



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.8, 535.34, 53.043

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>

Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками сульфида серебра

О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, А. С. Перепелица[✉], С. В. Асланов[✉], А. П. Гуреев, В. Н. Попов, А. Ф. Цыбенко, А. М. Х. Хуссейн

Воронежский государственный университет,
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В настоящее время большой интерес вызывает разработка способов сенсибилизации к видимой и ИК области спектра систем фотокаталитического продуцирования активных форм кислорода на основе наночастиц диоксида титана. Целью данной работы являлось установление закономерностей фотогенерации активных форм кислорода при формировании наногетеросистем наночастица TiO_2 – квантовая точка Ag_2S под действием излучения из видимой и ближней ИК областей спектра.

В работе проведен анализ фотокаталитических свойств наночастиц анатаза размером 10–15 нм, декорированных коллоидными квантовыми точками Ag_2S средним размером 2.5 нм, пассивированными тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислотами. При помощи селективных сенсорных красителей произведена оценка эффективности сенсибилизации различных активных форм кислорода изученными фотокатализаторами в условиях возбуждения в УФ и видимой области. Показано, что декорирование наночастиц TiO_2 квантовыми точками приводит к увеличению эффективности продуцирования гидроксильного радикала, супероксид аниона и перекиси водорода системой при фотовозбуждении излучением из области поглощения TiO_2 (УФ диапазон). Обнаружена сенсибилизация продуцирования активных форм кислорода наносистемами при возбуждении излучением из видимой области спектра (вне полосы собственного поглощения TiO_2). Обнаружено увеличение эффективности продуцирования активных форм кислорода (до 1.5 раз) при замене пассиватора квантовых точек Ag_2S с тиогликолевой кислоты на 2-меркаптопропионовую. На основании полученных данных предложена схема фотопродвижения в системе.

Ключевые слова: активные формы кислорода, фотокатализ, наночастицы, диоксид титана, квантовые точки, сульфид серебра, фотосенсибилизация

Источник финансирования: работа поддержана грантом РФФИ № 20-32-90167 «Аспиранты».

Благодарности: исследования структурных свойств методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГБОУ ВО «ВГУ».

Для цитирования: Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Асланов С. В., Гуреев А. П., Попов В. Н., Цыбенко Ф. А., Хуссейн А. М. Х. Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками сульфида серебра. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 511–522. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>

For citation: Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Gureev A. P., Popov V. N., Tsybenko F. A., Hussein A. M. H. Photosensitisation of reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with silver sulphide quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 511–522. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10555>

✉ Перепелица Алексей Сергеевич, e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru

✉ Асланов Сергей Владимирович, e-mail: windmaster7@yandex.ru

© Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., Асланов С. В., Гуреев А. П., Попов В. Н., Цыбенко Ф. А., Хуссейн А. М. Х. 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время активно разрабатываются гибридные наносистемы для приложений фотовольтаики и фотокатализа [1–4], а также исследуется возможность их использования в системах очистки окружающей среды [5–7], системах продуцирования водорода [8–10], для создания фотобактерицидных покрытий и систем продуцирования активных форм кислорода [11, 12]. Наиболее подходящим для таких приложений признан диоксид титана (TiO_2) [13, 14]. Однако диоксид титана (анатаз и рутил) имеет край фоточувствительности вблизи 3.1–3.2 эВ [15, 16]. Поэтому возникает практически важная задача фотосенсибилизации TiO_2 к видимому и ИК излучению. Такими фотосенсибилизаторами могут выступать органические красители [1, 2, 4], плазмонные наночастицы [17, 18], ионы металлов [19, 20], а также полупроводниковые квантовые точки (КТ) [23, 24].

КТ Ag_2S являются подходящими для сенсбилизации TiO_2 к видимой области объектами. Сульфид серебра нетоксичен, нерастворим в воде, химически устойчив, и обладает широкой запрещенной зоной для массивного кристалла равной 1.0 эВ [25]. КТ Ag_2S обладают размерно-зависимыми люминесцентными и абсорбционными свойствами [26] и могут обеспечивать возбуждение TiO_2 по всей видимой и ближней ИК области.

Применение сульфида серебра в качестве сенсбилизатора рассматривается преимущественно для случаев гетеросистем на основе эпитаксиальных наночастиц Ag_2S , которые выращиваются, либо тем или иным способом осаждаются на поверхность наночастиц (НЧ) TiO_2 . Как правило, используют крупные наночастицы Ag_2S размерами порядка 5 нм и более, в которых практически отсутствует размерный эффект [27–33]. Работы, посвященные рассмотрению фотокаталитических свойств наносистем на основе наночастиц (НЧ) TiO_2 , декорированных коллоидными КТ сульфида серебра размером 1–4 нм практически отсутствуют. Кроме того, открытым остается вопрос установления влияния пассиваторов КТ на фотокаталитические свойства наносистем НЧ TiO_2 – КТ Ag_2S . Ввиду значительной нестехиометрии для КТ Ag_2S свойственно наличие большой концентрации дефектов, уровни которых могут участвовать в фотокаталитических реакциях [34] и проявляются в рекомбинационной люминесценции КТ [26, 35, 36]. Таким образом, важной задачей является получение КТ Ag_2S со

структурой интерфейсов, обеспечивающей адсорбцию на поверхность TiO_2 и эффективную фотосенсибилизацию продуцирования активных форм кислорода.

Целью данной работы являлось установление закономерностей фотосенсибилизации активных форм кислорода (АФК) при формировании наногетеросистем НЧ TiO_2 – КТ Ag_2S для случая пассивации последних тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислотами.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методики синтеза образцов

Использованные реактивы: нитрат серебра (AgNO_3), тиогликолевая кислота (ТГА), 2-меркаптопропионовая кислота (2МПА), сульфид натрия (Na_2S), тетрахлорид титана (TiCl_4), абсолютный этанол, гидроксид аммония (NH_4OH), гидроксид натрия (NaOH), 5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндион (люминол), 2Н-1-бензопиранон-2 (кумарин), имидазол, 4-нитрозо-N,N-диметиланилин (RNO) были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Amplex UltraRed и пероксидаза хрена были приобретены у Thermofisher Scientific.

Коллоидные КТ Ag_2S , пассивированные тиогликолевой (далее $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$) и 2-меркаптопропионовой (далее $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$) кислотами, синтезировали в воде с использованием Na_2S в качестве источника серы при pH смеси 10 [36]. На последней стадии в реакционную смесь вносили 50 мл 1 мкМ водного раствора Na_2S для достижения среднего размера КТ порядка 2.5 нм. После этого КТ очищали от продуктов реакции путем центрифугирования и последующего растворения в воде.

