

DOI: 10.17725/rensit.2020.12.153

**Эффект переключения фототока в наноструктурированном анодированном диоксиде титана и изменение его****фотоактивности мультислойными полиионными сборками****Рыжков Н.В., Юрова В.Ю., Брежнева Н.Ю., Уласевич С.А., Скорб Е.В.**Национальный исследовательский университет ИТМО, <http://www.ifmo.ru/>

Санкт-Петербург 191002, Российская Федерация

*E-mail: ryzhkov@itmo.ru, yurova@infochemistry.ru, brezhneva@infochemistry.ru, ulasevich@itmo.ru, skorb@itmo.ru**Поступила 31.01.2020, рецензирована 10.02.2020, принята 14.02.2020*

**Аннотация.** В работе изучалось явление фотоэлектрохимического переключения фототока, впервые наблюдавшегося на высокоупорядоченном анодированном диоксиде титана. При отрицательном смещении потенциала облучение на длине волны 405 нм дает катодный фототок, тогда как анодный фототок наблюдается при облучении на длине волны 365 нм. Данное переключение связано с дефектными состояниями  $Ti^{3+}$ , возникающими в запрещенной зоне во время фазообразующего отжига нанотрубок  $TiO_2$  после их формирования при анодировании титана. Также продемонстрирована возможность увеличения фотоактивности наноструктурированного анодированного  $TiO_2$  при осаждении на его поверхность полиэлектролитных мультислоев. Так,  $TiO_2/(PSS/PEI)_3$  демонстрирует в три раза большую фотоэлектрохимическую активность по сравнению с немодифицированным  $TiO_2$ .

**Ключевые слова:** фотохимия,  $TiO_2$ , переключение фототока, полиионная сборка**PACS:** 82.50.-m, 82.50.Hp, 82.35.Rs**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 17-79-20186

**Для цитирования:** Рыжков Н.В., Юрова В.Ю., Брежнева Н.Ю., Уласевич С.А., Скорб Е.В. Эффект переключения фототока в наноструктурированном анодированном диоксиде титана и изменение его фотоактивности мультислойными полиионными сборками. *РЭНСИТ*, 2020, 12(1):153-160; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.153.

**Photoelectrochemical Photocurrent Switching Effect in Nanostructured Anodized Titanium Dioxide and Enhancement of its Photocatalytic Activity by Layer-by-layer Polyelectrolyte Assembly****Nikolay V. Ryzhkov, Veronika Yu. Yurova, Nadezhda Yu. Brezhneva, Sviatlana A. Ulasevich, Ekaterina V. Skorb**ITMO University, <http://www.ifmo.ru/>

St. Petersburg 191002, Russian Federation

*E-mail: ryzhkov@itmo.ru, yurova@infochemistry.ru, brezhneva@infochemistry.ru, ulasevich@itmo.ru, skorb@itmo.ru**Received January 31, 2020; reviewed February 10, 2020; accepted February 14, 2020*

**Abstract:** This article reports effect of photoelectrochemical photocurrent switching on anodized titanium dioxide which was observed for the first time for this material. When negatively polarized,  $TiO_2$  photoelectrode gave anodic photocurrent under 365 nm irradiation and cathodic one under 405 nm irradiation. We suppose, this phenomenon can be explained by electron pathways provided by  $Ti^{3+}$  states occurring in anodized  $TiO_2$  during annealing. We also demonstrate here effect of anodic photocurrent increase after photoelectrode surface was modified by  $(PSS/PEI)_3$  Layer-by-layer assembly. Photoanodic performance is 3 times higher for  $TiO_2/(PSS/PEI)_3$  than for bare  $TiO_2$ .

**Keywords:** photochemistry,  $TiO_2$ , photocurrent switching, layer-by-layer assembly**PACS:** 82.50.-m, 82.50.Hp, 82.35.Rs

*Acknowledgement:* The reported study was funded by RSF, project number 17-79-20186.

