

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.8, 535.34, 53.043

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

**Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками PbS**

А. С. Перепелица, С. В. Асланов, О. В. Овчинников<sup>✉</sup>, М. С. Смирнов, И. Г. Гревцева, А. Н. Латышев, Т. С. Кондратенко

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

**Аннотация**

Разработка новых эффективных фотокатализаторов на основе наноструктурированных материалов, обладающих широким спектром fotocувствительности в видимой и ближней ИК области и высокой эффективностью генерации активных форм кислорода, является актуальной научной задачей. Целью данной работы являлось установление возможности фотосенсибилизации наночастицами (НЧ)  $\text{TiO}_2$ , декорированными коллоидными квантовыми точками (КТ) PbS, пассивированными 3-меркаптопропионой кислотой (ЗМПА), процесса генерации активных форм кислорода (АФК) и увеличения спектральной чувствительности синтезированных наногетеросистем в красную область.

В работе проведен анализ фотокаталитических свойств НЧ  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза средним размером 12 нм, декорированных коллоидными КТ PbS средним размером 2.7 нм, пассивированных ЗМПА. Выполнено структурное и спектральное обоснование формирования наногетероструктур НЧ  $\text{TiO}_2$  – КТ PbS/ЗМПА. При помощи абсорбционных и люминесцентных методик произведена оценка эффективности генерации различных АФК наногетероструктурами НЧ  $\text{TiO}_2$  – PbS/ЗМПА и их отдельными компонентами в условиях возбуждения УФ и видимым излучением.

Показано, что декорирование НЧ  $\text{TiO}_2$  КТ PbS приводит к увеличению спектральной области чувствительности к генерации активных форм кислорода от УФ до 1100 нм. Обнаружено увеличение эффективности генерации перекиси водорода наногетероструктурами по сравнению с отдельными КТ PbS и наночастицами  $\text{TiO}_2$ .

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

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2021-1351).

**Благодарности:** Структурные исследования выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ВГУ».

**Для цитирования:** Перепелица А. С., Асланов С. В., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Латышев А. Н., Кондратенко Т. С. Фотосенсибилизация активных форм кислорода наночастицами диоксида титана, декорированными квантовыми точками PbS. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(0): 215–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

**For citation:** Perepelitsa A. S., Aslanov S. V., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Latyshev A. N., Kondratenko T. S. Photosensitising reactive oxygen species with titanium dioxide nanoparticles decorated with PbS quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(0): 215–224. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>

✉ Овчинников Олег Владимирович, e-mail: [Ovchinnikov\\_O\\_V@rambler.ru](mailto:Ovchinnikov_O_V@rambler.ru)

© Перепелица А. С., Асланов С. В., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Гревцева И. Г., Латышев А. Н., Кондратенко Т. С., 2023



## 1. Введение

Разработка эффективных фотокатализаторов различных составов, обладающих протяженным спектром fotocувствительности и высокой эффективностью продуцирования активных форм кислорода (АФК), является, является актуальной научной и технологической задачей [1]. Традиционно для фотокатализа интерес представляют наночастицы (НЧ) широкозонных полупроводников, таких как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$  и др. [1]. Они обладают высокой фотокаталитической активностью и стабильностью, но не лишены недостатков. Ключевой проблемой традиционных фотокатализаторов является отсутствие их fotocувствительности к видимой и ближней ИК области спектра [1]. Этого достигают в случае наночастиц широкозонных полупроводников путем легирования атомами неметаллов (S, N, C и др.) и ионами металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  и др.), гибридной ассоциации с молекулами органических красителей, декорирования поверхности НЧ плазмонными наночастицами (Cu, Au, Ag, Pt) или полупроводниковыми коллоидными квантовыми точками (КТ) ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CdSe}$  и др.) [1–4]. Особый интерес представляет декорирование поверхности НЧ  $\text{TiO}_2$  коллоидными КТ узкозонных полупроводников ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$  и др.). Для  $\text{PbS}$  характерна малая ширина запрещенной зоны и большой боровский радиус экситона Ванье-Мотта (~ 18 нм) [5]. Эти свойства позволяют управлять положением пика экситонного поглощения в области 800–2400 нм [6], и, соответственно, областью спектральной сенсбилизации НЧ  $\text{TiO}_2$ .

В работах [7, 8] продемонстрирована возможность увеличения фотокаталитической активности нанотрубок  $\text{TiO}_2$  размером 90–100 нм при декорировании их поверхности КТ  $\text{PbS}$  размером 4–5 нм. В этом случае нанокристаллы  $\text{PbS}$  выращивали непосредственно на поверхности нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . Показано, что декорирование нанотрубок  $\text{TiO}_2$  приводит к увеличению фотокаталитической активности. Также имеются отдельные работы [9], предлагающие способ увеличения спектральной чувствительности гетеросистемы  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  размером ~20 нм за счет осаждения на их поверхность КТ  $\text{PbS}$  средним размером 3–5 нм, диспергированных в толуоле. Указанный подход обеспечивает увеличение области спектральной чувствительности фотокатализатора до 610 нм в зависимости от размера КТ. Однако систематическое рассмотрение оптических и фотокаталитических свойств гетеросистем на основе НЧ  $\text{TiO}_2$  и КТ  $\text{PbS}$  в литературе пока не выполнено.