НЧ TiO_2 синтезировали золь-гель методом путём гидролиза тетрахлорида титана. В рамках типичного подхода 3.5 мл TiCl_4 растворяли в 35 мл абсолютного этанола на ледяной бане при температуре 0 °С. Гель выдерживали в течение 5 суток в холодильнике и высушивали при температуре 80 °С. Собранные белые кристаллы TiO_2 несколько раз промывали в дистиллированной воде и центрифугировали для удаления остатков продуктов реакции. После этого они подвергались обжигу на воздухе в течение 2 часов при температуре 400 °С для формирования кристаллической структуры анатаза и удаления органических примесей. Собранный мелкокристаллический порошок обрабатывали ультразвуком частотой 60 кГц в течение часа для разделения слипшихся наночастиц.

Для получения наногетеросистем (далее НС) $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ порошок НЧ TiO_2 растворяли в воде и обрабатывали ультразвуком в течение получаса до получения равномерной суспензии. После этого раствор НЧ TiO_2 смешивали с раствором КТ из расчёта 10 КТ Ag_2S на 1 НЧ TiO_2 и высушивали при температуре 65°C при постоянном перемешивании. Полученный порошок перемалывали в ступке, обрабатывали ультразвуком в течение часа и промывали в дистиллированной воде.

2.2. Оборудование и методики экспериментов

Для измерения спектров оптического поглощения и спектров диффузного отражения в области 200–900 нм использовали волоконный спектрометр OceanOptics USB2000+XR1 (Ocean Optics, США), оснащенный источником света USB-DT и комплектуемый интегрирующей сферой IS80. В качестве белого стандарта использовали порошок сульфата бария марки «ч.д.а.». Измеренные спектры диффузного отражения перестраивали в виде функции $F(\hbar\omega)$, известной как функция Кубелки–Мунка [37]:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{1 - R^2}{2R},$$

где R – диффузное отражение, k – коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеяния. Положение запрещенной зоны оценивалось путем построения зависимости $\alpha^{1/2}(\hbar\omega) = F(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega$, где $F(\hbar\omega)$ – функция Кубелки–Мунка от спектра диффузного отражения. Линейную часть функции аппроксимировали прямой до пересечения с осью абсцисс [38].

Для измерения спектров люминесценции в области 700–1200 нм использовали автоматический спектрометрический комплекс на основе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) с полупроводниковым малошумящим фотодиодом PDF10/C (ThorLabs, США) в качестве приемника излучения. Источником возбуждения люминесценции служил лазерный диод NDB7675 (Nichia, Япония) с длиной волны 462 нм. Для возбуждения продуцирования активных форм кислорода НЧ TiO_2 использовали светодиодный модуль Nichia NCSU276C (Nichia, Япония) с длиной волны 365 нм, TDS-P001LAG05 (TDS Lighling Co., Китай) с длиной волны 520 нм и ксеноновую лампу LS-Xe-150 (ОКБ Спектр, Россия), комплектуемую интерференционными светофильтрами.

Измерение квантового выхода люминесценции производили при помощи стандартного ме-

тода сравнения с эталоном [39]. В качестве эталона использовали раствор индоцианина зеленого в диметилсульфоксиде с квантовым выходом люминесценции 13 % [40].

Измерение продуцирования супероксид аниона ($\text{O}_2^{\cdot-}$) производили хемилюминесцентным методом с применением люминола [41]. Интегральная интенсивность хемилюминесценции регистрировалась при помощи фотоэлектронного умножителя R928P (Hamamatsu, Япония), работающего в режиме счёта фотонов.

Детектирование перекиси водорода (H_2O_2) осуществлялось при помощи селективного сенсора Amplex UltraRed [42]. Регистрировали интенсивность люминесценции на длине волны 596 нм.

Концентрацию гидроксильного радикала ($\cdot\text{OH}$) определяли по люминесценции 7-гидроксикумарина (7HC) в области 470 нм [43].

Концентрацию синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) измеряли абсорбционным способом с применением раствора имидазола с добавлением красителя 4-нитрозо-N,N-диметиланилина (RNO) [44] в соотношении 160:1. Измерение производилось по уменьшению оптической плотности полосы поглощения RNO в области 445 нм.

Исследование структурных свойств образцов производили методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на просвечивающем электронном микроскопе LIBRA 120 (Carl-Zeiss, Германия) и рентгеновской дифрактометрии (XRD) при помощи рентгеновского дифрактометра THERMO ARL X'TRA (Thermofisher Scientific, Швейцария).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные свойства исследованных образцов

Структуру синтезированных НЧ TiO_2 исследовали методом рентгеновской дифракции. На рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма, полученная для излучения K_{α_1} меди (1.054 Å)

Анализ дифрактограмм показал наличие рефлексов, соответствующих кристаллической решетке анатаза, уширенных вследствие малого размера наночастиц [45]. Оценка размеров по формуле Шеррера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где β – полуширина рефлекса, λ – длина волны излучения (K_{α_1} Cu, 1.054 Å), θ – угол дифракции, показала наличие кристаллитов средним разме-

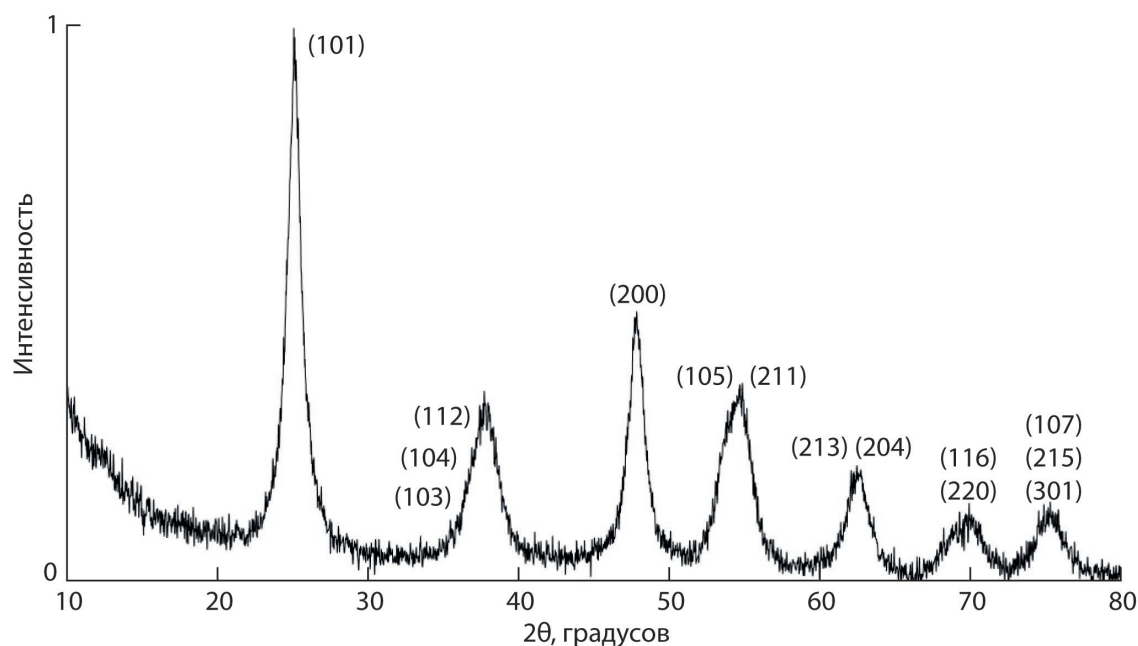


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма НЧ TiO_2

ром порядка 12 нм. Это согласуется с данными ПЭМ изображений, приведенных на рис. 2