*For citation:* Nikolay V. Ryzhkov, Veronika Yu. Yurova, Nadezhda Yu. Brezhneva, Sviatlana A. Ulasevich, Ekaterina V. Skorob. Photoelectrochemical Photocurrent Switching Effect in Nanostructured Anodized Titanium Dioxide and Enhancement of its Photocatalytic Activity by Layer-by-layer Polyelectrolyte Assembly. *RENSIT*, 2020, 12(1):153-160; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.153.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (154)
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ (155)
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (156)
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (158)

## ЛИТЕРАТУРА (158)

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана – один из наиболее изученных материалов, однако он по-прежнему привлекает большое внимание исследователей [1, 2]. Благодаря своей низкой токсичности, высокой стабильности, низкой стоимости и устойчивой фотоактивности,  $\text{TiO}_2$  считается перспективным фотокаталитическим материалом, который уже широко используется при разработке солнечных элементов [3], и фотокатализаторов для очистки воды [4] и воздуха [5].

Большой интерес к изучению фотокаталитических свойств диоксида титана обусловлен также тем, что он существует как в нескольких кристаллических модификациях (рутил, анатаз, брукит), так и в различных формах, например в виде наночастиц, нанотрубок [6], нановолокон [7] и нанолистов [8]. Ранее было показано, что фотокаталитические характеристики  $\text{TiO}_2$  в высокой степени зависят от кристалличности [9], фазового состава, формы и способа получения материала [10]. Также существует возможность изменять фотоэлектрохимическое поведение путем легирования [11] и модификации поверхности [12,13]. Фундаментальный интерес представляет установление закономерностей корреляции между морфологией, фазовым и элементным составом фотокатализатора и его фотоактивностью.

В настоящей работе рассматриваются высокоупорядоченные массивы нанотрубок диоксида титана. Такие массивы нанотрубок получают на поверхности титановых пластин путем их анодного окисления [14]. При облучении

$\text{Ti}/\text{TiO}_2$  происходит возбуждение электрона и образование электронно-дырочной пары. Упорядоченные тубулярные наноструктуры характеризуются большей активной площадью и меньшими потерями при рекомбинации [5], поэтому электрохимически изготовленные массивы  $\text{TiO}_2$  нанотрубок характеризуются большей эффективностью по сравнению с неупорядоченными формами диоксида титана [14].

Недавно продемонстрирована управляемая светом электролитическая система на основе титановых нанотрубок для получения градиентов pH в микрометровом масштабе [15]. Локальное облучение поверхности планарного фотоэлектрода создавало “проводящую точку”, служащую в качестве фотоанода. Изгиб зон полупроводника и поле перехода Шоттки на границе  $\text{Ti}-\text{TiO}_2$  вызывают пространственное разделение зарядов: фотовозбужденные дырки ( $h^+$ ) достигают границы раздела титановых трубок с водным раствором. Являясь сильным окислителем, дырки вызывают фотолиз воды и запускают поток протонов из освещенной области. Таким образом, нанотрубки диоксида титана могут быть использованы для запуска локальных потоков протонов [15]. Одновременно с этим электроны переносятся на границу  $\text{Ti}-\text{TiO}_2$  и через металлическую подложку во внешнюю цепь. В результате регистрируется анодный фототок.

Таким образом, использование фотопроводящих подложек делает возможным создание гибкой и настраиваемой системы электродов для электролитической генерации желаемых градиентов pH. Изменение поляризации позволяет переключать активность фотопроводящего электрода с фотокатодной при отрицательном приложенном напряжении на фотоанодную при положительном и вырабатывать фотокаталитически гидроксид-ионы или протоны соответственно [16].

