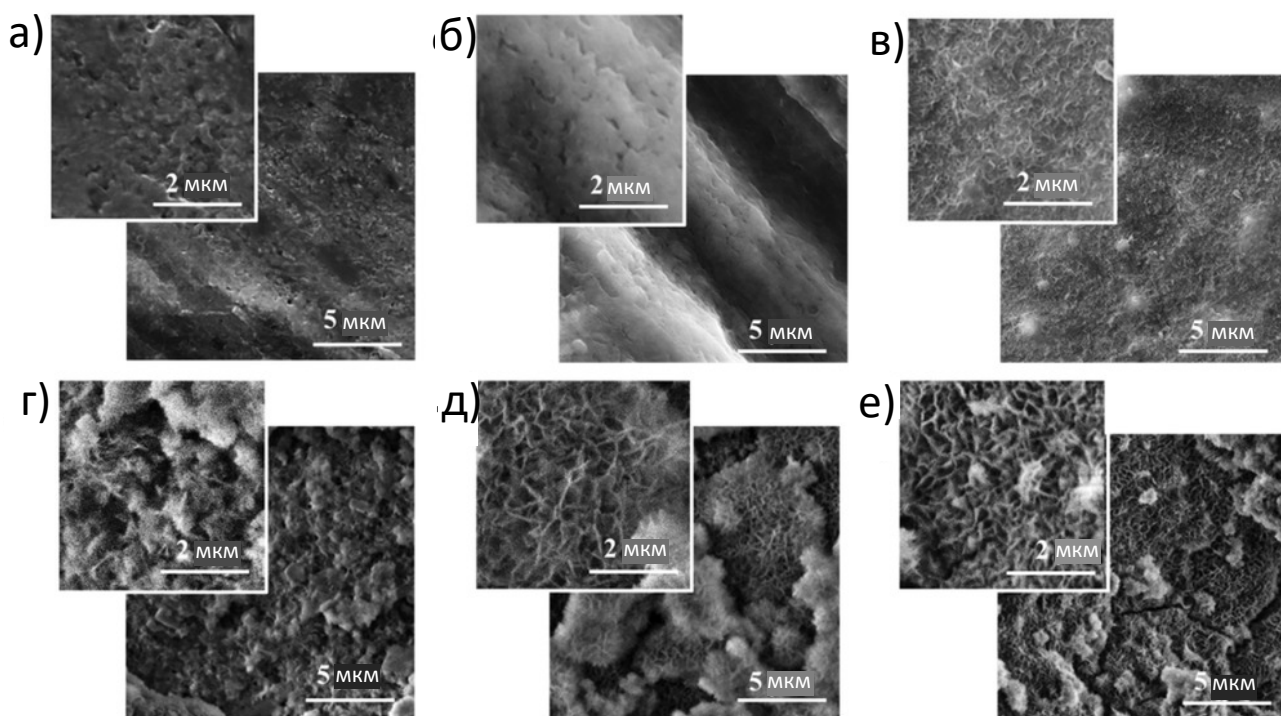


Рисунок 11. СЭМ-изображения поверхности магния а – в) до и г – е) после коррозионных испытаний в 3,5 мас.% NaCl; а, г) Контрольный образец магния; б, д) образец магния, обработанный в растворе шелка; в, е) образец магния, обработанный в растворе шелка и дополнительно модифицированный слоем шелка.

На рисунках 11г – е показана морфологии поверхности модифицированных образцов после коррозионных испытаний. Для образца, покрытого слоем шелка, не наблюдается явных повреждений по сравнению с образцами без такого слоя, что согласуется с данными потенциодинамической поляризации о большей коррозионной устойчивости образцов, обработанных шелком.

3.2. Влияние полиэлектролитных слоев на фотоэлектрохимические процессы

Как было показано на модельных электрохимических системах, состояние поверхности сильно влияет на электрохимические свойства электрода. Нанесение

полиэлектrolитных слоев различной архитектуры может способствовать как росту электрохимической активности, так и ее подавлению. Можно предположить, что описанное выше будет справедливо и для фотоэлектрохимических процессов на границе раздела 'фотоэлектрод-раствор'. Было обнаружено, что, например, для различных видов TiO_2 : мезопористого, анодированного наноструктурированного и нанокристаллического влияние полиэлектролитных слоев на фотоотклик может быть различным.

Эффект снижения импеданса после нанесения полиэлектролитных слоев был продемонстрирован на мезопористом и анодированном наноструктурированном диоксиде титана. Мезопористый TiO_2 получали при ультразвуковой обработке титановой пластины. На рисунке 12а показана исходная гладкая поверхность титана. Сонохимическая обработка привела к образованию слоя диоксида титана с губчатой структурой (рисунок 12б). Для оценки гидрофобных/гидрофильных свойств поверхности, были измерены значения критических углов смачивания водой. Поверхность полированного титана до ультразвуковой обработки характеризуется углом смачивания водой в $85^\circ \pm 5^\circ$ (вставка на рисунке 12а). В зависимости от характера обработки поверхности её смачиваемость изменяется: значение краевого угла смачивания мезопористого TiO_2 составляет $\approx 2^\circ \pm 2^\circ$ (вставка на рисунке 12б), повышение гидрофильных свойств мезопористого TiO_2 по сравнению с можно объяснить образованием шероховатой гидрофильной поверхности оксида титана.

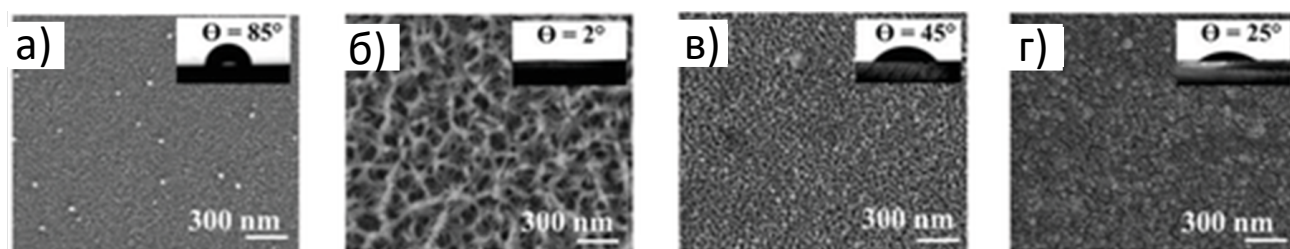


Рисунок 12. СЭМ изображения а) поверхности титана, б) поверхности мезопористого TiO_2 , в) мезопористого TiO_2 , модифицированного слоем PPy, г) образца мезопористого $\text{TiO}_2/\text{PPy}/\text{PSS}$; на вставках показаны значения краевого угла смачивания водой.

Гибридная система, состоящая из слоев полипиррола (PPy) и полистиролсульфоната (PSS) на поверхности мезопористого диоксида титана (TMS) использовалась для инкапсуляции в полимерные слои белка BMP-2. Слой PPy обладает фототермическими свойствами [93] и его динамическое поведение при облучении может регулировать высвобождение BMP-2. PPy, нанесенный в виде тонкого слоя полимера на мезопористый TiO_2 , существенно не изменил морфологию его поверхности. Значение краевого угла увеличивается до $45^\circ \pm 5^\circ$, но поверхность остается гидрофильной (вставка на рисунке 12в). Интересно, что нанесение слоя PSS на уменьшает значение краевого угла до $25^\circ \pm 5^\circ$ (вставка на рисунке 12г). Вероятно, это связано с перераспределением гидрофильно-гидрофобных участков полимерных цепей из-за межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия между PPy и PSS.

Для практического применения важна стабильность покрытого полимерно-полиэлектrolитными слоями мезопористого диоксида титана. Спектроскопия электрохимического импеданса выявила коррозионную стойкость образцов TMS без покрытия и TMS/(PPy/PSS). На рисунке 13а показаны кривые Боде импеданс-спектров образцов TMS без покрытия и TMS/(PPy/PSS). Покрытый полимером TMS характеризуется меньшим импедансом по сравнению с необработанным.

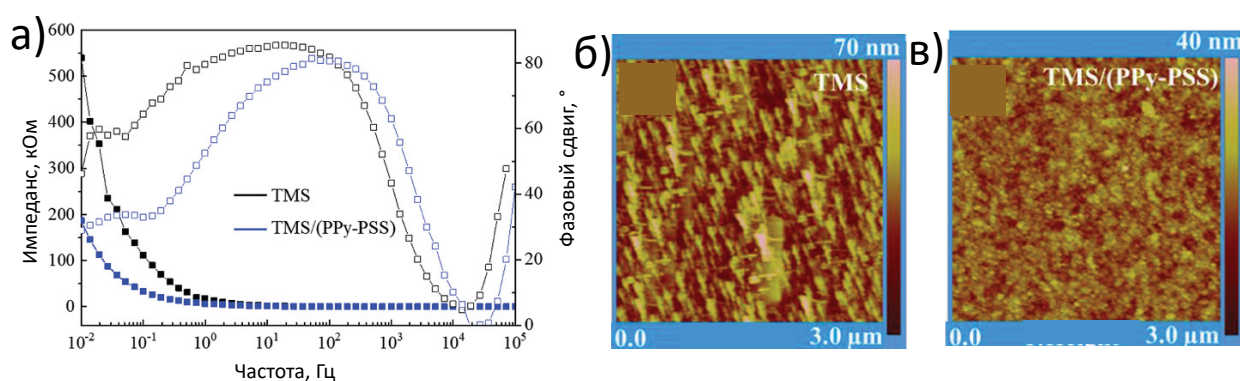


Рисунок 13. а) Графики Боде спектров электрохимического импеданса для необработанного и покрытого полиэлектролитными слоями PPy/PSS мезопористого TiO_2 , б) АСМ-скан поверхности мезопористого диоксида титана, в) АСМ-скан поверхности мезопористого диоксида титана, покрытого полимерными слоями.

Тот факт, что покрытие поверхности мезопористого TiO_2 полимерными слоями увеличивает его электрохимическую активность может объясняться увеличением площади поверхности покрытого тонкими полимерными слоями материала, не препятствующими электронному транспорту (рисунок 13б,в).

Влияние полиэлектролитных слоев на анодированный наноструктурированный диоксид титана также было исследовано. Этот материал известен своей способностью запускать протонные градиенты из освещенной области при его локальном облучении ультрафиолетом [5]. Исследовались высокоупорядоченные массивы анатаза TiO_2 на титановых подложках, полученные двухступенчатым анодированием. На рисунке 14а показано СЭМ-изображение массивов нанотрубок TiO_2 : средний диаметр трубок составлял около 60 нм. Кристалличность была подтверждена методом РФА (рисунок 14б). После отжига появляются пики в областях 2Θ : 25,18; 37,81; 48,01; 54,01 и 55,08, которые соответствуют пикам модификации анатаз.

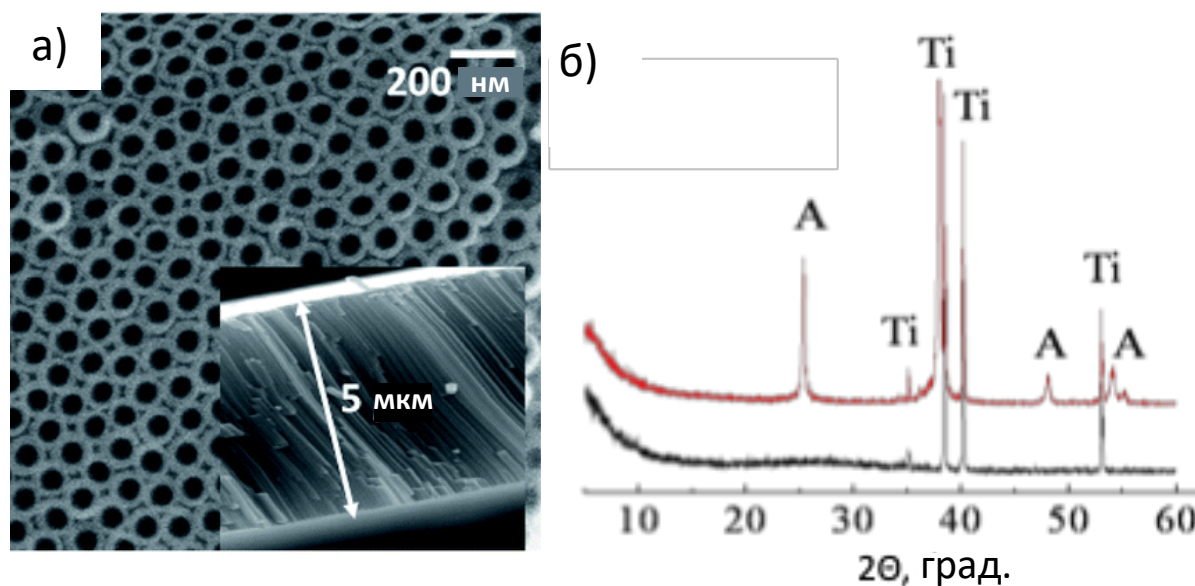


Рисунок 14. а) СЭМ-изображение массива нанотрубок Ti/TiO_2 . На вставке показан вид в разрезе, Рентгенограммы анодированных нанотрубок Ti/TiO_2 до отжига и после термообработки при 450°C

Полученный анодированием титановой пластины TiO_2 имеет трубчатую наноструктуру. После сборки на его поверхности полиэлектролитной мембраны, состоящей из поликатионного PEI и полианионного PSS, супергидрофильные

нанотрубки диоксида титана с краевым углом смачивания водой $11\text{--}12^\circ$ (рисунок 15а) становятся менее гидрофильными – краевой угол смачивания водой увеличивается до 35° (рисунок 15б). Шероховатость поверхности также была оценена методом АСМ (рисунок 15 в-г). На рисунке 15в наблюдается образование структуры, характерной для трубчатой морфологии анодированного TiO_2 , которая несколько сглаживается полиэлектролитной мембраной состава $\text{PEI}/(\text{PSS})_3/\text{PEI}$.

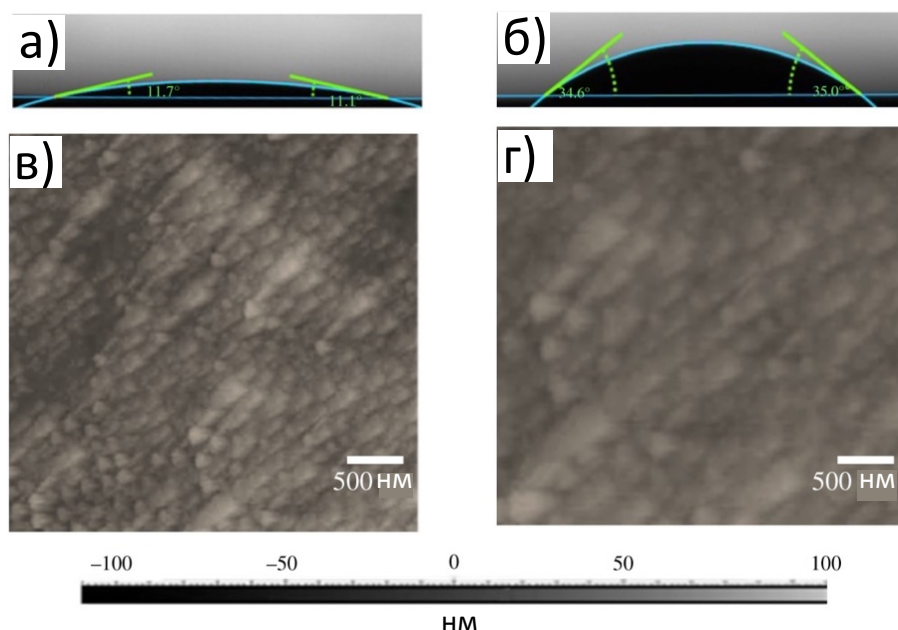


Рисунок 15. (а – б) Измерения краевого угла смачивания водой а) чистого анодированного TiO_2 , б) $\text{TiO}_2/(\text{PEI}/\text{PSS})_3/\text{PEI}$, (в – г) АСМ-сканы поверхности в) чистого TiO_2 , г) $\text{TiO}_2/(\text{PEI}/\text{PSS})_3/\text{PEI}$.

Значительный градиент концентрации протонов может быть получен путем светоиндуцированного расщепления воды на локально облученной поверхности анодированного TiO_2 (рисунок 16а). Карта фотоанодной активности (рисунок 16б) и результирующий градиент рН внутри и вокруг облученного пятна на поверхности TiO_2 (рисунок 16в) были визуализированы с помощью СВЭ и СИЭ соответственно. Инициированное светом расщепление воды на наноструктурированном фотоаноде из диоксида титана позволило снизить рН с начальных 6,5–7 до 4,5 (рисунок 16в).

Результаты измерений СВЭ и СИЭ дают представление о влиянии многослойной полионной сборки $(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ на фотокаталитические

характеристики TiO_2 . Полиэлектrolитная мембрана состава $(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ на фотоаноде TiO_2 (рисунок 16г) значительно увеличивает его фотокаталитическую активность (рисунок 16д) со 120 до 320 $\text{мкА}/\text{см}^2$. Карта pH согласуется с данными СВЭ: локальный pH внутри облученной области $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ падает примерно с 7 до менее 4 (рисунок 16е). При этом область, в которой происходит снижение pH вблизи освещенной поверхности $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ характеризуется большей локализацией. 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.

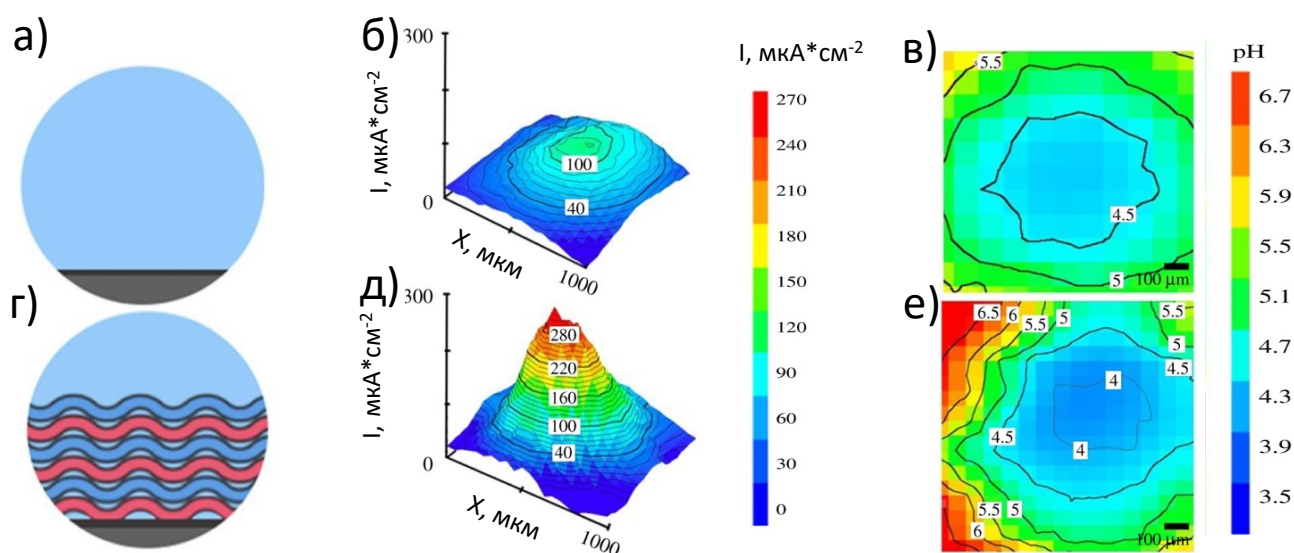


Рисунок 16. Схематическое изображение поверхности фотоэлектрода, карта анодной активности и карта pH зарегистрированная в водном растворе 0,05 M NaCl вблизи поверхности фотоэлектрода а-в) TiO_2 , г-е) $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ при облучении УФ диодом 365 нм и мощностью 5 $\text{мВт}/\text{см}^2$.

Таким образом, многослойные полиэлектролитные покрытия способны усилить фотокаталитическую активность наноструктурированного анодированного диоксида титана, в то время как полиэлектролитные мембраны примерно такого же состава и толщины на поверхности золотых электродов уже снижали их активность.

Был изучен также эффект полионных слоев на границе ‘нанокристаллический TiO_2 /раствор’ на фотоактивность таких систем. По данным СЭМ (рисунок 17а) был получен ксерогель TiO_2 , состоящий из агрегатов частиц со средним размером 100-400 нм. Как показано на изображении, полученном просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ ВР) (рисунок 17б), межплоскостное расстояние, представленное в TiO_2 , составляет 0,35 нм, что соответствует анатазу в ориентации 101. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование преимущественно фазы анатаза с небольшим количеством брукита (рисунок 17в).

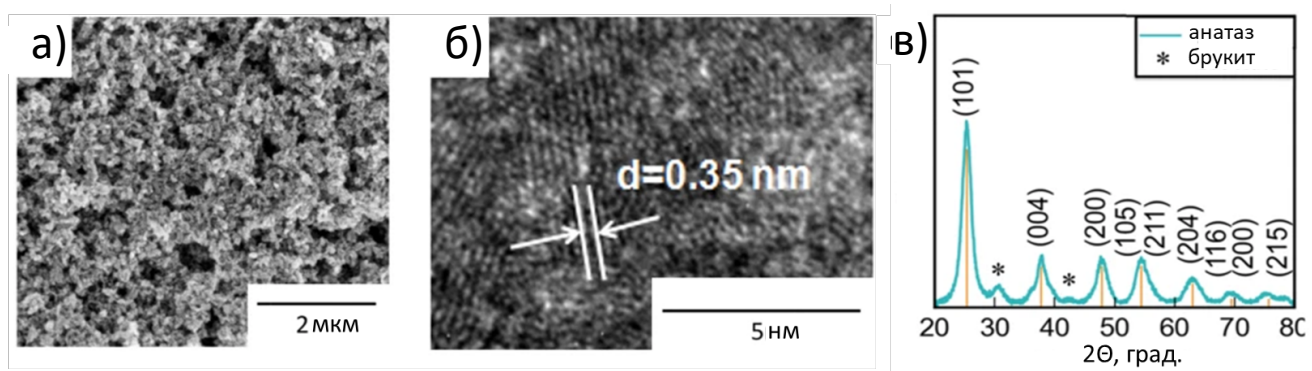


Рисунок 17. а) СЭМ-изображение, б) ПЭМ ВР-изображение, в) данные РФА-анализа частиц TiO_2

Наблюдалось значительное снижение фотоактивности диоксида титана, модифицированного полиэлектролитной сборкой $\text{TiO}_2/\text{PSS}/\text{PEI}$ по сравнению с чистым TiO_2 при фотокаталитической деградации родамина 6G и метиленового голубого. Во время облучения поверхности TiO_2 фотоэлектроны движутся к поверхности и поглощаются молекулами кислорода, образуя супероксид-анион-радикалы. Фотодырки, образующиеся в валентной зоне, реагируют с поверхностными гидроксильными группами OH^- и образуют гидроксильный и гидропероксильный радикалы. Эти активные формы кислорода принимают участие в разложении красителей на более простые молекулы. Как показано на рисунке 18а, б, осажденный слой PEI снижает фотоактивность системы примерно в 2-2,5 раза, тогда как слои PSS и PEI уменьшают деградацию красителя еще примерно в 2-2,5 раза, то есть в 4-4,5 раза по сравнению с чистым TiO_2 .

Количество активных форм кислорода, образующихся при облучении исходных частиц TiO_2 и частиц с полиэлектролитными покрытиями, оценивалось по спектрам хемилюминесценции раствора люминола. Для частиц чистого TiO_2 после 20 мин облучения количество активных форм кислорода составило 0,04 моль/л, для TiO_2/PEI – $4,4 \times 10^{-3}$ моль/л, $\text{TiO}_2/\text{PSS}/\text{PEI}$ – $1,33 \times 10^{-4}$ моль/л. Стабильность слоев PEI и PSS/PEI на поверхности TiO_2 при облучении ультрафиолетом была исследована методом ИК-спектроскопии (рисунок 18в). Как показано, явных изменений в ИК-спектрах до и после облучения не было обнаружено, то есть полиэлектролитные слои не подвержены фотодеградации.

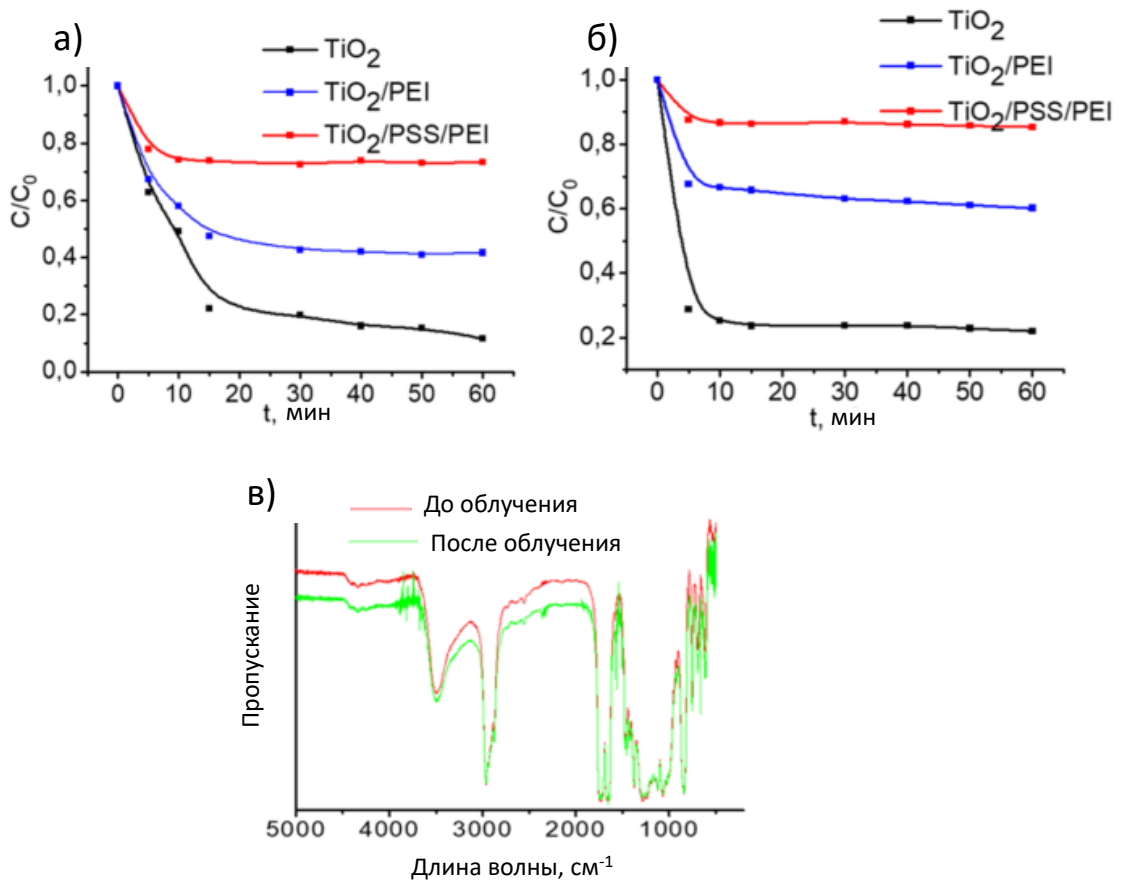


Рисунок 18. Фотокаталитическое разложение а) родамина 6Г и б) метиленового синего на частицах TiO_2 , TiO_2/PEI и $\text{TiO}_2/\text{PSS}/\text{PEI}$, в) ИК- спектры образцов $\text{TiO}_2/\text{PSS}/\text{PEI}$ до и после облучения ультрафиолетом (365 нм)

Метод струйной печати позволяет наносить планарные покрытия из нанокристаллического TiO_2 . Было проанализировано влияние слоя PEI и его положения в полиионной сборке на фотоэлектрохимические свойства планарного

фотоэлектрода, полученного методом струйной печати из нанокристаллического TiO_2 на подложке из n-Si. Слой PEI размещался либо непосредственно на поверхности TiO_2 , либо был отделен от него слоем PSS. На рисунке 19 показаны типичные зависимости фототока от потенциала, измеренные при прерывистом освещении электродов TiO_2 , TiO_2/PEI и $\text{TiO}_2/\text{PSS}/\text{PEI}$ в 0,05 М растворе Na_2SO_4 с pH 6.

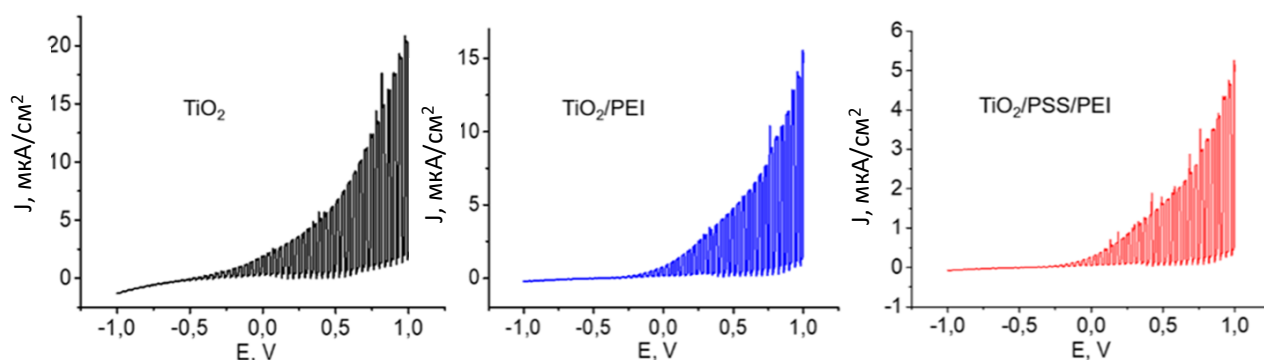


Рисунок 19. Вольтамперные кривые, полученные при прерывистом облучении чистой пленки TiO_2 , полученной методом струйной печати, а также покрытой слоем PEI и полиионой сборкой PEI/PSS

Фототок чистого TiO_2 возрастал с увеличением потенциала рабочего электрода. Слой PEI, нанесенный на поверхность TiO_2 приводит к уменьшению фототока, осаждение слоя PSS на TiO_2 перед нанесением PEI приводит к еще более значительному уменьшению величины фототока, примерно на 75% по сравнению с чистым TiO_2 . Хроноамперометрические кривые, измеренные при потенциале 0,25 В изображены на рисунке 20. В момент включения света происходит рост тока, что свидетельствует о быстром возникновении электронно-дырочных пар, последующее уменьшение фототока в течение первых минут облучения может быть связано с рекомбинацией зарядов внутри пленки TiO_2 . Затем фототок достигает стабильного значения, когда формирование и рекомбинация возбужденных излучением носителей заряда достигают равновесия.

Снижение фотоактивности нанокристаллического TiO_2 после нанесения на его поверхность слоев PEI и PSS/PEI можно объяснить pH-буферными свойствами PEI. Поликатионный PEI характеризуется свойствами ‘протонной губки’ [94], и его водные растворы имеют pH 9, что, вероятно, снижает фотокаталитическую

активность TiO_2/PEI , поскольку нанокристаллический TiO_2 имеет более высокую фотоактивность при более низких значениях pH [95]. Когда слой протонной губки PEI был отделен от поверхности нанокристаллического TiO_2 на кремнии слоем протонного проводника PSS, фотоактивность была еще ниже, поскольку протоны эффективно отводились от поверхности полупроводника, а затем поглощались поликатионом с сильноосновными свойствами.

