

Фотоактивные покрытия Cu-TiO_2 с иерархической текстурой: влияние анатаза и рутила на смачивание и кинетику высвобождения меди в физиологическом растворе

А.М. Емельяненко^{1, *}, А.В. Яровикова¹, К.А. Емельяненко¹, В.Р. Гапоненко²,
И.С. Пыцкий¹, Д.В. Филин¹, А.А. Аверин¹, А.В. Буглак¹, Л.Б. Бойнович¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация

²Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск,
Российская Федерация

*E-mail: ame@phycbe.ac.ru

Аннотация. Антибактериальные поверхности нового поколения должны не только подавлять рост микроорганизмов, но и сохранять работоспособность при использовании в качестве «поверхностей касания», а также самоочищаться под действием света. В этой работе предложен простой подход к формированию композитных покрытий Cu-TiO_2 на медной фольге, сочетающий лазерное микро-/нанотекстурирование и последующее осаждение нанодисперсий TiO_2 с контролируемой полиморфной формой (анатаз/рутил). Показано, что покрытие после ультразвуковой обработки в воде сохраняет исходную иерархическую шероховатость и заметное содержание оксида титана. Фотокаталитически индуцированная самоочистка покрытия при облучении волнами, соответствующими синей части спектра видимого света, более активно проявляется для композитов с анатазом. При этом фотокаталитическая активность композита с анатазом сдвигается в видимую область по отношению к исходным частицам анатаза. Такое расширение области фотоактивности композитов связано с тем, что оксид меди выступает в роли сенситизатора, поглощающего видимый свет, что приводит к инжектированию электронов из оксида меди в зону проводимости анатаза при наличии гетероперехода.

Облучение по-разному влияет на композиты с различными полиморфными модификациями при контакте с физиологическим раствором: так, анатаз усиливает накопление растворенной меди, тогда как рутил снижает ее концентрацию относительно условий без облучения. Тем самым в предложенном методе формирования композитов полиморфная форма TiO_2 позволяет управлять самоочисткой и ионным откликом меди — ключевыми параметрами фотоактивных покрытий для антибактериальных применений.

Ключевые слова: Cu-TiO_2 композиты, лазерное микро-/нанотекстурирование, иерархическая шероховатость, фотокаталитическая самоочистка, анатаз, рутил, гетеропереход, антибактериальные поверхности

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-30004, <https://rscf.ru/project/23-73-30004/>.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования — ЛББ; методология — АМЕ, КАЕ, ВРГ, ИСП, ААА, ЛББ; компьютерная обработка данных — АВЯ, КАЕ, ДВФ, АВБ; формальный анализ — АВЯ, КАЕ, ВРГ, ИСП, ААА, АВБ; экспериментальные исследования — АМЕ, АВЯ, КАЕ, ВРГ, ИСП, ДВФ, ААА, ЛББ; написание (подготовка исходного текста) — КАЕ, ИСП, ААА, АВБ, ЛББ; написание (обобщение и редактирование текста) АМЕ, ЛББ; визуализация — АМЕ, КАЕ, ААА, АВБ, ЛББ; общее руководство — ЛББ; администрирование проекта — АМЕ; обеспечение финансирования — ЛББ.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Д.А. Лыпенко за получение спектров диодов, использованных в данном исследовании. Изображения РЭМ обрабатывались с помощью программы SEM_scale_bar (https://github.com/TeplonogovaM/SEM_scale_bar), разработанной и предоставленной для свободного использования М.А. Теплоноговой.

Ссылка для цитирования: Емельяненко А.М., Яровикова А.В., Емельяненко К.А., Гапоненко В.Р., Пыцкий И.С., Филин Д.В., Аверин А.А., Буглак А.В., Бойнович Л.Б. Фотоактивные покрытия Cu–TiO₂ с иерархической текстурой: влияние анатаза и рутила на смачивание и кинетику высвобождения меди в физиологическом растворе. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 3. С. 290–309. <https://doi.org/10.31851/S0023291226030024>

DOI: 10.31851/S0023291226030024

Original Article

Photoactive Cu–TiO₂ Coatings with Hierarchical Texture: the Effect of Anatase and Rutile on Wetting and Copper Release Kinetics in Saline Solution

A.M. Emelyanenko^{1, *}, A.V. Yarovikova¹, K.A. Emelyanenko¹, V.R. Gaponenko², I.S. Pytskii¹, D.V. Filin¹, A.A. Averin¹, A.V. Buglak¹, L.B. Boinovich¹

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

²S.A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

*E-mail: ame@phyche.ac.ru

Abstract. Next-generation antibacterial surfaces must not only inhibit microbial growth but also maintain their functionality when used as “touch surfaces” and self-clean under the influence of light. This paper proposes a simple approach to the formation of Cu–TiO₂ composite coatings on copper foil, combining laser micro-/nanotexturing and subsequent deposition of TiO₂ nanodispersions with a controlled polymorphic form (anatase/rutile). It is shown that the coating retains its original hierarchical roughness and a titanium oxide content after ultrasonic treatment in water. Photocatalytically induced self-cleaning of the coating under irradiation with wavelengths corresponding to the blue part of the visible light spectrum is more pronounced for composites containing anatase. Moreover, the photocatalytic activity of the anatase composite shifts toward the visible region relative to the original anatase particles. This extension of the photoactivity range is attributed to the role of copper oxide as a sensitizer absorbing visible light, which results in electron injection from copper oxide into the conduction band of anatase in the presence of a heterojunction. Irradiation has different effects on composites with different polymorphs when exposed to saline: for example, anatase enhances the accumulation of dissolved copper, while rutile reduces its concentration relative to non-irradiated conditions. Thus, the polymorphic form of TiO₂ enables control of self-cleaning and the ionic response of copper—key parameters of photoactive coatings for antibacterial applications.

Keywords: Cu–TiO₂ composites, laser micro-/nanotexturing, hierarchical roughness, photocatalytic self-cleaning, anatase, rutile, heterojunction, antibacterial surfaces

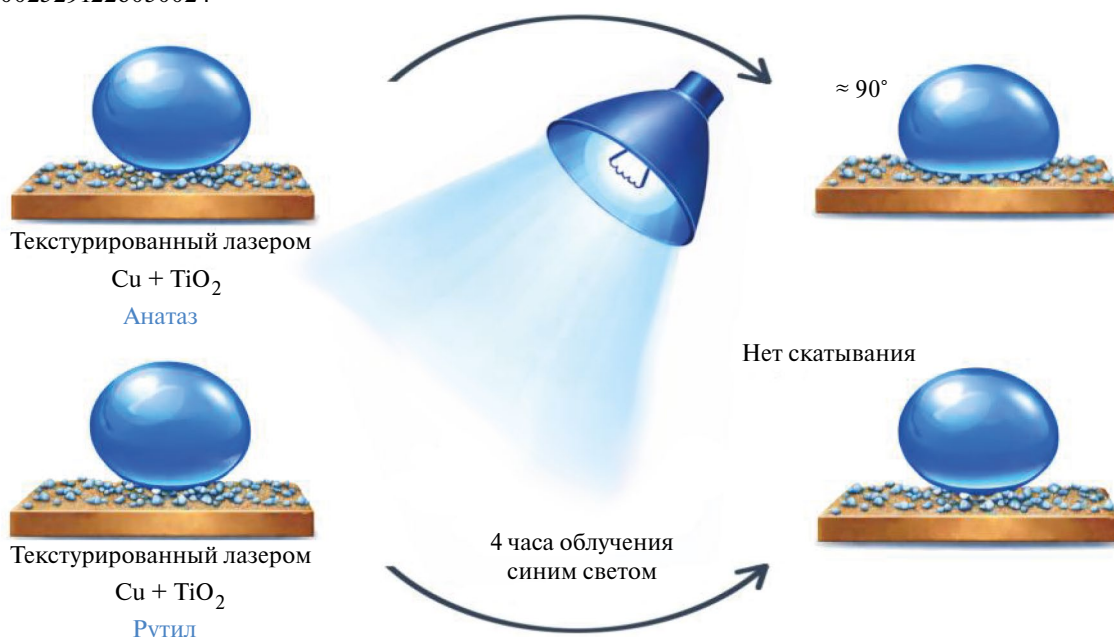
Funding. The work was supported by the Russian Science Foundation (grant 23-73-30004), <https://rscf.ru/project/23-73-30004/>.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' Contributions. Conceptualization — LBB; methodology — AME, KAE, VRG, ISP, AAA, LBB; data processing — AVY, KAE, DVF, AVB; formal analysis — AVY, KAE, VRG, ISP, AAA, AVB; investigation — AME, AVY, KAE, VRG, ISP, DVF, AAA, LBB; writing (original draft preparation) — KAE, ISP, AAA, AVB, LBB; writing (review and editing) — AME, LBB; visualization — AME, KAE, AAA, AVB, LBB; supervision — LBB; project administration — AME; funding acquisition — LBB.

Acknowledgements. The authors thank D.A. Lypenko for obtaining the spectra of the diodes used in this study. SEM images were processed using the SEM_scale_bar program (https://github.com/TeplonogovaM/SEM_scale_bar), developed and made available for free use by M.A. Teplonogova.

For Citation: Emelyanenko A.M., Yarovikova A.V., Emelyanenko K.A., Gaponenko V.R., Pytskii I.S., Filin D.V., Averin A.A., Buglak A.V., Boinovich L.B. Photoactive Cu–TiO₂ Coatings with Hierarchical Texture: the Effect of Anatase and Rutile on Wetting and Copper Release Kinetics in Saline Solution. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(3):290–309. (In Russ.) <https://doi.org/10.31851/S0023291226030024>



ВВЕДЕНИЕ

Разработка функциональных покрытий, обладающих одновременно фотокаталитической и антибактериальной активностью, а также способностью к самоочищению, является важной задачей современного медицинского материаловедения, нацеленной на снижение или предотвращение передачи патогенов через контактные поверхности. Среди различных покрытий, разрабатываемых в настоящее время, особый интерес представляют композитные покрытия с иерархической шероховатостью на основе меди [1, 2]. Медные покрытия известны своей устойчивой антибактериальной активностью, обусловленной токсичностью ионов Cu²⁺ и Cu⁺ по отношению к микроорганизмам. Антибактериальный эффект медных поверхностей может быть синергетически усилен иерархической шероховатостью поверхности, вызывающей дополнительный механобактерицидный механизм гибели бактерий, попадающих на такие поверхности [1–3]. Лабораторные исследования последних лет показали, что композиты медь–диоксид титана в ряде случаев более эффективно вызывают гибель микроорганизмов, чем медные поверхности [4–7]. Сам по себе диоксид

титана в виде пленочных покрытий или наночастиц рассматривается как перспективный компонент самоочищающихся и антимикробных покрытий [8–13] благодаря как каталитическим свойствам в темноте, так и фотокаталитической активности, проявляющейся в ускорении химических реакций под действием света. Процесс фотокатализа происходит в несколько этапов, включающих поглощение фотокатализатором фотонов и переход электронов из валентной зоны в зону проводимости с образованием электронов и дырок. Фотоактивированные электроны реагируют с кислородом, образуя радикал-анион O₂•⁻, а дырки — с молекулами воды (или гидроксил-анионами), образуя радикал •ОН. Эти радикалы обладают высокой окислительной способностью, под воздействием которой разрушаются органические вещества и погибают микроорганизмы. Однако анатаз и рутил, являющиеся наиболее часто используемыми фотоактивными полиморфными модификациями TiO₂, активируются излучением с длинами волн не более 387 и 413 нм соответственно. Указанные волны соответствуют коротковолновому диапазону солнечного спектра, что ограничивает фотокаталитическую активность этих фаз оксида титана

при освещении светом видимого диапазона, имеющим наибольшую интенсивность в реальных условиях эксплуатации. Однако создание композитных материалов, в которых TiO₂ модифицируется или интегрируется в решетку или на поверхность других металлов и оксидов, позволяет расширить спектр оптической активности, улучшить разделение электронов–дырок и повысить антимикробную эффективность [7, 14]. Применение наночастиц TiO₂ в качестве компонентов композитов с объемной медью или с наночастицами оксида меди, как показывают недавние исследования [6, 15, 16], может обеспечить синергетическое сочетание фотокатализа, токсичности ионов меди и разрушающего клеточные мембраны воздействия иерархической текстуры, что особенно важно для создания покрытий с устойчивой активностью под видимым освещением и в диапазоне условий эксплуатации, отличных от лабораторных.