В наноструктурированном анодированном диоксиде титана был обнаружен также эффект переключения фототока [17] при переключении освещения с ультрафиолетового на видимый синий при фиксированном потенциале. Ранее этот эффект был описан для очень ограниченного числа материалов, таких как ортованадат висмута, молибдат свинца, полупроводники V-VI-VII и, например, фотоэлектроды из нанокристаллического  $TiO_2$ , модифицированного комплексами цианоферрата [14,18] и рутения [19], тиамин, фолиевой [20] и карминовой кислотами [21]. Для наноструктурированного анодированного  $TiO_2$  без дополнительной модификации такой эффект описан в данной работе впервые.

Нанесение полиэлектролитных мультислоев методом полиионной сборки является простым и удобным способом модификации поверхности. Этот подход широко распространен при разработке функциональных покрытий, в частности антикоррозионных и антимикробных [22,23]. Недавно было также показано, что полиэлектролитные слои на поверхности фотоэлектродов могут влиять на их фотокаталитические свойства [11]. В частности, было продемонстрировано, что суспензия частиц  $TiO_2$ , покрытых полистиролсульфонатом (PSS) показывает большую эффективность фотокаталитического разложения органических красителей по сравнению с немодифицированными частицами [24].

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали титановые пластины толщиной 1 мм и чистотой 99.6%. Пластины предварительно травили в смеси концентрированных фтороводородной и азотной кислот в соотношении 1:2. Фотоактивные высокоупорядоченные массивы нанотрубок диоксида титана получали двухстадийным анодированием титановых пластин с платиновым противоэлектродом той же площади. В качестве электролита для анодирования использовали этиленгликоль, содержащий 0.75%  $NH_4F$  и 2% дистиллированной воды. На первой стадии титановый анод поляризовали в режиме

линейной развёртки по напряжению от 0 до 40 В скоростью развёртки потенциала 0.2 В/с. На втором этапе ту же титановую пластину поляризовали, прикладывая постоянное напряжение 40 В в течение часа. Полученные нанотрубки обрабатывают затем ультразвуком в этаноле в течение 0.5-1 мин и отжигают при  $450^\circ C$  в течение 3 часов.

Полиэлектролитные слои наносили классическим методом полиионной сборки. Растворы поликатиона – полиэтиленimina (PEI) и полианиона – полистиролсульфоната (PSS) концентрацией 2 мг/мл получали в 0.5 М растворе NaCl. Использовали 30%-ый водный раствор разветвленного PEI ( $M_w$  70000) и PSS ( $M_w$  500000), оба - Sigma Aldrich.

Каждый полиэлектролитный слой наносили, опуская образец титановых нанотрубок в раствор полиэлектролита на 15 минут в вакууме. После каждого нанесения образец промывали дистиллированной водой. В результате был получен полиионный мультислой состава (PSS/PEI)<sub>3</sub>.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием излучения  $CuK\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$ . Рентгенограммы снимали в интервале  $2\theta$  от 2 до  $60^\circ$ , со скоростью развёртки рентгенограммы  $5^\circ/\text{мин}$ . Морфология  $TiO_2$  покрытий была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi S-4800 (Hitachi High-Technologies Inc., Япония). Предварительно на образцы для улучшения контрастности напыляли слой углерода.

Фотоэлектрохимические измерения (хроноамперометрия) проводили на потенциостате PalmSens4 (Нидерланды) в стандартной трехэлектродной ячейке, заполненной 0.05М NaCl с фотоактивной пластинкой анодированного наноструктурированного  $TiO_2$  в качестве рабочего электрода, платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве источников облучения использовали ультрафиолетовый (365 нм) и синий (405 нм) светоизлучающие диоды мощность приблизительно 5 мВ/см<sup>2</sup>.

Рабочая поверхность электрода составляла 0.2 см<sup>2</sup>. В начале регистрировали темновой ток при приложенном потенциале, затем включали источник освещения и регистрировали фототок в течение 10 минут. Данные представляли в виде зависимости плотности тока во внешней цепи от времени.