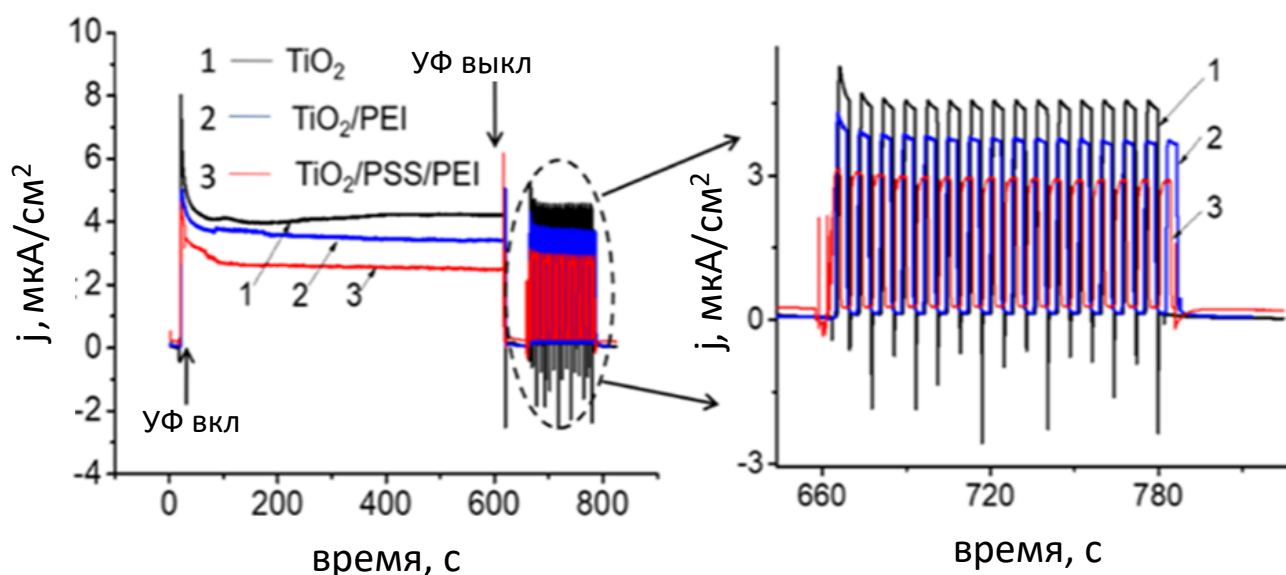
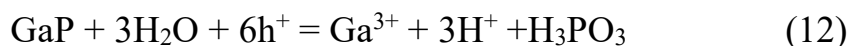


Рисунок 20. Хроноамперометрическая характеристика при +0,25 В в 0,05 М Na_2SO_4 образцов TiO_2 , напечатанных методом струйной печати и покрытых слоями полиэлектролитов, после 660 с – прерывистое облучение

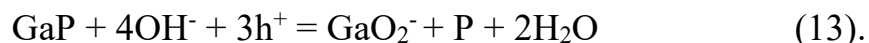
Буферные свойства полиэлектролитных сборок можно применять также для защиты материалов от фотокоррозии. В частности, очень важной является задача поиска способов защиты от фотокоррозии III-V полупроводниковых материалов. Мировые рекорды эффективности как фотоэлектрического преобразования, так и в фотолизе воды для водородной энергетики [36, 37] достигаются с помощью солнечных элементов на основе III-V полупроводников. Несмотря на выдающуюся эффективность [96], широкое использование этих материалов ограничено их окислительной фотокоррозией [97, 98].

Одним из важных материалов семейства III-V полупроводников является фосфид галлия GaP. При его освещении видимым светом в водном растворе в катодном процессе вода разлагается с образованием водорода. Протекающий при

этом анодный процесс приводит к фотодеградаци материала фотоэлектрода согласно уравнению (12) в растворе с кислым pH [99]:

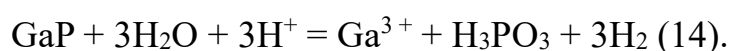


и согласно уравнению (13) в растворе с щелочным pH [99]



Действительно, предыдущие наблюдения показали, что GaP довольно нестабилен как в кислых, так и в щелочных условиях, тогда как фотокоррозия GaP значительно подавляется в растворах с нейтральным pH [100]. Очевидно, что фотоэлектрохимическое разложение воды на фотоэлектроде приводит к изменению pH на границе раздела. Таким образом, ценные полупроводниковые материалы III-V требуют буферизации pH на границе раздела полупроводник/раствор.

Ожидается, что при поглощении протонов из раствора и их превращении в H_2 pH приэлектродной области сместится в щелочные значения [101]. Поскольку для получения водорода обычно используются кислые электролиты (например, 1M H_2SO_4), образование сильнощелочной среды на границе раздела фотоэлектрод-раствор маловероятно. Поэтому в дальнейшем мы сосредоточились на коррозионных процессах в кислых электролитах. Общая схема процесса в этих условиях может быть описана уравнением (14):



В этом случае протоны в растворе могут служить не только акцепторами фотоэлектронов, но и взаимодействовать с материалом фотоэлектрода, способствуя его фотокоррозии.

Чтобы продемонстрировать решающую роль, которую кислая среда может играть в анодном растворении GaP, было проведено *ab initio* моделирование поверхности GaP (100) в контакте с водой. В модели рассматривалась находящаяся в равновесии граница раздела GaP (100)/водный раствор, обогащенная атомами Ga. На модельной поверхности присутствовали свободные и мостиковые хемосорбированные гидроксильные группы и молекулярная вода. Эти поверхностные группы находились в динамическом равновесии, что полностью

согласуется с предыдущими моделями для материалов того же класса [80, 81]. Чтобы продемонстрировать влияние поверхностного протонирования на кинетику растворения GaP, были исследованы процессы, протекающие с атомом Ga на границе раздела с раствором, как показано на рисунке 21а. Здесь Ga координирован одной мостиковой OH группой, одной свободной OH группой и двумя атомами P. Для оценки активационных барьеров растворения Ga применили подход медленного роста в сочетании с методом термодинамической интеграции, реализованным в VASP.

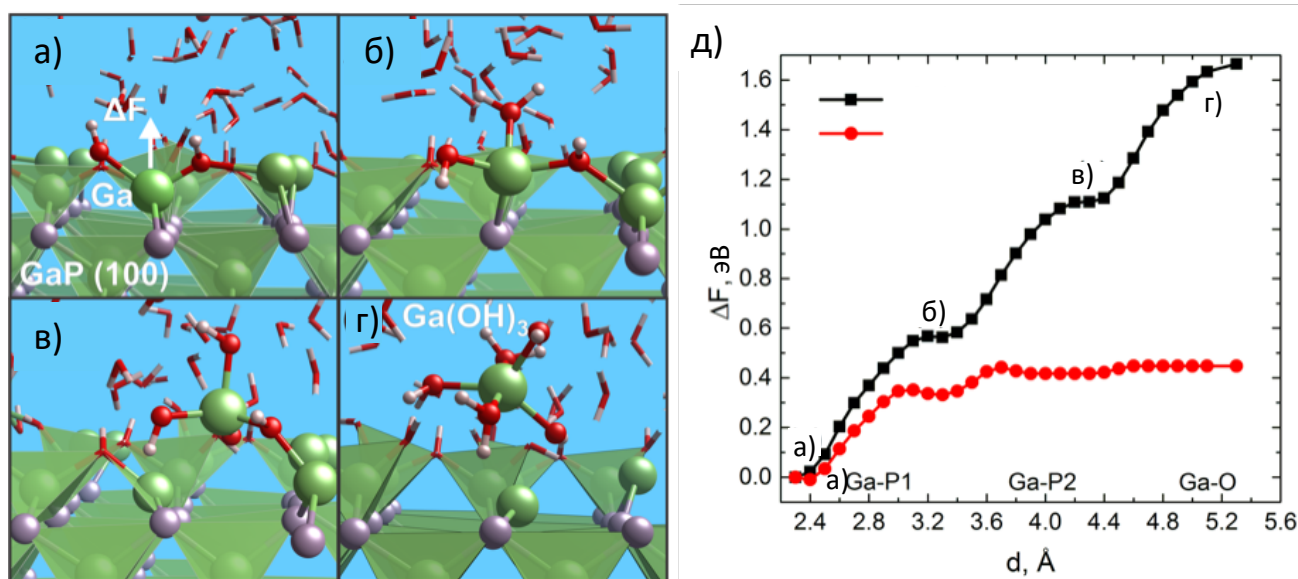


Рисунок 21. а-г) Схема, показывающая механизм растворения Ga с поверхности GaP (100) в водном растворе (Ga - зеленый, P - серый, O - красный, H - белый): а) разрыв связи Ga-P, б) образование связи Ga-H₂O; в) разрыв второй связи Ga-P и высвобождение Ga на поверхность; г) разрыв связи Ga-O и десорбция комплекса Ga(OH)₃; д) соответствующие профили свободной энергии для непротонированной и протонированной поверхностей GaP (100), контактирующих с водой. График состоит из трех частей, соответствующих разрыву двух связей Ga-P и одиночной связи Ga-O.

Сначала было смоделировано растворение Ga в условиях нейтрального pH. Было обнаружено, что растворение Ga начинается с последовательного разрыва двух связей Ga-P. После разрыва первой связи (рисунок 21а) Ga образует новую связь с ближайшей молекулой H₂O, что приводит к метастабильному состоянию

(рисунок 21б), характеризующемуся активационным барьером 0,61 эВ. Затем система преодолевает барьер в 0,51 эВ, который включает разрыв второй связи Ga-P, диссоциацию H_2O и выход Ga на поверхность (рисунок 21в). Последней стадией растворения является десорбция $Ga(OH)_3$ с поверхности в раствор путем разрыва оставшейся связи Ga-O, этот шаг требует около 0,56 эВ энергии (рисунок 21г). На рисунке 21д (черная линия) показан профиль свободной энергии для чистой поверхности GaP (100), контактирующей с водой.

Чтобы оценить влияние локального изменения pH в приповерхностной области на скорость растворения GaP, в систему ввели дополнительные протоны. Эти протоны могут диффундировать внутрь полупроводника и протонировать подповерхностные атомы P, смежные с растворяющимися атомами Ga, нарушая топологию связи Ga-P. Механизм и кинетику диффузии протонов через поверхность не исследовали, однако этот процесс был продемонстрирован для других полупроводниковых материалов [81]. Очевидно, что перенос протонов в подповерхностный слой будет облегчен после начала процесса растворения при наличии неровностей поверхности. Как видно на рисунке 21д (красная линия), протонирование атомов P ослабляет структурные связи Ga-P, что приводит к более стабильным промежуточным состояниям и значительно более низким активационным барьерам. Обнаружено, что после протонирования соседних атомов P энергетический барьер растворения GaP падает до 0,48 эВ, что должно привести к ускорению растворения на несколько порядков по сравнению с pH-нейтральными условиями, рассмотренными выше.

Исходя из этого, способ предотвращения фотокоррозии GaP может заключаться в стабилизации pH на границе раздела полупроводник-раствор. Этого может быть достигнуто путем образования покрытия с pH-буферной активностью на поверхности полупроводника, например полиионных сборок.

Разветвленный катионный PEI использовали в качестве первого слоя. Этот полимер представляет собой слабое полиоснование, демонстрирующее буферные свойства из-за близко расположенных аминогрупп, способных поглощать протоны из раствора [46]. Поскольку PEI имеет ограниченную буферную емкость, его

единственный слой на поверхности фотоэлектрода GaP не дает желаемого долговременного эффекта. Поэтому PSS был нанесен поверх GaP/PEI. PSS — это сильный полианион и катионообменный полимер, который в сочетании с PEI позволяет отводить протоны от поверхности полупроводника. Предотвращения фотокоррозии GaP путем нанесения буферных полиэлектролитных слоев показано на рисунке 22. На рисунке 22а схематически изображены фотоиндуцированные процессы на границе раздела GaP-водный раствор: разделение зарядов, индуцированное светом, происходит в GaP; электроны, захваченные протонами в водном растворе, приводят к получению водорода — основного продукта фотокаталитического процесса, а дырки - к анодному растворению GaP. При освещении образуется водород, поверхность фотоэлектрода травится, фототок и эффективность фотопреобразования снижаются. В случае, когда поверхность GaP (100), защищена полиионной сборкой PEI/PSS (рисунок 22б) с pH-буферной активностью протоны захватываются PEI и отводятся протонным проводником PSS от поверхности полупроводника.

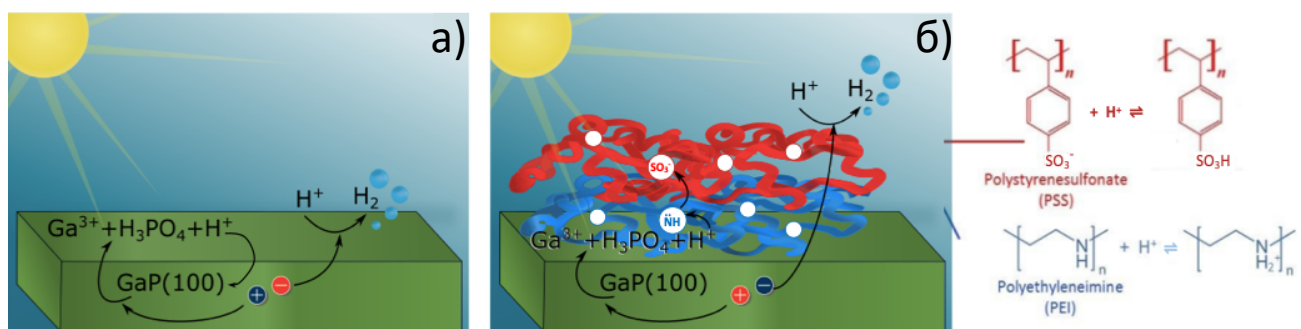


Рисунок 22. Схематическое изображение фотоиндуцированных процессов на границе раздела а) GaP-водный раствор, б) поверхность GaP/PEI/PSS -водный раствор

Чтобы продемонстрировать справедливость предложенной модели и исследовать защитные характеристики предлагаемого полиэлектролитного покрытия, был выполнен СВЭ-анализ исходных и защищенных полиионной сборкой поверхностей фотоэлектродов при освещении в растворе электролита.

Измерения в этом случае проводились без внешней поляризации, поскольку в результате поляризации в растворе может возникнуть электрическое поле на несколько порядков более сильное чем электрические поля, вызванные коррозионными процессами, что затруднило бы их регистрацию.

Равномерно освещенная область на краю планарного образца GaP исследовалась в 0,05 М растворе NaCl при pH ~ 7. (рисунок 23а). На исходном образце GaP без полиэлектrolитного покрытия наблюдаются области анодной активности, которые могут быть отнесены к растворению материала фотоэлектрода сопутствующему фотокатодному восстановлению протонов с образованием водорода. Стоит отметить, что, несмотря на равномерное освещение, области анодной активности локализованы только в некоторых частях образца (рисунок 23б-г). Это подтверждает предположение, что наблюдаемая анодная активность связана с растворением фотоэлектрода из-за его фотокоррозии. Дефекты решетки вводят энергетические состояния в запрещенной зоне, которые с большей вероятностью будут заселены фотовозбужденными дырками. Следовательно, первоначально фотокоррозия начинается и развивается на дефектах решетки. Образец сканировали непрерывно в течение 12 часов, что позволило наблюдать снижение интенсивности фотоанодного растворения GaP. Ранее было показано, что во время анодного растворения GaP галлий переходит в раствор в виде гидроксида [97]. Между тем, это соединение не растворяется в растворах с нейтральным pH [99, 100]. Таким образом, анодное окисление GaP в нейтральных условиях приводит к образованию пассивирующего слоя $\text{Ga}(\text{OH})_3$, препятствующего дальнейшему растворению материала фотоэлектрода. Мы полагаем, что это причина того, что мы наблюдаем спад фотоанодной активности на сканах СВЭ (рисунок 23б-г).

Когда поверхность фотоэлектрода GaP покрыта полиионной сборкой состава PEI/PSS, анодное растворение подавляется. Абсолютные значения тока в областях зарегистрированной СВЭ анодной активности ниже в 2,5 раза, а область локализации анодной активности более чем в 10 раз меньше (рисунок 23 д-ж). Таким образом, нанесение pH- буферной полиэлектrolитной сборки позволяет

подавить анодное растворение GaP и обеспечить эффективное ингибирование фотокоррозии.

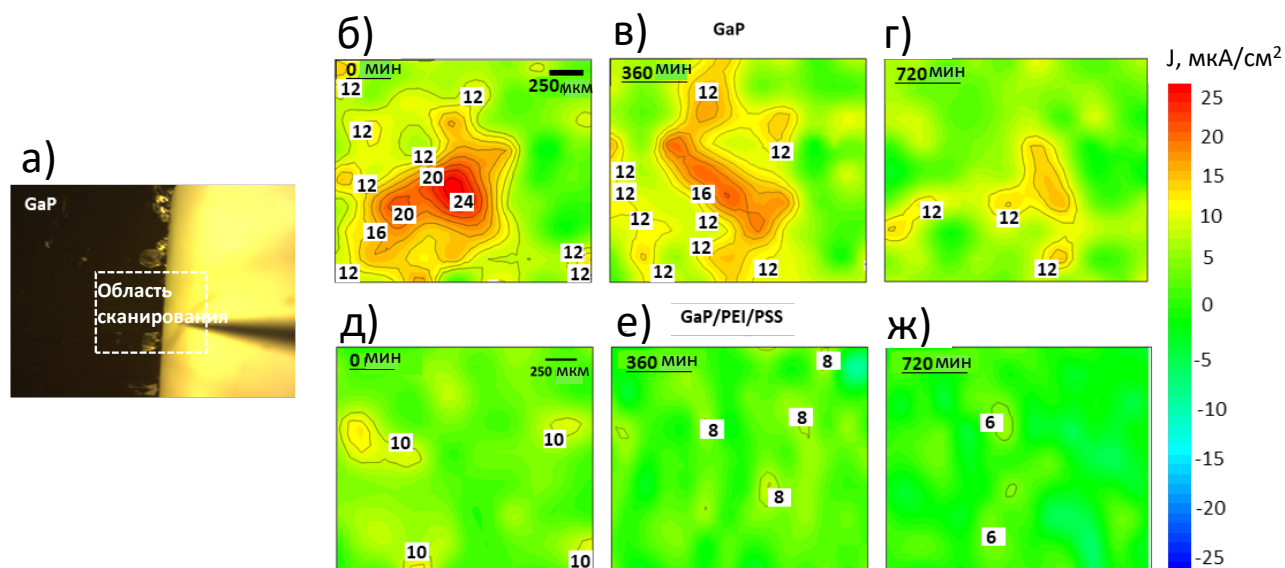


Рисунок 23. а) Оптическое изображение фотоэлектрода GaP, исследованная СВЭ область на краю образца показана белой пунктирной рамкой, б-г) серия СВЭ- сканирований поверхности GaP в 0,05 М растворе NaCl во время б) 1-15 минут освещения, в) 360-375 минут освещения, г) 705-720 минут освещения видимым светом, 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.

Влияние фотокоррозии на морфологию поверхности фотоэлектрода было изучено с помощью СЭМ. На рисунке 24а показана поверхность фотоэлектрода GaP после 12 часов освещения видимым светом в условиях с нейтральным pH (0,05 М NaCl). В то время как исходная поверхность GaP была гладкой, после длительного времени при освещении видимым светом наблюдалось образование пор, что согласуется с картами фотоанодной активности, зарегистрированными СВЭ. После нанесения защитного слоя анодное растворение подавляется в соответствии с данными СВЭ, а поверхность фотоэлектрода протравливается в меньшей степени (рисунок 24б).

Влияние слоев полиэлектролита на поверхности фотокатодов GaP на их фотоактивность изучалось при прерывистом видимом излучении в

трехэлектродной ячейке в 1М KCl. На рисунке 25 показаны типичные вольтамперные кривые: величина катодного фототока возрастает по мере того, как потенциал становится более отрицательным, независимо от того, осаждены ли полиэлектролиты на поверхности полупроводника. Слои полиэлектролита не влияют на поглощение света полупроводником и не обладают значительным фотосенсибилизирующим эффектом, поэтому для чистого (рисунок 25а) и покрытого полиэлектролитами (рисунок 25б) GaP наблюдался одинаковый профиль вольтамперных кривых. Кроме того, как для чистых фотоэлектродов, так и для фотоэлектродов с покрытием PEI/PSS не наблюдалось ухудшения фототока во время длительной работы при постоянном освещении в мягких условиях 1 М KCl.

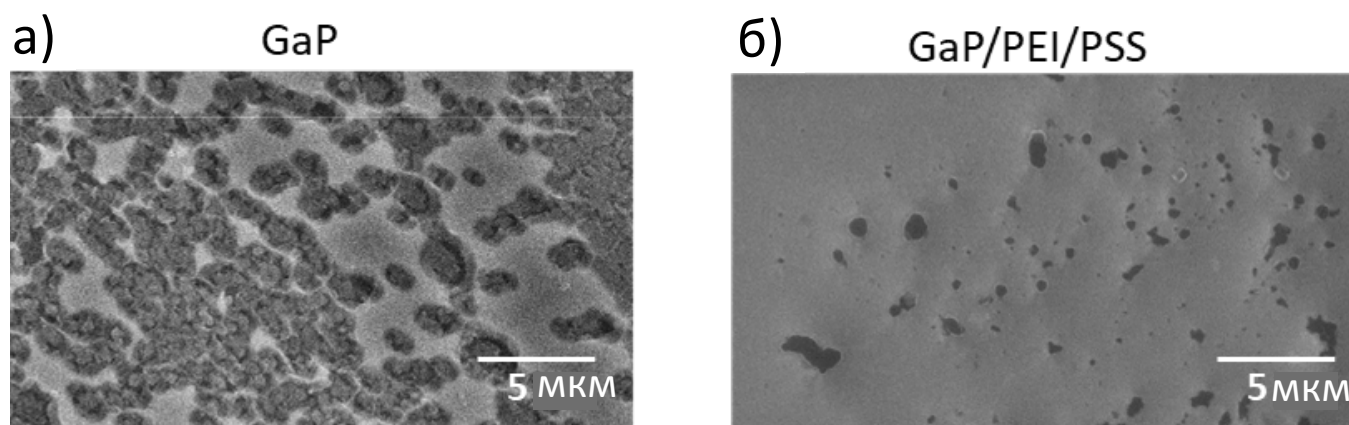


Рисунок 24. СЭМ-изображения поверхности фотоэлектрода а) чистого GaP после 12 часов освещения в 1 М KCl, б) GaP / PEI / PSS после освещения в 1 М KCl.

Вероятно, тот факт, что величина плотности фототока на чистом GaP не меняется после длительной работы при освещении, объясняется образованием пассивирующего слоя $\text{Ga}(\text{OH})_3$, препятствующего растворению материала фотоэлектрода. В результате как для чистого, так и для защищенного полиионной сборкой фотоэлектрода GaP не наблюдается деградации фототока. Таким образом, в мягких условиях (1М KCl) травление поверхности фотокатода не приводит к снижению эффективности фотопреобразования и деградации фототока.

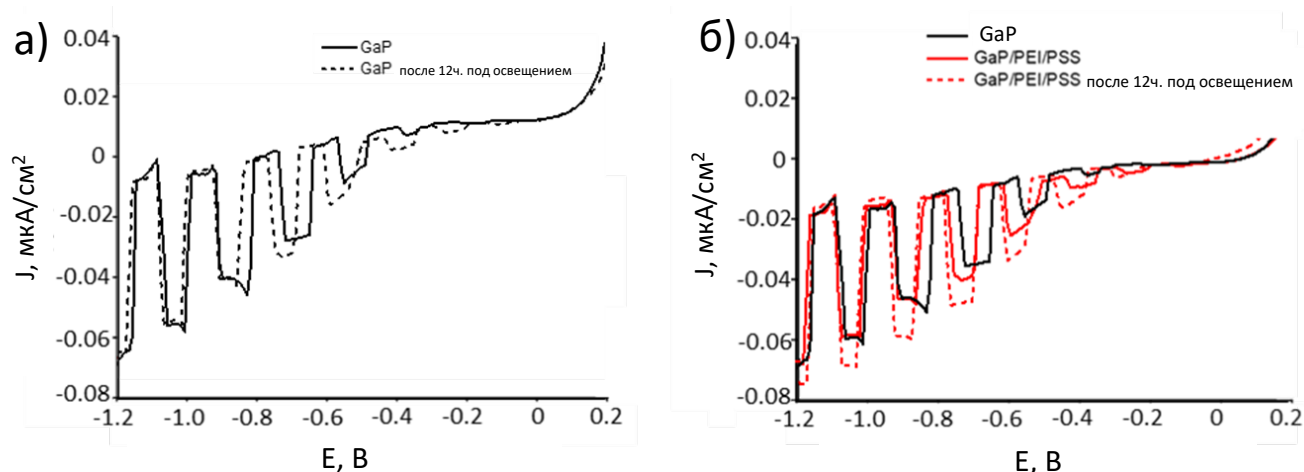


Рисунок 25. Вольтамперные кривые, полученные при прерывистом облучении видимым светом при поляризации -0,6 В а) чистого GaP (100) до и после непрерывного освещения видимым светом в течение 12 часов; б) чистого GaP, того же образца после осаждения полиионной сборки PEI/PSS до и после непрерывного освещения видимым светом в течение 12 часов.

Однако при нейтральном pH значения плотности фототока достаточно невысоки. Обычно фотоэлектрохимические свойства III-V полупроводников, конвертирующих протоны в водород при освещении, изучаются в сильно кислых растворах, поэтому способность буферных слоев полиэлектролитов защищать GaP от фотокоррозии в кислых условиях (1M H_2SO_4) была исследована. По сравнению с мягкими условиями фототоки в растворе кислоты увеличиваются на порядок за счет более высокой концентрации протонов и, следовательно, более эффективного их преобразования в водород и меньшей скорости рекомбинации носителей заряда. Тем не менее в таких условиях анодное растворение фотокатода довольно быстро приводит к деградации фототока. На рисунке 26а показано уменьшение фототока после работы фотоэлектрода при освещении в течение 4 часов и поляризации -0,6 В, что свидетельствует о его значительной фотодеградации и снижении эффективности фотопреобразования. В то же время для фотокатодов, защищенных PEI/PSS, эффект уменьшения фототока после работы при освещении не был столь выражен (рисунок 26б). Таким образом, буферирующие слои полиэлектролитов не только предотвращают растворение GaP в нейтральных средах при освещении, но

также предотвращает его фотодеградацию и снижение эффективности фотопреобразования в сильноокислой среде.

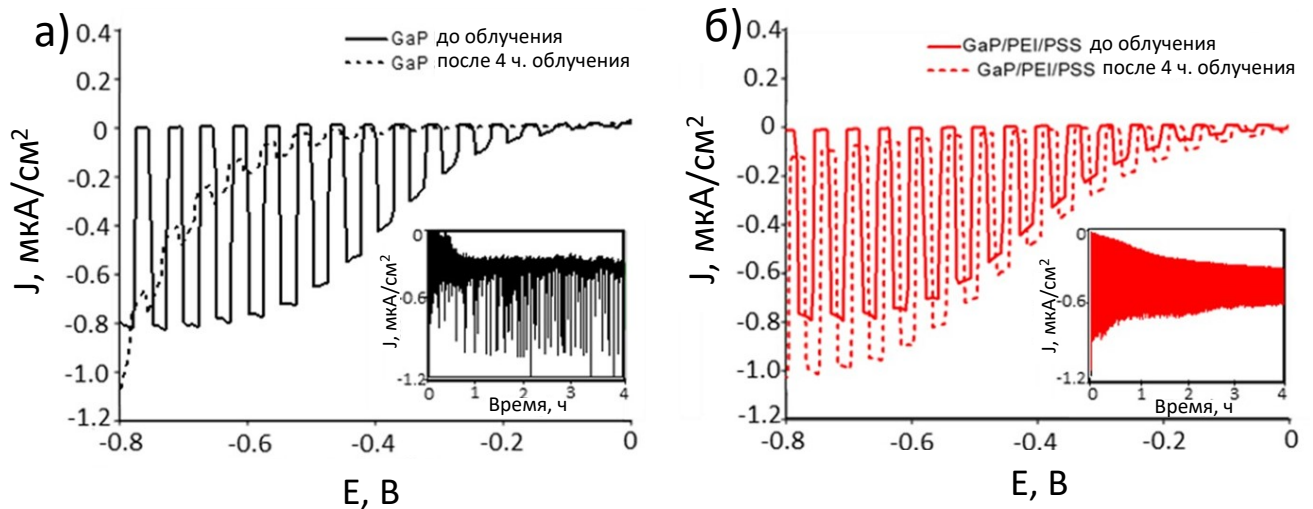


Рисунок 26. Вольтамперные кривые, зарегистрированные в 1 М растворе H_2SO_4 при прерывистом освещении видимым светом: а) чистого GaP до и после облучения видимым светом при -0,6 В в течение 4 часов; б) GaP/PEI/PSS - до и после облучения видимым светом при -0,6 В в течение 4 часов; на вставках - хронопотенциометрические кривые в течение 4 часов при прерывистом освещении и поляризации -0,6 В.

Со временем облучения для обоих образцов (покрытых и непокрытых полиэлектролитами) наблюдалось увеличение темнового катодного тока (вставки на рисунках 26 а, б). Для чистого GaP рост темнового тока наблюдается в основном в течение первого часа, тогда как для образца, покрытого полиэлектролитами, этот процесс более растянут по времени - 1,5-2 часа. Следует отметить, что это не уникальный процесс; такие изменения ранее были показаны, например, в фотоэлектродах на основе Cr_2O_3 [102]. Мы предполагаем, что это явление можно объяснить утечкой электронов на дефекты и поверхностные состояниями, возникающие при фотокоррозии GaP.

3.3. Выводы к главе 3

Покрывание полиэлектролитными слоями поверхностей металлических

(золотых, платиновых и магниевых) электродов и фотоэлектродов из TiO_2 и GaP позволяет изменять термодинамические характеристики процессов на поверхности и изменять их физико-химические свойства, проявляющиеся при воздействии внешних полей.

Показано, что как анодная, так и катодная активность электрода покрытого полиэлектролитными слоями выше по сравнению с чистым электродом. При этом решающее значение имеет последний слой, то есть тот, который находится непосредственно на границе электрод-электролит. Так электродная активность, для электрода 'платина/PEI' была выше (100 мкА/см^2), чем для чистого платинового электрода (70 мкА/см^2). После нанесения PSS активность 'платина/PEI/PSS' несколько снижалась по сравнению с 'платина/PEI', но при этом оставалась выше, чем для чистой платины. Однако после нанесения следующего слоя активность 'платина/PEI/PSS/PEI' снова возрастала. При этом более толстые полиэлектролитные мембраны на поверхности электродов приводят к снижению анодной активности золотых электродов в 1,5 раза (с 500 до 300 мкА/см^2).

Показана эффективность природных полиэлектролитов, в частности белков паутины, для защиты металлов от коррозии: подложки магния, покрытые шелком паука, продемонстрировали в три раза большую коррозионную стойкость по сравнению с необработанными образцами. Дополнительное осаждение шелка повышает коррозионную стойкость в 54 раза по сравнению с необработанными образцами.

Продемонстрировано, что путем изменения архитектуры полиионных сборок на поверхности наноструктурированного TiO_2 можно менять характер его фотоэлектрохимического отклика. Было показано, что слой PEI на поверхности TiO_2 , полученного методом струйной печати, может снижать фотоактивность системы до 2–2,5 раза, а PSS/PEI – примерно в 4–4,5 раза по сравнению с чистым TiO_2 .