Помимо этого, включение наночастиц TiO₂ в состав композитов должно способствовать повышению общей эффективности удаления органических загрязнений и разложению микроорганизмов, накапливающихся на таких поверхностях, что делает такие композиты перспективными для применения не только в медицинских отделениях, но и на поверхностях общего пользования и в санитарно-эпидемиологически значимых пространствах. Тем не менее механизмы взаимодействия меди и TiO₂ в композитах остаются предметом активного изучения, особенно в части оценки долговременной стабильности, эффективности фотокатализа при видимом освещении и в условиях постоянного внешнего загрязнения композитной поверхности, характерного в условиях эксплуатации в медицинских учреждениях. Таким образом, исследования по оптимизации структуры, состава и способов нанесения Cu–TiO₂ покрытий являются актуальными и востребованными для создания новых полифункциональных материалов с высокой антимикробной активностью и способностью к самоочищению. В данной работе мы применили достаточно простой и быстрый двухэтапный метод формирования композитных Cu–TiO₂ покрытий, основанный на лазерной обработке поверхности медной фольги, с последующим нанесением на текстурированную поверхность нанодисперсии оксидов титана в изопропиловом спирте. Исследована структура и состав полученных покрытий, эволюция их смачивания при длительном хранении и облучении, а также поведение при контакте с физиологическим раствором.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Для изготовления образцов использовалась фольга из твердой меди М1Т толщиной 100 мкм, приобретенная в ООО «Продиэл» (Россия). Композитные Cu–TiO₂ покрытия получали с применением наночастиц диоксида титана двух модификаций. Наночастицы рутила получали лазерной абляцией фольги из титана BT1–0

(ООО «Продиэл», Россия) толщиной 60 мкм. Наночастицы с преобладающей фракцией анатаза (далее для краткости упоминаемые как наночастицы анатаза), полученные способом, описанным в работе [17], были предоставлены авторами указанной работы. Просвечивающая электронная микроскопия, использованная в [17], позволила сделать вывод, что размер отдельных наночастиц 30–35 нм, а фазовый анализ агрегатов показал наличие 89 масс. % анатаза и 11 масс. % рутила. Исследования динамического рассеяния света дисперсии TiO₂ в воде, проведенные в данном исследовании, показали образование в дисперсии агрегатов с гидродинамическим радиусом 200 ± 40 нм и индексом полидисперсности (PDI) 0.4 ± 0.07.

Для приготовления растворов использовались деионизированная вода типа I, полученная с помощью системы очистки воды Arrium PRO VF (Sartorius, Германия), и реактивы химической чистоты, такие как HCl, NaOH, NaCl (ООО «ТК СПЕКТР-ХИМ», Россия). Физиологический раствор (0.9% NaCl, pH 7) приобретали в ООО «ПанЭко», Россия. Изопропиловый спирт марки «ОСЧ» (>99.8%) для приготовления дисперсий приобретали в ООО «Компонент-реактив» (Россия).

Приготовление образцов

В данной работе исследовалось 4 вида образцов. Образцы из гладкой меди (Cu) нужного размера нарезали непосредственно из медной фольги. Для получения трех других видов образцов — текстурированных медных покрытий (CuT) и композитных Cu–TiO₂ покрытий с рутилом (CuTR) или с преобладанием наночастиц анатаза (CuTA) — лист медной фольги обрабатывали лазером, после чего нарезали на образцы нужных размеров.

Для лазерной обработки применялась установка LaserScan F2 (ООО «Атеко-ТМ», Россия), использующая инфракрасный итербийевый волоконный лазер с длиной волны 1064 нм, гальванометрический сканатор и F-Theta объектив, фокусирующий лазерный пучок в пятно диаметром 30 мкм. Поверхность меди текстурировали импульсным излучением с длительностью единичного импульса 120 нс, энергией импульса 1 мДж, частотой импульсов 100 кГц, создавая квадратную решетку лунок с шагом 71×71 мкм², по 10 импульсов в каждую точку (лунку). После лазерного текстурирования для удаления с поверхности листа слабозакрепленных при абляции частиц меди и ее оксидов проводили обработку в ультразвуковой ванне Град 35–13 (ООО «НТК Солтек», Россия) с дистиллированной водой в течение 5 мин. Таким образом получали текстурированные медные покрытия CuT, а для получения композитных Cu–TiO₂ покрытий CuTA или CuTR на поверхность CuT методом полива наносили наночастицы соответственно анатаза или рутила из дисперсий в изопропиловом спирте.

Для получения наночастиц рутила полосы титановой фольги размером 30×100 мм² обрабатывали лазерным излучением на той же лазерной установке LaserScan F2

при следующих параметрах обработки: длительность импульса 20 нс, частота импульсов 100 кГц, режим линейного сканирования с плотностью 20 линий/мм и линейной скоростью перемещения лазерного пятна 50 мм/с. После лазерной обработки 3 полосы (для удобства обработки разрезанные на более узкие полоски) помещали в пробирку с 40 мл изопропилового спирта так, чтобы полоски были полностью погружены в спирт, плотно закрывали крышкой и проводили обработку в ультразвуковой ванне Град 35–13 с изопропиловым спиртом в течение 30 мин. При такой обработке большое количество частиц, образовавшихся при лазерной абляции, диспергируется в объеме спирта. После отстаивания наиболее крупных частиц в течение примерно 20 мин декантат разливали в микроцентрифужные пробирки типа Эппендорф и центрифугировали 5 мин при 2000 об/мин (что соответствовало центробежному ускорению ~270 g) на центрифуге ИКА G-L (ИКА, Финляндия). При таком центрифугировании от дисперсии отделялись относительно крупные, микронных размеров, частицы. Декантат аккуратно переливали в чистые микроцентрифужные пробирки и снова центрифугировали, теперь уже при 15000 об/мин (~15000 g), в течение 10 мин. Образовавшийся осадок после декантирования и испарения остатков дисперсионной среды взвешивали и использовали в качестве наночастиц рутила для дальнейших исследований их свойств и получения композитных покрытий CuTR. После редиспергирования наночастиц рутила в воде, по данным динамического рассеяния света, в дисперсии присутствовали агрегаты с гидродинамическим радиусом 390 ± 70 нм и PDI = 0.47 ± 0.05 . Для определения фазового состава полученных наночастиц использовали рамановскую спектроскопию. Учитывая, что у анатаза сечение рамановского рассеяния гораздо выше, чем у рутила, даже при малых концентрациях (порядка 1%) линии анатаза были бы хорошо видны на спектре. Однако в полученных нами спектрах порошка, полученного лазерной обработкой титановой фольги, линий анатаза не видно совсем (см. рис. А1б и А1в в Приложении). На этом основании был сделан вывод, что содержание анатаза в этом порошке ничтожно мало, и в обсуждении результатов, как и в описании выше, полученные нами наночастицы квалифицируются как наночастицы рутила.

Наночастицы, накапливающиеся на поверхности в результате лазерной абляции при текстурировании медной фольги, далее использовали для определения их дзета-потенциала в водной среде. Для измерений частицы, сформированные лазером, диспергировали, отделяли от них более крупные фракции и концентрировали аналогично методу, описанному выше для наночастиц рутила. Редиспергированный в воде осадок имел размеры агрегатов 104 ± 8 нм.

Кроме того, для дальнейшего получения гидрофобных наночастиц меди, перед ультразвуковой обработкой текстурированную лазером поверхность листов медной фольги обрабатывали 5 мин в кислородной плазме (Plasma Cleaner PDC-030, Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай). Далее на поверхность листов

методом химического осаждения из паров хемосорбировали метокси- $\{3[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафтороктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силан при $T = 105^\circ\text{C}$ и листы отжигали при $T = 150^\circ\text{C}$. Гидрофобизованные листы погружали в пробирку с изопропиловым спиртом, помещали в ультразвуковую ванну и диспергировали частицы, как описано выше.

Методы

Для характеристики размеров и дзета-потенциалов наночастиц использовали анализатор частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). В программном обеспечении прибора реализованы методы динамического светорассеяния для измерения размеров частиц и измерения электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера для определения дзета-потенциала.

Поскольку одним из важных механизмов, определяющих антибактериальный эффект медных поверхностей при их контакте с водными средами, является токсическое действие ионов меди, были проведены эксперименты по определению зависимости концентрации ионов меди, накопленной в физиологическом растворе, контактирующем с медными подложками разных видов, от условий освещения и времени контакта. Образец типа Cu, CuT, CuTA или CuTR размером 10×10 мм² погружали в пробирку типа Эппендорф с 1 мл физиологического раствора и помещали либо в светонепроницаемый бокс (условия темноты), либо в специально изготовленный штатив для освещения таким образом, чтобы верхний край открытой пробирки находился на расстоянии 5 см от светодиодного источника белого света. После заданного времени экспозиции (15, 30, 45, 90 или 135 мин) медные подложки извлекали из пробирок, а в оставшемся растворе определяли накопленную концентрацию меди, для чего применяли метод масс-спектрометрии.

Использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) Agilent 7500CE с программой обработки данных "ICP-MS-Top" (Agilent Technologies, США). Концентрированную азотную кислоту высокой чистоты (65 масс. %, Sigma-Aldrich) добавляли в каждую пробирку для получения 0.01 M раствора. Затем проводили разложение проб при 60°C в течение 40 мин. Полученный раствор вводили непосредственно в прибор. Контрольные холостые пробы (физраствор, не контактировавший с медными поверхностями) анализировали тем же методом. Каждый образец анализировали 3 раза, чтобы оценить возможные эффекты дрейфа.

Измерение pH растворов проводили с помощью pH-метра Jenco 6230N (Jenco Instruments, США) с электродом ЭСК-10314 (ООО «Измерительная техника», Россия).

Исследование морфологии покрытий проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе SM-32 (Мелитэк, Россия) и методом лазерной конфокальной микроскопии с использованием 3D-профилометра-конфокального микроскопа S Neox (Sensofar, Испания).