Фотокаталитическую активность наноструктурированного анодированного диоксида титана исследовали также методом сканирующего вибрирующего электрода (СВЭ) с помощью система от Applicable Electronics (США) под управлением программы ASET (Sciencewares, США). Метод СВЭ позволяет визуализировать распределение областей анодной и катодной активности, измеряя электрическое поле в растворе вблизи поверхности изучаемого образца. Для этого измеряется потенциал, ΔV, между двумя точками на расстоянии Δr друг от друга. В методе СВЭ это реализовано с помощью вибрирующего электрода, сканирующего поверхность.

В качестве вибрирующего зонда использовали Pt-Ir микрозонды (Microprobe Inc., США), покрытые изолирующим полимером и с покрытием платиновой черни сферической формы и диаметром 30 мкм на конце. Вибрация задавалась пьезогенератором, частота колебаний зонда составляла 136 Гц, амплитуда 30 мкм. Зонд располагался на высоте 150 мкм над образцом. Измеренный потенциал ΔV затем пересчитывали в локальную плотность тока в соответствии с предварительной калибровкой.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме анодированного диоксида титана присутствуют пики в области 2θ: 25, 38, 48, 54 и 55°, что свидетельствует об образовании анатазной модификации TiO<sub>2</sub> (рис. 1а). Из данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) можно заключить, что полученное покрытие является высокоупорядоченным и состоит из вертикально расположенных нанотрубок с диаметром пор приблизительно 60-80 нм (рис. 1б).

Высокоупорядоченные нанотрубки TiO<sub>2</sub>

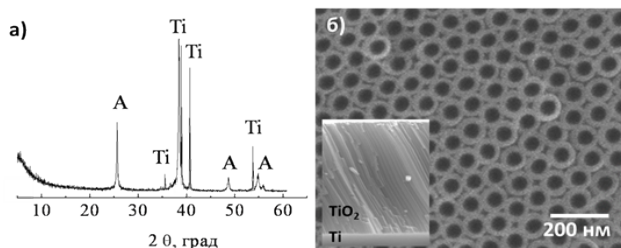


Рис. 1. а) Рентгенограмма диоксида титана, полученного анодным окислением титана (А – фаза анатаза), б) СЭМ-микротографии поверхности нанотрубок TiO<sub>2</sub>, полученных анодным окислением титана.

обладают коротким расстоянием переноса заряда и характеризуются небольшими потерями при рекомбинации возбужденной электрон-дырочной пары [14]. Поэтому TiO<sub>2</sub> нанотрубки, полученные анодированием титана, демонстрируют большую эффективность фотоэлектрохимических процессов по сравнению с неориентированными и неупорядоченными формами диоксида титана.

Ширина запрещенной зоны анатаза составляет 3.2 эВ, это ограничивает оптическое поглощение данной кристаллической модификации диоксида титана ультрафиолетовой областью, поэтому анатаз проявляет фотокаталитическую активность только при облучении светом с длиной волны меньше 390 нм. Ультрафиолетовое излучение (λ = 365 нм) возбуждает электрон из валентной зоны (ВЗ) непосредственно в зону проводимости (ЗП) TiO<sub>2</sub>. В условиях термодинамического равновесия с раствором электролита происходит изгиб зон полупроводника, что препятствует инжекции электронов в раствор и вынуждает электроны переходить на проводящую

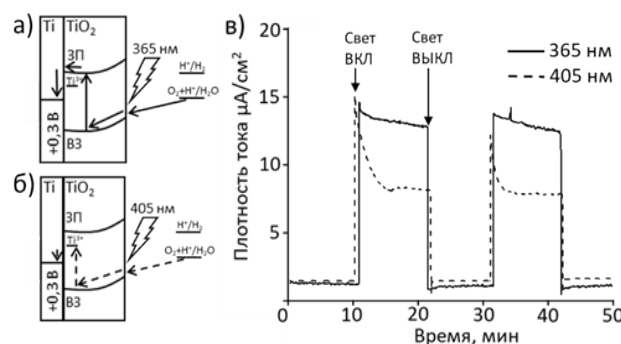


Рис. 2. Схемы энергетических уровней (ВЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости) и электронных переходов в анодированном наноструктурированном TiO<sub>2</sub> при потенциале +0.3 В и при облучении а) ультрафиолетовым излучением λ = 365 нм, б) видимым синим светом λ = 405 нм, в) хроноамперометрические измерения при потенциале +0.3 В и прерывистом облучении.