Анализ ПЭМ изображений показал, что НЧ TiO_2 обладали формой близкой к сферической и имели средний размер порядка 11 нм с дисперсией ~27 %.

Образцы КТ Ag_2S имели средний размер 2.5 нм с дисперсией по размеру 35 и 40 % для $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ соответственно. Изуче-

ние ПЭМ изображений высокого разрешения показало наличие дифракции от кристаллографической плоскости (121) моноклинной кристаллической модификации Ag_2S (пространственная группа $P2_1/c$) с межплоскостным расстоянием ~0.27 нм). На ПЭМ изображениях НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ наблюдали скопления КТ вблизи поверхности наночастиц TiO_2 . Таким образом, можно сделать за-

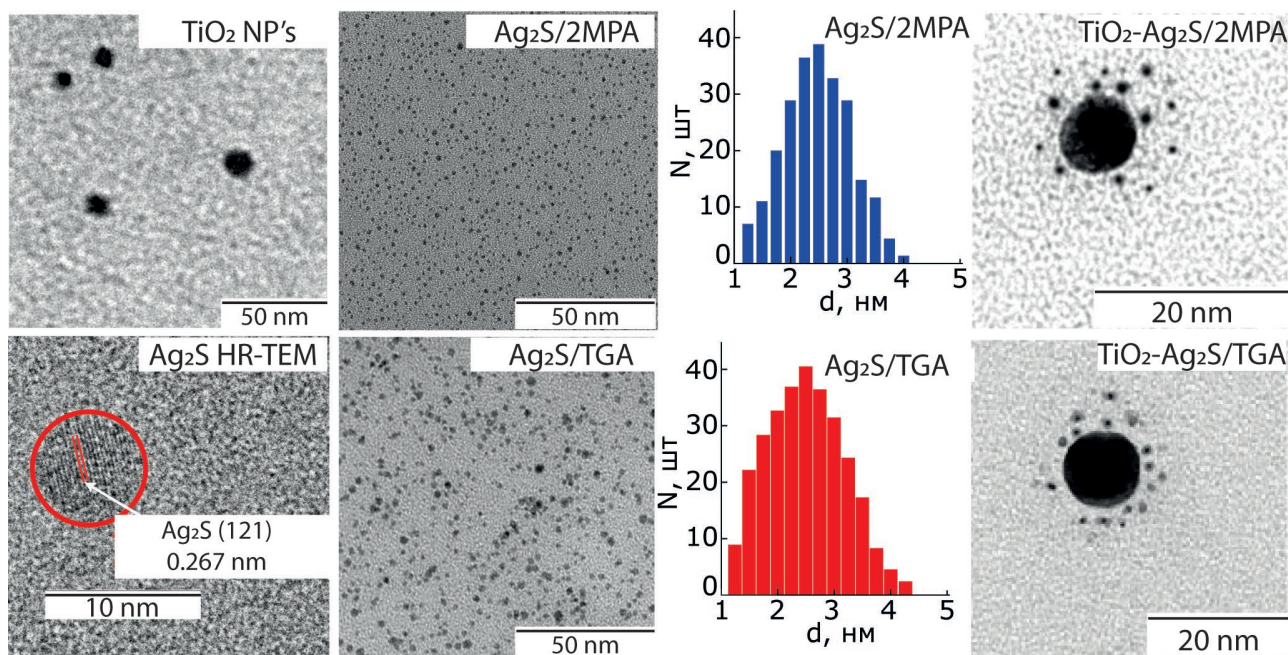


Рис. 2. ПЭМ изображения НЧ TiO_2 , КТ Ag_2S , НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$, гистограммы распределения по размерам КТ Ag_2S и ПЭМ изображение высокого разрешения нанокристалла Ag_2S

ключение об адсорбции КТ Ag_2S на поверхности НЧ TiO_2 .

3.2. Абсорбционные и люминесцентные свойства исследованных образцов

Спектры оптического поглощения представляли собой широкие полосы с краем поглощения, смещённым в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного Ag_2S (1.0 эВ). В области 700 нм (рис. 3а) наблюдали особенности, обусловленные экситонным поглощением. Используя данные о положении экситонного перехода, оценивали размер КТ в приближении эффективной массы [46]:

$$E_g^{\text{eff}} = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} + \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{\text{Ry}}^*$$

где E_g^{eff} – пик экситонного поглощения, E_g^{bulk} – ширина запрещенной зоны массивного кристалла, $\mu = \frac{m_e^* m_{h^+}^*}{m_e^* + m_{h^+}^*}$ – приведенная эффективная масса экситона, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость, $E_{\text{Ry}}^* = \frac{e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2 \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{h^+}^*} \right)}$

– эффективная энергия Ридберга. Средний размер для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ оказался около 2.4 нм, что близко к данным ПЭМ.

Край спектров поглощения, полученных из диффузного отражения (рис. 3б), для НЧ TiO_2 расположен в области 3.21 эВ, что совпадает

с данными о ширине запрещенной зоны анатаза (3.2 эВ) [14, 38]. Спектры поглощения НЧ $\text{TiO}_2-\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{TiO}_2-\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (рис. 3б) имеют сложную структуру и не являются простой суперпозицией спектров поглощения КТ Ag_2S и НЧ TiO_2 . Такое поведение спектров может являться результатом формирования агломератов КТ Ag_2S при адсорбции на поверхность НЧ TiO_2 , а также свидетельством возникновения переходов носителей заряда между компонентами гибридной системы НЧ TiO_2 – КТ Ag_2S .