При этом модификация поверхности анодированного наноструктурированного диоксида титана полиэлектролитными слоями приводит к росту фотокаталитической активности и большей концентрации протонов у

поверхности облучаемого фотоэлектрода $\text{TiO}_2/(\text{PEI}/\text{PSS})_3/\text{PEI}$. Облучение такой модифицированной поверхности TiO_2 приводило к снижению pH раствора в области, прилегающей к облучаемой поверхности до менее чем 4 с начальных 6,5-7, в то время как облучение чистого диоксида титана только до 4,5. На примере мезопористого диоксида титана показано, что модифицированная полиэлектролитной сборкой поверхность полупроводника характеризовалась меньшим импедансом.

Продемонстрирована эффективность использования pH-буферирующих полиионных сборок для защиты от фотокоррозии. Покрытие, состоящее из слабого поликатиона PEI и сильного полианионного катионита PSS, предотвращало анодное травление фотокатодов p-GaP и обеспечивало его продолжительную стабильную работу. В частности, полиионная сборка на поверхности GaP обеспечивала стабильность фототока после четырех часов непрерывной работы, в то время как на фотоэлектроде без покрытия плотность фототока за то же время снижалась более чем в 10 раз.

ГЛАВА 4. Адаптивные интерфейсы, управляемые градиентами концентрации ионов

4.1. Липидная мембрана на поверхности полиэлектролитных слоев в электрохимическом градиенте протонов

На основе электродов и фотоэлектродов с регулируемой полиионными сборками активностью можно создавать адаптивные материалы, характеристики и функции которых могут изменяться под воздействием ионных потоков сформированных электро- и фотоэлектрохимически.

Липидная мембрана была осаждена на поверхность золотого электрода, модифицированного полиионной сборкой (PEI/PSS)₃/PEI из суспензии липидных везикул.

Липидные везикулы, полученные из соевого лецитина (рисунок 27а), состоящего в основном из фосфатидилхолина, были отрицательными (ζ -потенциал приблизительно -35 мВ) при нейтральном pH (рисунок 27б). Из-за небольшого радиуса кривизны небольшие везикулы с большей вероятностью разрываются с образованием сплошного липидного слоя [103]. Таким образом, распределение липидных везикул по размерам существенно влияет на их стабильность и маленькие заряженные везикулы идеально подходят для образования бислоя из дисперсии везикул. Приготовленные везикулы изначально имели бимодальное распределение по размеру: фракция небольших везикул размером 100 ± 11 нм и большие агрегаты везикул $5,0 \pm 0,5$ мкм. Крупная фракция была отделена центрифугированием.

Важно, чтобы липид был заряжен противоположно поверхности, на которую он осаждается для прочного прикрепления липидных везикул и их разрыва с формированием двуслойной липидной мембраны. Таким образом, выбор последнего слоя полиионной сборки (поликатионный PEI) определен необходимостью дальнейшего осаждения липидного слоя. За формированием

многослойной структуры следили с помощью метода пьезоэлектрического микровзвешивания (рисунок 28).

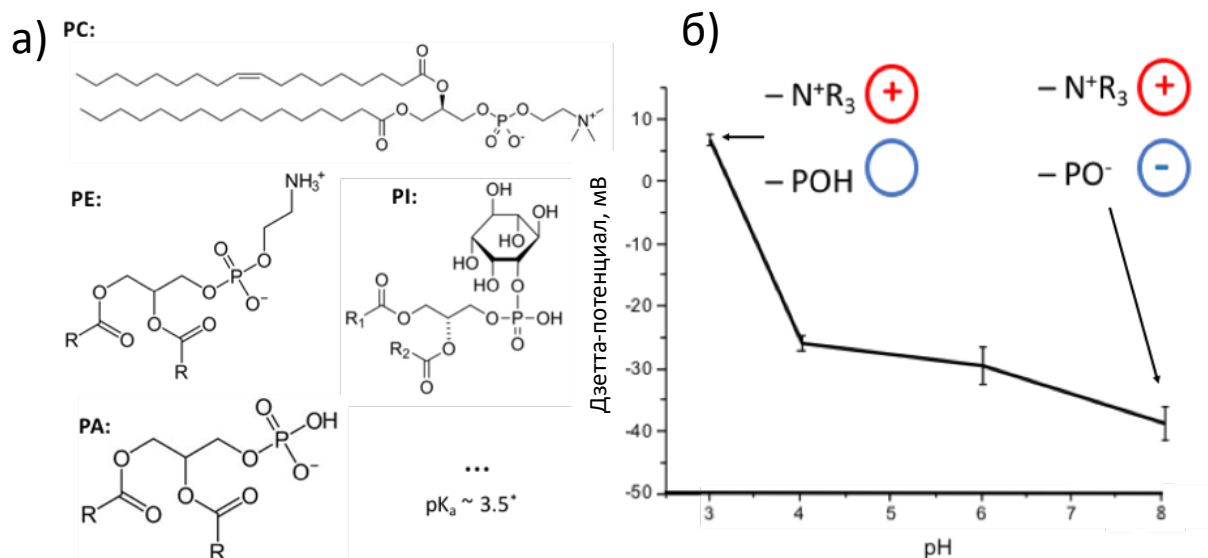


Рисунок 27. а) Основные компоненты соевого лецитина: фосфатидилхолин РС, фосфатидилэтаноламин РЕ, фосфатидилинозитол РІ и фосфатидная кислота РА;

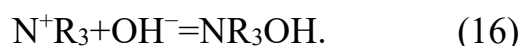
б) ζ -потенциал липидных везикул, полученных из соевого лецитина, при различных значениях рН.

Данные пьезоэлектрического микровзвешивания позволяют оценить толщину полиэлектролитной мембраны $(PEI/PSS)_3/PEI$. На рисунке 28 показаны изменения частоты вибрации кристалла во время формирования полиэлектролитной мембраны. Продемонстрирована эволюция сдвига резонансной частоты для третьего обертона (черная линия) и коэффициента диссипации (красная линия) колеблющегося кристалла кварца на разных стадиях адсорбции. Измерения проводились на третьем обертоном, соответствующем 15 МГц. Количественное определение массы и толщины производили с использованием уравнения Зауэрбрея (Sauerbrey equation) $\Delta m = -C(\Delta f/n)$. Константа C – это константа чувствительности к массе, связанная со свойствами пьезокристалла. Параметр n в уравнении представляет собой номер гармоники. Расчет по уравнению дает ~ 400 нг/см² поверхностной плотности для пленки $(PEI/PSS)_3/PEI$ ($\Delta m = 70$ Гц * $[17,7$ нг/(см²·Гц)⁻¹/3]). Далее, учитывая среднюю плотность полиэлектролитов PEI (1,03 г/см³) и PSS (0,801 г/см³) 0,9155 г/см³, можно оценить

толщину пленки полиэлектролита в 4,4 нм. Таким образом, на один слой полиэлектролита приходится толщина примерно 0,6 нм, что соответствует порядку величин, описанных для полиэлектролитных слоев ранее [104-106].

Момент введение суспензии липидных везикул также показан на рисунке 28 вертикальной пунктирной линией. В этот момент наблюдается сдвиг частоты на -30 Гц с последующим повышением на 10 Гц. Такое поведение характерно для адсорбции везикул с последующим их разрывом и выходом воды из внутренней полости. Одновременно происходит увеличение рассеяния энергии с последующим уменьшением, что соответствует образованию сильно шероховатой поверхности, вследствие адсорбции липидных везикул с последующим образованием сплошного бислоя после их разрыва, и реорганизации на поверхности.

Сформированный липидный бислой (рисунок 29 а) непроницаем для заряженных частиц и блокирует ионный поток от поверхности золотого электрода, покрытого полиэлектролитами (рисунок 29 б-в), в результате чего большая часть протонов, образующихся при окислении гидрохинона, концентрируется под липидным бислоем и сорбируется им, в то время как концентрация протонов над ним остается достаточно невысокой. Молекулы сильных полиэлектролитов мало чувствительны к рН: PSS диссоциирует в чрезвычайно широком диапазоне рН и его изоэлектрическая точка намного ниже, чем у липида [107], PEI всегда протонирован в водном растворе [108]. Молекулы же цвиттер-ионных липидов (рисунок 27а) способны адсорбировать протоны. Молекулы фосфолипидов, образующих соевый лецитин, содержат положительно и отрицательно заряженные фрагменты $-PO^-$ и N^+R_3 , которые могут принимать участие в равновесных процессах с H^+ и OH^-



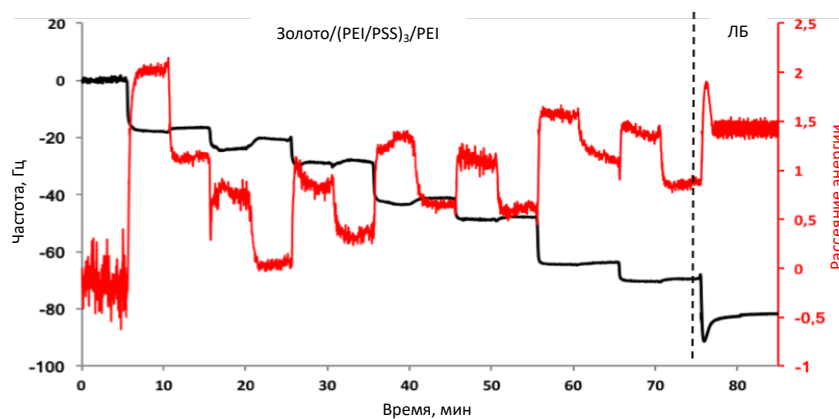


Рисунок 28. Эволюция сдвига третьего обертона резонансной частоты (черная линия) и коэффициента рассеяния (красная линия) покрытого золотом кварцевого кристалла на различных стадиях осаждения полиэлектролитных и липидного слоев.

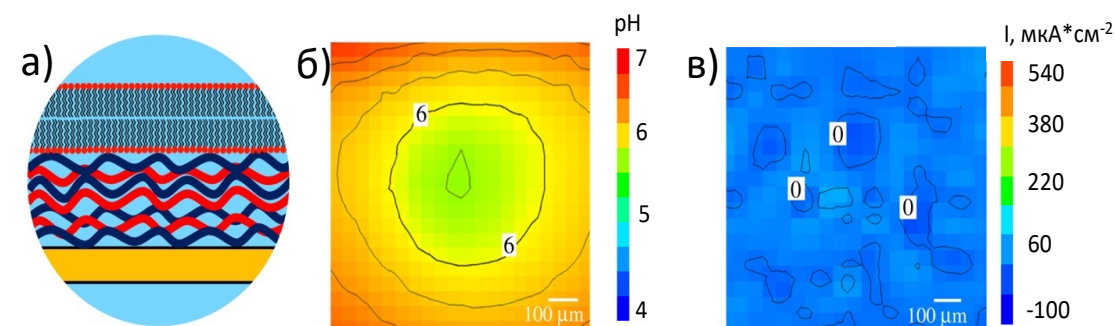


Рисунок 29. а) схематическое изображение структуры электрода, б) карта pH над поверхность покрытого липидным слоем электрода «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» после прохождения через него тока 5 мкА в растворе 150 мМ KNO₃, содержащем 60 мМ гидрохинона, в) анодная активность электрода, покрытого липидным слоем электрода «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» во время прохождения через него тока 5 мкА в растворе 150 мМ KNO₃, содержащем 60 мМ гидрохинона.

Таким образом, группы -PO-, -РОН и N⁺R₃, NR₃ОН находятся в равновесии, и концентрация каждой из них определяется pH раствора и кислотно-основными константами:

$$K_a = (a_{\text{H}} \times a_{\text{PO}^-}) / a_{\text{РОН}} \quad (\text{I})$$

$$K_b = (a_{\text{N}^+\text{R}_3} \times a_{\text{ОН}^-}) / a_{\text{NR}_3\text{ОН}} \quad (\text{II})$$

Из-за высокого значения константы кислотности аминогруппа фосфолипидов почти всегда протонирована и заряжена положительно. По литературным данным рКа фосфатной группы для фосфатидилхолина составляет

приблизительно 3,5 [109]. Следовательно, при pH 7 a_{PO^-} в 10^3 – 10^4 раз выше, чем a_{OH^-} , а уже при pH 3 начинает преобладать протонированное состояние. Поскольку некоторые компоненты соевого лецитина (рисунок 27 а) несут только отрицательный заряд, который не компенсируется положительным зарядом протонированных аминогрупп (например, фосфатидилинозитол и фосфатидная кислота), липидные структуры в нейтральной среде заряжены в целом отрицательно. В кислой же среде из-за протонированных фосфатных групп возникает положительный суммарный заряд.

Зависимость заряда липидных везикул от pH была продемонстрирована измерениями ζ -потенциала (рисунок 27б). Суспензии фосфолипидных везикул доводили разбавленной HCl до pH 5, 3 и 2. При протонировании липидных молекул их заряд возрастал и становился положительным при pH ниже 4. При этом сохранялось постоянное распределение липидных везикул по размерам.

Липидные мембраны, осажденные на поверхность полиионного покрытия золотых электродов, могут также перезаряжаться в градиентах pH, полученных электрохимически на электроде, в то время как сильные полиэлектролиты - PSS и PEI сохраняют свой заряд в широком диапазоне pH. 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 ослабления электростатического притяжения и кулоновского отталкивания при сильно кислых pH [110].

Для подтверждения этого предположения и характеристики липидных слоев на поверхности золотых электродов, покрытых полиэлектролитными мембранами провели измерения импеданса образцов «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» (рисунок 30) и «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» (рисунок 31) в растворах 150 мМ KNO₃ с объемным значением pH 7 и 3.

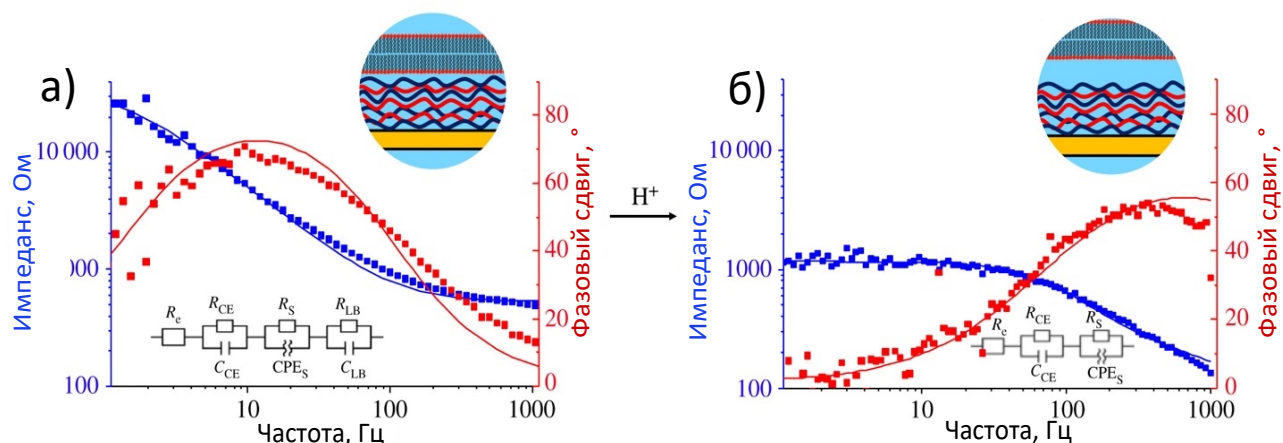


Рисунок 30. Графики Бодэ спектров импеданса а) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» при pH 7, б) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» при pH 3; экспериментальные данные обозначены точками, результаты моделирования - сплошными линиями; верхние вставки –схемы процессов, происходящих на границе раздела электрод-раствор, нижние вставки –эквивалентные электрические схемы.

Измерения проводились при потенциале разомкнутой цепи. В таких условиях не происходит передачи зарядов между электродом и компонентами раствора, и импеданс электрохимической системы может быть описан в терминах омического сопротивления и емкости. Эквивалентная электрическая схема, описывающая электрод «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой», приведена на рисунке 32а и вставке на рисунке 30 а. R_E соответствует омическому сопротивлению раствора электролита, R_s – омическому сопротивлению подложки «золото/(PEI/PSS)₃/PEI», $CPE_s = 1/4 \exp(\alpha j \pi / 2) / Q \omega^N$, где j - мнимая единица, ω - частота, а Q и N - параметры, не зависящие от частоты – емкости «золото/(PEI/PSS)₃/PEI», R_{LB} и C_{LB} – омическому сопротивлению и емкости липидного слоя соответственно. Также учитывался вклад противоиэлектрода (R_{CE} и C_{CE}) [111].

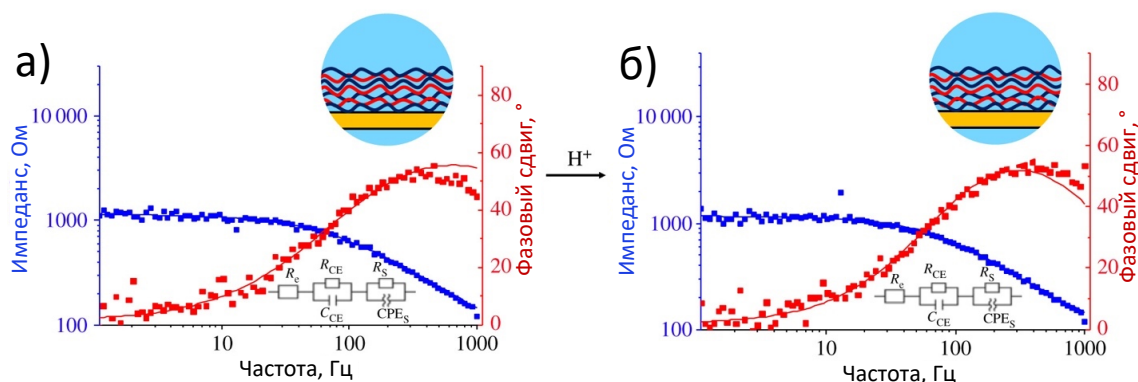


Рисунок 31. Графики Боде спектров импеданса а) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» при pH 7, б) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» при pH 3; точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты моделирования; верхние вставки –схемы процессов на границе электрод-раствор, нижние –эквивалентные электрические схемы.

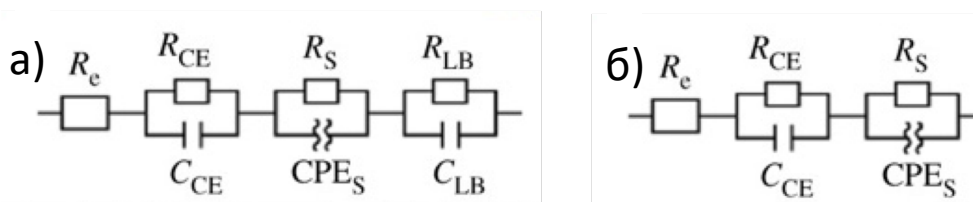


Рисунок 32. Эквивалентные схемы, используемые для описания экспериментальных спектров импеданса образцов а) «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой», б) «золото/(PEI/PSS)₃/PEI»

Когда pH окружающей среды довели до 3, добавляя разбавленную HCl, характеристики импеданса золотого электрода, покрытого полиэлектролитной и липидной мембранами сильно менялись (рисунок 30б). Предложенная для электрода «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» эквивалентная схема (рисунок 32а), не позволяет надлежащим образом описать импеданс системы в условиях кислого pH. Поэтому была использована другая эквивалентная электрическая схема, которая не учитывает вклады липидного бислоя (R_{LB} и C_{LB}) (рисунок 32б, вставка на рисунке 30б).

Эти результаты демонстрируют, что в кислом растворе липидный бислой перезаряжается, становится положительным и дрейфует от основы

«золото/(PEI/PSS)₃/PEI» за пределы двойного электрического слоя вследствие электростатического отталкивания от поликатионного слоя PEI, и поэтому вклад липидного слоя в импеданс системы в кислых условиях не регистрируется.

Были также проведены измерения импеданса для композита «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» при изменении pH с 7 до 3. Ни спектр импеданса, ни эквивалентная схема не претерпевают никаких изменений при изменении кислотности раствора (рисунок 31). Импеданс системы «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» может быть описан комбинацией R_E , R_S и CPE_S (рисунок 32б). Важно подчеркнуть, что S-образная фазовая кривая и параболическая кривая импеданса для электродов «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» (рисунок 31) аналогичны тем, что получены для электродов, «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» в кислых условиях (рисунок 30б).

Пропускание электрического тока через покрытый полиэлектролитами золотой электрод в нейтральном растворе приводит к подкислению раствора в приэлектродной области. Подкисление раствора в приэлектродной области на границе раздела электрод-раствор вследствие электрохимического процесса не влияет на характеристики импеданса электрода «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» (рисунок 33), так же, как и подкисление всего объема раствора (рисунок 31). Экспериментальные графики импеданса «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» перед (рисунок 33а) и сразу после (рисунок 33б) пропускания тока в 5 мкА в течение 15 минут в растворе 150 мМ KNO₃, содержащем 60 мМ гидрохинона, почти идентичны, как и параметры элементов эквивалентной цепи использованной для описания экспериментальных спектров импеданса, изображенных на рисунке 33 (таблица 2).

При этом локальное подкисление в приэлектродной области, связанное с релизом протонов при электрохимическом окислении гидрохинона оказывает такое же влияние на pH-чувствительные липидные молекулы, как и подкисление всего объема раствора (рисунок 34): изменение pH в приэлектродной области при электрохимическом окислении гидрохинона приводит к «исчезновению» вклада липидного слоя, представленного элементами R_{LB} и C_{LB} эквивалентной схемы, в общий импеданс системы «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» (рисунок 34б).

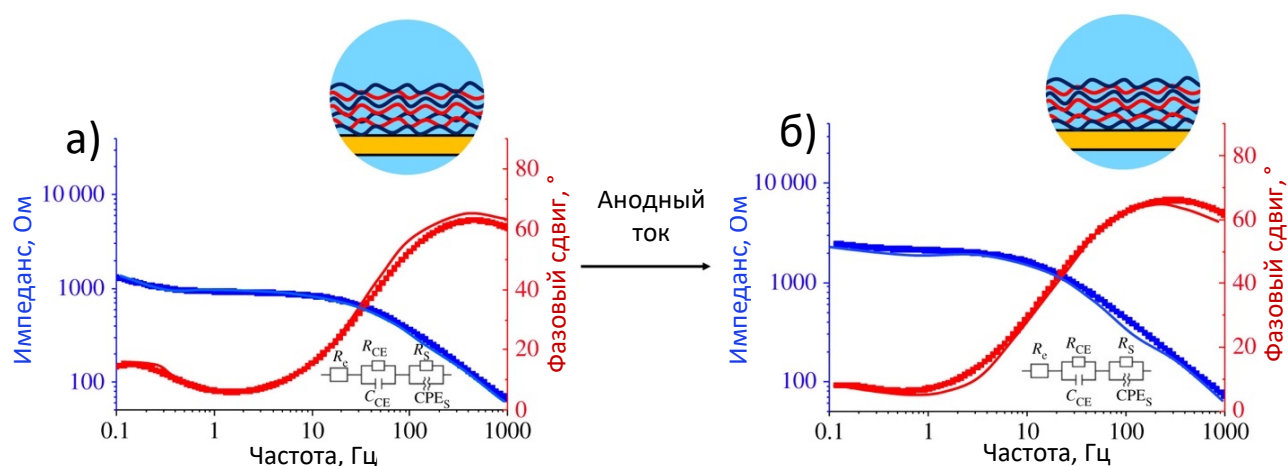


Рисунок 33. Графики Бодэ спектров импеданса в растворе 150 мМ KNO_3 , содержащем 60 мМ гидрохинона а) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» до прохождения электрического тока, б) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» после 15 минут пропускания тока в 5 мкА; точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты моделирования; верхние вставки –схемы процессов на границе электрод-раствор, нижние –эквивалентные электрические схемы.

Таблица 2. Параметры эквивалентной цепи, использованной для описания импеданса «золото/(PEI/PSS)₃/PEI» до и после прохождения тока 5 мкА

	до	после
R_s , Ом	15 ± 6	80 ± 17
R_{CE} , Ом	640 ± 20	640 ± 45
C_{CE} , Ф	$2,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
R_{WE} , Ом	910 ± 10	2200 ± 70
Q_{WE} , $\text{См} \cdot \text{с}$	$9,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$
N	0,85	0,84

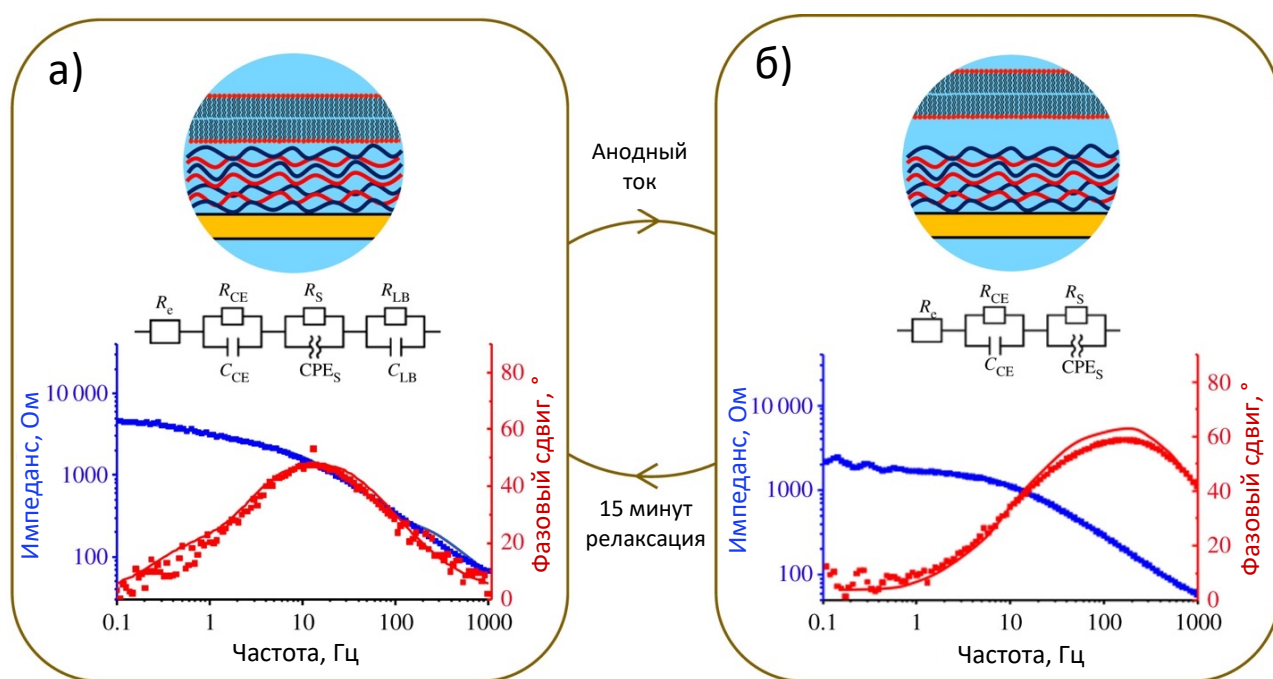


Рисунок 34. Графики Бодэ спектров импеданса в растворе 150 мМ KNO_3 , содержащем 60 мМ гидрохинона а) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» до прохождения электрического тока, б) образца «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой» после 15 минут пропускания гальваностатического тока в 5 мкА; точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты моделирования; верхние вставки –схемы процессов на границе электрод-раствор, нижние –эквивалентные электрические схемы.

После 15-минутной релаксации при потенциале разомкнутой цепи протоны диффундируют из прилегающей к электроду области в объем раствора, и pH восстанавливается до нейтральных значений, близких к исходным, а молекулы липидов возвращаются в исходное непротонированное состояние с отрицательным зарядом и притягиваются обратно к поликатионному слою PEI на поверхности электрода. В результате характеристики импеданса также возвращаются к исходным значениям (рисунок 34а) Параметры элементов эквивалентных электрохимических цепей, описывающих экспериментальные спектры импеданса представлены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры элементов эквивалентной цепи, использованной для описания экспериментальных спектров импеданса «золото/(PEI/PSS)₃/PEI/липидный слой»

	До пропускания тока 5 мкА	После пропускания тока 5 мкА	После релаксации
R_S , Ом	50 ± 10	60 ± 30	38 ± 9
R_{CE} , Ом	70 ± 30	60 ± 10	110 ± 50
C_{CE} , Ф	$9 \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$7 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
R_{WE} , Ом	260 ± 60	700 ± 120	1000 ± 100
Q_{WE} , См*с	$1,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-3}$	$4 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$9 \pm 1 \cdot 10^{-5}$
N	0,90	0,74	0,87
R_{LB} , Ом	470 ± 40		160 ± 20
C_{LB} , Ф	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$		$1,56 \cdot 10^{-1}$

Вследствие повышения концентрации протонов в приэлектродной области в результате окисления гидрохинона при прохождении тока происходит обратимое протонирование липидных молекул и их перезарядка, что приводит к колебаниям сил электростатического взаимодействия между липидной мембраной и полиионной сборкой на поверхности золотого электрода.

4.2. Липидная мембрана на поверхности полиэлектролитных слоев в фотоэлектрохимическом градиенте протонов

Сходство между электрохимическим и фотоэлектрохимическим градиентами концентрации протонов, возникающие при окислении гидрохинона на золотом микроэлектроде (рисунок 35а, в) и фотолизе воды на диоксиде титана при его локальном освещении (рисунок 35б, г) позволяет создать светуправляемый

адаптивный биоинтерфейс на основе полиэлектролитно-липидных композитов, аналогичный электроуправляемому, описанному выше.

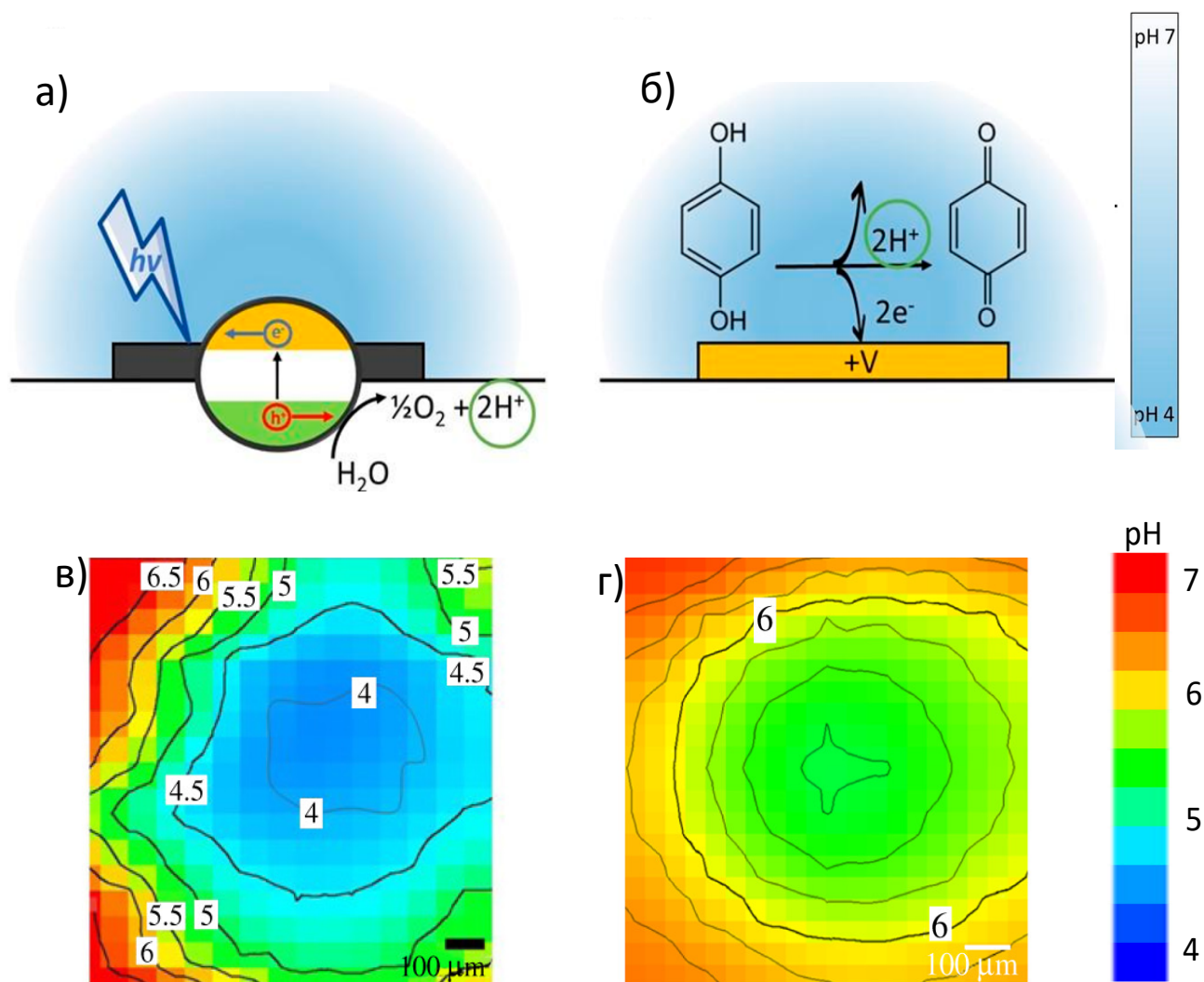


Рисунок 35. Подходы к созданию градиента концентрации протонов: а) фотоэлектрохимическое разложение воды на поверхности полупроводника, б) электрохимическое окисление гидрохинона; карты pH вблизи в) поверхности анодированного наноструктурированного TiO_2 при его локальном облучении ультрафиолетом, г) поверхности золотого микроэлектрода при его поляризации в водном растворе гидрохинона.