титановую подложку и далее во внешнюю цепь (рис. 2а).

При анодной поляризации (+0.3 В) Ti/TiO<sub>2</sub> фотоэлектрода в темноте протекает слабый ток. При включении ультрафиолетового (365 нм) освещения наблюдается резкий рост тока до значения, стабильного в течение следующих 10 минут при облучении. Быстрый и устойчивый рост/падение значения величины фототока при включении/выключении облучения указывает на эффективное разделение зарядов и их низкую рекомбинацию (рис. 2б).

В ходе термической обработки титановых нанотрубок в неокислительной атмосфере происходит частичное восстановление титана. В результате в запрещенной зоне диоксида титана образуются промежуточные энергетические уровни Ti<sup>3+</sup>, создающие дополнительные пути переноса электронов [25] и делающие титановые нанотрубки фотоактивными в видимой части спектра, в частности, при облучении синим светом (λ = 405 нм) (рис. 2б). Более низкоэнергетический по сравнению с ультрафиолетовым синий свет (λ = 405 нм) не способен возбудить электроны в зону проводимости, поскольку ширина запрещенной зоны больше энергии такого излучения. Однако, электрон, возбужденный синим светом, может быть захвачен примесными уровнями Ti<sup>3+</sup>, расположенными вблизи зоны проводимости, и перенесен оттуда на проводящую титановую подложку (рис. 2б). При облучении синим светом начальный скачок тока сопровождается экспоненциальным спадом, предполагающим быстрый процесс рекомбинации (рис. 2в).

При катодной поляризации (-0.3 В) в наноструктурированных анодированных TiO<sub>2</sub> нанотрубках наблюдается эффект переключения фототока: в зависимости от длины волны наблюдается анодный или катодный фототок.

При отрицательной поляризации и облучении ультрафиолетом, также как и в описанном ранее случае анодной поляризации, возбужденный электрон переходит в зону проводимости и оттуда на проводящую подложку и во внешнюю цепь (рис. 3а), в результате регистрируется положительный

фототок (рис. 3в).

Энергетические уровни Ti<sup>3+</sup>, возникающие в запрещенной зоне TiO<sub>2</sub> при его частичном восстановлении, захватывают электроны, возбужденные видимым светом с энергией меньшей ширины запрещенной зоны. При отрицательной поляризации перенос электрона с этого уровня на окислитель в растворе (воду) оказывается более выгодным. В этом случае наблюдается отрицательный фототок (рис. 3в).

Таким образом, при одной и той же поляризации фотактивность анодированного наноструктурированного диоксида титана можно менять с катодной на анодную и наоборот, используя излучение с различной длиной волны, например, ультрафиолетовое и видимое синее.

Была исследована также возможность регулировать фотокаталитические свойства наноструктурированного анодированного диоксида титана путем модификации его поверхности полиэлектролитными сборками. Исследовалась фотоанодная активность нанотрубок диоксида титана при их облучении сфокусированным световым пятном (~500 мкм) ультрафиолетового излучения. Затем на образец методом послойной сборки наносили полиэлектролитный мультислой состава (PSS/PEI)<sub>3</sub> (рис. 4а) и повторяли измерения в тех же условиях.