В спектрах люминесценции образцов КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (рис. 4) наблюдали полосы люминесценции с максимумами при 890 нм (1.39 эВ) и 980 нм (1.27 эВ) и квантовым выходом 0.14 и 0.06 % соответственно. Величина стока сдвига пика люминесценции (0.4–0.5 эВ) и полуширина полос свечения ~ 0.3 эВ указывают на рекомбинационный характер люминесценции [26]. Стоит отметить тот факт, что при одинаковом среднем размере КТ в образцах пики люминесценции смещены на 90 нм друг относительно друга, что указывает на влияние поверхностного окружения на энергию центра люминесценции [26, 35, 36, 47].

Обнаружено уменьшение квантового выхода люминесценции КТ Ag_2S при декорировании ими НЧ TiO_2 в 70 раз для случая КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и в 12 раз для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Значительное тушение люминесценции указывает на формирование каналов переноса зарядов в наногетеросистеме. Таким образом, при формировании НЧ $\text{TiO}_2-\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{TiO}_2-\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ наблюдается

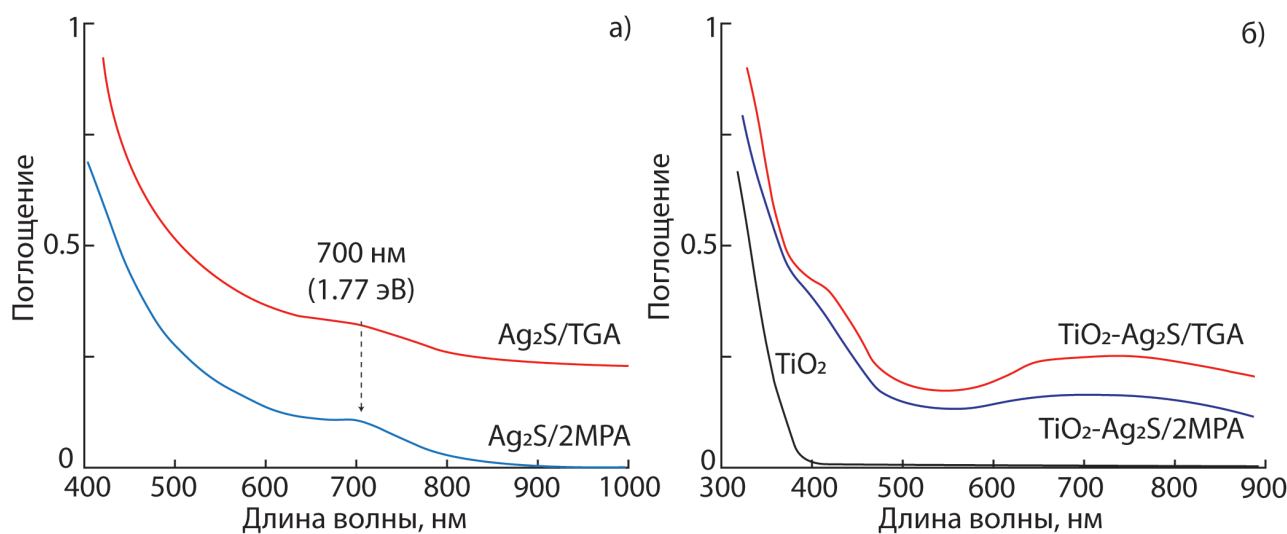


Рис. 3. (а) Спектры оптического поглощения КТ Ag_2S . (б) Спектры оптического поглощения, полученные с использованием методики диффузного отражения и уравнения Кубелки–Мунка НЧ TiO_2 , НЧ $\text{TiO}_2-\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и НЧ $\text{TiO}_2-\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$

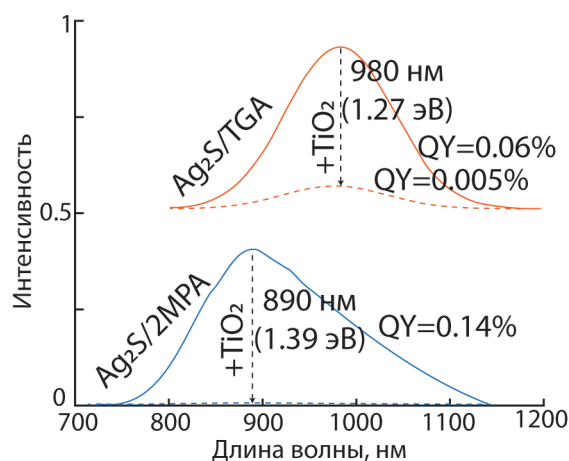


Рис. 4. Спектры люминесценции КТ Ag_2S и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$

трансформация структуры спектров оптического поглощения компонентов НС и тушение люминесценции КТ Ag_2S .

3.3. Сенсibilизация АФК изученными образцами наногетеросистем $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$

На рис. 5 приведены результаты измерений генерации АФК наногетеросистемами при возбуждении в области поглощения НЧ TiO_2 . НЧ TiO_2 в воде под действием излучения с длиной волны 365 нм продуцируют супероксид анион ($\text{O}_2^{\cdot-}$), синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$) и перекись водорода (H_2O_2), что согласуется с данными [13]. В коллоидных растворах КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ зарегистрировано только продуцирование перекиси водорода (рис. 5г), что ранее для КТ Ag_2S в литературе не отмечалось. Формирование наносистем приводит к изменению эффективности продуцирования всех типов АФК. При возбуждении

НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в области поглощения диоксида титана наблюдается ускорение продуцирования супероксид аниона в 1.24 и 1.2 раза, гидроксильного радикала в 156 и 115 раз и перекиси водорода в 4.14 и 3.4 раза соответственно относительно НЧ TiO_2 . При этом наблюдается снижение эффективности продуцирования синглетного кислорода в 2.1 и 1.25 раз соответственно для НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ по сравнению с НЧ TiO_2 .

При освещении КТ Ag_2S и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ излучением с длиной волны 520 нм, поглощаемым только КТ Ag_2S , наблюдали генерацию отдельных типов АФК (рис. 6). Обнаружено, что оба типа КТ Ag_2S продуцируют только перекись водорода примерно с одинаковой эффективностью. Не декорированные НЧ TiO_2 при фотовозбуждении с длиной волны 520 нм АФК не продуцируют.

Формирование НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ приводит к увеличению генерации перекиси водорода в 44 и 38.5 раз для видимого излучения (520 нм) по сравнению с исходными КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Кроме того, после декорирования образуется супероксид анион и гидроксильный радикал, причем эффективность НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ соответственно в 1.13 и 1.4 раза выше, чем НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Ни один образец не продуцирует синглетный кислород под действием излучения 520 нм.