Осаждение липидного слоя на поверхность наноструктурированного анодированного TiO_2 , модифицированного полиэлектролитами, обеспечивает лучшую смачиваемость композита « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » по сравнению с « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » (рисунок 36б), поскольку при формировании липидного слоя

гидрофобные углеводородные хвосты липидных молекул оказываются внутри бислоя, а гидрофильные заряженные группы - снаружи.

На рисунке 36в показано АСМ-изображение поверхности анодированного TiO_2 , покрытого полиэлектролитами после адсорбции липидного слоя из дисперсии липидных везикул. Следует отметить, что покрытая липидом поверхность характеризуется большей шероховатостью, чем покрытая только полиэлектролитами, наиболее вероятное объяснение этого факта заключается в том, что наблюдаемые особенности рельефа поверхности — это липидные агломерации. В то же время на рисунке 36в видны также и плоские области, соответствующие участку со сформировавшимся липидным бислоем на поверхности.

Образование липидного бислоя подтверждается и данными кварцевого пьезокристаллического микровзвешивания. Инъекция суспензии липидных везикул приводит к сдвигу частоты на -30 Гц с последующим увеличением на 10 Гц и увеличению рассеяния энергии с последующим уменьшением, что соответствует адсорбции везикул с образованием сильно шероховатой поверхности и последующему их разрыву с выходом раствора из внутренней полости везикулы и образованием участков гладкого бислоя (рисунок 36а).

Принимая во внимание отрицательный заряд липидных везикул в нейтральной среде, способный меняться на нейтральный и положительный при подкислении, поверхность TiO_2 была покрыта полиионной сборкой с архитектурой $(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ с поликатионным внешним слоем.

Как обсуждалось выше, облучение фотоэлектрода « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » дает кислый pH внутри облученной области вблизи поверхности. Липидный слой, осажденный на поверхность фотоэлектрода « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » почти полностью подавляет ионный ток с поверхности облученного ультрафиолетом фотокатализатора (рисунок 37 б,в). Фосфатные группы липидов, способные протонироваться, адсорбируют большую часть протонов.

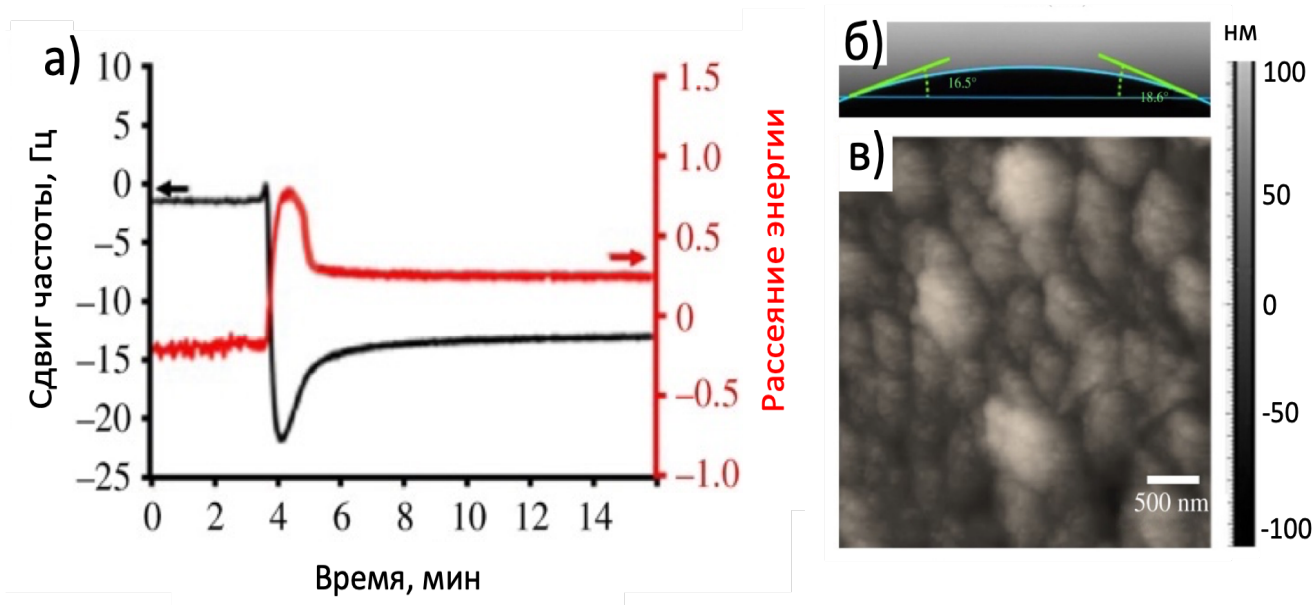


Рисунок 36. а) QCM-анализ образования липидного бислоя на поверхности «TiO₂(PSS/PEI)₃», б) измерение краевого угла смачивания водой «TiO₂(PSS/PEI)₃/липидный слой», в) АСМ-изображение поверхности «TiO₂(PSS/PEI)₃/липидный слой».

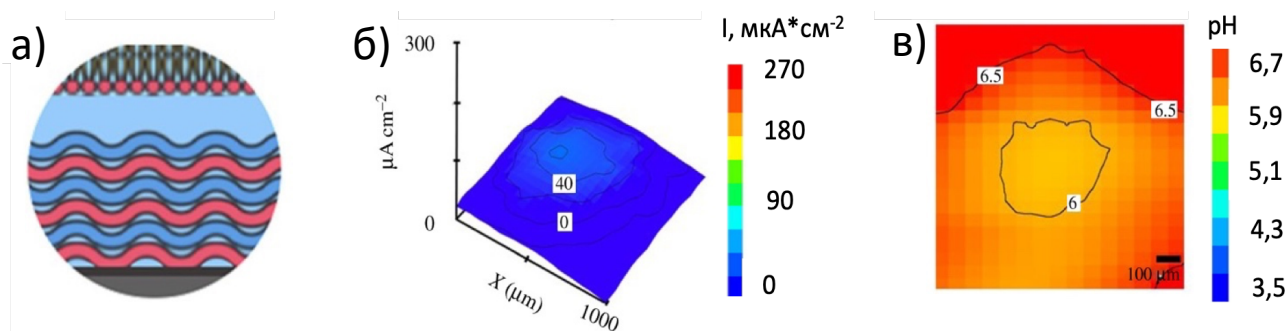


Рисунок 37. а) схематическое изображение структуры фотоэлектрода, б) карта pH над поверхность покрытого липидным слоем фотоэлектрода «TiO₂/(PSS/PEI)₃» при освещении ультрафиолетом в водном растворе 0,05 M NaCl, в) анодная активность покрытого липидным слоем фотоэлектрода «TiO₂/(PSS/PEI)₃» при освещении ультрафиолетом в водном растворе 0,05 M NaCl.

Чтобы исследовать динамику процессов, происходящих вблизи поверхности «TiO₂(PSS/PEI)₃/липидный слой» и «TiO₂/(PSS/PEI)₃» при освещении, а также устойчивость полимеров и липидов к фотодegradации провели измерения фототока

и pH в одной точке внутри облучаемого пятна (рисунок 38а) при включении и выключении облучения. Рисунок 38б демонстрирует быстрый отклик фототока в тот момент, когда включается облучение с последующим падением до некоторого стабильного значения, которое сохраняется при дальнейшем облучении вследствие рекомбинации носителей заряда в TiO_2 . При выключении облучения плотность тока мгновенно возвращается к темновым значениям. Значение установившейся плотности тока для « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » в два раза выше, чем для чистого TiO_2 , а для « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный бислой}$ » - вдвое ниже. (рисунок 38б), но в обоих случаях эти значения стабильны как минимум в течение 20 минут, то есть полиэлектролитная и липидная мембраны не разрушаются при облучении по в течение этого времени.

Рисунок 38в демонстрирует изменение pH в течение нескольких циклов включения и выключения облучения. Для TiO_2 , а также для « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ », pH быстро падает при включении ультрафиолетового облучения, а затем постепенно уменьшается еще в течение следующих 10 минут, стабилизируясь на уровне примерно 4-4,5 и 3,5-4 соответственно. При выключении значения pH начинают расти. После 20 минут в «темноте» локальная концентрация протонов вблизи облучаемой области уменьшается до значений pH 5,5-6 для чистого TiO_2 и 6-6,5 для « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ ». Таким образом, « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » может обеспечить платформу для обратимых манипуляций с pH-чувствительным веществом на своей поверхности.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии был использован для изучения динамики липидного слоя на поверхности « $\text{TiO}_2(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » под воздействием облучения. При потенциале разомкнутой цепи для описания импеданса электрохимической системы достаточно использовать элементы омического сопротивления и емкости. Эквивалентная электрическая схема, описывающая состав « $\text{TiO}_2(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » аналогична той, что была использована для системы «золото/ $(\text{PEI}/\text{PSS})_3/\text{PEI}/\text{липидный слой}$ ». В этом случае R_s соответствует омическому сопротивлению « $\text{TiO}_2(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ », $CPE_s = 1/4 \exp(\alpha j\pi/2)/Q\omega^N$, где j - число мнимой единицы, ω - частота, а Q и N - независимые

частотные параметры – емкости на границе раздела « $\text{TiO}_2(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » с липидной мембраной.

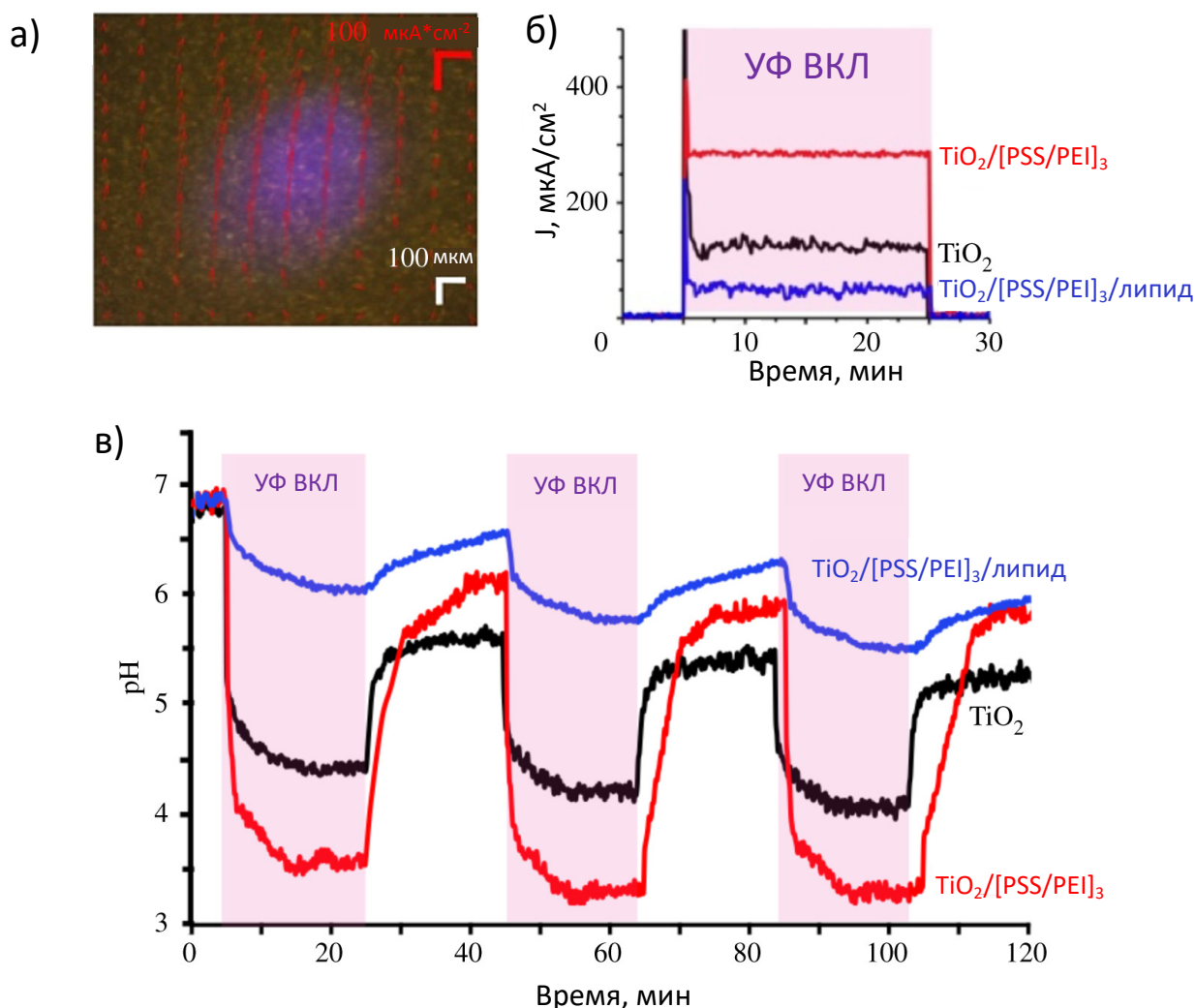


Рисунок 38. а) вид пятна облучения на поверхности TiO_2 б) временная эволюция ионного тока, измеренная вблизи поверхности TiO_2 , « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » и « $\text{TiO}_2(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » внутри облученного пятна при локальном облучении ультрафиолетом (365 нм) в 0,05 М растворе NaCl, в) временная эволюция pH в центре облученного пятна на поверхности композитов TiO_2 , « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » и « $\text{TiO}_2(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » при локальном облучении ультрафиолетом (365 нм) 0,05 М растворе NaCl.

Экспериментальные спектры импеданса системы « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ » до и сразу после облучения практически идентичны (рисунок 39а, б). В таблице 4

суммированы параметры элементов эквивалентной цепи, использованной для описания экспериментальных спектров.

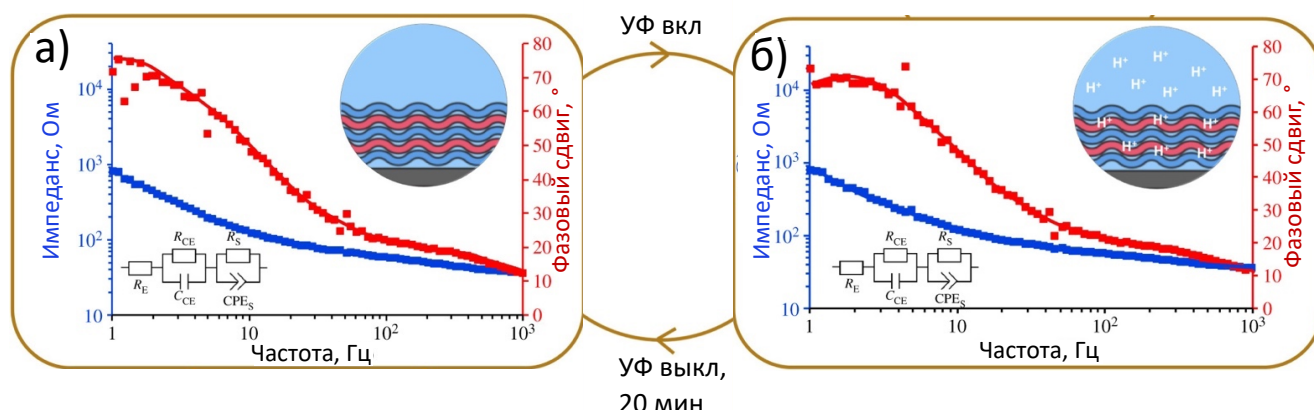


Рисунок 39. Изменения импеданса фотоэлектрода «TiO₂/(PSS/PEI)₃» при циклах включения-выключения облучения; графики Бодэ спектров импеданса в растворе 0,05 М NaCl «TiO₂(PSS/PEI)₃» а) до облучения и через 20 минут в темноте после облучения ультрафиолетом (365 нм) , б) после облучения; точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты моделирования; верхние вставки –схемы процессов на границе электрод-раствор, нижние – эквивалентные электрические схемы.

Таблица 4. Параметры элементов эквивалентной цепи, использованной для описания спектров импеданса «TiO₂/(PSS/PEI)₃» в растворе 0,05 М.

	До облучения	После облучения
R_E, Ом	240±5	270±10
R_{CE}, Ом	71±6	70±20
C_{CE}, Ф	(4.1±0.7)*10 ⁻⁵	(1.4±0.3)*10 ⁻⁵
R_S, Ом	(2.3±0.9)*10 ⁵	(1.9±0.5)*10 ⁵
Q_S, См*с	(3.2±0.1)*10 ⁻⁴	(3.2±0.3)*10 ⁻⁴
N_S	0.77	0.76

Таким образом, облучение «TiO₂/(PSS/PEI)₃» не вызывает каких-либо значительных изменений в полиэлектролитной мембране.

В случае системы «TiO₂/(PSS/PEI)₃/липидный бислой» после облучения ультрафиолетом параболическая фазовая кривая (рисунок 40а) трансформируется в S-образную (рисунок 40б), 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. Величины параметров эквивалентной цепи приведены в таблице 5.

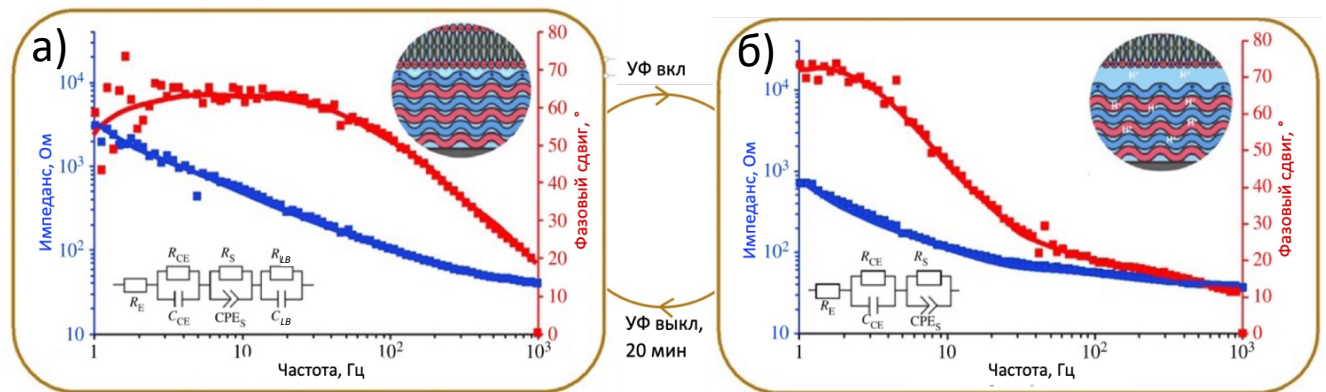


Рисунок 40. Схема поведения фотоэлектрода «TiO₂/(PSS/PEI)₃/липидный слой» при циклах включения-выключения облучения; графики Боде спектров импеданса в растворе 0,05 М NaCl «TiO₂(PSS/PEI)₃/липидный слой» а) до облучения и через 20 минут в темноте после облучения ультрафиолетом (365 нм), б) после облучения; точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты моделирования; верхние вставки –схемы процессов на границе электрод-раствор, нижние –эквивалентные электрические схемы.

Таким образом, обратимый отрыв липидной мембраны от подложки «TiO₂/(PSS/PEI)₃» может быть осуществлен путем чередования периодов облучения и релаксации в «темноте».

Описанная возможность управления липидным бислоем с помощью света представляет инструмент для захватывания веществ из раствора и инкапсуляции

их под липидной мембраной. Была, в частности, выполнена инкапсуляция модельного электроактивного иона $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и проверена эффективность его инкапсуляции электрохимическими методами.

Таблица 5. Параметры элементов эквивалентной цепи, использованной для описания спектров импеданса « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » в растворе 0,05 М NaCl.

	До облучения	После облучения	Через 20 минут релаксации после облучения
R_E, Ом	260±40	350±10	262±5
R_{CE}, Ом	270±10	270±20	280±10
C_{CE}, Ф	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
R_S, Ом	$(4.5 \pm 0.8) \cdot 10^5$	$(4.1 \pm 0.6) \cdot 10^5$	$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^5$
Q_S, См*с	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	$(7.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
N_S	0.82	0.89	0.81
R_{LB}, Ом	130±20		140±10

Фотоэлектрод « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » был погружен в раствор 0,5 М NaCl, содержащий $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, и была зарегистрирована циклическая вольтамперограмма. Оказалось, что анодный и катодный процессы протекают с различной интенсивностью, что свидетельствует о необратимости окислительно-восстановительного процесса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на электроде « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » (рисунок 41а). Причина этого, вероятно, заключается в неравномерной диффузии окисленной и восстановленной форм

катионов к поверхности электрода, имеющей благодаря липидному слою отрицательный заряд.

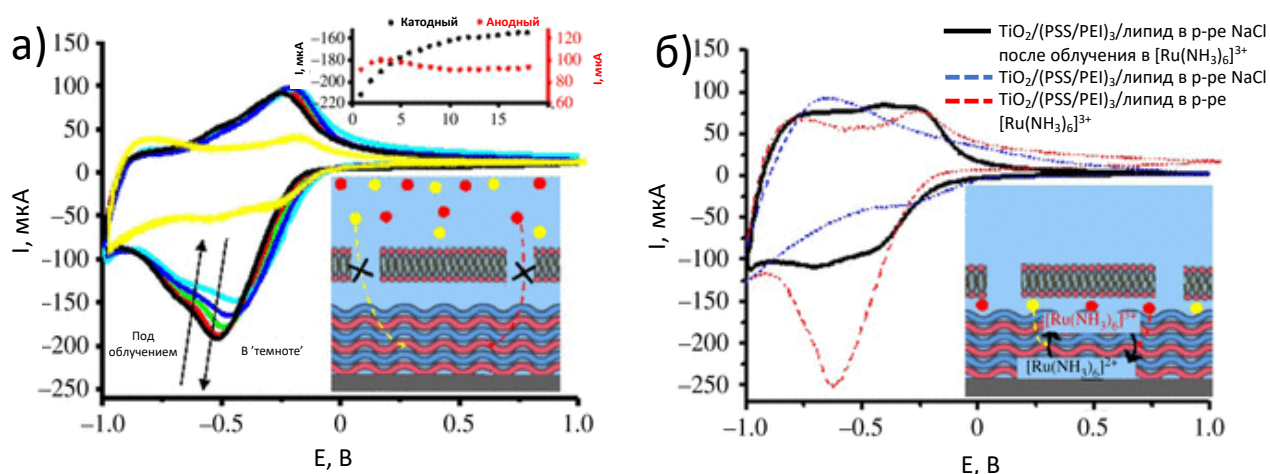


Рисунок 41. а) Циклические вольтамперограммы окислительно-восстановительного процесса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на фотоэлектроде « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » со скоростью сканирования 70 мВ/с при облучении и релаксации в темноте, 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.

При облучении происходит формирование протонного градиента на границе TiO_2 – раствор. Молекулы липидов захватывают протоны и величина суммарного отрицательного заряд электрода уменьшается. В результате электростатическое притяжение электроактивных катионов и липидного слоя на поверхности электрода ослабевает. Последовательность из 20 циклов окислительно-восстановительного процесса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на электроде « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » во время облучения показала постепенное уменьшение токов окисления/восстановления аниона/катиона (рисунок 41а, вставка). Во время релаксации в темноте после облучения изменение величин

катодных и анодных токов на зарегистрированных вольтамперограммах $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ на электроде « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » происходит в обратном направлении.

Во время облучения и перезарядки липидного слоя вследствие его протонирования, сила электростатического взаимодействия липидного слоя с подложкой ослабевает, и липидный слой отдаляется от поверхности электрода. Когда липидный слой возвращается обратно к полиэлектролитной подложке при восстановлении pH к нейтральным значениям в темноте происходит захват электроактивных ионов из раствора. Благодаря непроницаемости липидной мембраны для заряженных частиц, электроактивные ионы рутения удерживаются под липидным слоем на поверхности TiO_2 , покрытой полиэлектролитной мембраной.

После процедуры, включающей облучение и релаксацию в растворе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, образец « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » удаляли из раствора электроактивных катионов и пять раз промывали раствором 0,5 М NaCl. Затем, была получена циклическая вольтамперограмма этого образца в чистом растворе 0,5 М NaCl. Несмотря на отсутствие электроактивных ионов в растворе, на вольтамперограммах наблюдались пики окислительно-восстановительного процесса $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (рисунок 41б).

Таким образом, улавливание и инкапсуляция компонентов раствора может быть совершено при облучении композитов « $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3/\text{липидный слой}$ » в растворах.

4.3. Выводы к главе 4

Продemonстрировано, что, используя методы контроля pH на границах раздела электрод (фотоэлектрод) – раствор можно управлять электростатическим взаимодействием цвиттер-тонных липидов с заряженной подложкой и управлять и адсорбцией на границе раздела электрод (фотоэлектрод) - раствор. Так, бислой

фосфатидилхолин был нанесен на слой PEI полиионной сборки на золотом электроде и на фотоэлектроде анодированного наноструктурированного TiO_2 . Липиды, отрицательно заряженные в нейтральной среде, прочно прикреплялись к подложке, что было продемонстрировано спектроскопией электрохимического импеданса. Показано, что, липидный бислой отделяется от подложки, становясь положительными вследствие протонирования фосфатной группы в градиентах pH, возникающих при воздействии внешних электромагнитных полей.

Представлены, новые электрохимические и фотоэлектрохимические подходы к изготовлению свободных липидных мембран. Продemonстрирована также стабильность липидных мембран в электро- и фотоэлектрохимически сформированных градиентах кислотности и показан способ инкапсуляции компонентов раствора под липидной мембраной под воздействием света.

ГЛАВА 5. Электро- и фотоэлектрохимические ионные градиенты для новых способов обработки информации

5.1. Получение паттернов ионных градиентов

Ионтроника — это развивающаяся технология, основанная на использовании ионов в качестве носителей сигналов. Развитие этого подхода способствует переходу к биомиметическим вычислениям и разработке таких технологий как носимая и имплантируемая электроника. Передача сигналов с помощью ионов в водных растворах открывает перспективы связи с живыми объектами (клетками, бактериями), восприимчивыми к ионным сигналам [112–118].

Была продемонстрирована концепция осуществления основных логических операций с использованием ионов в качестве сигналов. Исследуемая система представляла собой несколько золотых электродов, помещенных в эпоксидный держатель. Такая система была погружена в раствор электролита так, чтобы круглое сечение этой проволоки было в контакте с раствором. Были изготовлены системы, содержащие два, три (рисунок 42а), шесть (рисунок 42б) или 25 электродов (рисунок 42в).

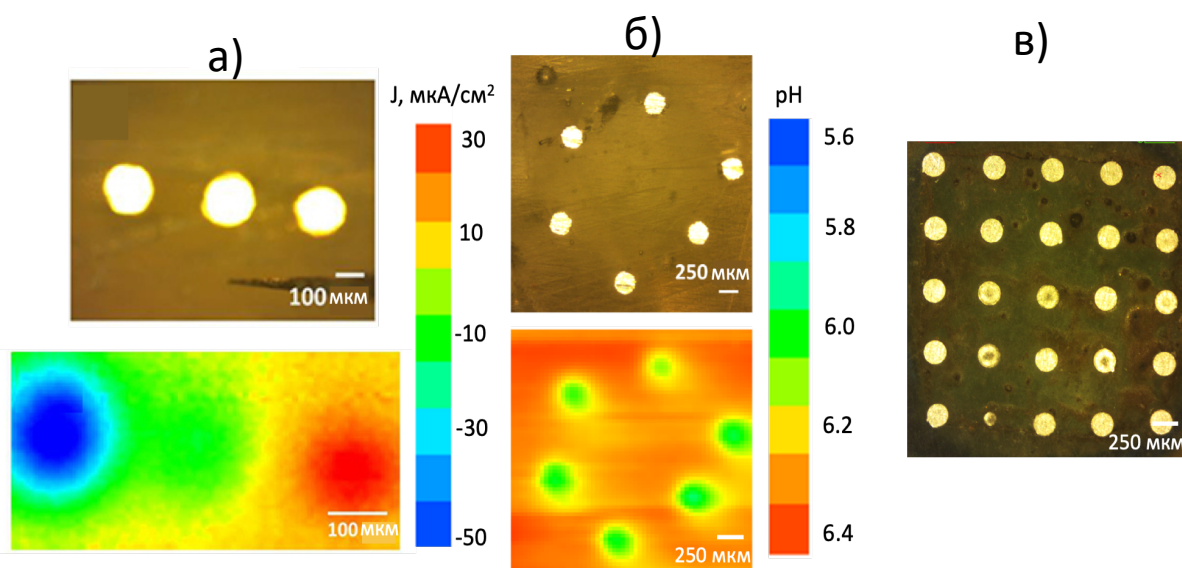


Рисунок 42. а) система из трех электродов и СВЭ карта электрохимической активности при их поляризации: левого электрода отрицательно, правого —

положительно; б) система из шести электродов и карта СИЭ концентрации протонов при их одновременной поляризации и пропускании 15 нА через каждый электрод, в) система 25-ти электродов.

При приложении положительного и отрицательного потенциалов к электродам можно проводить окислительно-восстановительные процессы, связанные с изменением рН (например, окисление гидрохинона) на конкретных электродах с определенной интенсивностью. Процессы окисления и восстановления, таким образом могут быть пространственно разделены (рисунок 42а). В результате могут быть реализованы различные паттерны распределения кислотных и основных областей в растворе.

Поляризация электродов была использована в качестве входящих сигналов, а рН раствора в области раствора, прилегающей к электродам как выходной сигнал для реализации логических вычислений с помощью ионного устройства. На основе системы из двух микроэлектродов была сконструирована система, выполняющая простое логическое вычисление и создающая паттерн рН-соответствующий логике 'И' (рисунок 43а). Главный процессор любого вычислительного устройства в основном представляет собой набор взаимосвязанных логических вентилях, поэтому выполнение простых логических операций с использованием ионных потоков является важным шагом на пути к биомиметическим ионным вычислениям.