При освещении ультрафиолетом на модифицированном полиэлектролитами

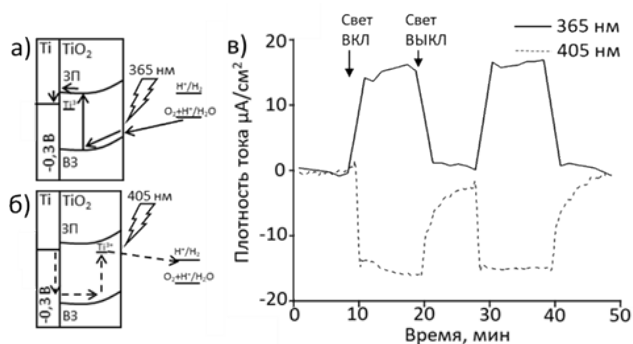
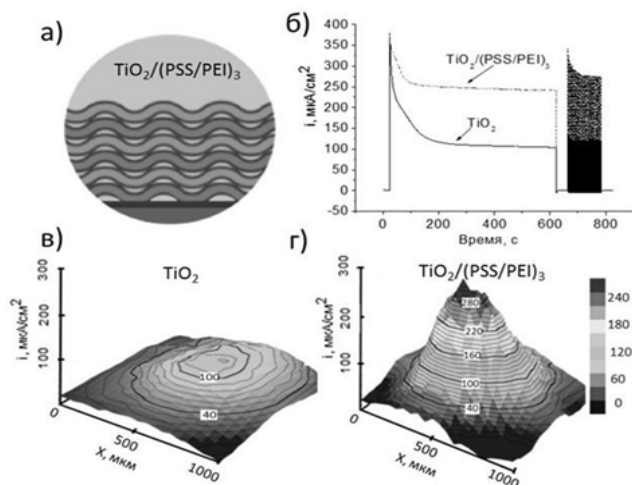


Рис. 3. Схемы энергетических уровней (BЗ – валентная зона, ЗП – зона проводимости) и электронных переходов в анодированном наноструктурированном TiO<sub>2</sub> при потенциале -0.3 В и при облучении а) ультрафиолетовым излучением λ = 365 нм, б) видимым синим светом λ = 405 нм, в) хроноамперометрические измерения при потенциале -0.3 В и прерывистом облучении.



**Рис. 4.** а) Схематическое изображение поверхности диоксида титана, покрытой полиэлектролитным мультислоем состава  $(PSS/PEI)_3$  методом полиионной сборки, б) хроноамперметрические измерения образца немодифицированного наноструктурированного анодированного диоксида титана и того же образца покрытого полиэлектролитным мультислоем состава  $(PSS/PEI)_3$  при непрерывном, в течение  $\sim 10$  минут, и импульсном облучении ультрафиолетом, в) карта фотоэлектрохимической активности зарегистрированная методом СВЭ в растворе над образцом  $TiO_2$ , облученным сфокусированным в точке ультрафиолетовым излучением, г) карта фотоэлектрохимической активности зарегистрированная методом СВЭ в растворе над образцом  $TiO_2/(PSS/PEI)_3$ , облученным сфокусированным в точке ультрафиолетовым излучением.

фотоэлектроде из анодированного диоксида титана генерируется приблизительно в три раза большая величина анодного фототока по сравнению с немодифицированным фотоэлектродом (рис. 4б).

Методом СВЭ была получена карта анодной/катодной активности в растворе над поверхностью облученного локально образца. В месте облучения на поверхности анодированного  $TiO_2$  локализована область анодной активности. Возникающее электрическое поле создает поток ионов порядка  $100 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 4в). Для  $TiO_2/(PSS/PEI)_3$  при приблизительно той же локализации наблюдается увеличение фотоанодной активности приблизительно в три раза (рис. 4г).

Метод полиионной сборки, таким образом, является удобным и простым способом управления фотоэлектрохимическими свойствами полупроводниковых пленок. Полиэлектролитные слои определенной

наноархитектуры могут усиливать фотокаталитические свойства диоксида титана, вероятно, за счет эффекта буферирования в системе  $TiO_2/(PSS/PEI)_3$ .