3.4. Механизмы генерации АФК в исследуемых наногетеросистемах

Анализ данных [48–54] позволил определить возможные механизмы продуцирования АФК. Синглетный кислород продуцируется наногетеросистемой только при возбуждении в УФ области, причем ассоциация с КТ Ag_2S приводит к сни-

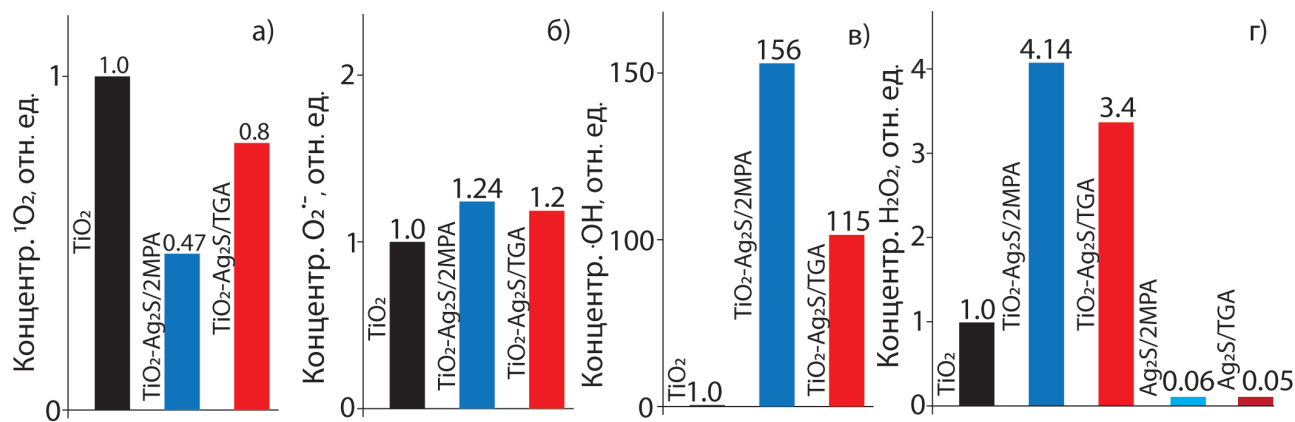


Рис. 5. Гистограммы относительных концентраций АФК, продуцируемых КТ Ag_2S и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ при возбуждении $\lambda = 365$ нм: синглетный кислород – (а), супероксид-анион – (б), гидроксильный радикал – (в), перекись водорода – (г). Гистограммы нормированы относительно TiO_2

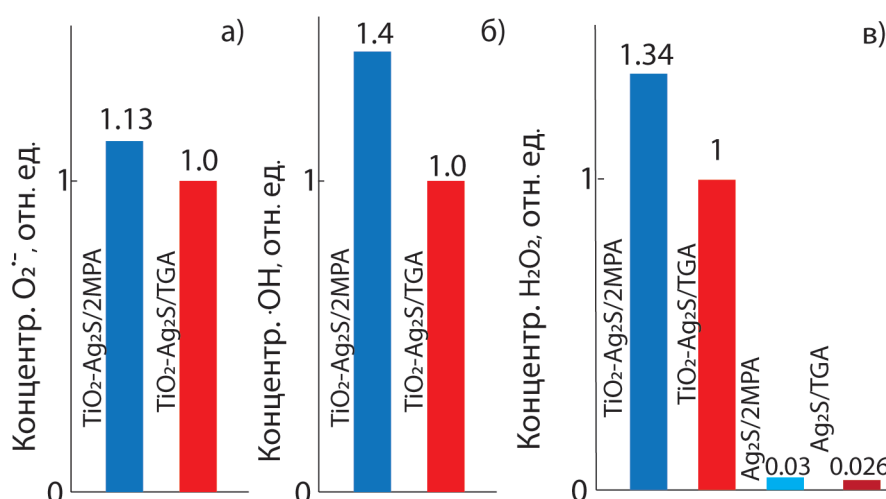


Рис. 6. Гистограммы относительных концентраций АФК, продуцируемых КТ Ag₂S и НС TiO₂-Ag₂S при возбуждении $\lambda = 520$ нм: супероксид-анион – (а), гидроксильный радикал – (б), перекись водорода – (в). Гистограммы нормированы относительно НС TiO₂-Ag₂S/TGA

жению эффективности. Это указывает на наличие переноса дырки от TiO₂ к Ag₂S и на то, что генерация ¹O₂ в системе происходит за счёт взаимодействия молекул супероксид-аниона с дырками, генерируемыми в TiO₂ под действием возбуждающего излучения, по механизму $O_2^{\bullet-} + h^+ \rightarrow {}^1O_2$ [53]. Отсутствие продуцирования ¹O₂ при освещении видимым излучением определяется отсутствием дырок в TiO₂. Для подтверждения этой гипотезы было измерена генерация АФК НС в присутствии в коллоидном растворе акцептора дырок – 1 % метанола (рис. 7а). Добавление 1 % метанола привело к девятикратному снижению эффективности генерации синглетного кислорода для TiO₂, а для НС TiO₂-Ag₂S – к более чем 20-ти.

Продуцирование H₂O₂ в КТ Ag₂S/2MPA и КТ Ag₂S/TGA осуществляется согласно реакции:

$O_2 + 2H^+ + 2h^+ \rightarrow H_2O_2$ [53]. В пользу этого указывает прекращение реакции при добавлении акцептора дырок (рис. 7б). В то же время, в НС вероятно процесс продуцирования H₂O₂ на поверхности НЧ TiO₂ при фотовозбуждении за счёт реакции $O_2^{\bullet-} + 2H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$ [53]. Увеличение эффективности продуцирования H₂O₂ НС TiO₂-Ag₂S при добавлении акцептора дырок в 3.8 раза, вероятно, является следствием ускорения рекомбинации дырок, и, следовательно, увеличения количества электронов, переносимых на TiO₂.