Потенциал разомкнутой цепи, приложенный к электроду (рисунок 43б), был обозначен как входящий сигнал «0», а потенциал окисления гидрохинона как входящий сигнал «1». Кислотность раствора между электродами считывалась как выходной сигнал. Значение рН ниже порогового значения рН 5 обозначали как выходной сигнал «1», а значения выше - «0». Когда оба электрода неполяризованы, то есть оба входящих сигнала «0», ионные потоки не запускаются, в результате в приэлектродной области рН раствора остается нейтральным, и выходной сигнал – «0» (рисунок 43в). Если только один из электродов поляризован, результирующий градиент рН не достаточно выражен и рН в приэлектродной области остается выше

5. Следовательно, выходной сигнал в этом случае равен «0» (рисунок 43г). Если оба входных электрода поляризованы, протонные градиенты, распространяющиеся от двух электродов, доводят pH в приэлектродной области до достаточно кислых значений – ниже 5, давая выходящий сигнал «1» (рисунок 43д).

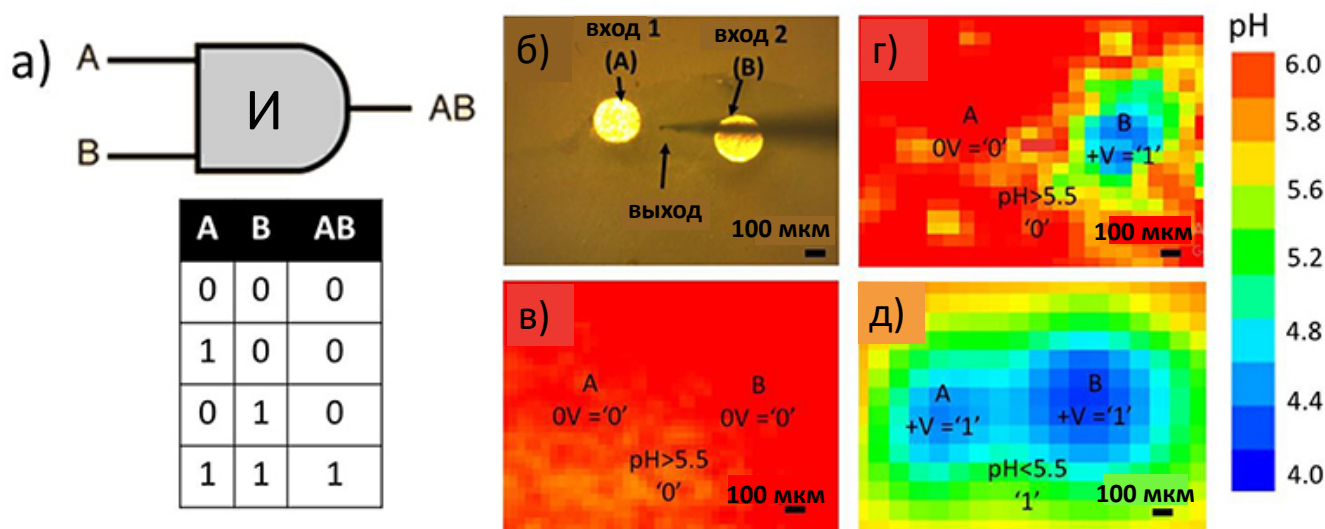


Рисунок 43. а) Логический вентиль 'И' и таблица истинности, б) система из двух электродов, встроенных в держатель из эпоксидной смолы, в-д) 2D-карты pH, полученные методом СИЭ вблизи поверхности двух электродов в растворе гидрохинона во время поляризации электродов в различных режимах и интерпретация с точки зрения логического вентиля 'И'.

Фундаментальным понятием теории информации является энтропия Шеннона. Эта величина является мерой непредсказуемости состояния, что эквивалентно количеству информации, которое несет это состояние. Поскольку ионы являются хорошими кандидатами для проведения биомиметических расчетов, потоки ионов, полученные электрохимически, были рассмотрены с точки зрения энтропии Шеннона.

Энтропия Шеннона определяется как:

$$S = -\sum_{i=1}^n p_i \log_2 p_i \quad (\text{III})$$

где $0 \leq p_i \leq 1$ - может быть связано с вероятностью некоторой ориентации молекулярного диполя или электрического заряда в случае электрических систем,

ориентацией электронного спина или магнитной поляризацией в магнитных системах, конкретным состоянием фотонов в оптических системах или концентрацией химических веществ [119]. Была рассмотрена система H^+ , OH^- и недиссоциированной воды и p рассчитывались как вероятности того, что наблюдаемый ион является ионом H^+ или OH^- . По концентрации ионов можно рассчитать вероятности обнаружения протона или гидроксид-иона p_H и p_{OH} в конкретной точке и вычислить соответствующий вклад в энтропию Шеннона. Следовательно, энтропия Шеннона, связанная с измеренным pH в определенной области, может быть рассчитана в соответствии с уравнением (IV):

$$S = -(p_H \log_2 p_H + p_{OH} \log_2 p_{OH} + (1-p_{OH}-p_H) \log_2(1-p_{OH}-p_H)) \quad (IV).$$

Последний член учитывает вклад других молекул, которые не измеряются в эксперименте (в данном случае H_2O).

Вероятность обнаружения протона, гидроксид-иона или недиссоциированной воды в растворе зависит от концентрации протонов, то есть p_H :

$$p_H = C_H/C_0 = 10^{-pH} \quad (V),$$

где $C_0 = 1 \text{ M}$ – нормализующая концентрация. Для OH^- анионов имеем:

$$p_{OH} = C_{OH}/C_0 = 10^{-pOH} = 10^{pH-14} \quad (VI),$$

поскольку $pH + pOH = 14$ в водных растворах и $p_{H_2O} = 1 - p_H - p_{OH}$. Подстановкой этих выражения для p в уравнение (IV) получаем вклад в энтропию Шеннона, связанный с pH измеренном в малом объеме:

$$S = -(10^{-pH} \log_2 10^{-pH} + 10^{pH-14} \log_2 10^{pH-14} + (1-10^{pH-14}-10^{-pH}) \log_2(1-10^{pH-14}-10^{-pH})) \quad (VII)$$

Первые два члена уравнения (VII) связаны с подсистемами протонов и гидроксид ионов, а последний - с подсистемой недиссоциированных молекул воды. Вблизи нейтрального значения pH последний член дает около 6% суммы, в то время как основной вклад обеспечивают первые два:

$$S \approx -(10^{-pH} \log_2 10^{-pH} + 10^{pH-14} \log_2 10^{pH-14}) \quad (VIII).$$

Формула (VIII) была использована для оценки энтропии распределений протонов, полученных при электрохимическом окислении гидрохинона на микроэлектроде (рисунок 44).

Как было показано ранее, распределение электрогенирированных протонов над поверхностью электрода можно изменить путем модификации поверхности электрода. На основе пространственного распределения протонов, определенного экспериментально методом СИЭ в случае золотого электрода (рисунок 44а), а также золотого электрода, покрытого полиионной сборкой $(\text{PEI/PSS})_3$ (рисунок 44б) и липидным бислоем (рисунок 44в), были рассчитаны пространственные распределения энтропии S представленные на рисунок 44 г-е.

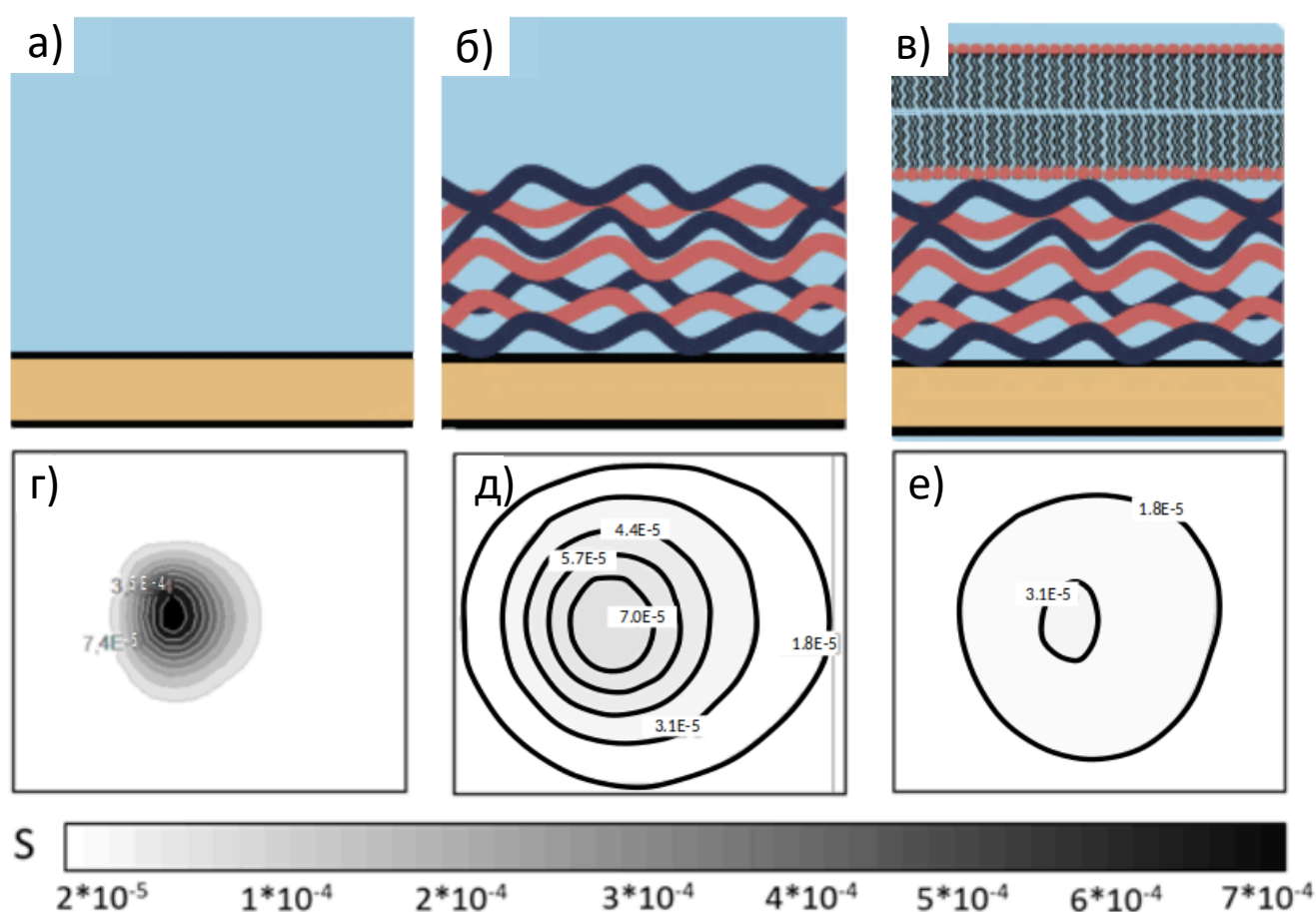


Рисунок 44. а-в) схемы электродов, г-е) пересчет карт рН, зарегистрированных СИЭ, в энтропию Шеннона для г) золотого электрода, д) электрода «золото/ $(\text{PEI/PSS})_3/\text{PEI}$ » и е) электрода «золото/ $(\text{PEI/PSS})_3/\text{PEI}$ /липидный слой»; линии соединяют точки с одинаковыми рассчитанными значениями энтропии.

Была также рассчитана энтропия Шеннона для распределений протонов, полученных с использованием фотохимической системы – фотоактивного наноструктурированного анодированного диоксид титана с полиэлектролитными и липидными слоями на поверхности (рисунок 45а).

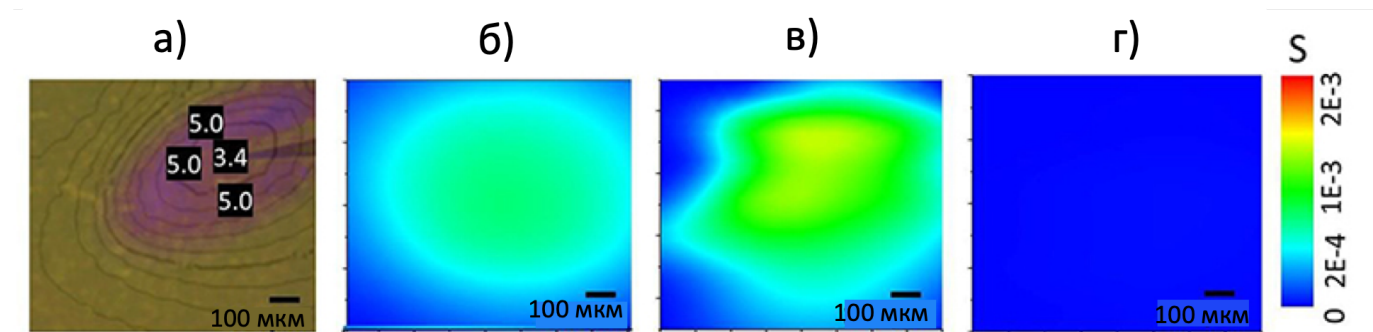


Рисунок 45. а) локальный градиент pH, инициированным ультрафиолетовым облучением светом на фотоэлектроде из наноструктурированного анодированного TiO_2 , измеренный методом СИЭ, б-г) пересчет карт pH, зарегистрированных СИЭ, в энтропию Шеннона для б) фотоэлектрода TiO_2 , в) фотоэлектрода $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ и г) фотоэлектрода $\text{TiO}_2/(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ /липидный слой.

Зарегистрированные методом СИЭ карты pH были пересчитаны в энтропию Шеннона, связанную с распределением ионов над освещенным исходным фотоэлектродом TiO_2 (рисунок 45б), фотоэлектродом TiO_2 , покрытым полиионной сборкой $(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ (рисунок 45в) и фотоэлектродом TiO_2 , покрытым полиионной сборкой $(\text{PSS}/\text{PEI})_3$ и липидным слоем (рисунок 45г).

5.2. Эффект фотоэлектрохимического переключения фототока

Отклик высокоупорядоченных массивов анодированного наноструктурированного TiO_2 на различные режимы поляризации и источники излучения различной длины волны был изучен с точки зрения логических вычислений.

Термическая обработка в неокислительной атмосфере приводит к частичному восстановлению титана в TiO_2 до Ti^{3+} . Самолегирование Ti^{3+} было показано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) (рисунок 46а) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (рисунок 46б). Данные РФС показали наличие как Ti^{4+} , так и Ti^{3+} в образце анодированного наноструктурированного диоксида титана. По данным ЭДС, отношение содержания $\text{Ti}:\text{O}$ изменяется в среднем от 1:1,7 до 1:1,9, что близко к отношению Ti/O в фазе TiO_2 и свидетельствует о самолегировании Ti^{3+} . Ранее сообщалось, что Ti^{3+} вводит дополнительные энергетические состояния внутри запрещенной зоны TiO_2 , которые действуют как центры рекомбинации и пути для переноса электронов [120].

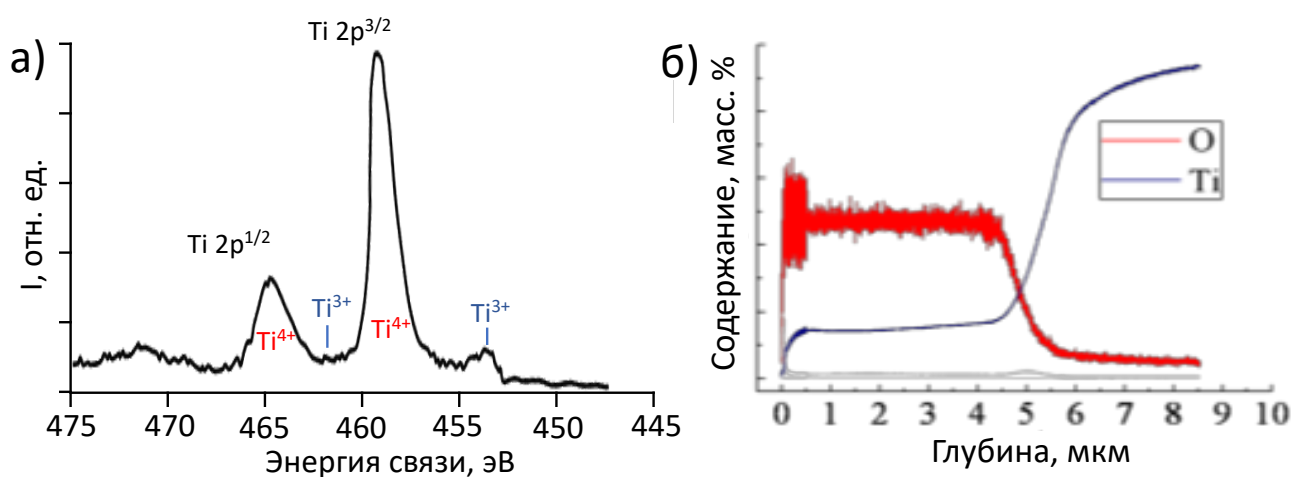


Рисунок 46. а) данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии анодированных трубок диоксида титана, б) результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии демонстрирующие соотношение Ti/O в полученных нанотрубках Ti/TiO_2 в зависимости от глубины (при приближении к титановой подложке).

Зависимость фототока от приложенного потенциала при облучении светом различной длины волны была исследована. Облучение длины волны 365 нм давало положительный фототок для всех исследованных потенциалов в диапазоне от -0,6 В до +0,6 В (рисунок 47). Фототок увеличивался по мере того, как потенциал становился более положительным, но достигал насыщения при потенциале больше

0 В. Зависимость тока от потенциала при голубом облучении (405 нм) имела иной характер – наблюдалась сигмовидная функция с точкой перегиба в 0–0,2 В (рисунок 47). Следует отметить, что и далее под фототоком понимается $\Delta I = I_{\text{при освещении}} - I_{\text{в темноте}}$.

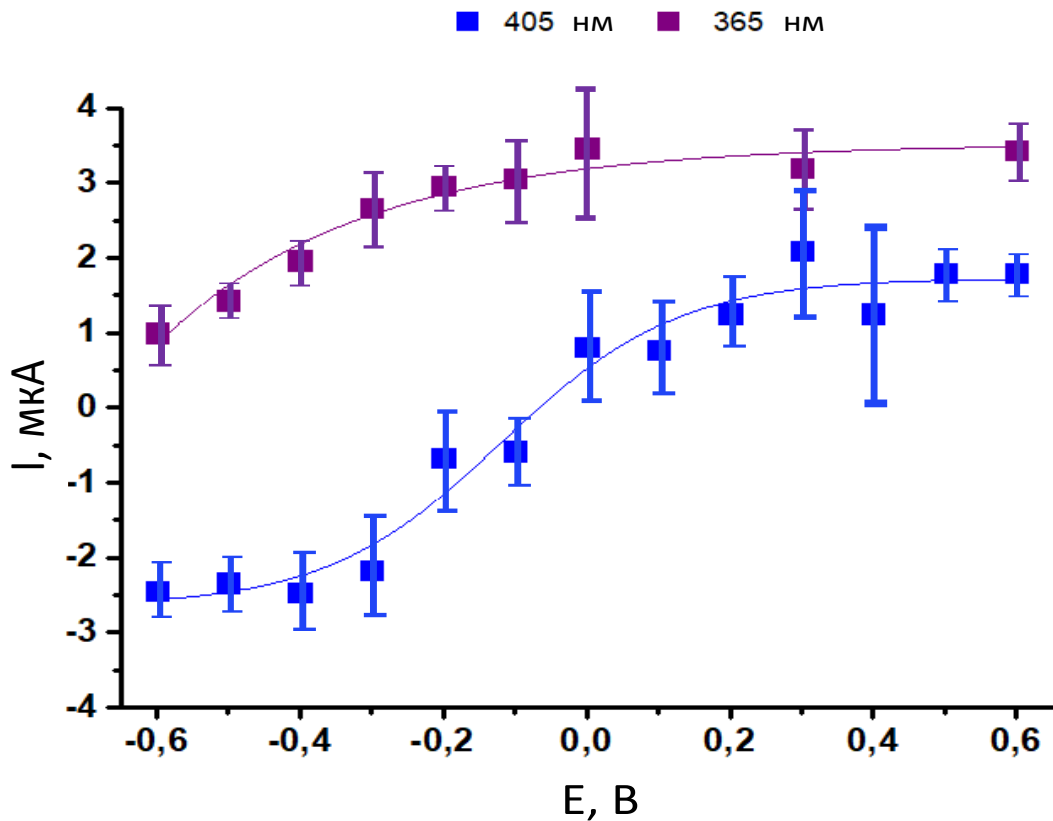


Рисунок 47. Зависимость величины фототока от приложенного потенциала при облучении ультрафиолетовым (365 нм) и синим излучением (405 нм).

При положительной поляризации (+0,3 В) фотоэлектрода из анодированного диоксида титана облучение как ультрафиолетовым (365 нм), так и синим (405 нм) светом дает анодный фототок (рисунки 48а и 49а). Ультрафиолетовое облучение возбуждает электрон непосредственно в зону проводимости TiO_2 , из которой он далее переносится на проводящую титановую подложку (рисунок 48б). Когда при такой поляризации электрод Ti/TiO_2 находится в термодинамическом равновесии с электролитом, на границе раздела полупроводник-жидкость происходит изгиб зон вверх, что было установлено анализом Мотта-Шоттки. Это препятствует инжекции электронов из зоны проводимости к акцепторам электронов в растворе и вызывает дрейф электронов к проводящей подложке. Быстрый рост и уменьшение фототока

при включении/выключении света указывает на эффективное разделение зарядов и низкую рекомбинацию в анодированном наноструктурированном TiO_2 .

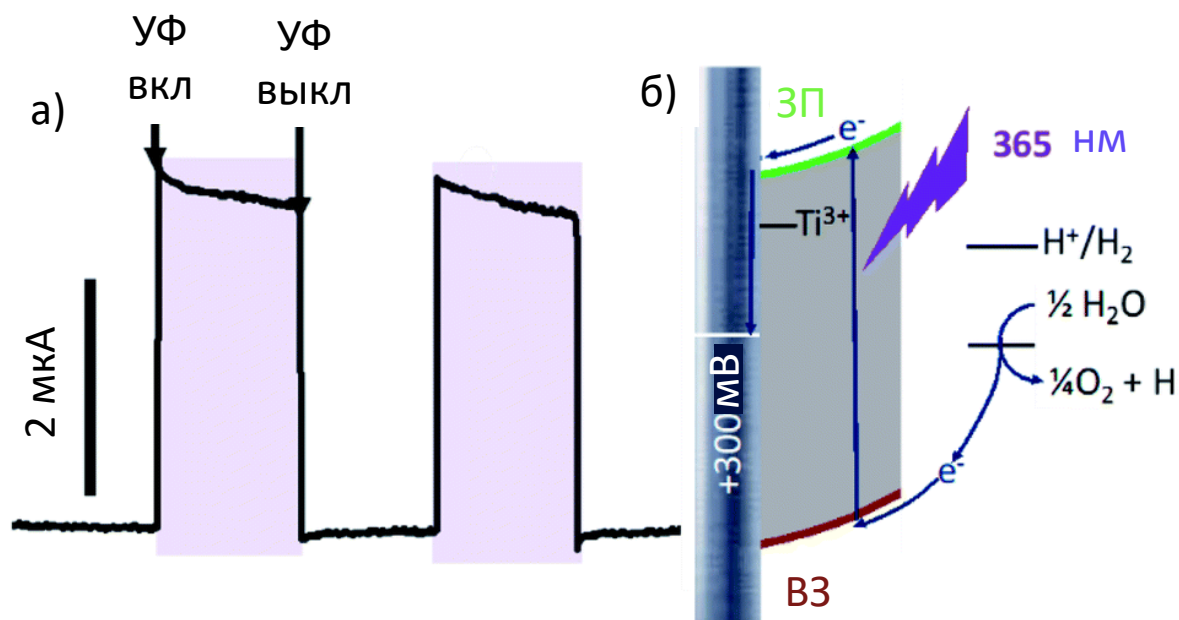


Рисунок 48. а) кривые фототока при прерывистом облучении ультрафиолетом 365 нм при приложенном потенциале +0,3 В, б) схема электронных переходов в TiO_2 поляризованном положительно (+0,3В) при облучении ультрафиолетом (365 нм), ВЗ-валентная зона, ЗП – зона проводимости.

Синий свет (405 нм) характеризуется меньшей энергией, чем ультрафиолетовое излучение, поэтому его недостаточно для возбуждения электрона непосредственно в зону проводимости, однако электрон, возбужденный синим светом, может быть захвачен энергетическим уровнем Ti^{3+} , находящимся вблизи нижней границы зоны проводимости, и передан на проводящую металлическую подложку с этого уровня (рисунок 49б). Начальный всплеск тока, за которым следует его экспоненциальное уменьшение до стабильных значений, свидетельствует о быстром процессе рекомбинации в этих условиях. Следует также отметить, что при выключении облучения был обнаружен также всплеск фототока в отрицательные значения, вследствие рекомбинации поверхностных дырок (рисунок 49а).

При отрицательной поляризации $-0,3\text{В}$ приложенной к немодифицированному анодированному фотоеlectроду Ti/TiO_2 и ультрафиолетовом облучении, наблюдался анодный фототок (рисунок 50а), тогда как синее облучение давало катодный фототок (рисунок 51а). Энергии ультрафиолетового излучения достаточно для переноса электрона в зону проводимости и при отрицательной поляризации, при этом возникает катодный фототок по механизму, описанному ранее (рисунок 50б). В случае облучения синим светом при $-0,3\text{В}$ захват электронов примесными уровнями Ti^{3+} происходит так же, как при положительной поляризации. Однако, при отрицательной поляризации энергетический ландшафт таков, что транспорт электронов к акцептору электронов в растворе является более предпочтительным (рисунок 51б). В результате возникает катодный ток.

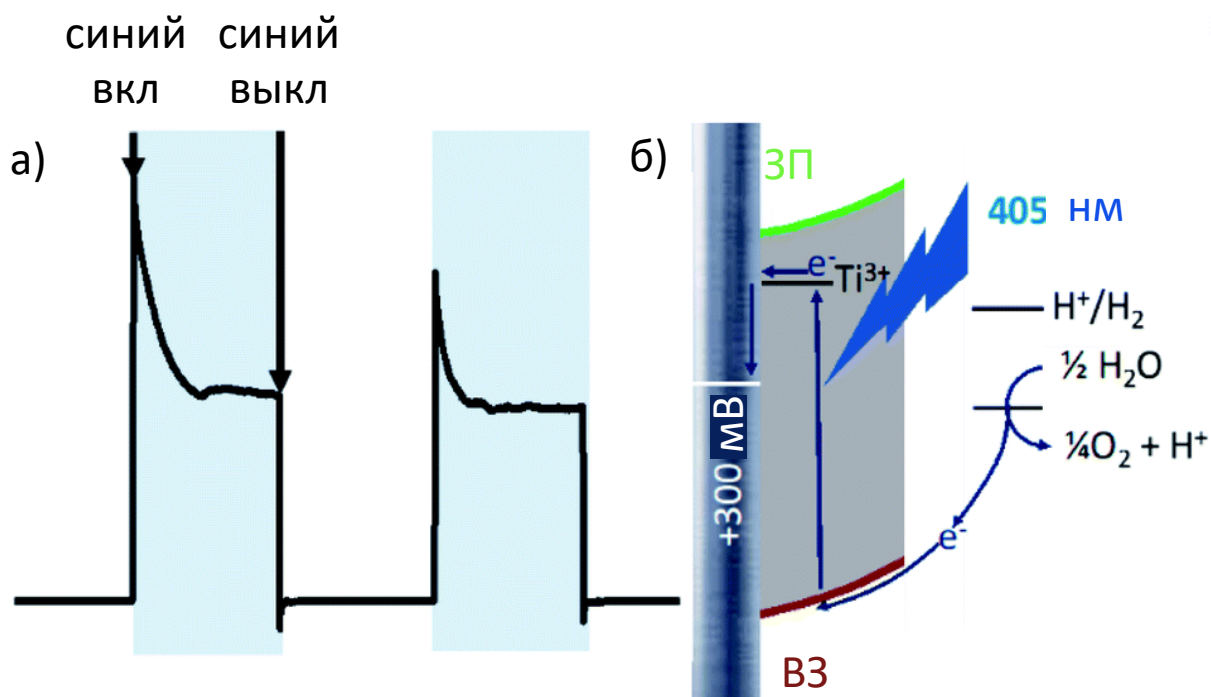


Рисунок 49. а) кривые фототока при прерывистом облучении синим светом 405 нм при приложенном потенциале $+0,3\text{ В}$, б) схема электронных переходов в TiO_2 поляризованном положительно ($+0,3\text{В}$) при облучении синим светом 405 нм, ВЗ-валентная зона, ЗП – зона проводимости.

Таким образом, активность немодифицированного анодированного Ti/TiO₂ может переключаться с анодной на катодную и наоборот, при изменении поляризации и воздействии фотонов различной энергии. Это явление называется эффектом фотоэлектрохимического переключения фототока. Так, было показано, что при ультрафиолетовом облучении и при поляризации +0,3В, и при -0,3В в Ti/TiO₂ возникает положительный фототок, а при облучении синим светом – положительный при +0,3В и отрицательный при -0,3В.

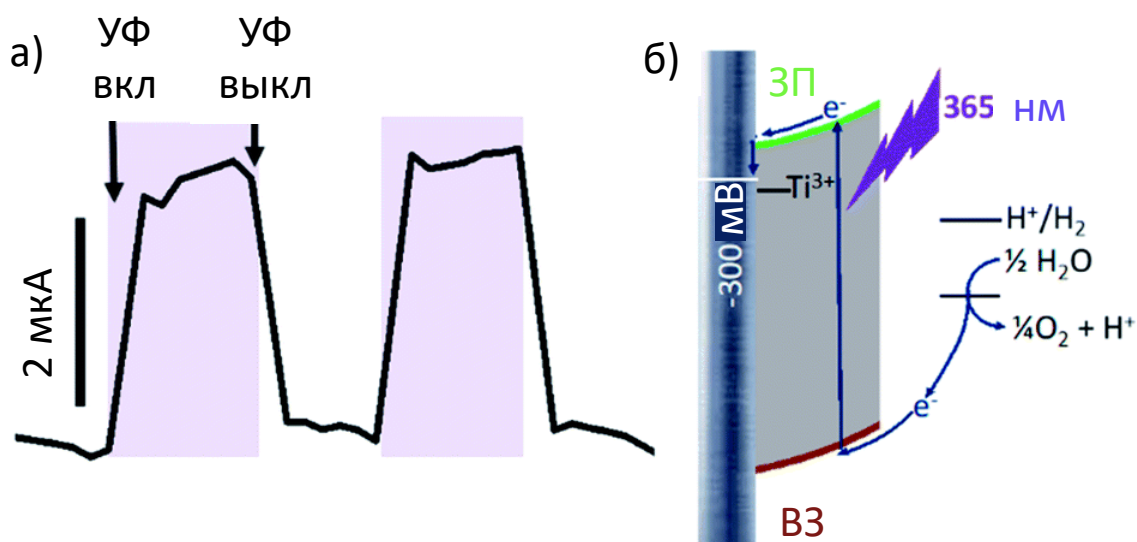


Рисунок 50. кривые фототока при прерывистом облучении ультрафиолетом 365 нм при приложенном потенциале -0,3 В, б) схема электронных переходов в TiO₂ поляризованном положительно (-0,3В) при облучении ультрафиолетом (365 нм), В3-валентная зона, 3П – зона проводимости.