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе продемонстрирован эффект фотоэлектрохимического переключения фототока в образцах наноструктурированного анодированного диоксида титана. Высокоупорядоченные массивы диоксида титана получали двойным анодированием титановых пластин. Морфология и фазовый состав полученных  $Ti/TiO_2$  композитов были охарактеризованы, а также изучена их фотокаталитическая активность. При отрицательной поляризации направление фототока меняется в зависимости от длины волны возбуждающего излучения: под УФ излучением ( $\lambda = 365 \text{ нм}$ ) фототок положительный, а под синим видимым светом ( $\lambda = 405 \text{ нм}$ ) – отрицательный. Таким образом, было показано, что немодифицированный диоксид титана показывает эффект фотоэлектрохимического переключения фототока. Также продемонстрирована возможность увеличения фотоанодной активности анодированного  $TiO_2$  при нанесении на его поверхность полиэлектролитных сборок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zghab E, Hamandi M, Dappozze F, Kochkar H, Zina MS, Guillard C, Berhault G. Influence of graphene and copper on the photocatalytic response of  $TiO_2$  nanotubes. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2020, 107:104847.
2. Nebel R, Macounová KM, Tarábková H, Kavan L, Krtil P. Selectivity of Photoelectrochemical Water Splitting on  $TiO_2$  Anatase Single Crystals. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(17):10857-10867.
3. Jennings JR, Ghicov A, Peter LM, Schmuki P, Walker AB. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented  $TiO_2$  Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(40):13364-13372.
4. Albu SP, Ghicov A, Macak J, Hahn R, Schmuki P. Self-Organized, Free-Standing

- TiO<sub>2</sub> Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications. *Nano Lett.*, 2007, 7(5):1286-1289.
- Sun H, Ullah R, Chong S, Ang HM, Tadó MO, Wang S. Room-light-induced indoor air purification using an efficient Pt/N-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Appl. Catal. B*, 2011, 108:127-133.
  - Lee K, Mazare A, Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chem. Rev.*, 2014, 114(19):9385-9454.
  - Kumar A, Jose R, Fujihara K, Wang J, Ramakrishna S. Structural and Optical Properties of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers. *Chem. Mater.*, 2007, 19(26):6536-6542.
  - Fang WQ, Zhou JZ, Liu J, Chen ZG, Yang C, Sun CH, Qian GR, Zou J, Qiao SZ, Yang HG. Hierarchical Structures of Single-Crystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets Dominated by {001} Facets. *Chem. A Eur. J.*, 2011, 17(5):1423-1427.
  - Zhang J, Zhou P, Liu J, Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(38):20382-20386.
  - Choi SK, Kim S, Lim SK and Park H. Photocatalytic Comparison of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanofibers: Effects of Mesoporosity and Interparticle Charge Transfer. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(39):16475-16480.
  - Ghicov A, Macak JM, Tsuchiya H, Kunze J, Haeublein V, Frey L, Schmuki P. Ion Implantation and Annealing for an Efficient N-Doping of TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Nano Lett.*, 2006, 6(5):1080-1082.
  - Brezhneva N, Nikitina A, Ryzhkov N, Klestova A, Vinogradov AV, Skorb EV. Importance of buffering nanolayer position in Layer-by-Layer assembly on titania based hybrid photoactivity. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2019, 89(1):92-100.
  - Macyk W, Stochel G, Szacilowski K. Photosensitization and the photocurrent switching effect in nanocrystalline titanium dioxide functionalized with Iron (II) complexes: a comparative study. *Chem. A Eur. J.*, 2007, 13(20):5676-5687.
  - Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(13):2904-2939.
  - Maltanova HM, Poznyak SK, Andreeva DV, Quevedo MC, Bastos AC, Tedim J, Ferreira MGC, Skorb EV. Light-induced proton pumping with a semiconductor: vision for photoproton lateral separation and robust manipulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(28):24282-24289.
  - Suzurikawa J, Nakao M, Kanzaki R, Takahashi H. Microscale pH gradient generation by electrolysis on a light-addressable planar electrode. *Sens. Actuators B Chem.*, 2010, 149(1):205-211.
  - Pilarczyk K, Kwolek P, Podborska A, Gawęda S, Oszejca M, Szacilowski K. Unconventional computing realized with hybrid materials exhibiting the photoelectrochemical photocurrent switching (PEPS) effect. In: *Advances in Unconventional Computing*. Cham. Springer, 2017, pp. 429-467.
  - Szacilowski K, Macyk W, Hebda M, Stochel G. Redox-controlled photosensitization of nanocrystalline titanium dioxide. *ChemPhysChem*, 2006, 7(11):2384-2391.
  - Furtado LFO, Alexiou ADP, Gonçalves L, Toma HE, Araki K. TiO<sub>2</sub> Based Light-Driven XOR/INH Logic Gates. *Angew. Chemie-Int. Ed.*, 2006, 45(19):3143-3146.
  - Gawęda S, Stochel G, Szacilowski K. Bioinspired nanodevice based on the folic acid/titanium dioxide system. *Chem.-An Asian J.*, 2007, 2(25):580-590.
  - Gawęda S, Stochel G, Szacilowski K. Photosensitization and photocurrent switching in carminic acid/titanium dioxide hybrid material. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(48):19131-19141.
  - Ryzhkov NV, Andreeva DV, Skorb EV. Coupling pH-Regulated Multilayers with Inorganic Surfaces for Bionic Devices and Infochemistry. *Langmuir*, 2019, 35(26):8543-8556.
  - Ryzhkov NV, Brezhneva N, Skorb EV. Feedback mechanisms at inorganic-polyelectrolyte interfaces for applied materials. *Surface Innovations*, 2019, 7(3-4):145-167.
  - Li Y, Qin Z, Guo H, Yang H, Zhang G, Ji S and Zeng T. Low-temperature synthesis of anatase