Для характеристики смачивания поверхности измеряли краевые углы на разработанной в лаборатории установке, использующей цифровую обработку изображений сидящих капель, подробно описанной ранее [18]. Программное обеспечение для цифровой обработки изображений сидящих капель и оптимизационного определения параметров лапласовского профиля позволяет с высокой точностью измерять углы смачивания, а также изучать эволюцию во времени параметров системы «жидкость–подложка», включая поверхностное натяжение капли и размеры пятна контакта. Получаемая информация позволяет судить об особенностях взаимодействия жидкости с подложкой и происходящих в результате такого взаимодействия физико-химических процессах [19].

Спектры комбинационного рассеяния были получены на рамановском спектрометре/микроскопе inVia (Renishaw, Германия). Регистрация спектров проводилась при 180° геометрии, с использованием диодного лазера с длиной волны 405 нм при мощности излучения менее 0.02 мВт (2 мВт для чистой Cu) и 50× объектива (диаметр площадки, с которой получали спектры, составляет ~2 мкм). Спектральное разрешение составляет 4 см⁻¹; время накопления сигнала порядка 100 с.

Для исследования влияния спектра облучения на смачивание исследуемых поверхностей и их взаимодействие с физиологическим раствором образцы поверхностей (соответственно на воздухе или погруженные в полипропиленовую пробирку с физраствором) облучали с расстояния 5 см светодиодами с максимальной интенсивностью излучения при длинах волн 380 и 417 нм, или светодиодом «белого света» (все светодиоды приобретали в Shenzhen Chanzon Technology, Китай). Спектры излучения использованных светодиодов, измеренные на спектрофотометре Avaspec-2048 (Avantes, Нидерланды), приведены на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм образования композитных покрытий и их устойчивости при контакте с водными растворами

Для создания композитов на основе меди и оксидов титана мы использовали медную фольгу, обработанную лазером. При такой обработке в фольге формируются цилиндрические поры. Одновременно, при лазерной абляции меди образуются наночастицы оксидов меди, которые из плазменного факела оседают на текстурированную поверхность и диффузионно свариваются с ней, образуя прочную текстуру. Спектр текстурированной меди, полученный методом рамановской спектроскопии, подтверждает наличие оксидов меди на поверхности (рис. A1 в Приложении). В качестве оксидов титана были использованы две полиморфные модификации наночастиц: рутил и анатаз. Наночастицы рутила получали методом лазерного текстурирования титановой

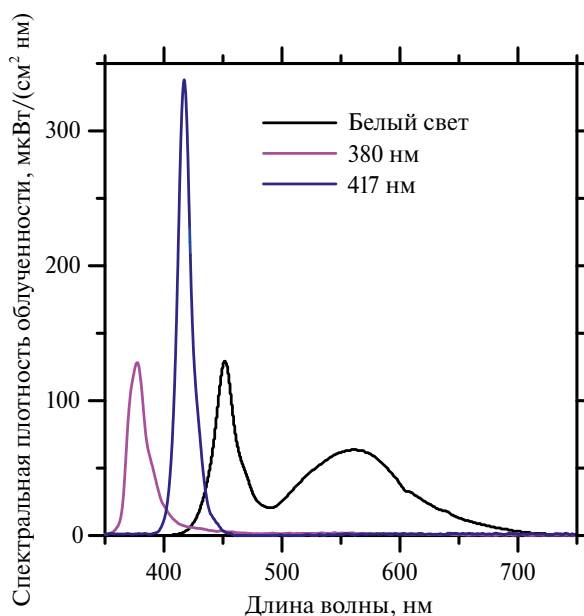


Рис. 1. Спектры излучения использованных в работе светодиодов

Fig. 1. Emission spectra of the LEDs used in this study

фольги с последующим ультразвуковым диспергированием наночастиц, образующихся на поверхности титана при лазерной обработке. Устойчивость дисперсий зависит как от распределения частиц по размерам, так и от состава поверхностных групп на поверхности наночастиц. Подобранные в данной работе условия текстурирования фольги позволяли получать дисперсии оксида титана, сохраняющие устойчивость в течение нескольких суток. Перед нанесением заранее приготовленной дисперсии на поверхность текстурированной меди, дисперсию дополнительно подвергали 40-минутной ультразвуковой обработке. Дисперсия наночастиц анатаза в изопропиловом спирте характеризовалась высокой временной устойчивостью. Даже через месяц после приготовления лишь небольшое количество агрегатов оседало на дно пробирки с дисперсией.

Для формирования композитного покрытия на поверхность текстурированной меди наносили тонкую пленку дисперсии диоксида титана в изопропиловом спирте с концентрацией 13 мкг/мл. При этом для получения композитных покрытий CuTA, используемых для экспериментов, масса анатаза составляла 130 мкг на квадратный сантиметр площади медной фольги, если не указано иное. В композитных покрытиях CuTR, для которых получали данные, отраженные на рисунках, масса рутила составляла 90 мкг на квадратный сантиметр площади медной фольги. После нанесения дисперсии и испарения спиртовой прослойки, которая временно разделяла частицы TiO₂ и оксиды меди, формирующие поверхность текстуру, между частицами устанавливались вандерваальсовы силы притяжения, удерживающие их в контакте в сухом

состоянии. Наличие на поверхности меди частиц рутила или анатаза в составе композитного покрытия также подтверждено методом рамановской спектроскопии (рис. А1б, А1в). При этом в спектрах образцов CuTA и CuTR отчетливо проявляются характерные линии анатаза и рутила соответственно, тогда как линии, присущие Cu_2O и CuO , не наблюдаются. Напротив, на спектре образца CuГ (рис. А1а), зарегистрированном при мощности лазера 2 мВт, в 100 раз превышающей мощность, использованную для съемки спектров композитов, хорошо различимы три активные в КР-спектре моды CuO : A_g (301 см^{-1}), B_{1g} (343 см^{-1}) и B_{2g} (628 см^{-1}) [20], а также две активные моды Cu_2O : T_{1u} (150 см^{-1}) и $2E_u$ (210 см^{-1}) [21]. Отсутствие характерных линий оксидов меди в КР-спектрах композитов обусловлено несколькими факторами. Во-первых, при нерезонансном возбуждении эффективное сечение КР-рассеяния оксидов меди существенно ниже, чем у TiO_2 , поэтому при той же мощности лазера их моды имеют меньшую интенсивность. Во-вторых, наиболее интенсивные моды $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ попадают в области, где расположены сильные линии TiO_2 (в особенности рутила), что дополнительно затрудняет их выделение. Наконец, вклад в спектр композита оксидов меди подавляется из-за ограниченной глубины зондирования и оптического экранирования: слой TiO_2 частично перекрывает подслоем медных оксидов и снижает долю сигнала, проходящего от него.

При погружении композитного покрытия в ионный раствор, помимо вандерваальсовых сил, между частицами возникают и силы электростатического

взаимодействия. Вклад электростатических сил взаимодействия может давать как дополнительное к вандерваальсовым силам притяжение, так и противодействующее отталкивание. Характер взаимодействия определяется знаком зарядов взаимодействующих наночастиц в ионных средах и может быть оценен через зависимость дзета-потенциала частиц от pH дисперсии в водной среде. Зависимости, полученные для обеих модификаций оксида титана, представлены на рис. 2а. Что касается заряжения медной поверхности с наночастицами оксидов меди, то данные, представленные в литературе [22], указывают, что изоэлектрическая точка такой поверхности соответствует значениям pH порядка 9.5–10, что обеспечивает положительный заряд медной поверхности с наночастицами оксидов меди в кислой, нейтральной и слабощелочных областях. В то же время необходимо учитывать, что заряд и дзета-потенциал поверхности будут значительно меняться при адсорбции органических примесей из атмосферы. Чтобы продемонстрировать этот факт, на рис. 2б представлены зависимости от pH дзета-потенциала для наночастиц оксидов меди, длительное время контактировавших с атмосферой до их диспергирования в изопропиловом спирте и для наночастиц оксидов меди, гидрофобизованных из паров метокси- $\{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафтороктил})\text{-окси}]\text{-пропил}\}$ -силана. Представленные на рис. 2б данные указывают на то, что, в согласии с литературными данными [23], адсорбция на поверхности частиц поверхностно-активных органических примесей или фторированных органических соединений приводит к сдвигу изоэлектрической точки

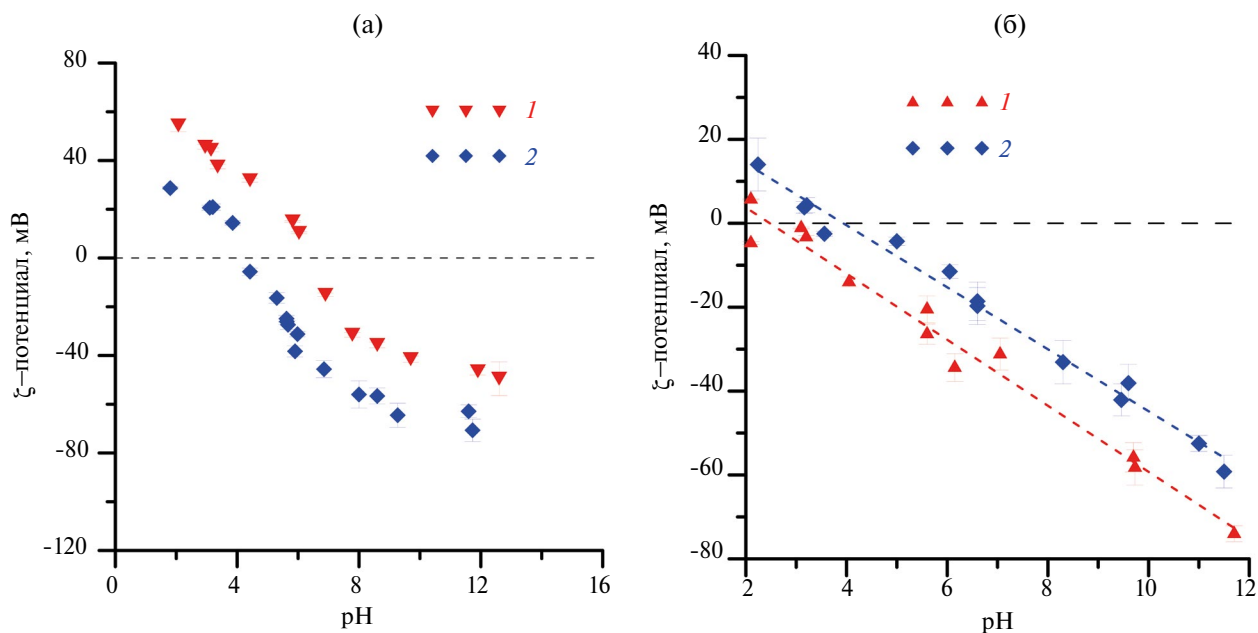


Рис. 2. Зависимости дзета-потенциалов наночастиц от pH дисперсионной среды: (а) наночастицы анатаза (1) и рутила (2); (б) наночастицы Cu_2O с адсорбированными фторсиланом (1) и атмосферными органическими примесями (2)
Fig. 2. Dependences of the zeta potentials of the nanoparticles on the pH of the dispersion medium: (a) anatase (1) and rutile (2) nanoparticles; (b) Cu_2O nanoparticles with adsorbed fluorosilane (1) and atmospheric organic impurities (2)

в кислую область, что, в свою очередь, может привести к отрицательному заряджению наночастиц оксида меди и самой меди в нейтральных и слабощелочных водных растворах. Таким образом, стабилизация композитных (CuTA и CuTR) покрытий в жидких средах однозначно обеспечивается вандерваальсовыми силами, тогда как электростатические силы могут как дополнительно стабилизировать этот композит, так и разрушать его, в зависимости от pH жидкой среды и от наличия адсорбированных ПАВ на поверхности частиц. Сопоставление данных рис. 2а и 2б позволяет заключить, что дополнительная стабилизация должна иметь место для композита CuTA в интервале pH 4–6. При остальных значениях pH, а также практически при всех кислотностях для композита CuTR знаки дзета-потенциалов для составляющих композиты наночастиц будут одинаковы, способствуя (с некоторыми оговорками) дестабилизирующему действию электростатических сил. Тем не менее, как будет показано далее, оба композитных покрытия показывают высокую стойкость при контакте с деионизированной водой даже в условиях разрушающего ультразвукового воздействия.