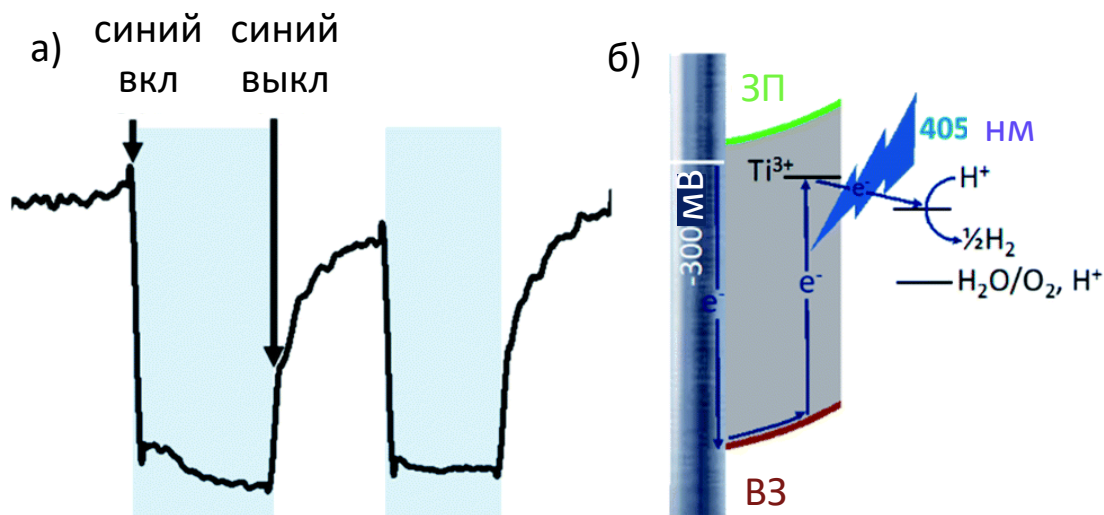


Рисунок 51. а) кривые фототока при прерывистом облучении синим светом 405 нм при приложенном потенциале -0,3 В, б) схема электронных переходов в TiO_2 поляризованном положительно (-0,3В) при облучении синим светом 405 нм, ВЗ-валентная зона, ЗП – зона проводимости.

Когда анодированный наноструктурированный Ti/TiO_2 облучается одновременно синим и ультрафиолетовым светом при отрицательной поляризации (-0,3В), возникает конкуренция между катодным и анодным фототоками. Обращаясь к терминам булевой логики, эффект фотоэлектрохимического переключения фототока позволяет нам выполнить аннигиляцию двух входящих сигналов и реализовать оптоэлектронный логический вентиль ‘исключающее ИЛИ’ (XOR). Логическая операция XOR дает выходящий сигнал ‘истина’ только в том случае, если входящие сигналы различны, а в противном случае возвращает значение ‘ложь’.

Входным (поляризация, свет) и выходным (фототок) сигналам были назначены логические значения ‘0’ – ложь и ‘1’ – истина для анализа системы Ti/TiO_2 при одновременном облучении источниками различной длины волны и проявляющегося эффекта фотоэлектрохимического переключения фототока с точки зрения булевой логики. Логические ‘0’ и ‘1’ присваиваются состояниям выключенного и включенного облучения соответственно. Разные длины волн облучения (365 и 405 нм) соответствуют двум разным входам логического элемента. Также было присвоено значение логического ‘0’ состоянию, когда фототок не возникает, и логической ‘1’ - любой ненулевой интенсивности фототока, независимо от того анодный он или катодный.

На рисунке 52 показано, как реализуется логика ‘ИЛИ’ (рисунок 52а) при облучении Ti/TiO_2 синим и ультрафиолетовым облучением. Источники света обозначены здесь как входные сигналы: А – ультрафиолет и В – синий свет. Если соответствующий источник света включен и освещает фотоелектрод, входной сигнал равен «1», в противном случае - «0». Фототок считывается как выходной сигнал. Если ток значительно отличается от темнового, такой сигнал обозначается ‘1’, в противном случае – ‘0’. При положительной поляризации импульсное

облучение как ультрафиолетом, так и синим светом дает импульсы анодного фототока. (рисунок 52б). При одновременном облучении двумя источниками наблюдается также анодный фототок. Иными словами, при 0,3 В фототок под влиянием двух входных сигналов (365 нм и 405 нм) следует логике ‘ИЛИ’, давая выходной сигнал ‘истина’, если хотя бы один из входных сигналов – ‘1’.

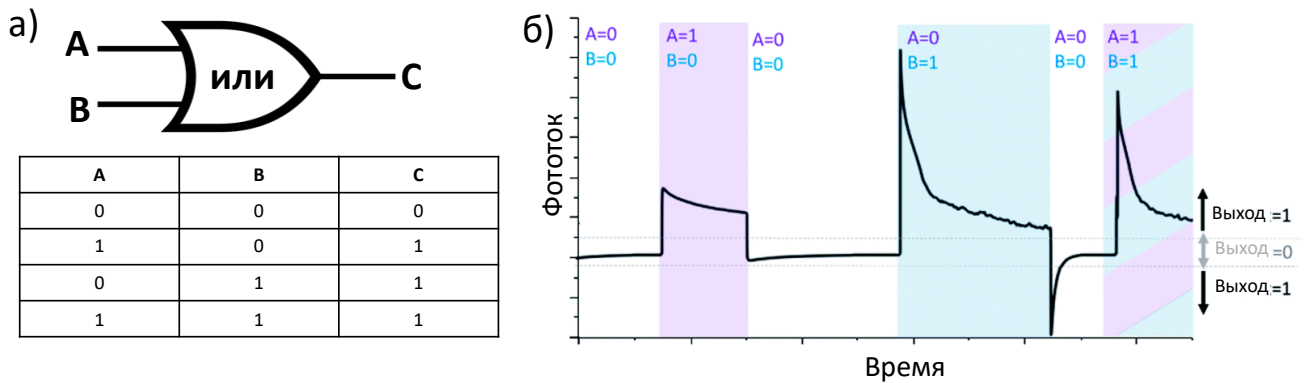


Рисунок 52. а) логический вентиль ‘ИЛИ’ и соответствующая таблица истинности, б) логика ‘ИЛИ’ реализованная на положительно поляризованном (+0,3 В) немодифицированном фотоэлектроде Ti/TiO₂.

При отрицательной поляризации (-0,3 В) облучение ультрафиолетом (365 нм) приводит к анодному фототоку, облучение же синим светом дает катодный фототок. Одновременное облучение двумя источниками с настроенными интенсивностью дает нулевой ток, поскольку анодный и катодный фототоки эффективно компенсируют (рисунок 53б). Таким образом реализуется логика ‘исключающего ИЛИ’ (XOR) (рисунок 53а).

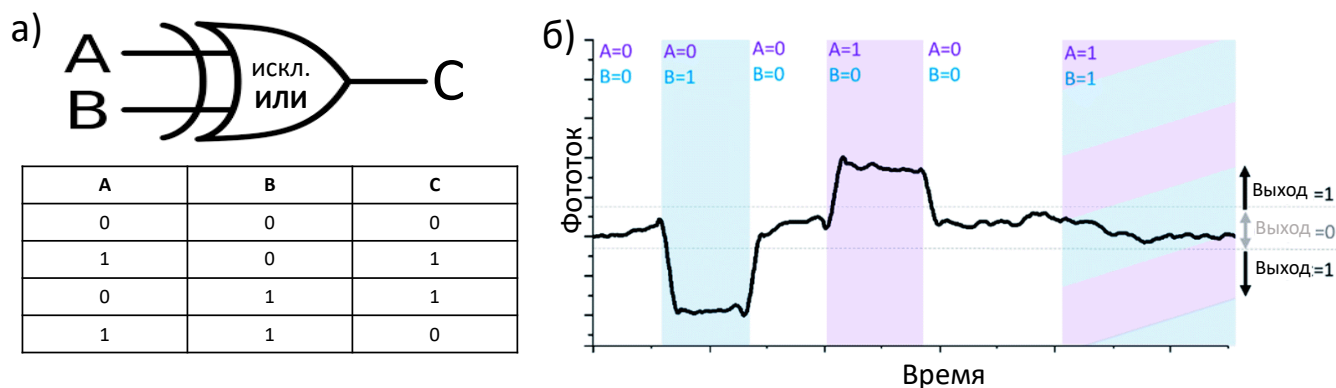


Рисунок 53. а) логический вентиль 'исключающее ИЛИ' и соответствующая таблица истинности, б) логика 'исключающее ИЛИ' реализованная на отрицательно поляризованном (-0,3 В) немодифицированном фотоеlectроде Ti/TiO₂.

Таким образом, была показана реконфигурируемая логическая система, характеристики которой можно изменять с помощью изменения поляризации фотоеlectрода, рассматриваемой как программирующий входной сигнал. Логика OR либо XOR, описанная выше реализуется в зависимости от программирующего входа.

5.3. Выводы к главе 5

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.

Исследована информационная энтропия Шеннона, связанная с перераспределением протонов в растворе при формировании ионных градиентов электрохимически и фотоеlectрохимически на золотых электродах и TiO₂ фотоеlectродах, модифицированных полиэлектrolитными и липидными мембранами.

Показан эффект фотоэлектрохимического переключения фототока на немодифицированном анодированном нанокристаллическом диоксиде титана. Этот эффект использован для создания на основе диоксида титана модели химических логических вентилей. Предлагаемая имитация логических функций в водных растворах позволит в дальнейшем интегрировать элемент с живыми объектами. Продемонстрированы вычисления в соответствии с логикой 'ИЛИ' и 'исключающее ИЛИ'.

ГЛАВА 6. Рост биопленок на поверхности полиэлектролитных слоев

6.1 Ограниченный и неограниченный режимы роста биопленок

Способность различных полиэлектролитных на поверхности питательного субстрата контролировать рост биопленки *E. Coli* AR3110 была исследована. Были выбраны слабый поликатион PEI, сильный полианион PSS, слабый поликатион PAH, слабый полианион PAA. Варьировались условия осаждения полиэлектролитов, использовалась разная молекулярная массу полиионов, а также использовали различные значения pH в растворах полиэлектролитов (рисунок 54).

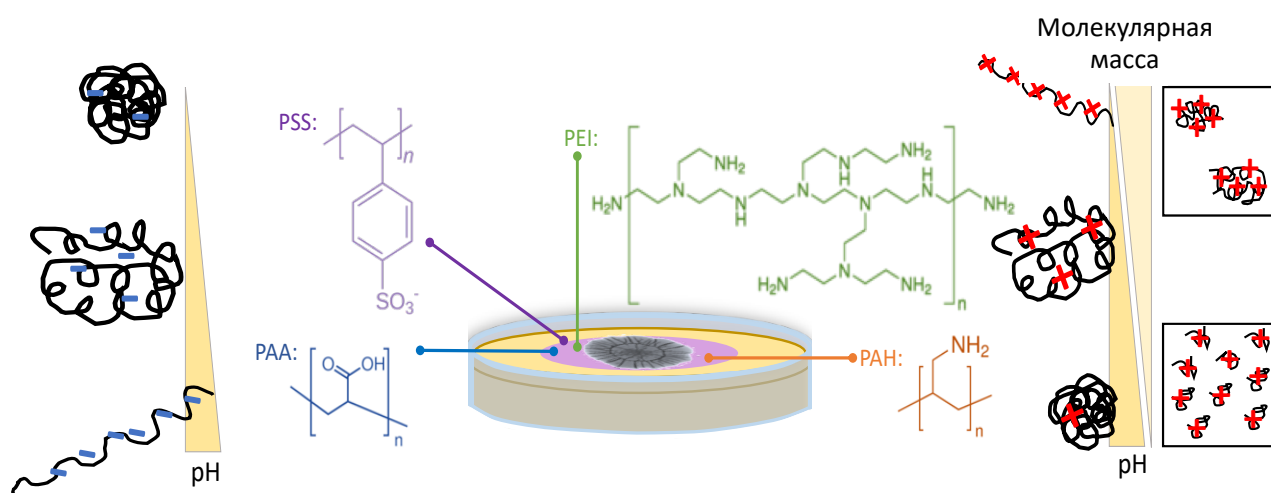


Рисунок 54. Эксперимент по изучению роста биопленки на питательном агаровом субстрате, покрытом различными полиэлектролитами в статических условиях.

Приведены схематические изображения конформации молекул полимера и изменения плотности заряда в зависимости от pH их осаждения.

Наблюдались как различия в скорости роста биопленок, так и в их фенотипе в зависимости от используемого полиэлектролита. Ежедневные измерения площади биопленки изображены как функция времени на рисунке 55а. Кинетика роста биопленок одинакова на агаре без покрытия и на субстрате, покрытом полианионами PSS или PAA. Биопленки на этих поверхностях демонстрируют синхронный рост и равную площадь в течение всего периода наблюдения, а также

одинаковую конечную массу после 4 дней роста (рисунок 55б). Напротив, катионные полимеры значительно ограничивают рост биопленки на поверхности субстрата. В частности, биопленки *E. coli*, выращенные на покрытом PEI ($M_w \sim 25000$) или PАН ($M_w \sim 17000$) агаровом субстрате, после 4 дней инкубации имели в среднем диаметр примерно в 2,5 раза меньше, чем контрольные биопленки, выращенные на субстратах без нанесения дополнительных покрытий.

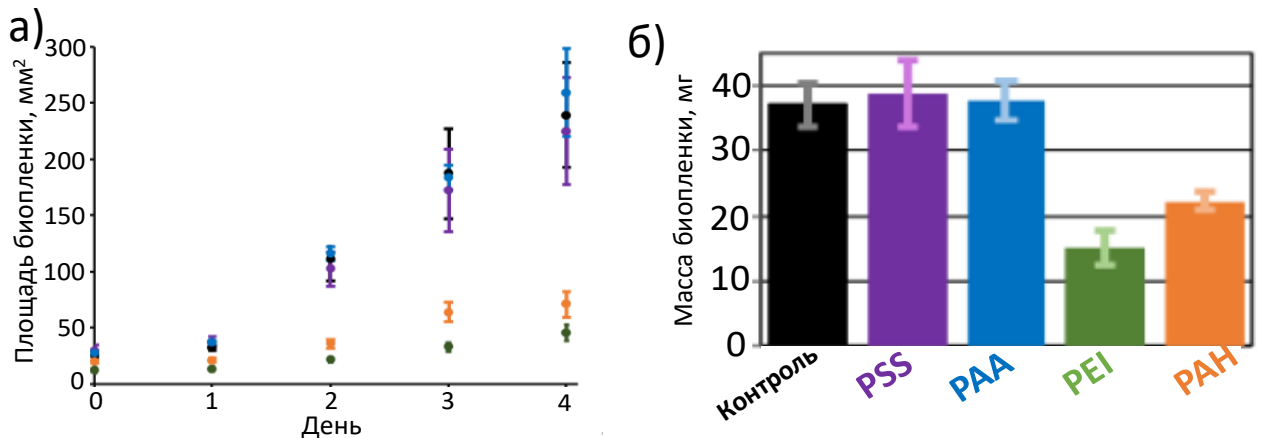


Рисунок 55. а) зависимость площади биопленки от времени инкубации на поверхности агаровых субстратов, покрытых PSS, PAA, PEI ($M_w 25000$), PАН ($M_w 17000$), б) масса биопленок после 4-х дней инкубации на поверхности субстратов, покрытых PSS, PAA, PEI ($M_w 25000$), PАН ($M_w 17000$).

После инокуляции скорость роста биопленки на контрольной необработанной поверхности, а также на поверхностях, покрытых полианионами (PAA и PSS), была выше, чем на поверхностях, покрытых поликатионами (PEI и PАН). Площадь биопленки, растущей на чистой поверхности агара (а также на покрытых PSS и PAA), увеличивается примерно на 30% в первый день и на 300% во второй день с последующим замедлением (рисунок 55а). Но для биопленок, растущих на агаре, покрытом PEI и PАН, наблюдалась значительно более медленная скорость роста. В первый день биопленки выросли только на 8% и 12% соответственно, тогда как на второй день на 57% (PEI) и 70% (PАН). Более того, после четырех дней культивирования биопленки, выращенные на поликатионных

поверхностях, достигали лишь менее 20% массы контрольной биопленки примерно равной массам биопленок, растущих полианионных поверхностях.

После 4 дней роста биопленки удаляли с питательных субстратов и взвешивали. Средняя масса биопленок, выращенных на поверхностях, покрытых различными полиэлектролитами, показана на рисунке 55б. Биопленки, выращенные на PEI и PАН, были в 2–2,5 раза легче, чем на контрольной поверхности и поверхностях, покрытых полианионами, хотя их площадь была более чем в 5 раз меньше. Другими словами, биопленка, растущая на субстратах, покрытых поликатионом, была в 2 раза плотнее (рассматривалась поверхностная площадь, равная отношению массы к площади биопленки), чем биопленка, растущая на контрольной поверхности или поверхностях, покрытых PSS и PAA (32–33 мг/см² против 14–19 мг/см²) (рисунок 56). Таким образом, PEI и PАН ограничивали в основном пространственное разрастание биопленки, но не ухудшали в той же степени производство биомассы.

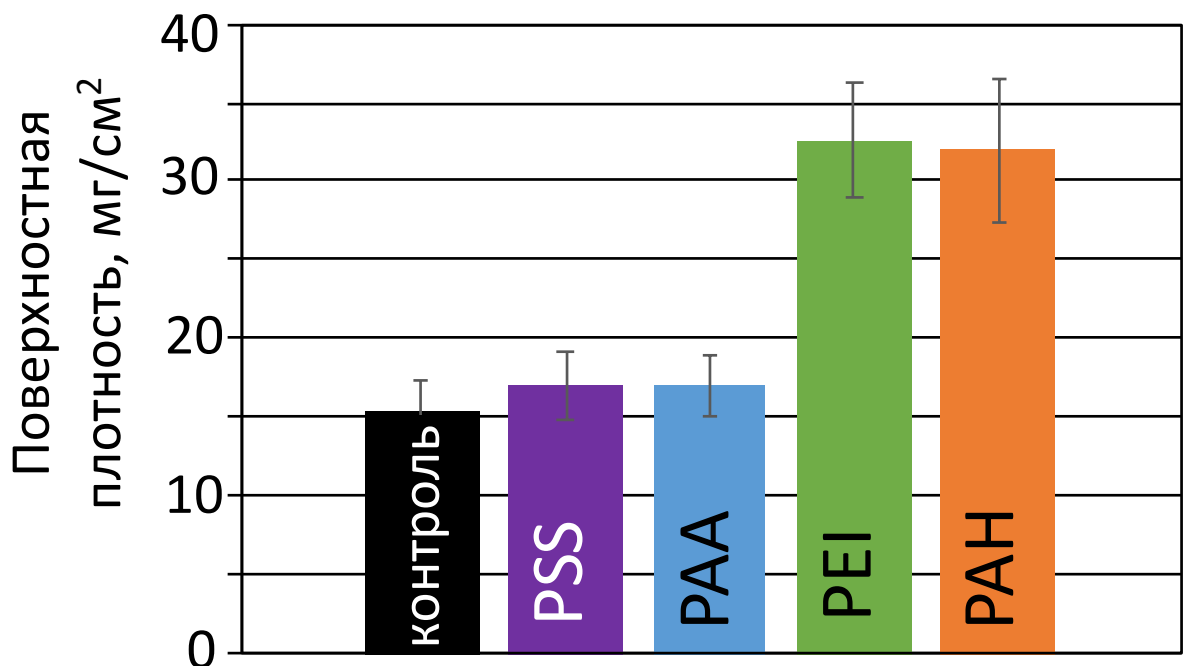


Рисунок 56 Данные о поверхностной плотности биопленок, выращенных на: чистом агаре и субстратах, покрытых PSS, PAA, PEI, PАН (pH 7).

Мы предполагаем, что рост биопленок на поликатионных поверхностях в значительной степени затруднен сильными электростатическими

взаимодействиями между положительно заряженным покрытием и отрицательно заряженной мембраной бактериальной клетки, которые затрудняют удлинение бактерий вдоль плоскости границы раздела твердых тел и воздуха, препятствуя их делению [121]. Поэтому, так называемый «задержанный рост» [122] наблюдался для биопленок, растущих на субстратах, покрытых PEI и PАН.

Что касается поверхностной энергии, сообщалось, что заряд раст абсолютной величины поверхностного заряда обычно улучшает смачиваемость поверхности [123] без четкой корреляции со знаком заряда [124]. Однако, в некоторых исследованиях сообщается, что многослойные полиэлектролиты с поликатионами на поверхности имеют тенденцию быть более гидрофобными [125], что также может сказываться на характере роста биопленок на поликатионных поверхностях PEI и PАН.

6.2. Эффект молекулярной массы полиэлектролитов

Поскольку полианионные покрытия не оказывали существенного влияния на рост биопленок, в дальнейшем мы сосредоточились на поликатионах. Полиэтиленимин нескольких молекулярных масс использовали для покрытия поверхности питательных субстратов агар из растворов с pH 7. Увеличение молярной массы поликатионов привело к снижению скорости распространения биопленки (рисунок 57). Площадь биопленок, достигала от 50 до 60% площади контрольных образцов, растущих на чистой поверхности агара. при выращивании на субстратах, покрытых PEI с низким молекулярным весом ($M_w = 1300$), от 20 до 30% на субстратах, покрытых PEI, со средним молекулярным весом ($M_w = 25000$) и только ~ 10% субстратах, покрытых PEI с высоким молекулярным весом ($M_w = 750000$).

Отношение массы биопленок, выращенных на субстрате, покрытом PEI, к контрольным условиям составляло 0,7, 0,4 и 0,25 для PEI с низкой, средней и высокой молекулярной массой соответственно (рисунок 58а). Поверхностная

плотность же, напротив, увеличилась с 23 до 35 мг/см² при переходе от поверхности, модифицированной PEI с низким молекулярным весом, к PEI с высоким молекулярным весом (рисунок 58б).

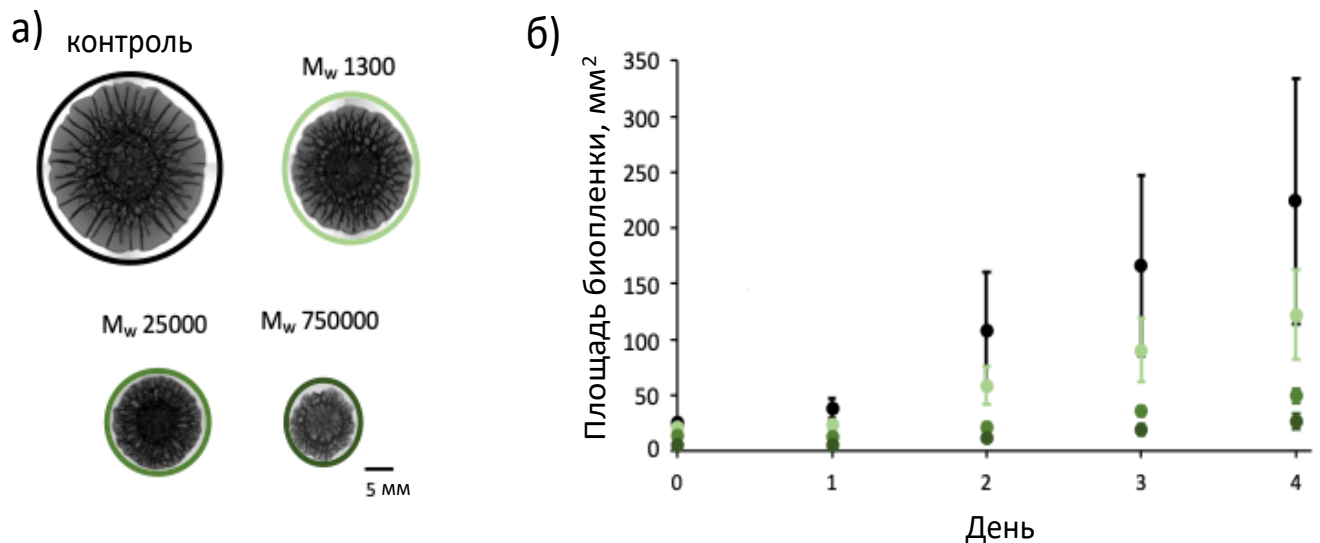


Рисунок 57. Влияние молекулярной массы PEI на рост биопленок, растущих на покрытом PEI агаре. а) изображения биопленок, выращенных в течение 4 дней на питательном агаровом субстрате и субстрате, покрытом PEI с M_w ~ 1300, M_w ~ 25000 и M_w ~ 750000 из раствора с pH 7, б) зависимость площади биопленки в зависимости от времени инкубации.

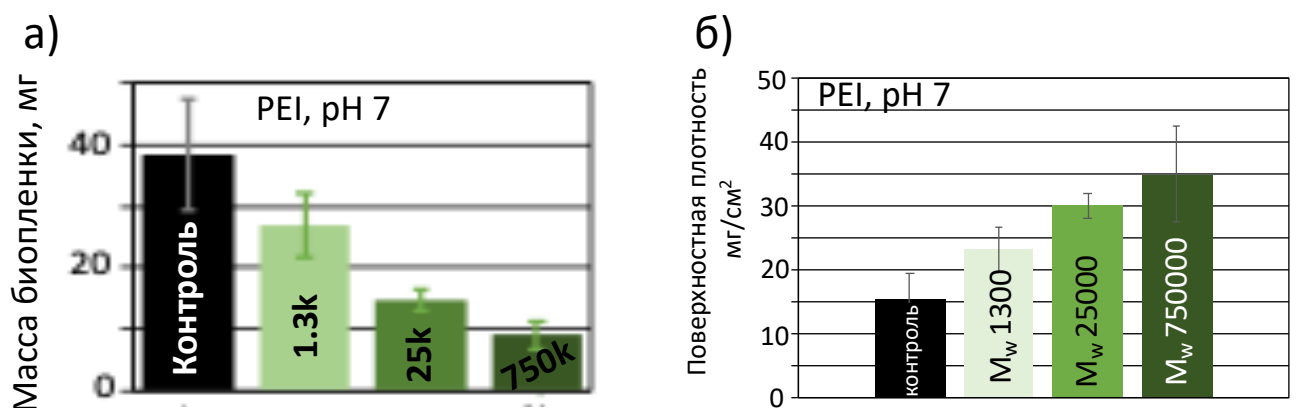


Рисунок 58. а) масса биопленок, выращенных на чистом агаровом субстрате и субстрате, покрытом PEI с M_w ~ 1300, M_w ~ 25000 и M_w ~ 750000 из раствора с pH 7 после 4 дней инкубации, б) поверхностная плотность биопленок, выращенных на чистом агаровом субстрате и субстратах, покрытых PEI с различной молекулярной массой из раствора с pH 7

Как и в случае с PEI, увеличение молекулярной массы РАН на поверхности субстратов из агара с 17000 до 65000 привело к уменьшению площади (рисунок 59) и массы (рисунок 60а) биопленок, выращенных на их поверхности и увеличению поверхностной плотности с 30 мг/см² для низкомолекулярного полимера до 40 мг/см² для высокомолекулярного (рисунок 60б).

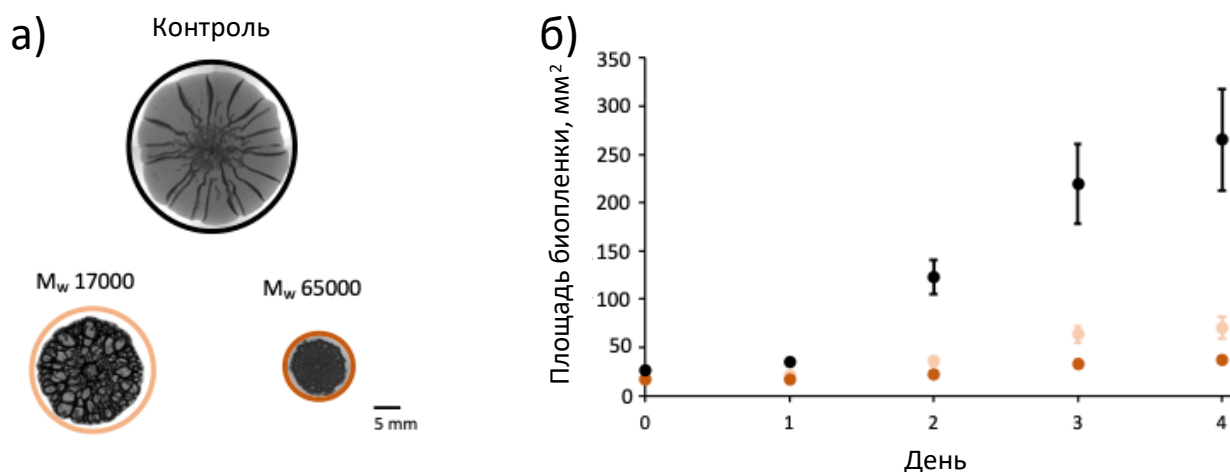


Рисунок 59. Влияние молекулярной массы РАН на рост биопленок, растущих на покрытом РАН агаре. а) изображения биопленок, выращенных в течение 4 дней на питательном агаровом субстрате и субстрате, покрытом, покрытом РАН с M_w ~ 17000, M_w ~ 65000 из раствора с рН 7, б) зависимость проекция площади биопленки в зависимости от времени инкубации.

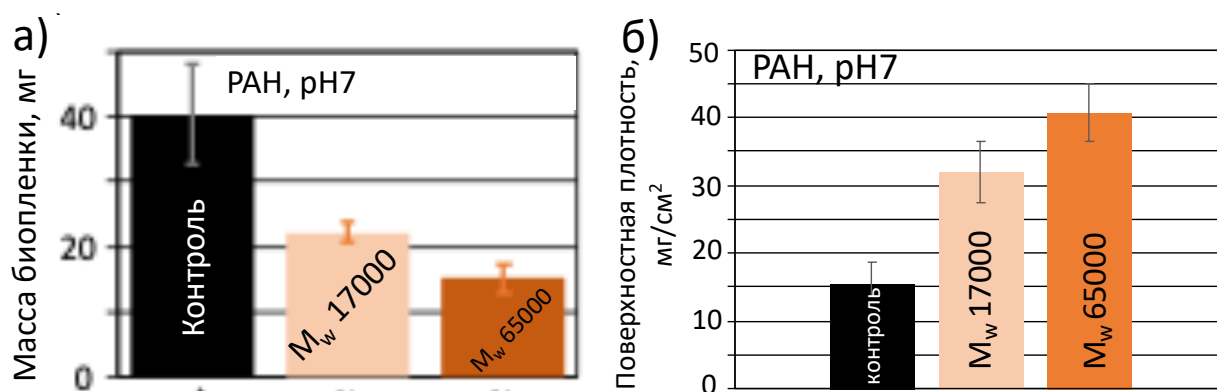


Рисунок 60. а) масса биопленок, выращенных на чистом питательном агаровом субстрате и субстрате, покрытом РАН с M_w ~ 17000 и M_w ~ 65000 из раствора с рН 7 после 4 дней инкубации, б) данные о поверхностной плотности биопленок, выращенных на чистом агаровом субстрате и субстратах, покрытых PEI с различной молекулярной массой и рН 7.

Это согласуется с данными о зависимости гидрофобности полиэлектролитных покрытий от их молекулярной массы. Было ранее установлено, что антибактериальная активность алкилированных производных PEI зависит от молекулярной массы полимера [126]. Сообщалось, что низкомолекулярные полимеры обладают незначительной антибактериальной активностью, если вообще обладают [127]. Действительно, для PEI и РАН каждое повторяющееся звено обоих поликатионов несет две гидрофобные группы СН вместе с протонируемыми и потенциально гидрофильными группами NH. Следовательно, увеличение молекулярной массы полимера способствует росту гидрофобности.