Целью данной работы являлось установление возможности фотосенсибилизации АФК в присутствии наногетероструктур НЧ  $\text{TiO}_2$  – КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  в видимой и ближней ИК области.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Методики синтеза образцов

Использованные реактивы: нитрат свинца ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), 3-меркаптопропионовая кислота (ЗМРА), сульфид натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ), 2Н-1-бензопиранон-2 (кумарин), имидазол, 4-нитрозо-N,N-диметиланилин (RNO) приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Amplex UltraRed и пероксидаза хрена были приобретены у Thermofisher Scientific.

Коллоидные КТ  $\text{PbS}$  были синтезированы в воде. В качестве пассиватора использовали ЗМРА. В водный раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (1.5 ммоль и 200 мл воды) добавляли ЗМРА (1.5 ммоль) при температуре 30 °С с последующим доведением уровня pH до 10 раствором  $\text{NaOH}$ . Затем при постоянном перемешивании с помощью перистальтического насоса добавляли 50 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  (0.8 ммоль), служащего источником серы. Данное соотношение реагентов обеспечивало формирование КТ  $\text{PbS}$  с концентрацией  $6 \cdot 10^{-3}$  моль КТ/л в воде. Для удаления побочных продуктов реакции КТ  $\text{PbS}$  осаживали ацетоном и центрифугировали с последующим редиспергированием в воде.

Полученные КТ  $\text{PbS}$  использовали для формирования наногетероструктур с НЧ  $\text{TiO}_2$ . Методика аналогична описанной в работах [10, 11]. Для сборки наногетероструктур НЧ  $\text{TiO}_2$  диспергировали в воде и обрабатывали ультразвуком с частотой 60 kHz до образования равномерной суспензии. Далее суспензию смешивали с раствором КТ и высушивали при комнатной температуре. Из полученного порошка серого цвета удаляли свободные КТ.

### 2.2. Оборудование и методики экспериментов

Структурные исследования полученных образцов были выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 PLUS (Carl Zeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ и рентгеновского дифрактометра THERMO ARL X'TRA (ThermoFisher, Швейцария).

Спектры оптического поглощения коллоидного раствора КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  и спектры диффуз-

ного отражения порошков наногетероструктур  $\text{TiO}_2$  –  $\text{PbS}/3\text{MPA}$  регистрировали спектрометром USB2000+ с комбинированным источником излучения USB-DT и интегрирующей сферой IS80 (Ocean Optics, USA). В качестве белого стандарта при измерении спектров диффузного отражения использовали порошок сульфата бария марки («ч.д.а.»). Коэффициент поглощения вычисляли из экспериментальных спектров диффузного отражения, используя функцию Кубелки–Мунка  $F(R)$  [12]:

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

где  $R$  – диффузное отражение,  $k$  – коэффициент поглощения,  $s$  – коэффициент рассеяния.

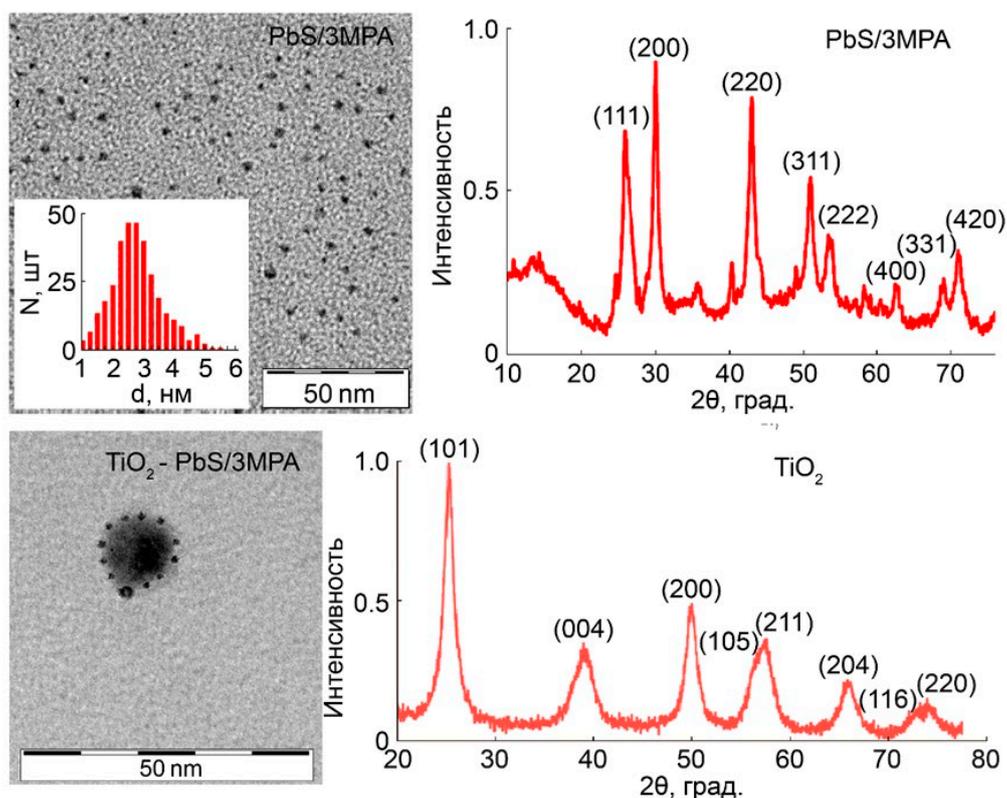
Спектры люминесценции КТ в области 800–1400 нм записывали с помощью автоматического спектрометрического комплекса на основе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) и фотодиода PDF-10С/М (ThorLabs, USA) в качестве приемника излучения. Источником возбуждения служил полупроводниковый лазерный диод LD PLTB450 (Osram, Germany) с длиной волны 445 нм и оптической мощностью 400 мВт.