- TiO<sub>2</sub> nanoparticles with tunable surface charges for enhancing photocatalytic activity. *PLoS One*, 2014, 9(12):e114638. doi: 10.1371/journal.pone.0114638. eCollection 2014.
25. Nolan M, Elliott SD, Mulley JS, Bennett RA, Basham M and Mulheran P. Electronic structure of point defects in controlled self-doping of the TiO<sub>2</sub>(110) surface: Combined photoemission spectroscopy and density functional theory study. *Phys. Rev. B- Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, 77(23):235424.

**Рыжков Николай Владимирович**

*аспирант*

Университет ИТМО

9, ул. Ломоносова, Санкт-Петербург 191002, Россия

[ryzhkov@itmo.ru](mailto:ryzhkov@itmo.ru)

**Юрова Вероника Юрьевна**

*магистрант*

Университет ИТМО

9, ул. Ломоносова, Санкт-Петербург 191002, Россия

[yurowa@infochemistry.ru](mailto:yurowa@infochemistry.ru)

**Брежнева Надежда Юрьевна**

*аспирант*

Университет ИТМО

9, ул. Ломоносова, Санкт-Петербург 191002, Россия

[brezhneva@infochemistry.ru](mailto:brezhneva@infochemistry.ru)

**Уласевич Светлана Александровна**

*к.х.н.*

Университет ИТМО

9, ул. Ломоносова, Санкт-Петербург 191002, Россия

[ulasevich@itmo.ru](mailto:ulasevich@itmo.ru)

**Скорб Екатерина Владимировна**

*к.х.н., проф.*

Университет ИТМО

9, ул. Ломоносова, Санкт-Петербург 191002, Россия

[skorb@itmo.ru](mailto:skorb@itmo.ru)