Продуцирование •OH радикалов происходит на поверхности TiO₂ путем разложения перекиси водорода согласно реакции: $H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$ [53]. При добавлении 1 % метанола продуцирование •OH радикалов усиливается в 2.4 раза, что является следстви-

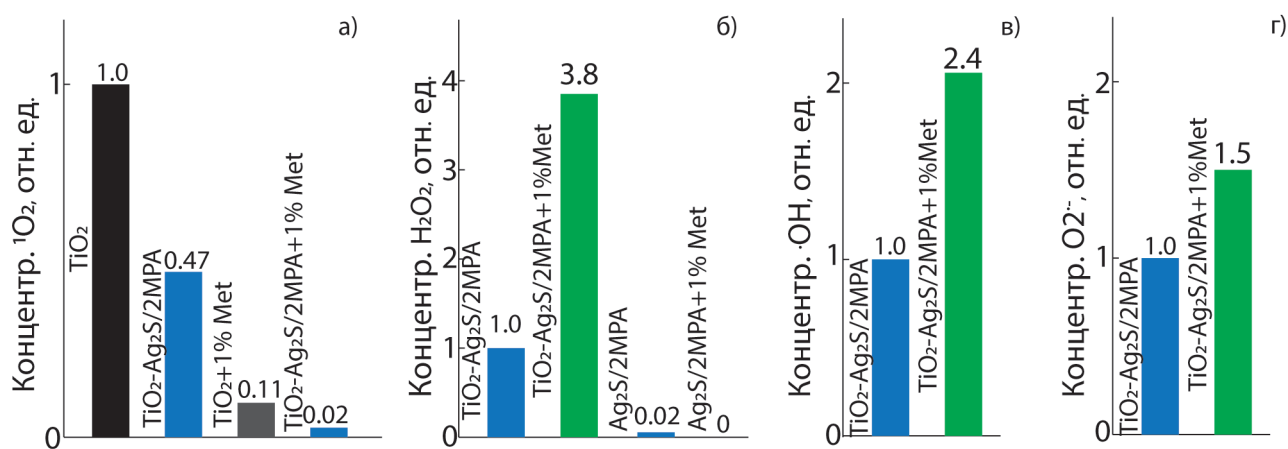


Рис. 7. Продуцирование АФК образцами НЧ TiO₂ и НС TiO₂-Ag₂S/2MPA в присутствии акцептора дырок (метанола): синглетного кислорода ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) – (а), перекиси водорода ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) – (б), гидроксильного радикала ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) – (в), супероксид аниона ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм) – (г)

ем увеличения концентрации перекиси в растворе.

Супероксид-анион генерируется НС на поверхности TiO_2 согласно реакции $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ [53, 54] аналогично случаю чистых НЧ TiO_2 . В пользу этого говорит отсутствие генерации $\text{O}_2^{\cdot-}$ чистыми КТ Ag_2S . Усиление продуцирования $\text{O}_2^{\cdot-}$ под действием УФ излучения является следствием более эффективного переноса электронов с КТ Ag_2S на НЧ TiO_2 , косвенно подтверждаемого тушением люминесценции КТ при сборке НС.

На основании предложенных реакций составлена схема фотопроцессов в НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ при возбуждении излучением из видимой области спектра (рис. 8). Фотогенерированные электроны с уровней размерного квантования КТ Ag_2S переходят в зону проводимости НЧ TiO_2 , где, локализуясь в приповерхностном слое, взаимодействуют с молекулами H_2O и O_2 , растворенного в воде, с выделением супероксид аниона, гидроксильного радикала и перекиси водорода. Дырки, находящиеся на уровнях размерного квантования КТ Ag_2S , взаимодействуют с ионами водорода и молекулами кислорода, в результате чего продуцируется перекись водорода. Восстановление НС происходит за счет поглощения свободных носителей заряда из окружаю-

щей среды (H_2O), формирующихся при распаде короткоживущих АФК.

4. Заключение

Установлены новые закономерности процессов фотосенсибилизации активных форм кислорода НЧ TiO_2 (анатаза), декорированными КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Обнаружено снижение квантового выхода люминесценции КТ Ag_2S (для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ в 70 раз, для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ в 12 раз) при декорировании НЧ TiO_2 , что является признаком разделения носителей заряда между компонентами наносистемы. Фотовозбуждение КТ Ag_2S сопровождается продуцированием перекиси водорода. Показано, что формирование НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ (при возбуждении в области поглощения TiO_2) приводит к увеличению эффективности продуцирования супероксид аниона в 1.2–1.4 раза, перекиси водорода в 4–6 раз, гидроксильного радикала в 100–150 раз и снижает эффективность продуцирования синглетного кислорода до двух раз. При возбуждении НС в видимой области обнаружена отсутствующая для чистых НЧ TiO_2 фотосенсибилизация супероксид-аниона, гидроксильного радикала и перекиси водорода. Отмечено, что тип поверхностного окружения КТ влияет на эффективность проду-

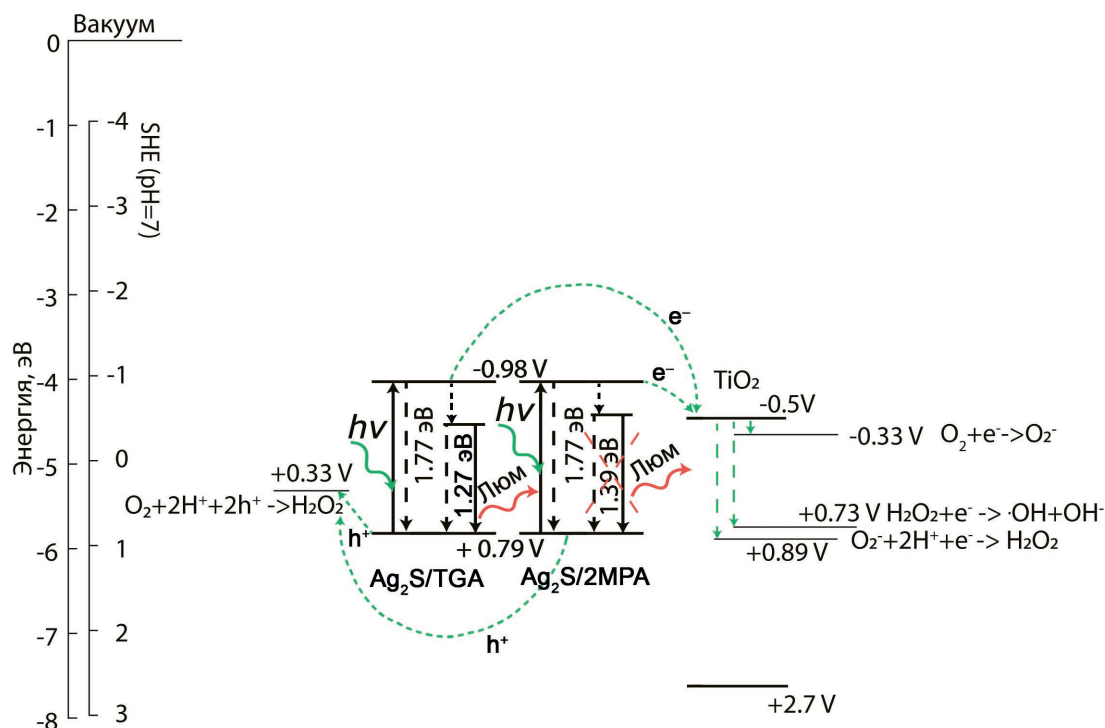


Рис. 8. Схема фотопроцессов и фотокаталитических реакций в изученных образцах НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ и НС $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ при возбуждении $\lambda = 520$ нм. Данные об окислительно-восстановительных потенциалах и расположениях зон взяты из [1, 2, 10, 25, 46, 48–54]

цирования отдельных АФК – при возбуждении системы излучением из видимой области спектра НС, выполненные на основе КТ $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МРА}$, продуцируют АФК в 1.1–1.4 раза активнее НС на основе КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Сформулирована схема фотопроецтов, определяющих генерацию АФК.