Детектирование активных форм кислорода проводили с помощью стандартных абсорбционных и фотолюминесцентных методик [13]. Контроль продуцирования перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) производили с помощью селективного сенсора Amplex UltraRed [14] в присутствии пероксидазы путем измерения скорости разгорания люминесценции сенсора на длине волны 596 нм. Концентрацию гидроксильного радикала ( $\cdot\text{OH}$ ) определяли по люминесценции 7-гидроксикумарина (7НС) в области 470 нм, продуцируемого в растворе кумарина в присутствии  $\cdot\text{OH}$ -радикалов [15]. Наличие синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) контролировали абсорбционным способом с применением раствора имидазола с добавлением красителя 4-нитрозо-N,N-диметиланилина (RNO) в соотношении 160:1 по уменьшению оптической плотности полосы поглощения RNO в области 445 нм [16].

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Структурные свойства исследованных образцов

ПЭМ изображения продемонстрировали формирование ансамблей коллоидных КТ  $\text{PbS}$  со средним размером нанокристаллов  $\sim 2.7$  нм и дисперсией по размеру  $\sim 25\%$  (рис. 1).



**Рис. 1.** ПЭМ изображения и рентгеновские дифрактограммы: КТ  $\text{PbS}/3\text{MPA}$ , НЧ  $\text{TiO}_2$  и наногетеросистем НЧ  $\text{TiO}_2$  –  $\text{PbS}/3\text{MPA}$

Рентгеноструктурный анализ, выполненный для излучения линии  $K_{\alpha 1}$  меди (1.54 Å), показал формирование кристаллитов, положение рефлексов от которых соответствует кубической ГЦК решетке PbS ( $Fm\bar{3}m$ ) [17] (рис. 1). Оценки среднего размера кристаллитов, выполненные по формуле Дебая–Шеррера [18], показали значенные размеры кристаллитов ~ 3 нм, что коррелирует с данными ПЭМ.

По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что НЧ  $TiO_2$  обладали средним размером 12 нм и кристаллической структурой анатаза (рис. 1). На изображениях ПЭМ смесей КТ PbS и НЧ  $TiO_2$  хорошо видны наночастицы средним размером 12 нм, на поверхности которых присутствуют значительно более мелкие НЧ с размером порядка 2–3 нм (рис. 1). Сопоставление размеров обнаруженных наночастиц для смесей и аналогичных размеров для исходных компонентов позволяют предположить, что на микрофотографиях ПЭМ смесей присутствуют НЧ  $TiO_2$  на поверхности которых адсорбированы КТ PbS.