Морфология покрытий

Покрытия, полученные как после лазерной обработки, так и после нанесения наночастиц анатаза и рутила, были детально исследованы методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Изображения поверхности образцов Cu, CuT, CuTA и CuTR, полученные с помощью РЭМ, представлены на рис. 3а–г при увеличении $\times 2000$. Эти изображения позволяют сделать выводы об иерархической шероховатости покрытий CuT, CuTA и CuTR. Наносекундная лазерная обработка поверхности медной фольги (образец CuT) приводит к образованию квадратной решетки лунок, вокруг каждой из которых имеется корона, образованная агрегатами микро- и наночастиц оксидов меди, что подтверждается картами распределения элементов, полученными методом энергодисперсионной спектроскопии. Для сравнения исходных и текстурированных образцов, на рис. 3а и 3д представлены морфология и состав исходной медной фольги, которая вследствие прокатки является достаточно гладкой.

Общие спектры ЭДС, полученные с области 400×300 мкм², представлены на рис. 3д–з. Результаты количественного анализа указывают на увеличение содержания кислорода в ряду Cu→CuT→CuTA/CuTR ($4 \pm 1\% \rightarrow 9 \pm 2\% \rightarrow 24 \pm 4\%$). К сожалению, количественное соотношение кислорода и меди, определенное методом ЭДС на шероховатой поверхности, не позволяет однозначно определить тип оксида меди, присутствующего на поверхности. Однако учитывая, что цвет частиц оксида меди (+1) варьируется от кирпичного до светло-коричневого, а цвет частиц оксида меди (+2) черный, визуальный анализ цвета образцов CuT позволяет однозначно заключить преимущественное формирование соединений Cu₂O при лазерной обработке выбранным режимом.

Нанесение дисперсий рутила и анатаза на текстурированную поверхность меди приводит к появлению значительного количества титана на поверхности образцов CuTA и CuTR без существенного изменения морфологии поверхности по сравнению с образцом CuT. При этом наночастицы рутила достаточно равномерно распределяются внутри текстуры, созданной лазером на медной поверхности. Для покрытия CuTA наночастицы анатаза не только частично проникают во впадины рельефа в короне вокруг цилиндрических пор, но и образуют достаточно большие агрегаты поверх этой короны (показаны стрелками на рис. 3в).

Ниже будут обсуждены механизмы стойкости полученных композитов, однако здесь следует кратко остановиться на подтверждении такой стойкости при контакте покрытия с деионизированной водой в условиях значительного механического воздействия. Для моделирования такого воздействия образцы с композитными покрытиями погружались в воду и помещались в ультразвуковую (УЗ) ванну Град 13–35 с мощностью генератора 55 Вт. После 5 мин УЗ-обработки образцы вынимали из ванны и высушивали. Далее, с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определяли наличие титана в покрытии после УЗ-воздействия. На рис. 4 представлены карты распределения меди, кислорода и титана в композитных покрытиях, полученных нанесением частиц рутила (а–в) или анатаза (г–е), после контакта покрытия с водой в условиях ультразвукового воздействия. Представленные карты показывают сохранение значительного количества как наночастиц рутила, так и частиц анатаза даже после достаточно жесткой ультразвуковой обработки. Это можно рассматривать как указание на сильные межчастичные взаимодействия физической природы, позволяющие противостоять удалению частиц титана в ультразвуковом поле.

Эволюция смачивания при длительном контакте с атмосферой

Рассмотрим теперь эволюцию смачивания образцов Cu, CuT, CuTA и CuTR при их длительном хранении в открытой атмосфере. Угол смачивания исходной, относительно гладкой фольги, сразу после ее промывки в ацетоне и изопропиловом спирте с применением УЗ-ванны составлял $75.2 \pm 1.7^\circ$. Однако экспозиция образца с открытой поверхностью в лаборатории приводит к быстрой спонтанной гидрофобизации поверхности органическими загрязнениями, постоянно присутствующими в атмосфере, до средних значений угла $93.5 \pm 2.6^\circ$. Дальнейшая экспозиция практически не влияет на величину угла смачивания (рис. 5). Текстурированная медная фольга CuT сразу же после лазерной обработки, так же, как и свежеприготовленные композитные покрытия CuTA и CuTR, демонстрируют полное растекание нанесенной капли воды. Однако адсорбция органических загрязнений приводит к росту угла смачивания на всех видах образцов. На рис. 5 в качестве примера представлена эволюция углов смачивания для

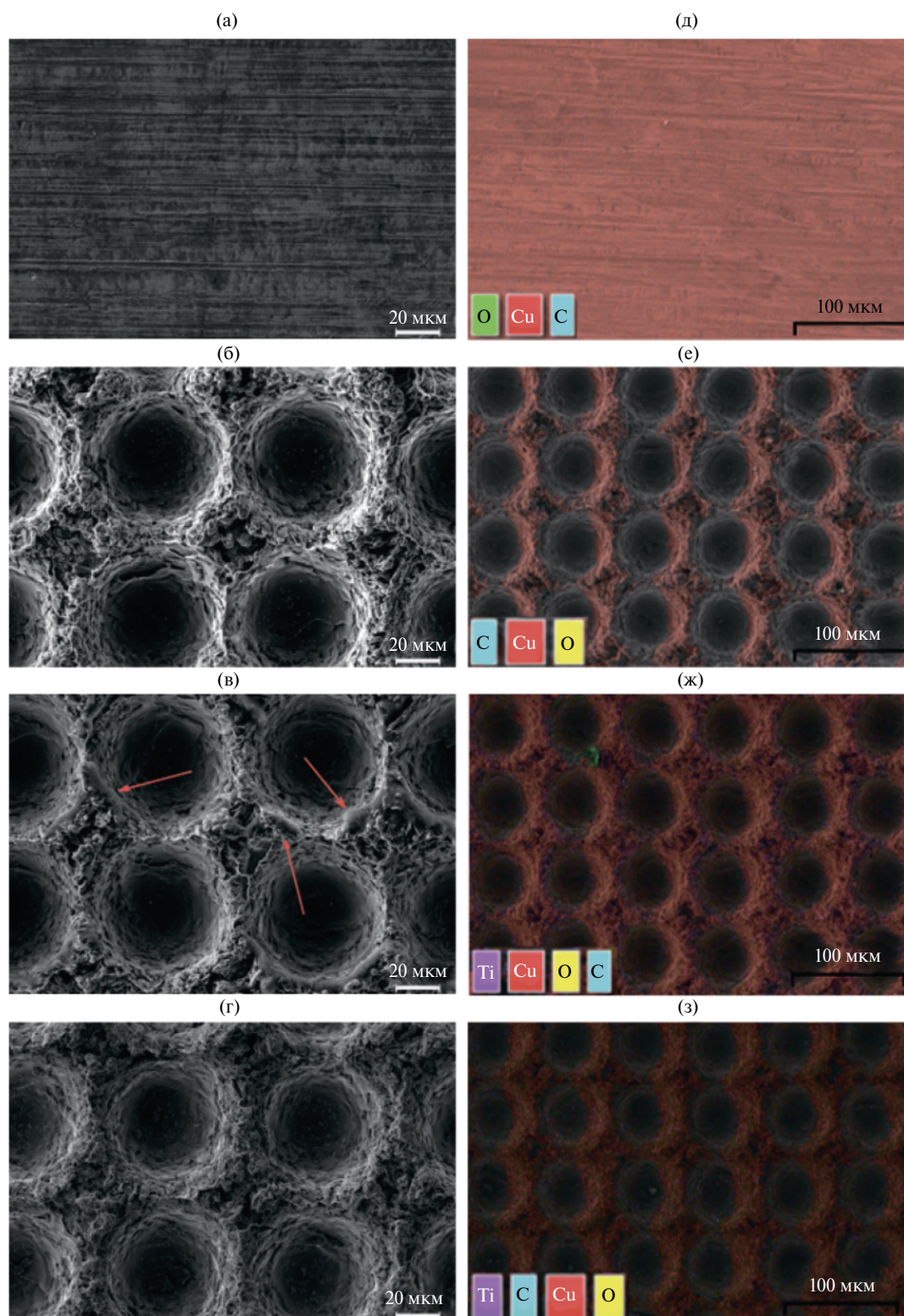


Рис. 3. Изображения поверхности образцов (а) Cu, (б) CuT, (в) CuTA и (г) CuTR, полученные с помощью РЭМ, и (д–з) соответствующие карты распределения элементов, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии. Масштабные линейки: (а–г) — 20 мкм; (д–з) — 100 мкм. Стрелками на рис. 3в показаны агрегаты наночастиц анатаза

Fig. 3. SEM images of the surfaces of (a) Cu, (б) CuT, (в) CuTA, and (г) CuTR samples, and (д–з) the corresponding element distribution maps obtained by energy-dispersive spectroscopy. Scale bars: (а–г) — 20 μm; (д–з) — 100 μm. Arrows in Fig. 3в point to aggregates of anatase nanoparticles