Заявленный вклад авторов

Овчинников О. В. – руководитель научного исследования, научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования. Смирнов М. С. – научное редактирование текста, постановка экспериментов, обсуждение результатов исследования. Асланов С. В. – исполнение научного исследования, написание статьи. Перепелица А. С. – исполнение научного исследования, научное редактирование текста. Гурев А. П. – проведение экспериментов по измерению продуцирования H_2O_2 . Попов В. Н. – обсуждение результатов, научное редактирование текста. Цыбенко Ф. А. – исполнение научного исследования. Хуссейн А. М. Х. – исполнение научного исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. *Nanomaterials for solar cell applications*. S. Thomas, E. H. M. Sakho, N. Kalarikkal, S. O. Oluwafemi, J. Wu (eds.). Amsterdam: Elsevier; 2019. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03432-0>
2. Yang D. *Titanium dioxide – material for a sustainable environment*. London: IntechOpen; 2018. 518 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70290>
3. Roose B., Pathak S., Steiner U. Doping of TiO_2 for sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*. 2015;44: 8326–8349. <https://doi.org/10.1039/C5CS00352K>
4. Hou X., Aitola K., Lund P. D. TiO_2 nanotubes for dye-sensitized solar cells – A review. *Energy Science & Engineering*. 2021;9(7): 921–937. <https://doi.org/10.1002/ese3.831>
5. He F., Jeon W., Choi W. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. *Nature Communications*. 2021;12: 2528. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22839-0>
6. Ochiai T., Hoshi T., Silmen H., Nakata K., Murakami T., Tatejima H., Koide Y., Houas A., Horie T., Morito Y., Fujishima A. Fabrication of a TiO_2 nanoparticles impregnated titanium mesh filter and its application for environmental purification. *Catalysis Science*

& Technology. 2011;1: 1324–1327. <https://doi.org/10.1039/C1CY00185J>

7. Stefanov B. *Photocatalytic TiO_2 thin films for air cleaning: Effect of facet orientation, chemical functionalization, and reaction conditions*. Doctor's thesis of philosoph. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis; 1307. 2015. 148 pp.

8. Chiarello G. L., Dozzi M. V., Selli E. TiO_2 -based materials for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Energy Chemistry*. 2017;26(2): 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.005>

9. Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S. C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO_2 : A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;244(5): 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>

10. Yu J., Qi L., Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/ TiO_2 nanosheets with exposed (001) facets. *Journal of Physical Chemistry C*. 2010;114(30): 13118–13125. <https://doi.org/10.1021/jp104488b>

11. Binas V., Venieri D., Kotzias D., Kiriakidis G. Modified TiO_2 based photocatalysts for improved air and health quality. *Journal of Materiomics*. 2017;3(1): 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.11.002>

12. Magalhães P., Andrade L., Nunes O. C., Mendes A. Titanium dioxide photocatalysis: fundamentals and application on photoactivation. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2017;51(2): 91–129. Available at: https://ipme.ru/e-journals/RAMS/no_25117/01_25117_magalhaes.pdf

13. Nakata K., Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012;13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>

14. Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.-S., Hagfeldt A., Guo J. Probing the optical property and electronic structure of TiO_2 nanomaterials for renewable energy applications. *Chemical Review*. 2014;114: 9662–9707. <https://doi.org/10.1021/cr5000893>

15. Reddy K., Manorama S. V., Ramachandra Reddy A. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;78(1): 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7)

16. Zhu T., Gao S.-P. The stability, electronic structure, and optical property of TiO_2 Polymorphs. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(21): 11385–11396. <https://doi.org/10.1021/jp412462m>

17. Qin L., Wang G., Tan Y. Plasmonic Pt nanoparticles – TiO_2 hierarchical nano-architecture as a visible light photocatalyst for water splitting. *Scientific Re-*