### 3.2. Абсорбционные и люминесцентные свойства исследованных образцов

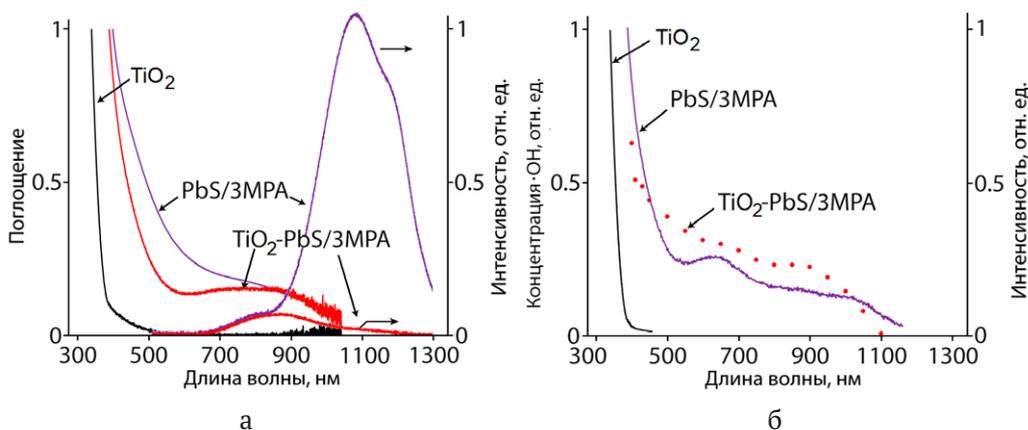
Спектр оптического поглощения КТ PbS/ЗМРА представляет собой широкую бесструктурную полосу с краем вблизи 1300 нм (рис. 2а) и слабыми особенностями в области 500 и 1000 нм. Причиной отсутствия экситонной структуры в спектре оптического поглощения КТ PbS являются несколько факторов: 1) дисперсия КТ по размеру, обнаруженная при анализе микрофотографий ПЭМ; 2) нестехиометрия нанокристаллов PbS, на возникновение которой в наноразмерных кристал-

лах PbS указывалось в работе [19]. В таком случае для КТ PbS спектр оптического поглощения будет определяться не только переходами между уровнями размерного квантования в КТ, но и переходами с участием локализованных состояний.

Край собственного поглощения НЧ  $TiO_2$ , полученный из спектров диффузного отражения (рис. 2а), расположен вблизи 3.21 эВ и соответствует ширине запрещенной зоны  $TiO_2$  с кристаллической структурой анатаза (3.2 эВ) [20, 21]. С длинноволновой стороны от края собственного поглощения в области 3.0–3.2 эВ присутствует некоторая оптическая плотность, обусловленная переходами типа разрешенная зона-локализованное состояние. На поглощение локализованными состояниями в кристаллах  $TiO_2$  указывалось в работе [13].

Для смесей НЧ  $TiO_2$  и КТ PbS/ЗМРА наблюдается трансформация спектров оптического поглощения. Спектр поглощения смесей (рис. 2а) имеет сложную структуру и не является простой суммой спектров компонентов. В частности, на фоне сильного поглощения НЧ  $TiO_2$  (в области энергий квантов больше 3.2 эВ), наблюдается широкая полоса поглощения в диапазоне 400–1100 нм (1–3.1 эВ). Область поглощения НЧ  $TiO_2$  изменений не претерпевает. Таким образом, трансформация структуры полосы поглощения длинноволновой области, за которую ответственны КТ PbS в смесях, и наличие полосы поглощения в области 200–400 нм, за которую ответственны НЧ  $TiO_2$ , также как и структурные данные указывают на формирование наногетероструктур НЧ  $TiO_2$  – PbS/ЗМРА.

В люминесценции также наблюдаются значительные изменения при формировании нано-



**Рис. 2.** (а) спектры оптического поглощения и фотолюминесценции  $TiO_2$ , КТ PbS/ЗМРА и наногетеросистем НЧ  $TiO_2$  – PbS/ЗМРА; (б) спектр возбуждения фотолюминесценции КТ PbS/ЗМРА и спектральные зависимости чувствительности продуцирования  $\cdot OH$  радикала в присутствии суспензий НЧ  $TiO_2$  и наногетеросистем НЧ  $TiO_2$  – PbS/ЗМРА