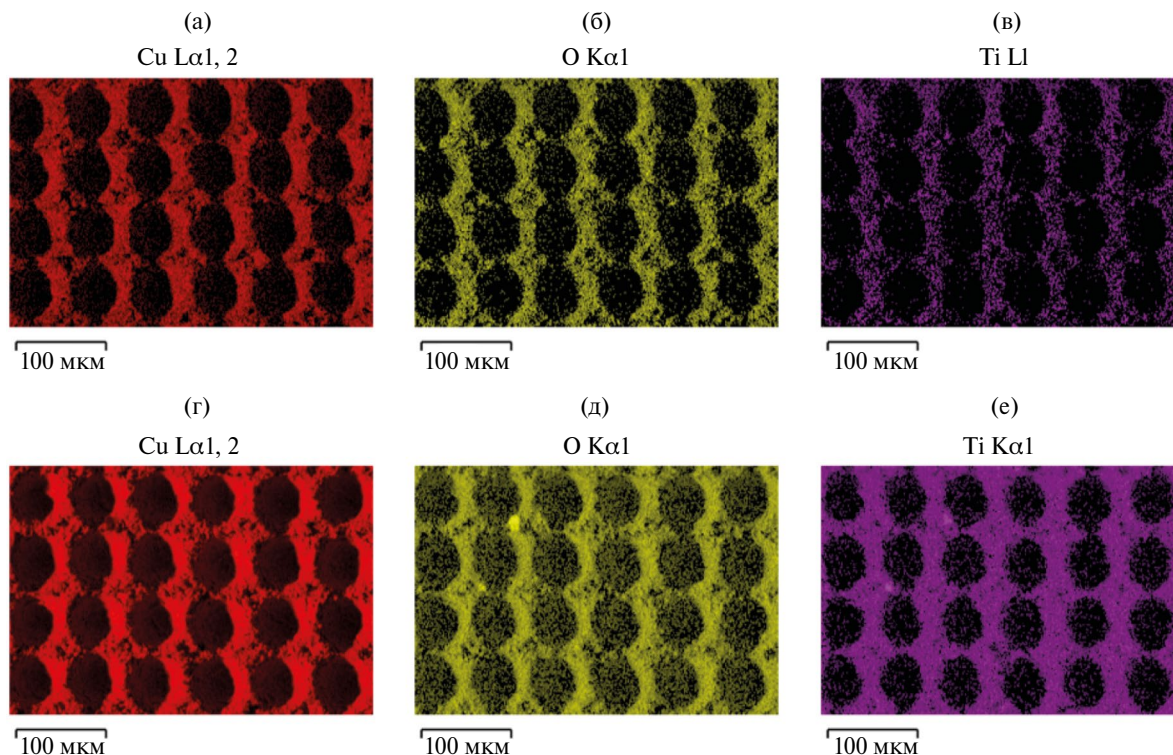


Рис. 4. Полученные методом энергодисперсионной спектроскопии карты распределения (а, г) меди, (б, д) кислорода и (в, е) титана в композитных покрытиях (а–в) CuTR и (г–е) CuTA после контакта покрытия с водой в условиях ультразвукового воздействия

Fig. 4. Energy-dispersive spectroscopy maps of the distribution of (a, г) copper, (б, д) oxygen, and (в, е) titanium in the composite coatings (a–в) CuTR and (г–е) CuTA after contact of the coating with water under ultrasonication

покрытий CuT и CuTA. Характерной особенностью спонтанной гидрофобизации из атмосферы, особенно на начальном этапе этого процесса, является высокая неоднородность смачивания поверхности. Это проявляется в очень большом разбросе углов смачивания, измеренных на различных участках образца. Рост угла смачивания на образце CuT происходит быстрее, чем на CuTA, что, как будет показано далее, связано с фотокаталитической активностью образца CuTA, которая при дневном освещении приводит к частичному разложению органических загрязнений. Представленные на рис. 5 данные показывают, что и текстурированная медь, и композиты с иерархической шероховатостью на ее основе при длительном открытом хранении приобретают очень высокий угол смачивания. В то же время следует подчеркнуть, что на всем интервале наблюдения режим смачивания образцов CuT и CuTA оставался гомогенным, и скатывания капель воды объемом 15 мкл не наблюдалось. Однако после многомесячной выдержки и адсорбции органических загрязнений такие поверхности могут продемонстрировать супергидрофобное состояние. Так, например, образец CuTR, хранившийся в темноте и контактировавший с атмосферой в течение 3 месяцев, имел угол смачивания $160.9 \pm 4.1^\circ$ и угол скатывания $24.1 \pm 9.8^\circ$. Наблюдавшаяся нами

в этой работе спонтанная гидрофобизация созданных покрытий во времени хорошо согласуется с результатами, широко обсуждавшимися в литературе [24–26]. Здесь важно подчеркнуть, что склонность материалов с иерархической шероховатостью спонтанно приобретать супергидрофобное состояние важна для антибактериальной активности материала и для самоочистки, поскольку эти свойства способствуют снижению накопления бактериальных загрязнений на поверхностях [1, 27–29].

Эволюция смачивания при облучении светом различного спектрального состава

Одним из преимуществ фотокаталитически активных композитов является их способность в условиях внешнего загрязнения обеспечивать самоочистку поверхности за счет разложения органических загрязнений при облучении. В данной работе для оценки эффективности такой фотокаталитической самоочистки исследовалось изменение смачивания покрытий CuT, CuTA и CuTR под влиянием облучения светодиодами с максимальной интенсивностью излучения при длинах волн 380 и 417 нм (полные спектры излучения использованных диодов приведены на рис. 1 в разделе «Методы»). Ранее уже отмечалось, что спонтанная гидрофобизация характеризуется высокой неоднородностью

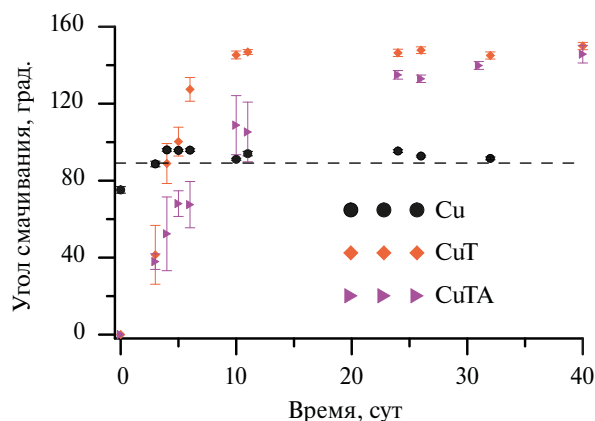


Рис. 5. Эволюция смачивания образцов Cu, CuT и CuTA при их длительном хранении в открытой атмосфере

Fig. 5. Wetting evolution of Cu, CuT, and CuTA samples during long-term storage in the open atmosphere

смачивания поверхности, особенно при углах смачивания, значительно меньших, чем 150° . Поэтому для сравнения смачивания на образцах до и после облучения использовались два подхода. Там, где разброс углов смачивания по образцу до или после облучения был менее 5° , сравнивались средние значения для каждого типа образцов. В случае различия в значениях углов, измеренных на разных участках образца, превышающего указанное значение, сравнивались полные наборы значений, измеренных до и после облучения.

Рассмотрим вначале влияние освещения на смачивание образца CuT. Как отмечалось выше, при лазерной обработке меди с использованными нами режимами, на поверхности образуются в основном агрегаты наночастиц Cu_2O , характеризующиеся шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2.1$ эВ и фотокаталитической активностью при длинах волн до 590 нм [30, 31]. Облучение образца CuT в течение 2 ч светодиодами с максимумом в спектре излучения при длинах волн 380 и 417 нм (т. е. короче пороговой ≈ 590 нм) не вызвало заметного изменения углов смачивания (рис. 6а). Такой результат связан, по-видимому, как с высокой скоростью рекомбинации электронов и дырок для исследуемого образца, так и с малым количеством наночастиц закиси меди на поверхности.

Изменение угла смачивания композита CuTR при облучении светодиодами с максимальной интенсивностью излучения при длинах волн 380 и 417 нм оказалось отличным от эффекта, наблюдаемого для CuT, однако очень слабым (рис. 6б). Так, после 2 ч облучения в ближней УФ-области (380 нм) средний угол смачивания угол снизился до $156.6 \pm 4.6^\circ$. Облучение диодом, имеющим максимум излучения при 417 нм, в течение 2 ч, привело к снижению среднего угла смачивания от значения 160.9 ± 4.1 до $160.1 \pm 3.3^\circ$ (рис. 6б). В то же время уже после 2 ч облучения капли воды перестали скатываться с поверхности, что указывает на переход

режима смачивания с гетерогенного в гомогенный, при сохранении большого краевого угла. Такое явление характерно для гидрофобных поверхностей, имеющих гидрофильные дефекты. Дополнительные 2 ч облучения тем же диодом понизили средний по образцу угол до $156.6 \pm 3.1^\circ$, что, с учетом перекрытия доверительных интервалов значений угла до первого и после второго облучения, может рассматриваться, как отсутствие значимой фотокаталитической активности при использованных длинах волн. Таким образом, для композита CuTR основным наблюдаемым при облучении эффектом является переход режима смачивания от гетерогенного к гомогенному, связанный, как мы полагаем, с появлением точечных дефектов смачивания на поверхности. Совокупность данных, полученных для композита CuTR, позволяет сделать следующий вывод. При формировании композита контакт между частицами рутила и текстурированной медной подложкой, сопровождающийся формированием гетероперехода на межфазной границе, достигается лишь на отдельных точечных участках поверхности. Именно на этих участках происходит разделение зарядов при облучении и замедление рекомбинации, приводя к образованию фильных дефектов и вызванной ими потере гетерогенного режима смачивания.

Облучение композита CuTA сопровождается значимым снижением углов смачивания. После 2 ч облучения наиболее заметный эффект наблюдался при облучении светодиодом с максимумом в спектре при длине волны 380 нм. Значения углов, измеренные на разных участках образца после 2 ч облучения, показаны на рис. 6в розовыми ромбами. Хотя разброс углов смачивания по образцу достаточно большой, данные, представленные на рисунке, однозначно указывают на снижение углов от близких к 150° до близких к 90° . Облучение в течение 2 ч композита CuTA диодом, имеющим максимум излучения при 417 нм, показало достаточно слабое снижение угла смачивания (рис. 6г), хотя на отдельных участках наблюдалось снижение углов до значений менее 120° . Дополнительное двухчасовое облучение этим же светодиодом привело к дальнейшему снижению угла, со средним значением $\approx 111^\circ$. Полученные для светодиода с максимумом излучения 417 нм данные показывают, что область фотокаталитической активности композита CuTA шире, чем у наночастиц анатаза, для которого пороговое значение, рассчитанное по ширине запрещенной зоны, составляет ≈ 387 нм, что однозначно указывает на формирование гетероперехода между анатазом и текстурированной медью, способствующего разделению зарядов. В то же время эффект фотокаталитического разложения органических загрязнений требует длительного воздействия при облучении синей частью видимого спектра.