- ports. 2018;8: 16198. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33795-z>
18. Yoo S. M., Rawala J. S. B., Lee J. E., Kim J., Ryu H.-Y., Park D.-W., Lee W. I. Size-dependence of plasmonic Au nanoparticles in photocatalytic behavior of Au/TiO₂ and Au@SiO₂/TiO₂. *Applied Catalysis A: General*. 2015;499: 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.003>
19. Khlyustova A., Sirotkin N., Kusova T. Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. *Materials Advances*. 2020;1: 1193–1201. <https://doi.org/10.1039/D0MA00171F>
20. Ansari S. A., Khan M. M., Ansari M. O., Cho M. H. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New Journal of Chemistry*. 2016;40: 3000–3009. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03478G>
21. He J., Du Y., Bai Y., An J., Cai X., Chen Y., Wang P., Yang X., Feng Q. Facile formation of anatase/rutile TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Molecules*. 2019;24: 2996. <https://doi.org/10.3390/molecules24162996>
22. Padayachee D., Mahomed A. S., Singh S., Friedrich H. B. Effect of the TiO₂ anatase/rutile ratio and interface for the oxidative activation of n-octane. *ACS Catalysis*. 2020;10(3): 2211–2220. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04004>
23. Wageh S., Al-Ghamdi A. A., Soylu M., Al-Turki Y., Al-Senany N., Yakuphanoglu F. CdS quantum dots and dye co-sensitized nanorods TiO₂ solar. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2014;9(5): 662–665. <http://dx.doi.org/10.1166/jno.2014.1651>
24. Zumeta-Dubé I., Ruiz-Ruiz V.-F., Díaz D., Rodil-Posadas S., Zeinert A. TiO₂ sensitization with Bi₂S₃ quantum dots: The inconvenience of sodium ions in the deposition procedure. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(22): 11495–11504. <https://doi.org/10.1021/jp411516a>
25. Guo Y., Lei H., Li B., Chen Z., Wen J., Yang G., Fang G. Improved performance in Ag₂S/P3HT hybrid solar cells with a solution processed SnO₂ electron transport layer. *RSC Advances*. 2016;6: 77701–77708. <https://doi.org/10.1039/C6RA19590C>
26. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S. IR luminescence mechanism in colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2020;227: 117526. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
27. Zhu L., Meng Z., Thisha G., Oh W.-C. Hydrothermal synthesis of porous Ag₂S sensitized TiO₂ catalysts and their photocatalytic activities in the visible light range. *Chinese Journal of Catalysis*. 2012;33(2–3): 254–260. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60296-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60296-3)
28. Yadav S., Jeevanandam P. Synthesis of Ag₂S-TiO₂ Nanocomposites and their catalytic activity towards rhodamine B photodegradation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;649: 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.184>
29. Ghafoor S., Ata S., Manmood N., Arshad S. B. Photosensitization of TiO₂ nanofibers by Ag₂S with the synergistic effect of excess surface Ti³⁺ states for enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight. *Scientific Reports*. 2017;7: 255. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00366-7>
30. Li Z., Xiong S., Wang G., Xie Z., Zhang Z. Role of Ag₂S coupling on enhancing the visible-light-induced catalytic property of TiO₂ nanorod arrays. *Scientific Reports*. 2016;6: 19754. <https://doi.org/10.1038/srep19754>
31. Dong M., Li Q.-H., Li R., Cui Y.-Q., Wang X.-X., Yu J.-Q., Long Y.-Z. Efficient under visible catalysts from electrospun flexible Ag₂S/TiO₂ composite fiber membrane. *Journal of Materials Science*. 2021;56: 7966–7981. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05796-3>
32. Zhu L., Meng Z.-D., Oh W.-C. MWCNT-Based Ag₂S-TiO₂ nanocomposites photocatalyst: ultrasound-assisted synthesis, characterization, and enhanced catalytic efficiency. *Journal of Nanomaterials*. 2012;586520. <https://doi.org/10.1155/2012/586526>
33. Yang M., Shi X. Biosynthesis of Ag₂S/TiO₂ nanotubes nanocomposites by *Shewanella oneidensis* MR-1 for the catalytic degradation of 4-nitrophenol. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26(12): 12237–12246. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04462-1>
34. Tachan Z., Hod I., Shalom M., Grinis L., Zaban A. The importance of the TiO₂/quantum dots interface in the recombination processes of quantum dot sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(11): 3841. <https://doi.org/10.1039/C3CP44719G>
35. Ovchinnikov O. V., Aslanov S. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Perepelitsa A. S. Photostimulated control of luminescence quantum yield for colloidal Ag₂S/2-MPA quantum dots. *RSC Advances*. 2019;9: 37312–37320. <https://doi.org/10.1039/C9RA07047H>
36. Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Kondratenko T. S., Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Khokhlov V. U., Tatyana E. P., Matsukovich A. S. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Optical and Quantum Electronics*. 2020;52: 198. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
37. Kubelka P., Munk F. An article on optics of paint layers. *Fuer Tekn. Physik*. 1931;12: 593–609.
38. Murphy A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*.

- 2007;91: 1326–1337. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>
39. Lakowitz R. *Principles of Fluorescent Spectroscopy* 3-ed. Springer; 2006. 954 pp.
40. Reindl S., Penzkofer A., Gong S.-H., Landthaler M., Szeimies R. M., Abels C., Bäuml W. Quantum yield of triplet formation for indocyanine green. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997;105(1): 65–68. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(96\)04584-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(96)04584-4)
41. Bedouhene S., Moulti-Mati F., Hurtado-Nedelec M., Dang P. M.-C., El-Benna J. Luminol-amplified chemiluminescence detects mainly superoxide anion produced by human neutrophils. *American Journal of Blood Research*. 2017;7(4): 41–48. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5545213/>
42. Mohanty J. G., Jaffe J. S., Schulman E. S., Raible D. G. A highly sensitive fluorescent micro-assay of H₂O₂ release from activated human leukocytes using a dihydroxyphenoxazine derivative. *Journal of Immunological Methods*. 1997;202(2): 133–141. [https://doi.org/10.1016/S0022-1759\(96\)00244-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1759(96)00244-X)
43. Wafi A., Szabó-Bárdos E., Horváth O., Makó E., Jakab M., Zsirka B. Coumarin-based quantification of hydroxyl radicals and other reactive species generated on excited nitrogen-doped TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2021;404: 112913. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112913>
44. Herman J., Neal S. L. Efficiency comparison of the imidazole plus RNO method for singlet oxygen detection in biorelevant solvents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2019;411(20): 5287–5296. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01910-2>
45. Ijadpanah-Saravi H., Safari M., Khodadadi-Darban A., Rezaei A. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater. *Analytical Letters*. 2014;47(10): 1772–1782. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.880170>
46. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Physical Review B*. 1988;38(14): 9797–9805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.9797>
47. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Асланов С. В. Квантовый выход люминесценции и константы рекомбинации в коллоидных core/shell квантовых точках Ag₂S/ZnS и Ag₂S/SiO₂. *Оптика и спектроскопия*. 2020;128(12): 1926–1932. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.12.50331.206-20>
48. Athanasekou C. P., Likodimos V., Falaras P. Recent developments of TiO₂ photocatalysis involving advanced oxidation and reduction reactions in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(6): 7386–7394. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.026>
49. Turrens J. F. Mitochondrial formation of reactive oxygen species. *The Journal of Physiology*. 2003;552(2): 335–44. <https://doi.org/10.1113/jphysiol.2003.049478>
50. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008;63(12): 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
51. Kohtani S., Yoshioka E., Miyabe H. Photocatalytic hydrogenation on semiconductor particles. In: *Hydrogenation* (ed. I. Karame). *IntechOpen*. 2012. 340 pp. <https://doi.org/10.5772/45732>
52. Bard A. J., Parsons R., Jordan J. *Standart potentials in aqueous solutions*. Routledge, 1985. 848 pp. <https://doi.org/10.1201/9780203738764>
53. Nosaka Y., Nosaka A. Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chemical Reviews*. 2017;117: 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
54. Беловолова Л. В. Активные формы кислорода в водных средах (обзор). *Оптика и спектроскопия*. 2020;128 (7): 923–942. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.07.49565.64-20>

Информация об авторах

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, декан физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>
ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>
smirnov_m_s@mail.ru

Перепелица Алексей Сергеевич, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1264-0107>
a-perepelitsa@yandex.ru

Асланов Сергей Владимирович, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3961-2480>
windmaster7@yandex.ru

Попов Василий Николаевич, д. б. н., профессор, заведующий кафедрой генетики, цитологии и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1294-8686>
pvn@bio.vsu.ru

Гуреев Артем Петрович, к. б. н., старший преподаватель кафедры генетики, цитологии и биотехнологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3562-5329>

gureev@bio.vsu.ru

Цыбенко Федор Андреевич, студент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

ozzy.642@yandex.ru

Хуссейн Алаа Мохаммед Хуссейн, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

alaa.hussein@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022; одобрена после рецензирования 20.07.2022; принята к публикации 15.08.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.