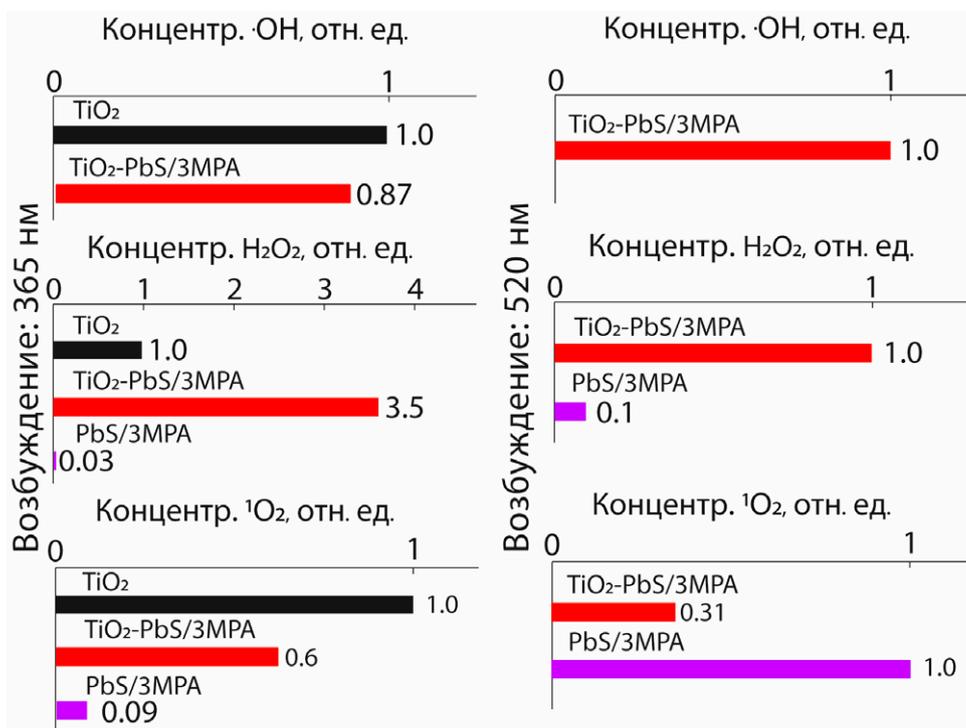
гетероструктур НЧ  $\text{TiO}_2$  –  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ . Оно сопровождается тушением полосы люминесценции КТ  $\text{PbS}$  в области 1100–1200 нм. Схожую картину наблюдали в работах [10, 11] для НЧ  $\text{TiO}_2$ , декорированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Тушение люминесценции КТ  $\text{PbS}$  при их адсорбции на интерфейсах НЧ  $\text{TiO}_2$  также указывает на формирование наногетероструктур и свидетельствует в пользу переноса фотовозбуждённых носителей заряда между компонентами наноструктуры. В тоже время частичное сохранение люминесценции в полосе с максимумом 890 нм указывает на отсутствие взаимодействия между КТ  $\text{PbS}$  размером менее 2.5 нм (самых маленьких), содержащихся в ансамблях, и поверхностью НЧ  $\text{TiO}_2$ , что определяется смещением уровней размерного квантования КТ  $\text{PbS}$  и состояний НЧ  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3. Сенсибилизация АФК полученными образцами

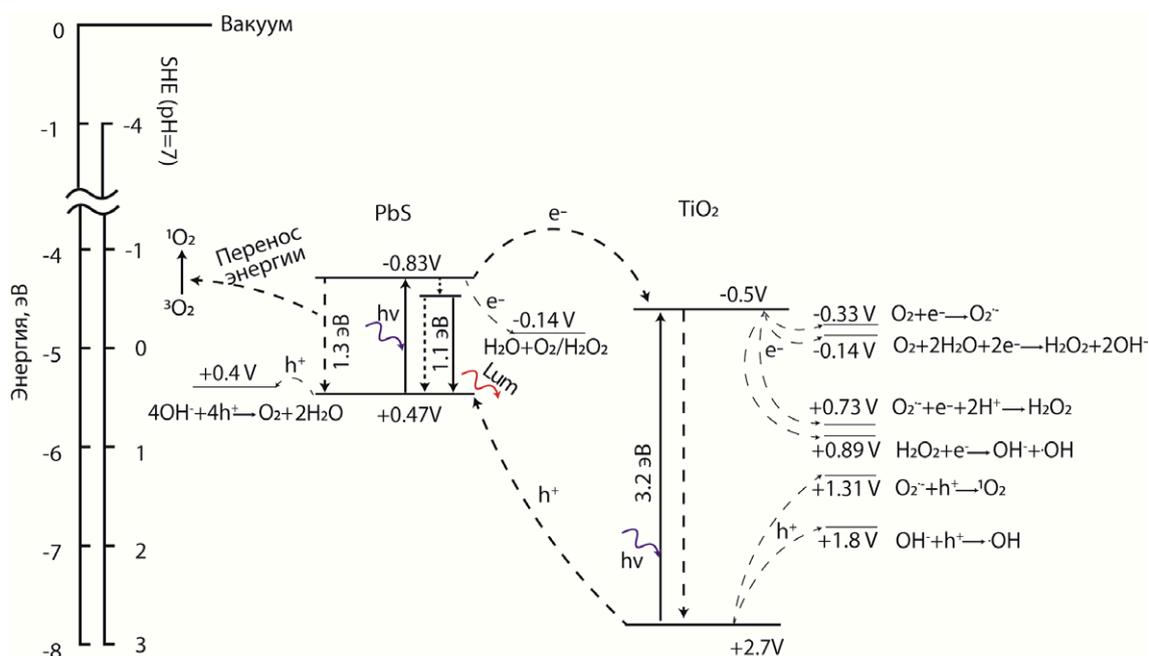
На рис. 3 приведены результаты измерений генерации АФК наногетероструктурами НЧ  $\text{TiO}_2$  –  $\text{КТ PbS}/\text{ЗМРА}$  при возбуждении излучением из УФ и видимой областей спектра. Здесь необходимо отметить, что при УФ возбуждении электроны и дырки генерируются как в  $\text{TiO}_2$ , так и в КТ  $\text{PbS}$ , а при возбуждении из видимого диапазона – преимущественно в КТ  $\text{PbS}$ . Применение