Взаимодействие покрытий с физиологическим раствором

Поскольку созданные в этой работе покрытия были ориентированы на применение в качестве антибактериальных покрытий в условиях, когда такие покрытия

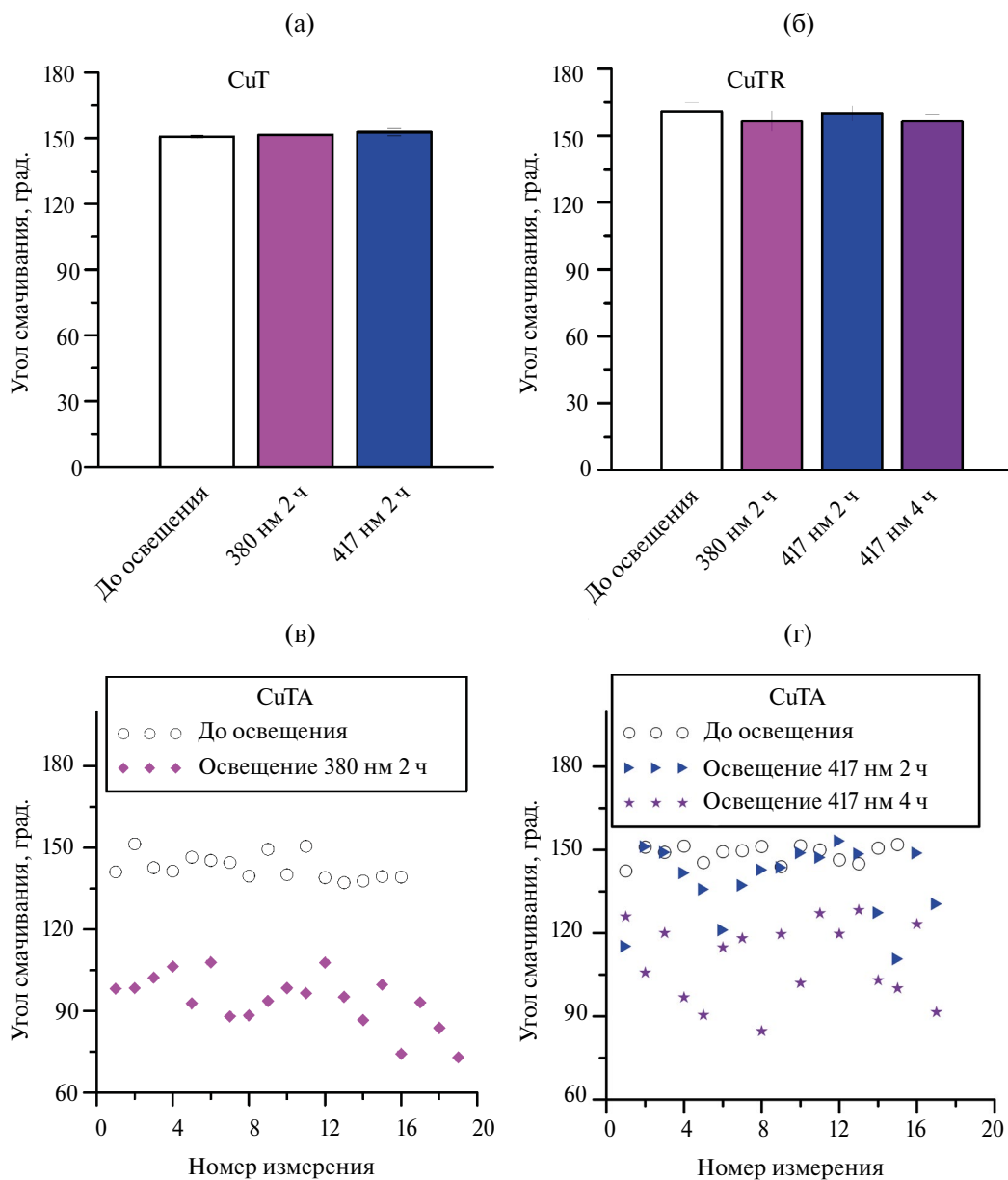


Рис. 6. Влияние освещения различными длинами волн на угол смачивания (а) текстурированной и (б–г) композитных поверхностей

Fig. 6. Effect of illumination at different wavelengths on the contact angle of (a) textured and (б–г) composite surfaces

взаимодействуют с жидкими биологическими средами, мы исследовали особенности поведения покрытий в физиологическом растворе в темноте и на свету. Среди основных антибактериальных механизмов покрытий на основе меди рассматриваются: выделение ионов меди в жидкую среду при контакте с биологической средой и образование активных форм кислорода. Поэтому для оценки потенциала создаваемых в этой работе покрытий необходимо было исследовать проявление указанных механизмов. В связи с этим нами, помимо изучения влияния облучения на смачивание,

методом масс-спектрометрии исследовалось выделение ионов меди из покрытия, погруженного в физраствор, в условиях темноты и освещения белым светом. Спектр излучения лампы, используемой для этих экспериментов, представлен на рис. 1 в разделе «Методы». Данные по зависимости массового содержания меди в растворе от времени контакта образца с раствором в темноте и на свету для образцов гладкой меди Cu, текстурированной меди CuT и композитов CuTA и CuTR представлены на рис. 7.

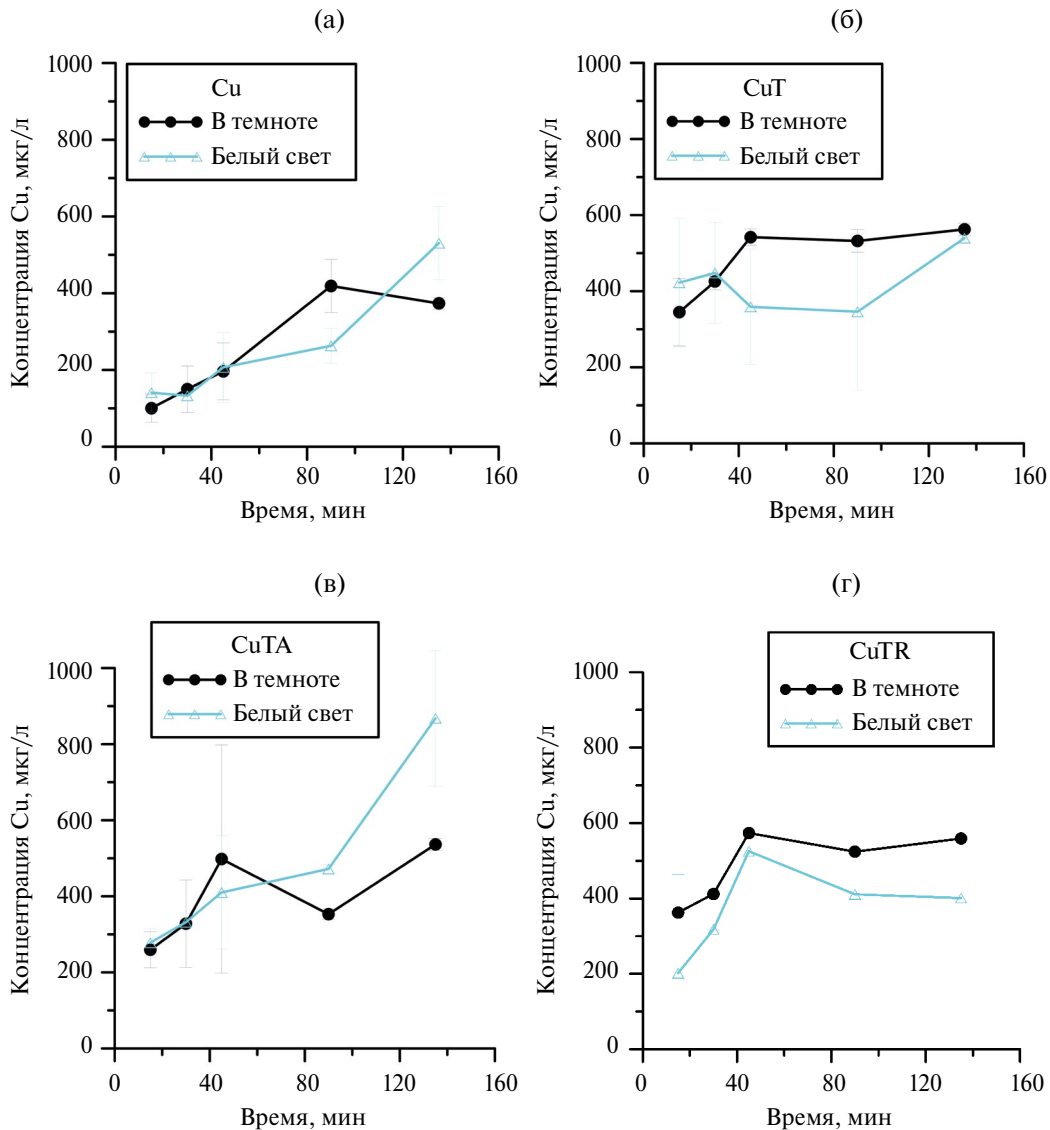
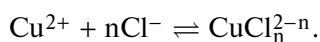
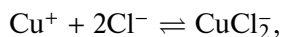


Рис. 7. Влияние времени контакта и условий освещения на концентрацию меди в физиологическом растворе (начальное $pH \approx 7$) при контакте с разными подложками
Fig. 7. Effect of contact time and illumination conditions on the copper concentration in a saline solution (initial $pH \approx 7$) upon contact with different substrates

Представленные на рис. 7а данные показывают, что на начальных стадиях контакта нетекстурированной фольги с раствором хлорида натрия концентрации меди в растворе в темноте и на свету близки. Анодное растворение меди по реакциям $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$ или $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ вызывает рост ее массовой концентрации в растворе. Возможный сценарий развития межфазных процессов, приводящих к наблюдаемым изменениям параметров системы, таким как повышение pH и временная пассивация поверхности меди, может быть следующим. Освещение межфазной поверхности стимулирует реакцию восстановления кислорода, которая на освещаемой меди наблюдалась, например, в [32] и может проходить по двух- или четырехэлектронному механизму [33]. При этом реакция

по первому из упомянутых механизмов идет в кислых средах, а четырехэлектронный механизм преимущественно реализуется в щелочных и слабощелочных растворах. Используемые нами физрастворы имели до контакта с медью и освещения $pH \approx 7$. Наблюдающееся в эксперименте подщелачивание при освещении белым светом физраствора с погруженными образцами меди позволяет в нашем случае рассматривать четырехэлектронный механизм восстановления кислорода ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$), приводящий к локальному повышению pH раствора вблизи поверхности, как преобладающий механизм. В свою очередь, это способствует росту защитных поверхностных слоев $Cu_2O/CuO/Cu(OH)_2$, которые подавляют избыточное (по сравнению с условиями в темноте) растворение меди

на свету. Конкуренция описанных двух процессов при малых временах контакта с физраствором ответственна за близкие массовые концентрации меди в растворе на свету и в темноте. Длительная экспозиция образца в освещенном растворе также инициирует две противоположных тенденции, определяющие дальнейшее накопление растворенной меди. Это, во-первых, инициированное хлором растворение/комплексобразование, сопровождающееся образованием растворимых продуктов реакции:

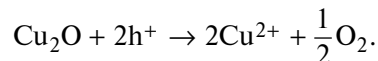


Во-вторых, это фотокоррозия оксида, способствующая ускоренному растворению меди. В результате, на больших временах массовая концентрация меди в растворе с образцом в условиях освещения значимо превышает концентрацию, наблюдаемую в темноте.

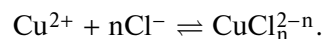
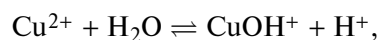
Особенности растворения текстурированной лазером меди (рис. 7б) определяются тем, что за счет иерархической шероховатости значительно увеличена площадь поверхности, контактирующей с раствором, а также тем, что межфазная поверхность уже обогащена оксидом. Наличие слоя оксида контролирует и катодное восстановление кислорода, и скорость растворения меди. При облучении белым светом происходит фотокоррозия Cu₂O [34]. Но одновременно ускоряется образование оксидов/гидроксидов, которые дополнительно пассивируют поверхность. Полученные нами данные показывают, что для покрытия, полученного в нашей работе, на исследованных временах контакта покрытия с раствором, два светозависимых процесса компенсируют друг друга. В результате, массовая доля меди, накапливающейся в растворе при его контакте с текстурированной медью, не чувствительна к белому свету. Также близкими оказываются и значения повышения pH в темноте и на свету (рис. 8а).