6.3. Эффект pH раствора использованного для нанесения покрытия

Разветвленный PEI известен своими pH-буферными свойствами. PEI - слабый поликатион, очень чувствительный к изменениям pH окружающей среды и реагирующий на них изменением заряда и конформационными переходами вследствие протонирования [126]. Покрытие PEI (M_w 25000) была нанесено на субстраты агара из растворов с различным pH (рисунок 61). При всех изученных значениях pH (3, 5, 7 и 9) рост биопленок был значительно снижен по сравнению с контрольным экспериментом на чистом субстрате без покрытия PEI. Эффект был особенно заметен на субстрате, покрытом PEI из нейтрального раствора с pH 7. В этом случае площадь биопленок через четыре дня инкубации была в 2-2,5 раза меньше (рисунок 61б), а их масса была примерно на 20% меньше по сравнению с биопленками, полученные на поверхностях, осажденных из растворов PEI с pH 3, 5 и 9 (рисунок 62а). Более того, поверхностная плотность биопленок, выращенных на покрытиях PEI, также была максимальной при pH 7 (34 мг/см² против 25-30 мг/см² для pH 3, 5, 9) (Рисунок 62б).

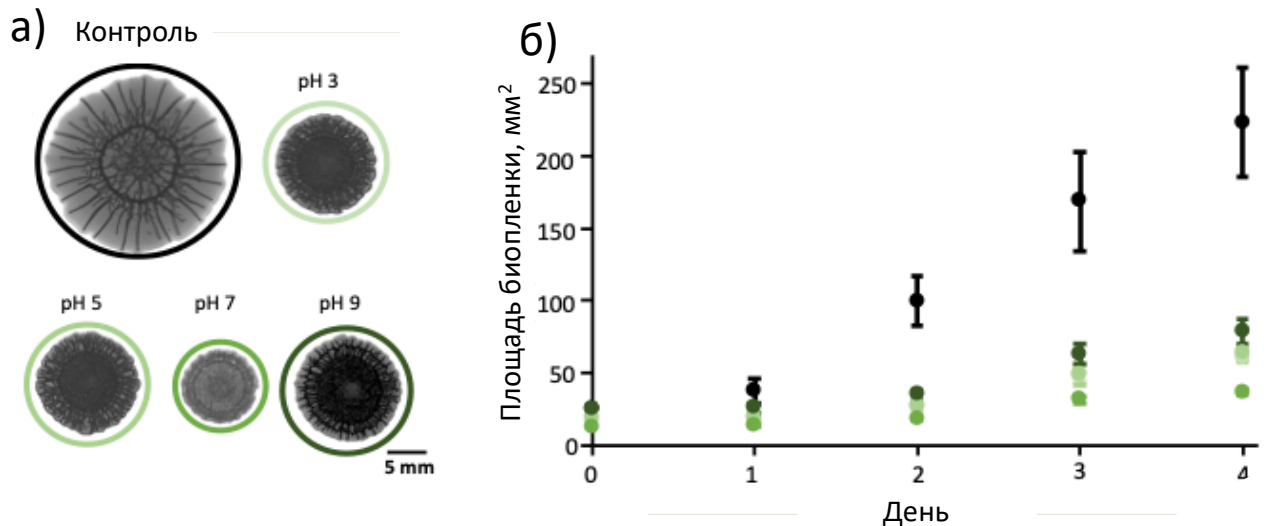


Рисунок 61. Влияние pH раствора, использованного для нанесения покрытия PEI с $M_w \sim 25000$ на рост биопленок: а) изображения биопленок, выращенных в течение 4 дней на питательном агаровом субстрате и субстрате, покрытом PEI с $M_w \sim 25000$ из растворов с pH 3, 5, 7, 9; б) зависимость площади биопленки в зависимости от времени инкубации.

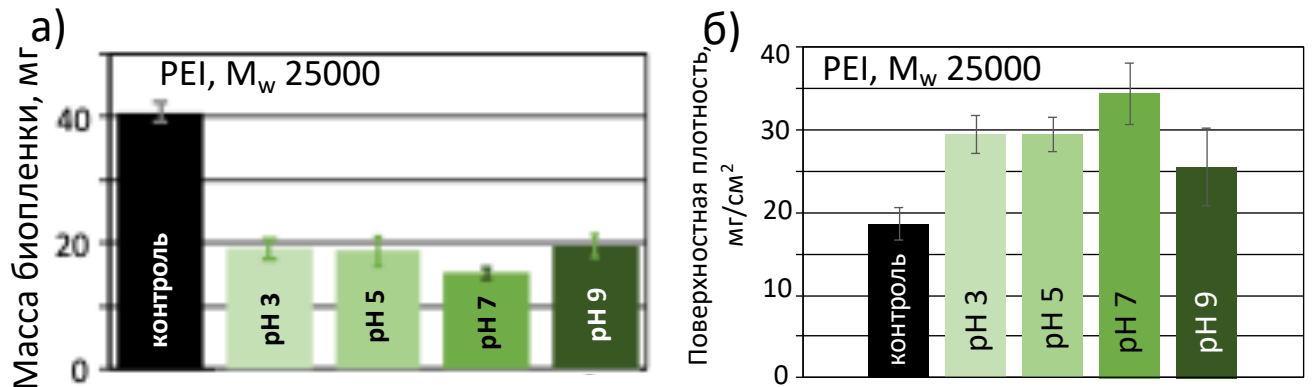


Рисунок 62. а) масса биопленок, выращенных на чистом питательном агаровом субстрате и субстрате, покрытом PEI с $M_w \sim 25000$ из растворов с различным pH после 4 дней инкубации, б) данные о поверхностной плотности биопленок, выращенных на чистом агаровом субстрате и субстратах, покрытых PEI с $M_w \sim 25000$ из растворов с pH 3, 5, 7, 9.

Стоит при этом отметить, что влияние на рост биопленки оказывают именно полиэлектролитные, имеющие определенный заряд и конформацию при

конкретном pH. Если на поверхность агара нанести раствор 0,5 М NaCl с pH 3, 5, 7, 9 без растворенного полиэлектролита, то рост биопленки будет происходить с одинаковой скоростью независимо от pH (рисунок 63).

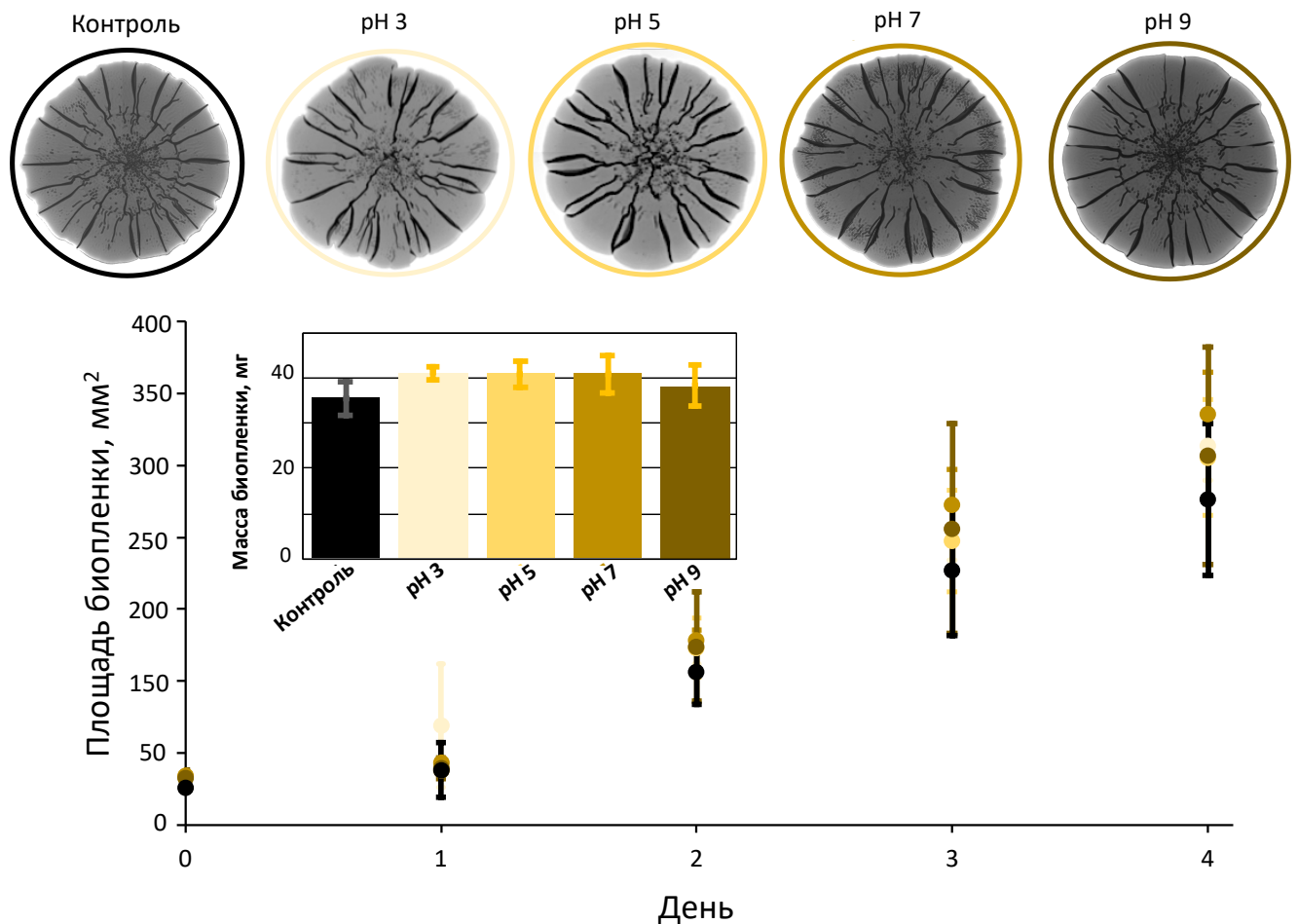


Рисунок 63 Влияние pH 0,5 М раствора NaCl на рост биопленок на питательном агаровом субстрате: изображения биопленок, выращенных в течение 4 дней на питательном агаровом субстрате, который перед инокуляцией был обработан растворами 0,5 М NaCl с pH 3, 5, 7 и 9; зависимость площади биопленки от времени инкубации, вставка - масса биопленок, выращенных на чистом питательном агаровом субстрате, обработанном растворами 0,5 М NaCl с pH 3, 5, 7 и 9 после 4 дней инкубации.

Мы полагаем, что эффект pH раствора PEI, из которого нанесен слой полиэлектролита на поверхность питательного агара можно объяснить немонотонностью изменения свойств PEI в зависимости от pH. Раствор PEI в 0,5 М

NaCl имеет рН 9. С уменьшением рН заряд полимера увеличивается, поэтому поверхность, на которую нанесен PEI из раствора с рН 7, несет более положительный заряд по сравнению с поверхностью, покрытой PEI из раствора с рН 9. Таким образом, поверхность, обработанная раствором PEI с рН 7 более благоприятна для адгезии отрицательно заряженных бактерий. В результате распространение биопленки вдоль покрытой PEI при рН 7 поверхности в большей степени ограничивается. При дальнейшем уменьшении рН раствора протонируемость аминогрупп уменьшается из-за электростатического отталкивания протонов от уже протонированных аминогрупп. При этом в раствор полиэлектролита продолжают поступать протоны и хлорид-ионы по мере добавления HCl для достижения более низких значений рН. Ионы хлора экранируют положительные заряды протонированных аминогрупп, что приводит к уменьшению положительного суммарного заряда. Поэтому агаровые субстраты, покрытые PEI из растворов с рН 3 и 5, имеют более низкие положительные заряды и, следовательно, более слабые электростатические взаимодействия с бактериями по сравнению с субстратами, покрытыми из раствора PEI с рН 7. Этим можно объяснить лучшее распространение биопленки по поверхностям, покрытым PEI при рН 3 и 5, по сравнению с рН 7.

РАН - еще один слабый полиэлектролит с рКа от 8,5 до 9 и обладающий буферной способностью [127]. Для РАН ($M_w = 65000$) рост биопленки в наибольшей степени был ограничен на поверхности, покрытой из раствора РАН с рН 3. На такой поверхности биопленка разрасталась примерно лишь на одну треть от площади (рисунок 64) биопленок, выращенных на покрытиях РАН с рН 5-9, а её масса на четвертый день инкубации составляла примерно половину от массы биопленок, выращенных на поверхностях, модифицированных РАН, из растворов с рН 5, 7, 9 (рисунок 65а). На покрытиях РАН наибольшее значение поверхностной плотности биопленки также было получено при рН 3 (54 мг/см² против 40 мг/см² для рН 5-9) (рисунок 65б).

Таким образом, мы обнаружили, что поликатионные покрытия на поверхности питательных агаровых субстратов, которые ингибируют рост

биофленок, оказывают эффект, зависимый от pH раствора, из которого нанесен полиэлектролитный слой.

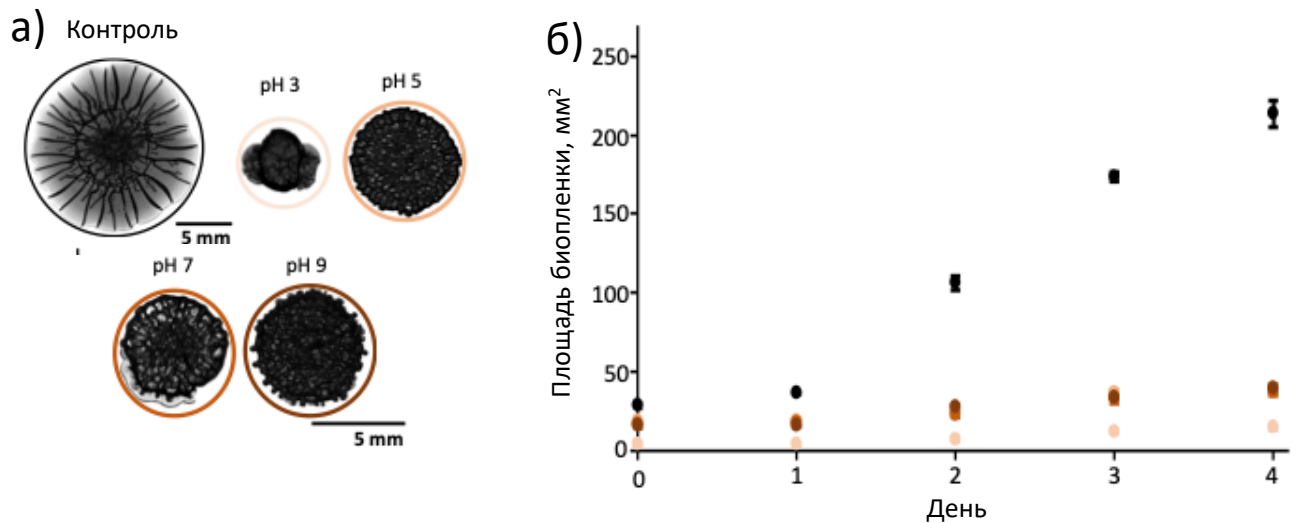


Рисунок 64. Влияние pH раствора, использованного для нанесения покрытия РАН с $M_w \sim 65000$ на рост биофленок: а) изображения биофленок, выращенных в течение 4 дней на питательном агаровом субстрате и субстрате, покрытом РАН с $M_w \sim 65000$ из растворов с pH 3, 5, 7, 9; б) зависимость площади биофленки в зависимости от времени инкубации.

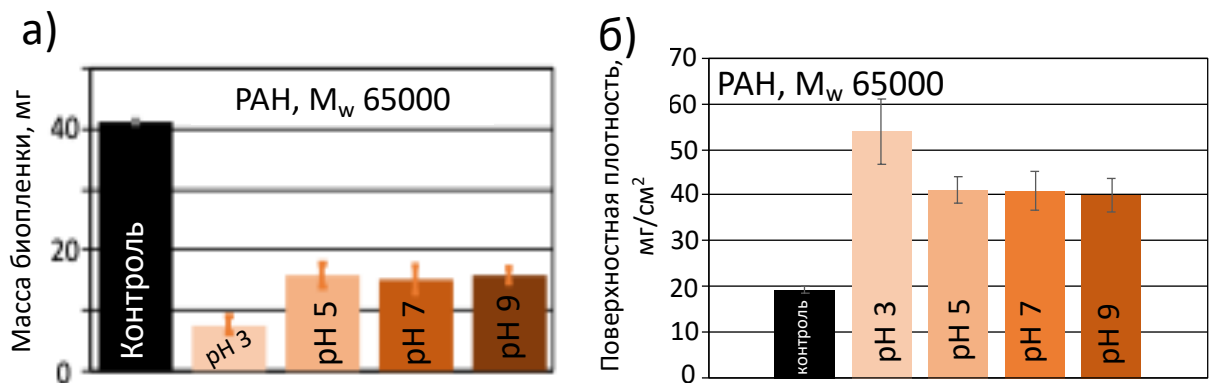


Рисунок 65. а) масса биофленок, выращенных на чистом питательном агаровом субстрате и субстрате, покрытом РАН с $M_w \sim 65000$ из растворов с различным pH после 4 дней инкубации, б) данные о поверхностной плотности биофленок, выращенных на чистом агаровом субстрате и субстратах, покрытых РАН с $M_w \sim 65000$ из растворов с pH 3, 5, 7, 9.

Снижение pH раствора РАН постепенно увеличивает степень протонирования молекулы поликатиона. В отличие от разветвленного PEI, протонированные аминогруппы РАН не расположены в основной цепи и, таким образом, более доступны для протонирования. Следовательно, протонирование сопровождается монотонным увеличением положительного заряда и изменением конформации молекулы полимера со свернутой при основном и нейтральном pH на развернутую при низких значениях pH. В результате заряд поверхностей, покрытых РАН, увеличиваются при нанесении покрытий из растворов с более низкими значениями pH.

6.4. Влияние полиэлектролитных слоев на макроархитектуру биопленки

После инокуляции агаровых субстратов *E. Coli* AR31 в статических условиях образует круглые биопленки. Биопленки, выращенные на субстратах, покрытых PSS или PAA, характеризовались более неорганизованным распределением складок в центре и строго радиальными складками, появляющимися на периферии. Напротив, биопленки, выращенные на субстратах, покрытых PEI и РАН, имели более компактную морфологию, характеризующуюся очень плотной сеткой плохо организованных складок. Рисунки складок, полученные на различных поверхностях, варьируются от периодических радиальных складок с низкой плотностью (на чистых субстратах, а также покрытых PSS и PAA) (рисунок 66а) до очень плотных и неупорядоченных рисунков складок (на PEI и РАН) (рисунок 66б).

Это наблюдение было подтверждено также расчетом поверхностной плотности биопленки, которая варьировалась от приблизительно 20 мг/см² в контрольных условиях или на полианионных поверхностях до значений более 40 мг/см² на поликатионных поверхностях. Несмотря на меньшую массу, биопленки, растущие на поликатионных покрытиях, имели более высокую поверхностную плотность по сравнению с контрольными поверхностями и полианионными покрытиями.

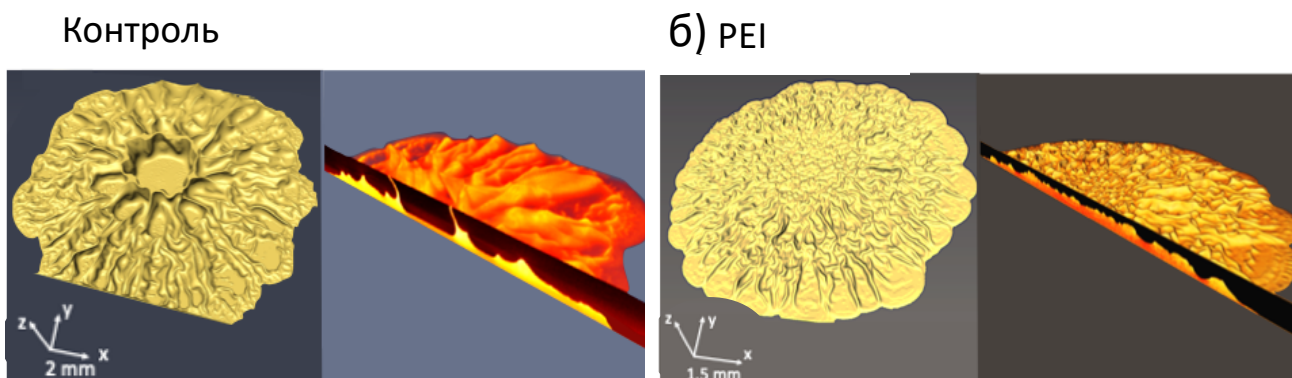


Рисунок 66. Рентгеновские микротомограммы биопленок, выращенных на а) чистом агаровом субстрате и б) агаровом субстрате, покрытом PEI с $M_w \sim 25000$ из раствора с pH 7.

Для лучшего понимания связи между свойствами поверхности, на которой растет биопленка и ее морфологией, был построен график зависимости массы биопленки от их площади для всех протестированных условий (рисунок 67). Были получены два кластера данных четко разделённые промежутком на площадях от 100 до 150 мм²: один соответствует ограниченному росту биопленки на поликатионных покрытиях, а другой соответствует росту биопленки на чистых субстратах агара и полианионных покрытиях. Биопленки, выращенные на покрытиях PEI с M_w 25000 и pH 3, 5 и 9, не имели статистически значимых различий по площади и массе и поэтому были объединены в одну группу. Точно так же были объединены данные для биопленок, выращенных на покрытиях PAA с M_w 17000, нанесенных из растворов с pH 2, 7 и 11 и отдельно для биопленок, выращенных на PAA с M_w 65000 нанесенном из растворов с pH 5, 7 и 9. Данные для PSS, PAA и контроля также были объединены в соответствии с тем же критерием.

На рисунке 67 показано, что кластеры, соответствующие биопленкам, выращенным на PAA M_w 65000 (pH 5, 7 и 9) и PEI M_w 25000 (pH 7), значительно перекрываются и имеют одинаковые значения плотности, но при этом разные фенотипы: неупорядоченные складчатые ядра и радиально складчатые периферийные зоны на PEI и полностью разупорядоченные складки на PAA. Точно

так же пересекаются кластеры, образованные биопленками разных фенотипов, выращенных на PAAH Mw 17000 и PEI Mw 25000 (pH 3, 5 и 9).

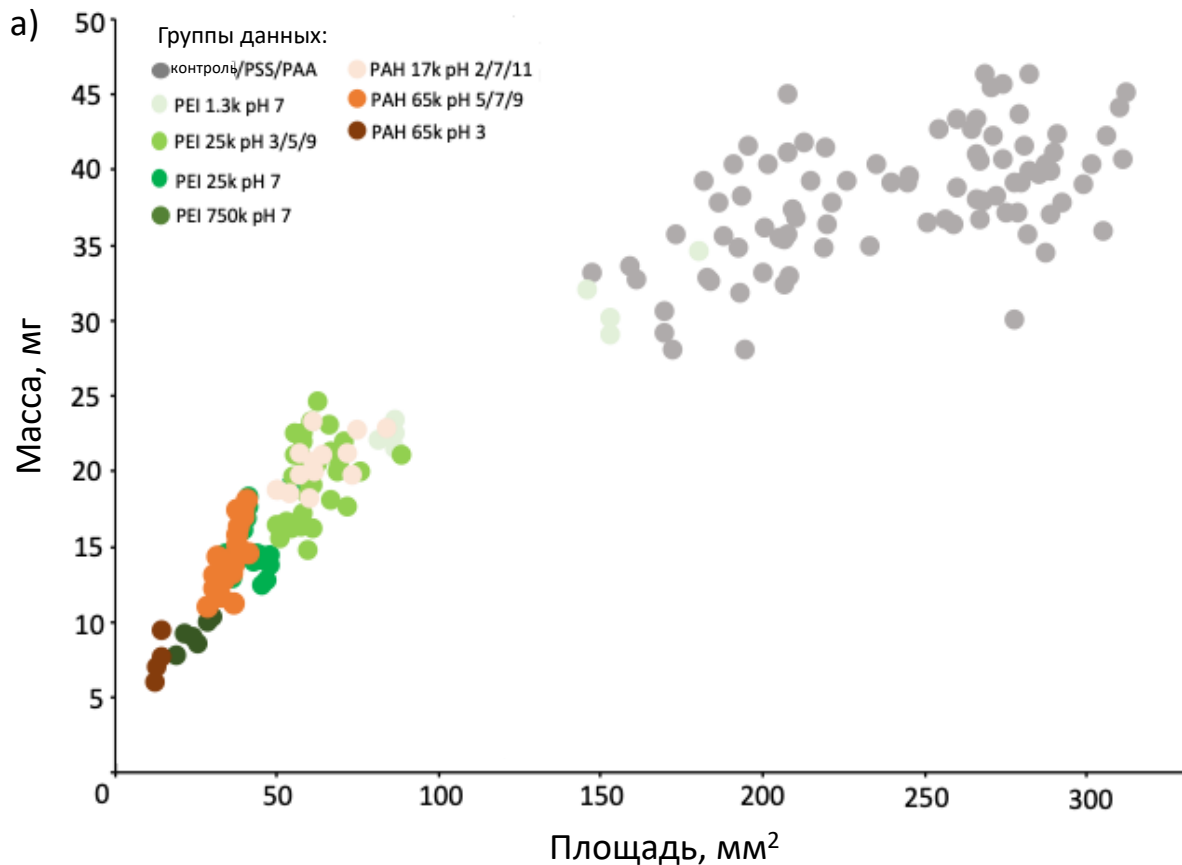


Рисунок 67. а) Диаграмма корреляции массы биопленок и их площади; наборы данных, различия которых были признаны статистически незначимыми с помощью дисперсионного анализа, были сгруппированы; б) диаграмма корреляции массы и площади для биопленок, растущих на субстратах, покрытых различными полиэлектролитами разной молекулярной массы и pH.

Таким образом, влияние полиэлектролитных покрытий на трехмерную архитектуру биопленок не ограничивается созданием препятствий для латерального распространения по поверхности, а имеет более сложную природу, которая до сих пор не ясна. Простой экспериментальный протокол для систематических исследований влияния полиэлектролитных покрытий на рост биопленок, установленный в этой работе, будет идеальным инструментом для решения этого вопроса в ближайшем будущем.

6.5. Выводы к главе 6

Биопленки *E. Coli* AR3110 были выращены на агаровых субстратах, покрытых полиэлектролитом. Полиэлектролитные покрытия продемонстрировали себя как удобный способ изменять заряд и энергию поверхности, чтобы влиять на образование биопленки на границе раздела твердое-воздух в статических условиях.

Было показано, что поликатионные покрытия ингибируют распространение биопленок по поверхности. 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.

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 конкретном субстрате.

ВЫВОДЫ

1) Продemonстрировано, 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. Облучение $\text{TiO}_2/(\text{PEI/PSS})_3/\text{PEI}$ приводило к снижению pH раствора в области, прилегающей к облучаемой поверхности до менее чем 4 с начальных 6,5-7, в то время как облучение чистого диоксида титана только до 4,5.

2) С помощью расчетов показано, что регулирование pH на границе раздела фотоэлектрода GaP с водным раствором позволяет управлять термодинамическими характеристиками процессов на поверхности полупроводника. Продemonстрирована эффективность использования pH-буферирующих полиионных сборок для защиты от фотокоррозии. Покрытие, состоящее из слабого поликатиона PEI и сильного полианионного катионита PSS, предотвращало анодное травление фотокатодов p-GaP и обеспечивало его продолжительную стабильную работу. В частности, полиионная сборка на поверхности GaP обеспечивала стабильность фототока после четырех часов непрерывной работы, в то время как на фотоэлектроде без покрытия плотность фототока снижалась более чем в 10 раз.

3) Было продemonстрировано, что, используя методы контроля pH на границах раздела электрод (фотоэлектрод) – раствор можно контролировать электростатическое взаимодействие перезаряжаемых липидов с заряженной подложкой. Было также показано, что влияние липидного слоя в импедансе исчезает с увеличением концентрации протонов вследствие электро- и фотоэлектрохимических процессов на границе электрод/фотоэлектрод-раствор. Представлены, таким образом, новые электрохимические и фотоэлектрохимические подходы к изготовлению свободных липидных мембран

мембраной при воздействии внешних электромагнитных полей, показан способ инкапсуляции компонентов раствора под липидной мембраной при облучении.

4) Показан эффект фотоэлектрохимического переключения фототока на немодифицированном анодированном нанокристаллическом диоксиде титана. Этот эффект использован для создания на основе диоксида титана надежной модели химических логических вентилях. Продемонстрированы вычисления в соответствии с логикой 'ИЛИ' и 'исключающее ИЛИ', а также показана система, где выбор между различной логикой осуществляется с помощью программирующего сигнала. Показана возможность осуществлять логические вычисления с помощью электро- и фотопротонных градиентов, создавать различные паттерны концентрации протонов в растворах.

5) Биопленки *E. Coli* AR3110 выращены на агаровых субстратах, покрытых полиэлектролитами, и полиэлектролитные покрытия продемонстрировали себя как удобный способ управлять образованием биопленок на границе раздела твердое-воздух в статических условиях: увеличение молекулярной массы поликатионов, используемых для нанесения покрытий, приводило к более ограниченному росту, более протонированные и более положительные поверхности ограничивают рост биопленок в большей степени, что демонстрирует решающую роль заряда поверхности в контроле роста биопленки.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

АФК – активные формы кислорода

СВЭ – сканирующий вибрирующий электрод

СИЭ – сканирующий ион-селективный электрод

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СВ, ЗП – зона проводимости (conduction band)

РАА – полиакриловая кислота

РАН – полиаллиламин гидрохлорид

PDADMAC - полидиаллилдиметиламмонийхлорид

PEI – полиэтиленимин

Ppy – полипиролл

PSS – полистиролсульфонат натрия

QCM - метод пьезокристаллического микровзвешивания, Quartz Crystal Microbalance

TMS – мезопористый диоксид титана

VB, ВЗ – валентная зона (valence band)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller, K. Switching the proton conduction in nanoporous, crystalline materials by light / K. Müller, J. Helfferich, F. Zhao, R. Verma, A. B. Kanj, V. Meded, D. Bléger, W. Wenzel, L. Heinke // *Advanced Materials*. - 2018. - Vol. 30. - №. 8. - 1706551.
2. Wegner, H. A. Azobenzenes in a new light - Switching in vivo / H. A. Wegner // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2012. - Vol. 51. - №. 20. - P. 4787-4788.
3. Browne, W. R. Light switching of molecules on surfaces / W. R. Browne, B. L. Feringa // *Annual Review of Physical Chemistry*. - 2009. - Vol. 60. - P. 407-428.
4. Suzurikawa, J. Microscale pH gradient generation by electrolysis on a light-addressable planar electrode / J. Suzurikawa, M. Nakao, R. Kanzaki, H. Takahashi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2010. - Vol. 149. - №. 1. - P. 205-211.
5. Maltanava, H. M. Light-induced proton pumping with a semiconductor: vision for photoproton lateral separation and robust manipulation / H. M. Maltanava, S. K. Poznyak, D. V. Andreeva, M. C. Quevedo, A. C. Bastos, J. Tedim, M. G. S. Ferreira, E. V. Skorb // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2017. - Vol. 9. - №. 28. - P. 24282-24289.
6. Dochter, A. Film self-assembly of oppositely charged macromolecules triggered by electrochemistry through a morphogenic approach / A. Dochter, T. Garnier, E. Pardieu, N. T. T. Chau, C. Maerten, B. Senger, P. Schaaf, L. Jierry, F. Boulmedais // *Langmuir*. - 2015. - Vol. 31. - №. 37. - P. 10208-10214.
7. Peduto, A. Optimization of benzoquinone and hydroquinone derivatives as potent inhibitors of human 5-lipoxygenase / A. Peduto, M. Scuotto, V. Krauth, F. Roviezzo, A. Rossi, V. Temml, V. Esposito, H. Stuppner, D. Schuster, B. D'Agostino, C. Schiraldi, M. de Rosa, O. Werz, R. Filosa // *European Journal of Medicinal Chemistry*. - 2017. - Vol. 127. - P. 715-726.