видимого излучения позволит установить факт фотосенсибилизации  $\text{TiO}_2$  с помощью КТ  $\text{PbS}$  к данному диапазону. С другой стороны, селективное возбуждение компонентов поможет детализировать механизмы фотокаталитических реакций в гетеросистемах НЧ  $\text{TiO}_2$  – КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ . Используемые методики детектирования АФК показали генерацию синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ), гидроксильного радикала ( $\cdot\text{OH}$ ) и перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в суспензиях НЧ  $\text{TiO}_2$  под действием излучения с длиной волны 365 нм, что согласуется с данными работы [22]. В коллоидных растворах КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  зарегистрирована генерация перекиси водорода и синглетного кислорода (рис. 4), что ранее для КТ  $\text{PbS}$  в литературе не отмечалось.

Формирование наногетероструктур приводит к изменению эффективности генерации всех типов АФК. При УФ возбуждении НЧ  $\text{TiO}_2$ , декорированных КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ , в области поглощения диоксида титана наблюдали снижение эффективности генерации гидроксильного  $\cdot\text{OH}$  радикала на 10 %, синглетного кислорода на 40 % и увеличение генерации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в 3.5 раза относительно чистых НЧ  $\text{TiO}_2$ . Эффективность генерации синглетного кислорода и перекиси водорода созданными наногетеросистемами при возбуждении в УФ области спектра относительно



**Рис. 3.** Гистограммы относительных скоростей продуцирования гидроксильного радикала ( $\cdot\text{OH}$ ), перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) в присутствии суспензий НЧ  $\text{TiO}_2$ , КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  и наногетеросистем НЧ  $\text{TiO}_2$  –  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  при возбуждении излучением из УФ и видимой области спектра



**Рис. 4.** Схема фотопроцессов и фотокаталитических реакций в наногетеросистеме НЧ  $\text{TiO}_2$  –  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ . Данные об окислительно-восстановительных потенциалах и расположениях зон взяты из [13, 23–28]

чистых КТ  $\text{PbS}$  увеличивалась в 6.6 и 120 раз соответственно.

При освещении КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  излучением с длиной волны 520 нм, наблюдали генерацию перекиси водорода и синглетного кислорода. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  при возбуждении излучением 520 нм не проявляли признаков генерации АФК. Формирование наногетероструктур НЧ  $\text{TiO}_2$  – КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  приводит к фотосенсибилизации  $\cdot\text{OH}$  радикала, не наблюдаемого в чистых КТ  $\text{PbS}$ , увеличению генерации перекиси водорода в 10 раз по сравнению с исходными КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ , и снижению эффективности генерации синглетного кислорода в три раза. При этом для наногетеросистем НЧ  $\text{TiO}_2$  – КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  обнаружена широкая полоса фоточувствительности к генерации  $\cdot\text{OH}$  радикала в диапазоне от 300 до 1100 нм, отсутствующая для исходных компонентов (НЧ  $\text{TiO}_2$  и КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ ) (рис. 2б). Форма полосы фотосенсибилизации  $\cdot\text{OH}$  радикала качественно совпадает со спектром возбуждения фотолюминесценции КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ , что в совокупности с обнаруженным тушением фотолюминесценции при формировании наногетероструктур указывает на участие экситонов, возбуждаемых в КТ в процессе генерации АФК.

#### 3.4. Эмпирическая модель генерации АФК в исследуемых образцах

На основании полученных результатов появляется возможность обоснования в общем виде

схемы взаимного расположения энергетических уровней КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  и НЧ  $\text{TiO}_2$  (рис. 4). Здесь необходимо отметить, что генерация  $\cdot\text{OH}$  радикала и перекиси водорода происходит в результате реакции с переносом носителей заряда [13, 23–28], напротив, продуцирование синглетного кислорода возможно как в результате переноса носителей заряда, так и безызлучательного переноса энергии от наногетеросистемы (или одного из компонентов) к молекуле невозбуждённого триплетного кислорода [31]. Сборка наногетероструктур НЧ  $\text{TiO}_2$  – КТ  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$  сопровождается сильным тушением люминесценции КТ  $\text{PbS}$ , что интерпретировано как разделение фотовозбуждённых носителей заряда между компонентами. Причём эффективное разделение носителей заряда наблюдается как при фотовозбуждении в области сильного поглощения  $\text{TiO}_2$  (УФ область), так и заметного поглощения КТ  $\text{PbS}$  (520 нм). Одновременно наблюдается перераспределение эффективности продуцирования АФК наногетероструктурами НЧ  $\text{TiO}_2$  –  $\text{PbS}/\text{ЗМРА}$ . Примечателен факт, что при фотовозбуждении наногетеросистемы в области поглощения КТ  $\text{PbS}$  (520 нм) эффективно продуцируется  $\cdot\text{OH}$  радикал, что указывает на формирование каналов фотопереноса заряда между компонентами системы. Действительно, сопоставление энергии сродства к электрону для НЧ  $\text{TiO}_2$  и КТ  $\text{PbS}$  (с учётом размерного эф-