Данные по массовой концентрации меди, полученные при контакте с физраствором композита на основе анатаза, указывают на установление начального индукционного периода (рис. 7в). Такой период может быть связан с реорганизацией поверхностного состава, определяемого изменением соотношения оксидов и гидроксидов, адсорбцией ионов меди на оксиде титана. Во время индукционного периода эти процессы конкурируют с растворением, что может приводить к близким концентрациям меди в растворе в условиях темноты и на свету, как наблюдалось в наших экспериментах. Однако при дальнейшем освещении выходят на первый план процессы, связанные с фотоактивностью композита. Освещение композита CuTA, в состав которого входит анатаз, приводит к образованию пар дырка-электрон. Перенос заряда в композите TiO₂/Cu₂O/Cu ингибирует рекомбинацию электронов и дырок. При этом электроны эффективно расходуются

в реакции восстановления кислорода, а дырки участвуют в окислении оксида меди:

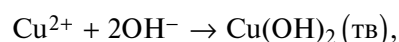


Гидролиз/комплексобразование ионов меди (2+), появляющихся в процессе фотоокисления, приводит к увеличению массовой концентрации меди за счет образования растворимых продуктов по реакциям:



Таким образом, длительное облучение композита CuTA приводит, как показано на рис. 7в, к ускорению растворения меди. При этом увеличение pH раствора NaCl при облучении оказывается ниже, чем в случае текстурированной меди (рис. 8а).

Анализ кинетики выделения в раствор меди из композита CuTR (рис. 7г) указывает, что в течение всего периода наблюдения концентрация меди в растворе при облучении композита оказывается ниже, чем в темноте. То есть замена анатаза на рутил при облучении сдвигает баланс процессов растворение/пассивация в сторону пассивации, что может быть связано как с менее эффективным разделением заряда при облучении, так и с иммобилизацией ионов меди либо при адсорбции на поверхности рутила, либо в виде слаборастворимых соединений Cu(OH)₂/CuO. Объяснение, основанное на формировании слаборастворимого гидроксида меди по реакции:



хорошо согласуется со значениями pH растворов, устанавливающихся после освещения белым светом образца CuTR в течение 60 мин (рис. 8а). Это значение оказывается значимо ниже, чем в случае облучения композита на основе анатаза.

Представленный здесь анализ влияния облучения композитов CuTA и CuTR при их погружении в физиологический раствор на массовую концентрацию выделяющейся в раствор меди хорошо согласуется и с изменением массовой концентрации меди при варьировании количества TiO₂, наносимого на текстурированную медь для создания композита (рис. 8б). Так, увеличение количества анатаза в композите приводит к практически линейному росту концентрации меди в растворе, в то время как увеличение количества рутила практически не влияет на концентрацию меди.

Таким образом, опираясь на полученные здесь данные, можно сделать вывод, что композиты на основе различных полиморфных модификаций TiO₂ не просто обеспечивают фотокаталитическую активность, но определяют, какая из сторон окислительно-восстановительного баланса доминирует при выделении

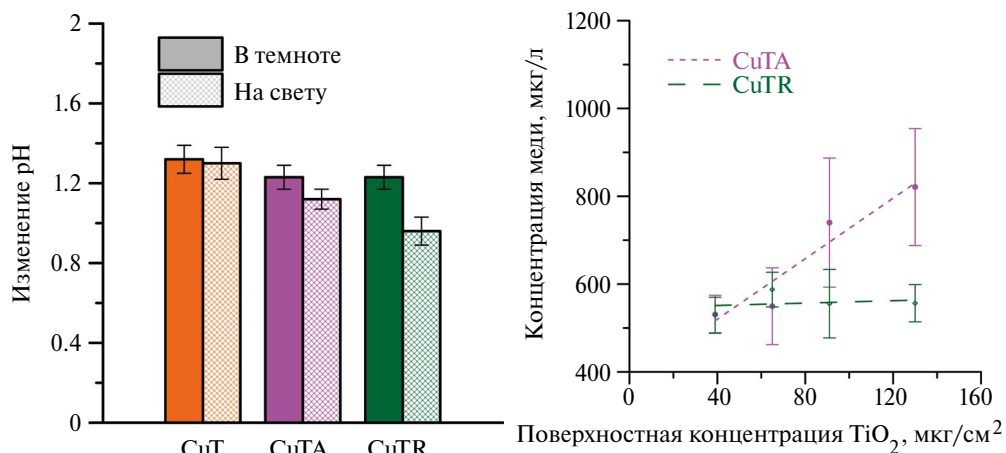


Рис. 8. Особенности взаимодействия покрытий с физиологическим раствором (начальное pH \approx 7): (а) увеличение pH после 90 мин контакта в условиях темноты либо при облучении белым светом; (б) влияние поверхностной концентрации анатаза или рутила в композитном покрытии на концентрацию меди в растворе после 90 мин контакта при облучении белым светом

Fig. 8. Features of the interaction of the coatings with a saline solution (initial pH \approx 7): (a) increase in pH after 90 min of contact in the dark or under white-light irradiation; (b) the effect of the surface concentration of anatase or rutile in the composite coating on the copper concentration in the solution after 90 min of contact under white light irradiation

меди в физиологический раствор. Иными словами, имеет значение, стимулирует ли разделение зарядов в композите индуцированное облучением окисление меди или подавляет его. Это позволяет выбирать полимерную модификацию оксида титана для получения композита таким образом, чтобы либо усилить вклад токсичности ионов в антибактериальные свойства покрытий, либо снизить его, тем самым уменьшая выделение меди в используемом покрытии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В данной работе предложен простой двухэтапный подход к формированию иерархически текстурированных композитных покрытий Cu–TiO₂. Полученные композиты рассматриваются как потенциальные антибактериальные покрытия. Такие ожидания связаны с тем, что при контакте с биологическими средами и микроорганизмами структура и свойства этих композитов обеспечивают токсичность ионов меди, бактерицидные свойства, связанные с фотокаталитическим образованием активных форм кислорода и механобактерицидные свойства, определяемые иерархической шероховатостью поверхности.

Комплексное исследование структуры, смачивания и поведения покрытий в физиологическом растворе показало, что в предложенном методе формирования композитов полиморфная модификация TiO₂ является ключевым фактором, определяющим (1) эффективность фотокаталитически индуцированного изменения смачивания, и (2) баланс процессов растворения и пассивации меди при освещении в растворе NaCl.

При формировании композита, контакт между частицами анатаза и рутила приводит к формированию гетероперехода на межфазной границе, что способствует расширению области фотоактивности композита на синюю часть видимого спектра, по сравнению со спектральным диапазоном фотоактивности анатаза. Образование композитов меди с рутилом за счет поверхностных сил сопровождается формированием гетеропереходов лишь на отдельных точечных участках поверхности. Такое различие в структуре контактов наночастиц оксида титана с текстурированной медью находит свое отражение в эффективности самоочистки поверхности композита от спонтанно адсорбирующихся из атмосферы органических загрязнений и в характере взаимодействия композитов с физиологическим раствором при освещении.

Это открывает возможность целенаправленно подбирать состав композита под условия эксплуатации: усиливать «ионный» вклад в противобактериальный эффект, либо, напротив, снижать высвобождение меди при сохранении иерархической текстуры поверхности.

В целом, результаты этой работы показывают, что предложенный метод получения покрытий Cu–TiO₂ обеспечивает формирование механически устойчивых композитов с иерархической шероховатостью, а полиморфная форма TiO₂ служит эффективным «рычагом» управления фотокаталитической самоочисткой (по смачиванию) и кинетикой выделения меди в физиологический раствор при освещении, что критически важно для практического применения антибактериальных поверхностей в реальных условиях эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Emelyanenko A.M., Makvandi P., Moradialvand M. et al. Harnessing extreme wettability: combatting spread of bacterial infections in healthcare. *Surf. Innov.* 2024. Vol. 12. no. 7. Pp. 360–379.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.24.00048>
2. Slepíčka P., Labíková I., Frýdlová B. et al. Copper–PLLA-based biopolymer wrinkle structures for enhanced antibacterial activity. *Polymers*. 2025. Vol. 17. no. 16. P. 2173.
<https://doi.org/10.3390/polym17162173>
3. Smith J.L., Tran N., Song T. et al. Robust bulk micro-nano hierarchical copper structures possessing exceptional bactericidal efficacy. *Biomaterials*. 2022. Vol. 280. P. 121271.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2021.121271>
4. Potočník J., Latas N., Milošević M. et al. Copper-enhanced TiO₂ nanostructured thin films: structural, chemical, and antibacterial properties. *Appl. Surf. Sci.* 2025. Vol. 708. P. 163747.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163747>
5. Nikolova M.P., Handzhiyski Y., Dimitrova T.V. et al. Biological response and antimicrobial behaviour of sputtered TiO₂/Cu coatings deposited on Ti6Al4V alloy. *Coatings*. 2025. Vol. 15. no. 11. P. 1341.
<https://doi.org/10.3390/coatings15111341>
6. Ji J., Cai H., Li X. et al. Multifunctional self-cleaning bactericidal Cu₂O/TiO₂ coating with durable superhydrophobicity and visible-light photocatalytic activity. *Surf. Coat. Technol.* 2026. Vol. 523. P. 133220.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2026.133220>
7. Abidi M., Assadi A.A., Aouida S. et al. Photocatalytic activity of Cu₂O-loaded TiO₂ heterojunction composites for the simultaneous removal of organic pollutants and bacteria in indoor air. *Catalysts*. 2025. Vol. 15. no. 4. P. 360.
<https://doi.org/10.3390/catal15040360>
8. Rudakova A.V., Bulanin K.M. Photoinduced superhydrophilicity of titanium dioxide: effect of heterovalent doping with metals. *Colloid J.* 2024. Vol. 86. no. 5. Pp. 757–779.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X24600544>
9. Rudakova A.V., Emeline A.V. Photoinduced hydrophilicity of surfaces of thin films. *Colloid J.* 2021. Vol. 83. no. 1. Pp. 20–48.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X21010105>
10. Ubaldi F., Valeriani F., Volpini V. et al. Antimicrobial activity of photocatalytic coatings on surfaces: a systematic review and meta-analysis. *Coatings*. 2024. Vol. 14. no. 1. P. 92.
<https://doi.org/10.3390/coatings14010092>
11. Alotaibi A.M., Williamson B.A., Sathasivam S. et al. Enhanced photocatalytic and antibacterial ability of Cu-doped anatase TiO₂ thin films: theory and experiment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12. no. 13. Pp. 15348–15361.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b22056>
12. Krumdieck S.P., Boichot R., Gorthy R. et al. Nanostructured TiO₂ anatase–rutile–carbon solid coating with visible light antimicrobial activity. *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. no. 1. P. 1883.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-38291-y>
13. Lazić V., Nikšić V., Nedeljković J.M. Application of TiO₂ in photocatalytic bacterial inactivation: review. *Int. J. Mol. Sci.* 2025. Vol. 26. P. 10593.
<https://doi.org/10.3390/ijms262110593>
14. De Pasquale I., Porto C.L., Dell’Edera M. et al. TiO₂-based nanomaterials assisted photocatalytic treatment for virus inactivation: perspectives and applications. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2021. Vol. 34. P. 100716.
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100716>
15. Monika P., Krishna R.H., Baliga A.B. et al. Unveiling new frontiers in advancements of metal oxides nanoparticles (ZnO, TiO₂, CuO and Ag₂O) and their hybrids for antibacterial applications: a review on mechanistic insights and toxicity. *Hybrid Advances*. 2025. Vol. 11. P. 100522.
<https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2025.100522>
16. de Almeida J.C., Wang Y., Rodrigues T.A. et al. Copper-based materials for photo and electrocatalytic process: advancing renewable energy and environmental applications. *Adv. Funct. Mater.* 2026. Vol. 36. no. 21. P. 2502901.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202502901>
17. Syzrantsev V., Paukshtis E., Larina T. et al. Features of surface structures of alumina and titanium dioxide nanoparticles produced using different synthesis methods. *J. Nanomater.* 2018. Vol. 2018. no. 1. P. 2065687.
<https://doi.org/10.1155/2018/2065687>