8. Kas, R. Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions / R. Kas, R. Kortlever, H. Yılmaz, M. T. Koper, G. Mul // *ChemElectroChem*. - 2015. - Vol. 2. - №. 3. - P. 354-358.
9. Diaz, S. L. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements / S. L. Diaz, O. R. Mattos, O. E. Barcia, F. F. Miranda // *Electrochimica Acta*. - 2002. - Vol. 47. - №. 25. - P. 4091-4100.
10. Shacham, R. Electrodeposition of Methylated Sol-Gel Films on Conducting Surfaces / R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler // *Advanced Materials*. - 1999. - Vol. 11. - №. 5. - P. 384-388.
11. Tlili, M. M. Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO₃ precipitation / M. M. Tlili, M. Benamor, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet // *Journal of the Electrochemical Society*. - 2003. - Vol. 150. - №. 11. - P. C765-C771.
12. Geuli, O. Electrochemical Triggered Dissolution of Hydroxyapatite/Doxorubicin Nanocarriers / O. Geuli, M. Miller, A. Leader, L. He, N. Melamed-Book, E. Y. Tshuva, M. Reches, D. Mandler // *ACS Applied Bio Materials*. - 2019. - Vol. 2. - №. 5. - P. 1956-1966.
13. Perrodin, P. Electrochemical Generation of Steady-State Linear Concentration Gradients within Microfluidic Channels Perpendicular to the Flow Field / P. Perrodin, C. Sella, L. Thouin // *Analytical Chemistry*. - 2020. - Vol. 92. - №. 11. - P. 7699-7707.
14. Bard, A. J. Scanning Electrochemical Microscopy / A. J. Bard, M. V. Mirkin. - 2nd ed. - New York: CRC Press, 2012. - 660 p.
15. Klein, L. Handbook of Sol-Gel Science and Technology / L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu. - Cham: Springer, 2017. - 3789 p.
16. Ayemoba, O. Spectroscopic evidence of size-dependent buffering of interfacial pH by cation hydrolysis during CO₂ electroreduction / O. Ayemoba, A. Cuesta // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2017. - Vol. 9. - №. 33. - P. 27377-27382.
17. Yang, K. In situ infrared spectroscopy reveals persistent alkalinity near electrode surfaces during CO₂ electroreduction / K. Yang, R. Kas, W. A. Smith // *Journal of the American Chemical Society*. - 2019. - Vol. 141. - №. 40. - P. 15891-15900.

18. Yang, M. Reaction layer imaging using fluorescence electrochemical microscopy / M. Yang, C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, R. G. Compton // *Analytical Chemistry*. - 2017. - Vol. 89. - №. 12. - P. 6870-6877.
19. Martin, C. J. Recent progress in development of photoacid generators / C. J. Martin, G. Rapenne, T. Nakashima, T. Kawai // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. - 2018. - Vol. 34. - P. 41-51.
20. Shirai, M. Photoacid and photobase generators: chemistry and applications to polymeric materials / M. Shirai, M. Tsunooka // *Progress in polymer science*. - 1996. - Vol. 21. - №. 1. - P. 1-45.
21. Jennings, J. R. Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: transport, trapping, and transfer of electrons / J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki, A. B. Walker // *Journal of the American Chemical Society*. - 2008. - Vol. 130. - №. 40. - P. 13364-13372.
22. Albu, S. P. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications / S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki // *Nano letters*. - 2007. - Vol. 7. - №. 5. - P. 1286-1289.
23. Lee, K. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes / K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki // *Chemical reviews*. - 2014. - Vol. 114. - №. 19. - P. 9385-9454.
24. Kumar, A. Structural and optical properties of electrospun TiO₂ nanofibers / A. Kumar, R. Jose, K. Fujihara, J. Wang, S. Ramakrishna // *Chemistry of Materials*. - 2007. - Vol. 19. - №. 26. - P. 6536-6542.
25. Fang, W. Q. Hierarchical Structures of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanosheets Dominated by {001} Facets / W. Q. Fang, J. Z. Zhou, J. Liu, Z. G. Chen, C. Yang, C. H. Sun, G. R. Qian, J. Zou, S. Z. Qiao, H. G. Yang // *Chemistry-A European Journal*. - 2011. - Vol. 17. - №. 5. - P. 1423-1427.
26. Zhang, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂ / J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2014. - Vol. 16. - №. 38. - P. 20382-20386.

27. Choi, S. K. Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: effects of mesoporosity and interparticle charge transfer / S. K. Choi, S. Kim, S. K. Lim, H. Park // The Journal of Physical Chemistry C. - 2010. - Vol. 114. - №. 39. - P. 16475-16480.
28. Ghicov, A. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO₂ nanotubes / A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki // Nano Letters. - 2006. - Vol. 6. - №. 5. - P. 1080-1082.
29. Macyk, W. Photosensitization and the photocurrent switching effect in nanocrystalline titanium dioxide functionalized with Iron (II) complexes: a comparative study // W. Macyk, G. Stochel, K. Szaciłowski // Chemistry-A European Journal. - 2007. - Vol. 13. - №. 20. - P. 5676-5687.
30. Hidaka, H. Photocatalyzed degradation on a TiO₂-coated quartz crystal microbalance. Adsorption/desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid / H. Hidaka, H. Honjo, S. Horikoshi, N. Serpone // Catalysis Communications. - 2006. - Vol. 7. - №. 6. - P. 331-335.
31. Ulasevich, S. A. Light-Induced Water Splitting Causes High-Amplitude Oscillation of pH-Sensitive Layer-by-Layer Assemblies on TiO₂ / S. A. Ulasevich, G. Brezesinski, H. Möhwald, P. Fratzl, F. H. Schacher, S. K. Poznyak, D. V. Andreeva, E. V. Skorb // Angewandte Chemie International Edition. - 2016. - Vol. 55. - №. 42. - P. 13001-13004.
32. Pilarczyk, K. Unconventional computing realized with hybrid materials exhibiting the photoelectrochemical photocurrent switching (PEPS) effect / K. Pilarczyk, P. Kwolek, A. Podborska, S. Gawęda, M. Oszajca, K. Szaciłowski. - Cham: Springer, 2017. - 812 p.
33. Furtado, L. F. O. TiO₂-based light-driven XOR/INH logic gates / L. F. O. Furtado, A. D. P. Alexiou, L. Gonçalves, H. E. Toma, K. Araki // Angewandte Chemie International Edition. - 2006. - Vol. 118. - №. 19. - P. 3215-3218.
34. Gawęda, S. Bioinspired nanodevice based on the folic acid/titanium dioxide system / S. Gawęda, G. Stochel, K. Szaciłowski // Chemistry-An Asian Journal. - 2007. - Vol. 2. - №. 5. - P. 580-590.

35. Gawęda, S. Photosensitization and photocurrent switching in carminic acid/titanium dioxide hybrid material / S. Gawęda, G. Stochel, K. Szaciłowski // The Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - Vol. 112. - №. 48. - P. 19131-19141.
36. Dimroth, F. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency / F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T. N. D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefer, M. Schachtner, A. Wekkeli, A. W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, C. Drazek, E. Guiot, B. Ghyselen, T. Salvétat, A. Tauzin, T. Signamarcheix, A. Dobrich, T. Hannappel, K. Schwarzburg // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. - 2014. - Vol. 22. - №. 3. - P. 277-282.
37. Cheng, W. H. Monolithic photoelectrochemical device for direct water splitting with 19% efficiency / W.-H. Cheng, M. H. Richter, M. M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H. A. Atwater, H.-J. Lewerenz // ACS Energy Letters. - 2018. - Vol. 3. - №. 8. - P. 1795-1800.
38. Xuan, M. Recent progresses in layer-by-layer assembled biogenic capsules and their applications / M. Xuana, J. Zhao, J. Shao, C. Du, W. Cui, L. Duan, W. Qi, J. Li // Journal of colloid and interface science. - 2017. - Vol. 487. - P. 107-117.
39. Eslahi, N. Smart polymeric hydrogels for cartilage tissue engineering: a review on the chemistry and biological functions / N. Eslahi, M. Abdorahim, A. Simchi // Biomacromolecules. - 2016. - Vol. 17. - №. 11. - P. 3441-3463.
40. Romeo, A. Smart biosensors for multiplexed and fully integrated point-of-care diagnostics / A. Romeo, T. S. Leung, S. Sanchez // Lab on a Chip. - 2016. - Vol. 16. - №. 11. - P. 1957-1961.
41. Nikolaev, K. G. Humidity-Driven Transparent Holographic Free-Standing Polyelectrolyte Films / K. G. Nikolaev, S. A. Ulasevich, O. Luneva, O. Yu. Orlova, D. Vasileva, S. Vasilev, A. S. Novikov, E. V. Skorb // ACS Applied Polymer Materials. - 2020. - Vol. 2. - №. 2. - P. 105-112.
42. Prasanna de Silva, A. Molecular-Scale Logic Gates / A. Prasanna de Silva, N. D. McClenaghan // Chemistry A European Journal. - 2004. - Vol. 10. - №. 3. - P. 574-586.

43. Antipov, A. A. Influence of the ionic strength on the polyelectrolyte multilayers' permeability / A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald // *Langmuir*. - 2003. - Vol. 19. - №. 6. - P. 2444-2448.
44. Déjugnat, C. pH-responsive properties of hollow polyelectrolyte microcapsules templated on various cores / C. Déjugnat, G. B. Sukhorukov // *Langmuir*. - 2004. - Vol. 20. - №. 17. - P. 7265-7269.
45. DeLongchamp, D. M. High-contrast electrochromism from layer-by-layer polymer films / D. M. DeLongchamp, M. Kastantin, P. T. Hammond // *Chemistry of Materials*. - 2003. - Vol. 15. - №. 8. - P. 1575-1586.
46. Shiratori, S. S. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes / S. S. Shiratori, M. F. Rubner // *Macromolecules*. - 2000. - Vol. 33. - №. 11. - P. 4213-4219.
47. Ott, P. Cross-Linkable Polyelectrolyte Multilayer Films of Tailored Charge Density / P. Ott, J. Gensel, S. Roesler, K. Trenkenschuh, D. Andreeva, A. Laschewsky, A. Fery // *Chemistry of Materials*. - 2010. - Vol. 22. - №. 11. - P. 3323-3331.
48. DeLongchamp, D. M. Highly ion conductive poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes from hydrogen bonding layer-by-layer assembly / D. M. DeLongchamp, P. T. Hammond // *Langmuir*. - 2004. - Vol. 20. - №. 13. - P. 5403-5411.
49. Steitz, R. Influence of the ionic strength on the structure of polyelectrolyte films at the solid/liquid interface / R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R. von Klitzing // *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. - 2000. - Vol. 163. - №. 1. - P. 63-70.
50. Glinel, K. Influence of polyelectrolyte charge density on the formation of multilayers of strong polyelectrolytes at low ionic strength / K. Glinel, A. Moussa, A. M. Jonas, A. Laschewsky // *Langmuir*. - 2002. - Vol. 18. - №. 4. - P. 1408-1412.
51. Karg, M. Temperature, pH, and ionic strength induced changes of the swelling behavior of PNIPAM–poly(allylacetic acid) copolymer microgels / M. Karg, I.

- Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-González, R. von Klitzing, S. Wellert, T. Hellweg // *Langmuir*. - 2008. - Vol. 24. - №. 12. - P. 6300-6306.
52. Von Klitzing, R. A realistic diffusion model for ultrathin polyelectrolyte films / R. von Klitzing, H. Möhwald // *Macromolecules*. - 1996. - Vol. 29. - №. 21. - P. 6901-6906.
53. Farhat, T. R. Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers / T. R. Farhat, J. B. Schlenoff // *Langmuir*. - 2001. - Vol. 17. - №. 4. - P. 1184-1192.
54. Hoshi, T. Amperometric uric acid sensors based on polyelectrolyte multilayer films / T. Hoshi, H. Saiki, J. Anzai // *Talanta*. - 2003. - Vol. 61. - №. 3. - P. 363-368.
55. Fu, J. Ion-pairing strength in polyelectrolyte complexes / J. Fu, H. M. Fares, J. B. Schlenoff // *Macromolecules*. - 2017. - Vol. 50. - №. 3. - P. 1066-1074.
56. Kelly, K. D. Intrinsic properties of polyelectrolyte multilayer membranes: erasing the memory of the interface / K. D. Kelly, H. M. Fares, S. A. Shaheen, J. B. Schlenoff // *Langmuir*. - 2018. - Vol. 34. - №. 13. - P. 3874-3883.
57. Rmaile, H. H. pH-Gated permeability of variably charged species through polyelectrolyte multilayer membranes / H. H. Rmaile, T. R. Farhat, J. B. Schlenoff // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2003. - Vol. 107. - №. 51. - P. 14401-14406.
58. Pennakalathil, J. Ion-permselective polyelectrolyte multilayer membrane installed with a pH-sensitive oxazine switch / J. Pennakalathil, T.-H. Kim, K. Kim, K. Woo, J.-K. Park, J.-D. Hong // *Langmuir*. - 2010. - Vol. 26. - №. 13. - P. 11349-11354.
59. Maza, E. pH-responsive ion transport in polyelectrolyte multilayers of poly (diallyldimethylammonium chloride)(PDADMAC) and poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid)(PSS-MA) bearing strong-and weak anionic groups / E. Maza, J. S. Tuninetti, N. Politakos, W. Knoll, S. Moya, O. Azzaroni // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2015. - Vol. 17. - №. 44. - P. 29935-29948.
60. Castañeda, A. D. Electrocatalytic amplification of nanoparticle collisions at electrodes modified with polyelectrolyte multilayer films / A. D. Castañeda, T. M. Alligrant, J. A. Loussaert, R. M. Crooks // *Langmuir*. - 2015. - Vol. 31. - №. 2. - P. 876-885.

61. Akgöl, Y. Humidity-Dependent DC conductivity of polyelectrolyte multilayers: Protons or other small ions as charge carriers? / Y. Akgöl, C. Cramer, C. Hofmann, Y. Karatas, H. D. Wiemhofer, M. Schönhoff // *Macromolecules*. - 2010. - Vol. 43. - № 17. - P. 7282-7287.
62. Akgöl, Y. Conductivity spectra of polyphosphazene-based polyelectrolyte multilayers. / Y. Akgöl, C. Hofmann, Y. Karatas, C. Cramer, H. D. Wiemhöfer, M. Schönhoff // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2007. - Vol. 111. - № 29. - P. 8532-8539.
63. Zhou, F. Probing the responsive behavior of polyelectrolyte brushes using electrochemical impedance spectroscopy / F. Zhou, H. Hu, B. Yu, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, W. Liu // *Analytical Chemistry*. - 2007. - Vol. 79. - № 1. - P. 176-182.
64. El Haitami, A. E. Effect of the supporting electrolyte anion on the thickness of PSS/PAH multilayer films and on their permeability to an electroactive probe / A. E. El Haitami, D. Martel, V. Ball, H. C. Nguyen, E. Gonthier, P. Labbé, J.-C. Voegel, P. Schaaf, B. Senger, F. Boulmedais // *Langmuir*. - 2009. - Vol. 25. - № 4. - P. 2282-2289.
65. Fares, H. M. Diffusion of sites versus polymers in polyelectrolyte complexes and multilayers / H. M. Fares, J. B. Schlenoff // *Journal of the American Chemical Society*. - 2017. - Vol. 139. - № 41. - P. 14656-14667.
66. Selin, V. Nonlinear layer-by-layer films: effects of chain diffusivity on film structure and swelling / V. Selin, J. F. Ankner, S. A. Sukhishvili // *Macromolecules*. - 2017. - Vol. 50. - № 16. - P. 6192-6201.
67. Schönhoff, M. Self-assembled polyelectrolyte multilayers / M. Schönhoff // *Current opinion in colloid & interface science*. - 2003. - Vol. 8. - № 1. - P. 86-95.
68. Urban, M. W. Dynamic materials: the chemistry of self-healing / M. W. Urban // *Nature chemistry*. - 2012. - Vol. 4. - № 2. - P. 80-82.
69. Nishihara, M. Reversibly crosslinked polymeric micelles formed by autonomously exchangeable dynamic covalent bonds / M. Nishihara, K. Imato, A. Irie, T.

- Kanehara, A. Kano, A. Maruyama, A. Takahara, H. Otsuka // Chemistry letters. - 2013. - Vol. 42. - №. 4. - P. 377-379.
70. Zahn, R. Effect of polyelectrolyte interdiffusion on electron transport in redox-active polyelectrolyte multilayers / R. Zahn, G. Coullerez, J. Vörös, T. Zambelli // Journal of Materials Chemistry. - 2012. - Vol. 22. - №. 22. - P. 11073-11078.
71. Choudhury, R. P., Galvosas, P., & Schönhoff, M. (2008). Scaling law of poly(ethylene oxide) chain permeation through a nanoporous wall. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(42), 13245-13251.
72. Grieshaber, D. et al. Swelling and contraction of ferrocyanide-containing polyelectrolyte multilayers upon application of an electric potential / D. Grieshaber, J. Vörös, T. Zambelli, V. Ball, P. Schaaf, J.-C. Voegel, F. Boulmedais // Langmuir. - 2008. - Vol. 24. - №. 23. - P. 13668-13676.
73. Spruijt, E. Reversible electrochemical switching of polyelectrolyte brush surface energy using electroactive counterions / E. Spruijt, E. Y. Choi, W. T. S. Huck // Langmuir. - 2008. - Vol. 24. - №. 19. - P. 11253-11260.
74. Sénéchal, V. Electrowetting of weak polyelectrolyte-coated surfaces / V. Sénéchal, H. Saadaoui, J. Rodriguez-Hernandez, C. Drummond // Langmuir. - 2017. - Vol. 33. - №. 20. - P. 4996-5005.
75. Zhou, F. Polyelectrolyte brush amplified electroactuation of microcantilevers / F. Zhou, P.M. Biesheuvel, E.-Y. Choi, W. Shu, R. Poetes, U. Steiner, W. T. S. Huck // Nano letters. - 2008. - Vol. 8. - №. 2. - P. 725-730.
76. Zahn, R. Tuning the electrochemical swelling of polyelectrolyte multilayers toward nanoactuation / R. Zahn, J. Vörös, T. Zambelli // Langmuir. - 2014. - Vol. 30. - №. 40. - P. 12057-12066.
77. Aytar, B. S. Rapid release of plasmid DNA from surfaces coated with polyelectrolyte multilayers promoted by the application of electrochemical potentials / B. S. Aytar, M. R. Prausnitz, D. M. Lynn // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2012. - Vol. 4. - №. 5. - P. 2726-2734.

78. Graf N. Electrochemically driven delivery to cells from vesicles embedded in polyelectrolyte multilayers / N. Graf, A. Tanno, A. Dochter, N. Rothfuchs, J. Vörös, T. Zambelli // *Soft Matter*. - 2012. - Vol. 8. - №. 13. - P. 3641-3648.
79. Gwon, K. A biocompatible method of controlled retrieval of cell-encapsulating microgels from a culture plate / K. Gwon, M. Kim, G. Tae // *Integrative Biology*. - 2014. - Vol. 6. - №. 6. - P. 596-602.
80. Wood, B. C. Hydrogen-bond dynamics of water at the interface with InP/GaP (001) and the implications for photoelectrochemistry / B. C. Wood, E. Schwegler, W. I. Choi, T. Ogitsu // *Journal of the American Chemical Society*. - 2013. - Vol. 135. - №. 42. - P. 15774-15783.
81. Wood, B. C. Surface chemistry of GaP (001) and InP (001) in contact with water / B. C. Wood, E. Schwegler, W. I. Choi, T. Ogitsu // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2014. - Vol. 118. - №. 2. - P. 1062-1070.
82. Sprik, M. Free energy from constrained molecular dynamics / M. Sprik, G. Ciccotti // *The Journal of chemical physics*. - 1998. - Vol. 109. - №. 18. - P. 7737-7744.
83. Shi-Gang, S. Kinetics of dissociative adsorption of formic acid on Pt (100), Pt (610), Pt (210) and Pt (110) single-crystal electrodes in perchloric acid solutions / S. Shi-Gang, L. Yan, L. Nan-Hai, M. Ji-Qian // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - 1994. - Vol. 370. - №. 1-2. - P. 273-280.
84. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. - 1996. - Vol. 77. - №. 18. - P. 3865 - 3868.
85. Ehrlich, S. System-Dependent Dispersion Coefficients for the DFT-D3 Treatment of Adsorption Processes on Ionic Surfaces / S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow, S. Grimme // *ChemPhysChem*. - 2011. - Vol. 12. - №. 17. - P. 3414-3420.
86. Martyna, G. J. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics / G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman // *The Journal of chemical physics*. - 1992. - Vol. 97. - №. 4. - P. 2635-2643.

87. Klyukin, K. Iron dissolution from goethite (α -FeOOH) surfaces in water by ab initio enhanced free-energy simulations / K. Klyukin, K. M. Rosso, V. Alexandrov // The Journal of Physical Chemistry C. - 2018. - Vol. 122. - №. 28. - P. 16086-16091.
88. Leung, K. First-Principles Modeling of Mn (II) Migration above and Dissolution from $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (001) Surfaces / K. Leung // Chemistry of Materials. - 2017. - Vol. 29. - №. 6. - P. 2550-2562.
89. Xiao, H. Cu metal embedded in oxidized matrix catalyst to promote CO_2 activation and CO dimerization for electrochemical reduction of CO_2 / H. Xiao, W. A. Goddard III, T. Cheng, Y. Liu // Proceedings of the National Academy of Sciences. - 2017. - Vol. 114. - №. 26. - P. 6685-6688.
90. Schindelin, J. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis / J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona // Nature methods. - 2012. - Vol. 9. - №. 7. - P. 676-682.
91. Fomina, N. An electrochemical platform for localized pH control on demand / N. Fomina, C. A. Johnson, A. Maruniak, S. Bahrampour, C. Lang, R. W. Davis, S. Kavusi, H. Ahmad // Lab on a Chip. - 2016. - Vol. 16. - №. 12. - P. 2236-2244.
92. Johnson, E. K. Directed self-assembly of dipeptides to form ultrathin hydrogel membranes / E. K. Johnson, D. J. Adams, P. J. Cameron // Journal of the American Chemical Society. - 2010. - Vol. 132. - №. 14. - P. 5130-5136.
93. Asaumi, Y. Particle monolayer-stabilized light-sensitive liquid marbles from polypyrrole-coated microparticles / Y. Asaumi, M. Rey, N. Vogel, Y. Nakamura, S. Fujii // Langmuir. - 2020. - Vol. 36. - №. 10. - P. 2695-2706.
94. Benjaminsen, R. V. The possible “proton sponge” effect of polyethylenimine (PEI) does not include change in lysosomal pH / R. V. Benjaminsen, M. A. Matthebjerg, J. R. Henriksen, S. Moein Moghimi, T. L. Andresen // Molecular Therapy. - 2013. - Vol. 21. - №. 1. - P. 149-157.

95. Skorb, E. V. Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{:In}_2\text{O}_3$ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes / E. V. Skorb, E. A. Ustinovich, A. I. Kulak, D. V. Sviridov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. - 2008. - Vol. 193. - №. 2-3. - P. 97-102.
96. Standing, A. Efficient water reduction with gallium phosphide nanowires / A. Standing, S. Assali, L. Gao, M. A. Verheijen, D. van Dam, Y. Cui, P. H. L. Notten, J. E. M. Haverkort, E. P. A. M. Bakkers // *Nature communications*. - 2015. - Vol. 6. - №. 1. - P. 1-7.
97. Butler, M. A. P-type GaP as a semiconducting photoelectrode / M. A. Butler, D. S. Ginley // *Journal of The Electrochemical Society*. - 1980. - Vol. 127. - №. 6. - P. 1273.
98. Pishgar, S. Investigation of the photocorrosion of n-GaP photoanodes in acid with in situ UV-Vis spectroscopy / S. Pishgar, J. M. Strain, S. Gulati, G. Sumanasekera, G. Gupta, J. M. Spurgeon // *Journal of Materials Chemistry A*. - 2019. - Vol. 7. - №. 44. - P. 25377-25388.
99. Meek R. L. Anodic dissolution and selective etching of gallium phosphide / R. L. Meek, N. E. Schumaker // *Journal of the Electrochemical Society*. - 1972. - Vol. 119. - №. 9. - P. 1148-1152.
100. Madou, M. J. Anodic Processes at the n-and p-Type GaP Electrodes / M. J. Madou, F. Cardon, W. P. Gomes // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. - 1977. - Vol. 81. - №. 11. - P. 1186-1190.
101. Jin, J. An experimental and modeling/simulation-based evaluation of the efficiency and operational performance characteristics of an integrated, membrane-free, neutral pH solar-driven water-splitting system / J. Jin, K. Walczak, M. R. Singh, C. Karp, N. S. Lewis, C. Xiang // *Energy & Environmental Science*. - 2014. - Vol. 7. - №. 10. - P. 3371-3380.
102. Sekizawa, K. Photoelectrochemical water-splitting over a surface modified p-type Cr_2O_3 photocathode / K. Sekizawa, K. Oh-ishi, T. Morikawa // *Dalton Transactions*. - 2020. - Vol. 49. - №. 3. - P. 659-666.

103. Wen, C. Formation mechanism and properties of polyelectrolyte multilayer-supported lipid bilayers: a coarse-grained molecular dynamics study / C. Wen, M. Wan, X. Li, Q. He, L. Gao, W. Fang // *ACS omega*. - 2017. - Vol. 2. - №. 3. - P. 910-917.
104. Kolasińska, M. Characteristics of polyelectrolyte multilayers: Effect of PEI anchoring layer and posttreatment after deposition / M. Kolasińska, R. Krastev, P. Warszyński // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2007. - Vol. 305. - № 1. - P. 46-56.
105. Chen, W. Layer-by-layer deposition: a tool for polymer surface modification / W. Chen, T. J. McCarthy // *Macromolecules*. - 1997. - Vol. 3. - № 1. - P. 78-86.
106. Lvov, Y. A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polycation / Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* - 1999. - Vol. 146. - № 1-3. - P. 337-346.
107. Schulze, A. Permanent surface modification by electron-beam-induced grafting of hydrophilic polymers to PVDF membranes / A. Schulze, M. F. Maitz, R. Zimmermann, B. Marquardt, M. Fischer, C. Werner, M. Went, I. Thomas // *RSC Advances*. - 2013. - Vol. 3. - №. 44. - P. 22518-22526.
108. Richard, I. Ionization behavior of chitosan and chitosan-DNA polyplexes indicate that chitosan has a similar capability to induce a proton-sponge effect as PEI / I. Richard, M. Thibault, G. De Crescenzo, M. D. Buschmann, M. Lavertu // *Biomacromolecules*. - 2013. - Vol. 14. - №. 6. - P. 1732-1740.
109. Harwood, J. The Lipid Handbook with CD-ROM / J. Harwood, F. Gunstone, A. Dijkstra. - New York: CRC Press, 2007. - 1472 p.
110. Singh, S. Polyelectrolyte multilayers as a platform for pH-responsive lipid bilayers / S. Singh, A. Junghans, J. Tian, M. Dubeya, S. Gnanakaran, J. Chlistunoff, J. Majewski // *Soft Matter*. - 2013. - Vol. 9. - №. 37. - P. 8938-8948.
111. Diamanti, E. High resistivity lipid bilayers assembled on polyelectrolyte multilayer cushions: an impedance study / E. Diamanti, D. Gregurec, M. J.

- Rodríguez-Presa, C. A. Gervasi, O. Azzaroni, S. E. Moya // *Langmuir*. - 2016. - Vol. 32. - №. 25. - P. 6263-6271.
112. Friess, M. Intracellular ion signaling influences myelin basic protein synthesis in oligodendrocyte precursor cells / M. Friess, J. Hammann, P. Unichenko, H. J. Luhmann, R. White, S. Kirischuk // *Cell Calcium*. - 2016. - Vol. 60. - №. 5. - P. 322-330.
 113. Lv, M. Calcium signaling of in situ chondrocytes in articular cartilage under compressive loading: Roles of calcium sources and cell membrane ion channels / M. Lv, Y. Zhou, X. Chen, L. Han, L. Wang, X. L. Lu // *Journal of Orthopaedic Research*. - 2018. - Vol. 36. - №. 2. - P. 730-738.
 114. Calcium signaling / ed. by M. Islam. - Cham: Springer, 2020. - 1102 p.
 115. Franklin, B. M. Ion channel signaling influences cellular proliferation and phagocyte activity during axolotl tail regeneration / B. M. Franklin, S. R. Voss, J. L. Osborn // *Mechanisms of development*. - 2017. - Vol. 146. - P. 42-54.
 116. Lüscher, B. P. Cl^- as a bona fide signaling ion / B. P. Lüscher, L. Vachel, E. Ohana, S. Muallem // *American Journal of Physiology-Cell Physiology*. - 2020. - Vol. 318. - №. 1. - P. C125-C136.
 117. Ma, J. Bioabsorbable zinc ion induced biphasic cellular responses in vascular smooth muscle cells / J. Ma, N. Zhao, D. Zhu // *Scientific reports*. - 2016. - Vol. 6. - 26661.
 118. Lazarou, T. S. Advances in imaging of understudied ions in signaling: A focus on magnesium / T. S. Lazarou, D. Buccella // *Current Opinion in Chemical Biology*. - 2020. - Vol. 57. - P. 27-33.
 119. Shannon, C. E. A mathematical theory of communication / C. E. Shannon // *The Bell system technical journal*. - 1948. - Vol. 27. - №. 3. - P. 379-423.
 120. Nolan, M. Electronic structure of point defects in controlled self-doping of the TiO_2 (110) surface: Combined photoemission spectroscopy and density functional theory study / M. Nolan, S. D. Elliott, J. S. Mulley, R. A. Bennett, M. Basham, P. Mulheran // *Physical Review B*. - 2008. - Vol. 77. - №. 23. - 235424.

121. Gottenbos, B. Initial adhesion and surface growth of *Staphylococcus epidermidis* and *Pseudomonas aeruginosa* on biomedical polymers / B. Gottenbos, H. C. van der Mei, H. J. Busscher // *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials.* - 2000. - Vol. 50. - №. 2. - P. 208-214.
122. Trinschek, S. Continuous versus Arrested Spreading of Biofilms at Solid-Gas Interfaces: The Role of Surface Forces / S. Trinschek, K. John, S. Lecuyer, U. Thiele // *Physical Review Letters* - 2017. - T. 119. - №. 7. - 078003.
123. Hänni-Ciunel, K. Water Contact Angle On Polyelectrolyte-Coated Surfaces: Effects of Film Swelling and Droplet Evaporation / K. Hänni-Ciunel, G. H. Findenegg, R. von Klitzing // *Soft materials.* - 2007. - Vol. 5. - №. 2-3. - P. 61-73.
124. Koopal, L. K. Wetting of solid surfaces: fundamentals and charge effects / L. K. Koopal // *Advances in Colloid and Interface Science.* - 2012. - Vol. 179. - P. 29-42.
125. Lewis, K. Surpassing nature: rational design of sterile-surface materials / K. Lewis, A. M. Klibanov // *TRENDS in Biotechnology.* - 2005. - Vol. 23. - №. 7. - P. 343-348.
126. Elzbieciak, M. Characteristics of polyelectrolyte multilayers: The effect of polyion charge on thickness and wetting properties / M. Elzbieciak, M. Kolasinska, P. Warszynski // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* - 2008. - Vol. 321. - №. 1-3. - P. 258-261.
127. Goicoechea, J. Study and optimization of self-assembled polymeric multilayer structures with neutral red for pH sensing applications / J. Goicoechea, F. J. Arregui, J. M. Corres, I. R. Matias // *Journal of sensors.* - 2008. - Vol. 2008 - C. 142854.