фекта для уровней электрона и дырки) позволяет предположить формирование гетеросистемы второго типа, т. е. квантово-размерные состояния проводимости для КТ PbS оказываются выше дна зоны проводимости НЧ TiO<sub>2</sub>. В таком случае наиболее вероятен фотоперенос электронов от КТ PbS к НЧ TiO<sub>2</sub> в зону проводимости. При этом дырки остаются локализованными в КТ PbS, что блокирует рекомбинацию носителей заряда и способствует их участию в каталитических реакциях генерации АФК.

В таком случае электроны в НЧ TiO<sub>2</sub> могут взаимодействовать с адсорбированными молекулами H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>, продуцировать гидроксильный радикал ·ОН и перекись водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Для продуцирования перекиси водорода известна реакция: O<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> + 2H<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для которой необходим фотоэлектрон из зоны проводимости TiO<sub>2</sub> [13, 23–28]. Формирование гетеросистемы в таком случае должно способствовать увеличению эффективности генерации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, как при возбуждении в УФ области, так и в видимой, что и наблюдается в эксперименте. Генерация ·ОН радикала в присутствии TiO<sub>2</sub> может обеспечиваться двумя реакциями, как с участием электронов из зоны проводимости (1) TiO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + e<sup>-</sup> → ·ОН + OH<sup>-</sup> [13, 23–28], так и дырок из валентной зоны (2) TiO<sub>2</sub> (2) OH<sup>-</sup> + h<sup>+</sup> → ·ОН. Разделение носителей заряда в гетеросистеме способствует локализации дырки в PbS, что блокирует реакцию (2). В таком случае эффективность генерации ·ОН радикала при сборке гетеросистемы может уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте при возбуждении в УФ области. Под действием видимого излучения электрон и дырка генерируются в КТ PbS. Взаимное расположение уровней КТ PbS и НЧ TiO<sub>2</sub> способствует переходу электрона в зону проводимости TiO<sub>2</sub>. Этот фотовозбуждённый электрон из зоны проводимости TiO<sub>2</sub> может участвовать в генерации ·ОН радикала по реакции (1). Действительно, для гетеросистем обнаружена генерация ·ОН радикала под действием видимого излучения, что не свойственно отдельным компонентам. Для того, чтобы предложенная схема генерации ·ОН радикала под действием видимого излучения была замкнута, и фотокатализатор мог действовать неограниченное время, необходимо восстановление КТ PbS. В работе показано, что генерация ·ОН радикала под действием видимого излучения не насыщается. Однако к настоящему моменту времени механизм восстановления КТ PbS не установлен, что будет предметом отдельного исследования.

Как уже отмечалось, генерация синглетного кислорода возможна как в результате переноса носителей заряда (электрона и дырки), так и безызлучательного переноса энергии от наногетеросистемы (или одного из компонентов) к молекуле невозбуждённого триплетного кислорода [23–28,30,31]. В случае УФ возбуждения TiO<sub>2</sub> основным механизмом признаётся двухступенчатый процесс: (3) O<sub>2</sub> + e → O<sub>2</sub><sup>·-</sup> и (4) O<sub>2</sub><sup>·-</sup> + h<sup>+</sup> → <sup>1</sup>O<sub>2</sub> [13, 27]. Процесс генерации синглетного кислорода КТ PbS, обнаруженный нами, энергетически невозможен по реакции (4), поскольку уровень размерного квантования для дырок в КТ PbS расположен выше окислительного потенциала O<sub>2</sub><sup>·-</sup>/<sup>1</sup>O<sub>2</sub>. В таком случае возможен только обменно-резонансный механизм безызлучательного переноса энергии возбуждения от КТ PbS к <sup>3</sup>O<sub>2</sub> и возбуждение последнего в синглетное состояние <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Косвенно подтверждает эту схему резкое снижение эффективности генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub> НЧ TiO<sub>2</sub> (УФ возбуждение) при внесении акцептора дырок в раствор, что блокирует реакцию (4). Добавление акцептора дырок к КТ PbS не изменяет скорости генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. В гетеросистемах снижение скорости генерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub> при возбуждении видимым излучением по сравнению с чистыми КТ PbS определяется эффективным разделением носителей заряда между компонентами. Отметим, что нами не обнаружено сообщений о фотогенерации <sup>1</sup>O<sub>2</sub> КТ PbS. Это наблюдалось для КТ углерода, CdS и ZnS [30, 31].