18. Emel'yanenko A.M., Boinovich L.B. The use of digital processing of video images for determining parameters of sessile and pendant droplets. *Colloid J.* 2001. Vol. 63. no. 2. Pp. 159–172.
<https://doi.org/10.1023/A:1016621621673>
19. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Analysis of wetting as an efficient method for studying the characteristics of coatings and surfaces and the processes that occur on them: A review. *Inorg. Mater.* 2011. Vol. 47. no. 15. Pp. 1667–1675.
<https://doi.org/10.1134/S0020168511150064>
20. Tran T.H., Nguyen V.T. Phase transition of Cu₂O to CuO nanocrystals by selective laser heating. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016. Vol. 46. Pp. 6–9.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.01.021>
21. Sander T., Reindl C.T., Klar P.J. Breaking of Raman selection rules in Cu₂O by intrinsic point defects. *MRS Online Proceedings Library.* 2013. Vol. 1633. Pp. 81–86.
<https://doi.org/10.1557/opl.2014.47>
22. Sánchez R.M.T., Luna A.M.C., Zerbino J.O. CO adsorption on copper in alkaline electrolytes: An electrochemical and ellipsometric study. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 264. no. 1. Pp. 114–120.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00334-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00334-5)
23. Guedes M., Ferreira J.M., Ferro A.C. A study on the aqueous dispersion mechanism of CuO powders using Tiron. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. Vol. 330. no. 1. Pp. 119–124.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.057>
24. Orejon D., Oh J., Preston D.J. et al. Ambient-mediated wetting on smooth surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2024. Vol. 324. P. 103075.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103075>
25. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A. et al. Comment on “Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications”. *Appl. Surf. Sci.* 2016, Vol. 379. Pp. 111–113.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.056>
26. Yang Z., Liu X., Tian Y. Insights into the wettability transition of nanosecond laser ablated surface under ambient air exposure. *J. Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 533. Pp. 268–277.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.082>
27. Villegas M., Bayat F., Kramer T. et al. Emerging strategies to prevent bacterial infections on titanium-based implants. *Small.* 2024. Vol. 20. no. 46. P. 2404351.
<https://doi.org/10.1002/sml.202404351>
28. Čuk N., Simončič B., Fink R. et al. Bacterial adhesion to natural and synthetic fibre-forming polymers: Influence of material properties. *Polymers.* 2024. Vol. 16. no. 17. P. 2409.
<https://doi.org/10.3390/polym16172409>
29. Zhang X., Wang L., Levänen E. Superhydrophobic surfaces for the reduction of bacterial adhesion. *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. no. 30. Pp. 12003–12020.
<https://doi.org/10.1039/c3ra40497h>
30. He P., Shen X., Gao H. Size-controlled preparation of Cu₂O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 284. no. 2. Pp. 510–515.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.060>
31. Tyurnina A.E., Shur V.Y., Kozin R.V. et al. Synthesis and investigation of stable copper nanoparticle colloids. *Phys. Solid State.* 2014. Vol. 56. no. 7. Pp. 1431–1437.
<https://doi.org/10.1134/S1063783414070324>
32. Zhang Y., Yu Y., Fu X. et al. Light-switchable catalytic activity of Cu for oxygen reduction reaction. *Front. Mater. Science.* 2020. Vol. 14. no. 4. Pp. 481–487.
<https://doi.org/10.1007/s11706-020-0521-9>
33. nosaka Y., nosaka A.Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117. Pp. 11302–11336.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
34. de Jongh P.E., Vanmaekelbergh D., Kelly J.D. Photoelectrochemistry of electrodeposited Cu₂O. *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. no. 2. P. 486.
<https://doi.org/10.1149/1.1393221>

ПРИЛОЖЕНИЕ

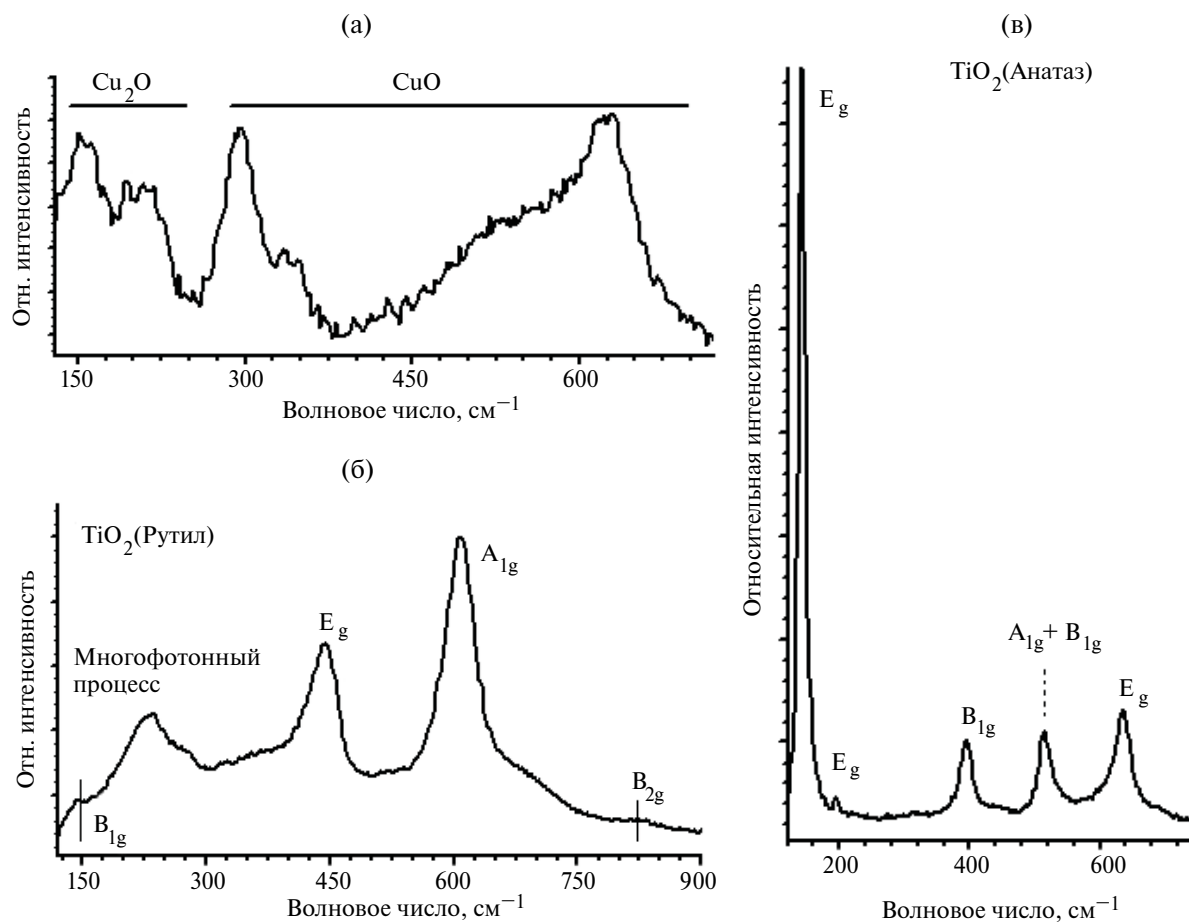


Рис. А1. Спектры комбинационного рассеяния образцов (а) CuT, (б) CuTR и (в) CuTA
Fig. A1. Raman spectra of (a) CuT, (б) CuTR, and (в) CuTA samples

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Емельяненко Александр Михайлович — д-р физ.-мат. наук; чл.-кор. РАН; гл. науч. сотр., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: ame@phyche.ac.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4398-9958>

Яровикова Анна Вячеславовна — ст. лаб. без ВПО, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация

Емельяненко Кирилл Александрович — канд. физ.-мат. наук; вед. науч. сотр., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7943-5944>

Гапоненко Василий Рудольфович — канд. физ.-мат. наук; ст. науч. сотр., Институт теоретической и прикладной механики имени С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: vrg@itam.nsc.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7996-8141>

Пыцкий Иван Сергеевич — канд. хим. наук; зав. лаб., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: ivanpic4586@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1849-1138>

Филин Даниил Валерьевич — ст. лаб. без ВПО, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация

Аверин Алексей Александрович — науч. сотр., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: alx.av@yandex.ru

Буглак Андрей Владимирович — канд. мед. наук; науч. сотр., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: avb_phyche@mail.ru

ABOUT THE AUTHORS

Emelyanenko, Alexandre M. — Ph.D. (Physics and Mathematics); Corresponding Member, Russian Academy of Sciences; Chief Researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ame@phyche.ac.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4398-9958>

Yarovikova, Anna V. — Senior Laboratory Assistant without a university degree, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Emelyanenko, Kirill A. — Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Head Scientist Researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7943-5944>

Gaponenko, Vasily R. — Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Senior Researcher, S.A. Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation
E-mail: vrg@itam.nsc.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7996-8141>

Pytskii, Ivan S. — Cand. Sc. (Chemistry); Head of the Laboratory, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ivanpic4586@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1849-1138>

Filin, Daniil V. — Senior Laboratory Assistant without a university degree, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Averin, Alexey A. — Research Officer, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: alx.av@yandex.ru

Buglak, Andrey V. — Cand. Sc. (Medicine); Research Officer, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: avb_phyche@mail.ru

Бойнович Людмила Борисовна — д-р физ.-мат. наук;
акад. РАН; гл. науч. сотр., Институт физической
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Российская
Федерация
E-mail: boinovich@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1423-695X>

Boinovich, Ludmila B. — Ph.D. (Physics and
Mathematics); Academician of the Russian Academy of
Sciences; Principal Researcher, A.N. Frumkin Institute of
Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: boinovich@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1423-695X>

Поступила в редакцию 14.02.2026
После доработки 10.03.2026
Принята к публикации 18.03.2026

Received February 14, 2026
Revised March 10, 2026
Accepted March 18, 2026