#### 4. Заключение

Разработана методика декорирования поверхности НЧ TiO<sub>2</sub> коллоидными КТ PbS средним размером 2.7 нм, полученными в водном растворе 3-меркаптопропионовой кислоты. Обнаружены спектральные проявления формирования наногетеросистемы НЧ TiO<sub>2</sub> – PbS/ЗМПА: i) в абсорбционных свойствах наблюдается трансформация полос поглощения КТ PbS при адсорбции на поверхность НЧ TiO<sub>2</sub>; ii) обнаружено тушение люминесценции КТ PbS в области 1000–1400 нм при формировании наногетеросистем НЧ TiO<sub>2</sub> – КТ PbS/ЗМПА. Проведены исследования возможности генерации АФК полученными наногетеросистемами. Обнаружена генерация синглетного кислорода и перекиси водорода в присутствии КТ PbS. Показано, что при декорировании поверхности НЧ TiO<sub>2</sub> наблюдается снижение эффективности генерации гидроксильного радикала на 10 %, синглетного кислорода на 40 % от

носителем чистых НЧ  $\text{TiO}_2$ . Отмечено увеличение скорости генерации перекиси водорода до 3.5 раз относительно НЧ  $\text{TiO}_2$  и до 150 раз относительно КТ PbS/ЗМРА при возбуждении УФ излучением. Обнаружена генерация АФК при возбуждении излучением из видимой области спектра, отсутствующая для чистых НЧ  $\text{TiO}_2$ . Продемонстрировано усиление генерации перекиси водорода в 10 раз и ослабление продуцирования синглетного кислорода в 3 раза относительно чистых КТ PbS. Установлена сенсбилизация гидроксильного радикала, отсутствующая для чистых КТ PbS. Установлено увеличение области возбуждения продуцирования АФК до 1100 нм. Составлена эмпирическая модель фотопроцессов в исследованных наногетеросистемах.

### Заявленный вклад авторов

Перепелица А. С. – исполнение научного исследования, написание статьи, научное редактирование текста; Асланов С. В. – исполнение научного исследования, научное редактирование текста; Овчинников О. В. – руководитель научного исследования, научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Смирнов М. С. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Гревцева И. Г. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Латышев А. Н. – научное редактирование текста, обсуждение результатов исследования; Кондратенко Т. С. – научное редактирование текста, обсуждение результатов 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. *Micro and nano technologies, nanotechnology and photocatalysis for environmental applications*. М. Tahir, М. Rafique, М. Rafique (eds.). Amsterdam: Elsevier Inc. 2020. 244 p.
2. Huang F., Yan A., Zhao H. Influences of doping on photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. In: *Semiconductor photocatalysis – materials, mechanisms and applications*. <https://doi.org/10.5772/63234>
3. Li R., Li T., Zhou Q. Impact of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) modification on its application to pollution treatment – a review. *Catalysts*. 2020;10(7): 804. <https://doi.org/10.3390/catal10070804>

4. Janczarek M., Kowalska E. On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems. *Catalysts*. 2017;7(11): 317. <https://doi.org/10.3390/catal7110317>
5. Kang I., Wise F. W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots. *Journal of the Optical Society of America B*. 1997;14, (7): 1632–1646. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.001632>
6. Su G., Liu C., Deng Z., Zhao X., Zhou X. Size-dependent photoluminescence of PbS QDs embedded in silicate glasses. *Optical Materials Express*. 2017;7(7): 2194–2207. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002194>
7. Zhang H., Gao Y., Zhu G., Li B., Gou J., Cheng X. Synthesis of PbS/ $\text{TiO}_2$  nano-tubes photoelectrode and its enhanced visible light driven photocatalytic performance and mechanism for purification of 4-chlorobenzoic acid. *Separation and Purification Technology*. 2019;227: 115697. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115697>
8. Ratanatawanate C., Tao Y., Balkus K. J. Jr. Photocatalytic activity of PbS quantum dot/ $\text{TiO}_2$  nanotube composites. *Journal of Physical Chemistry*. C 2009;113(24): 10755–10760. <https://doi.org/10.1021/jp903050h>
9. Wang C., Thompson R. L., Ohodnicki P., Baltrus J., Matranga C. Size-dependent photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  with PbS quantum dot sensitized  $\text{TiO}_2$  heterostructured photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21: 13452. <https://doi.org/10.1039/C1JM12367J>
10. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Асланов С. В., Перепелица А. С. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  для фотокаталитических приложений. *Физика твердого тела*. 2021;63(11): 1766–1773. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51574.19s>
11. Овчинников О. В., Смирнов М. С., Перепелица А. С., ... 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>
12. Kubelka P., Munk F. An article on optics of paint layers. *Fuer Tekn. Physik*. 1931;12: 593–609.
13. 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>
14. Mohanty J. G., Jaffe J. S., Schulman E. S., Raible D. G. A highly sensitive fluorescent micro-assay of  $\text{H}_2\text{O}_2$  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)

15. 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 TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2021;404: 112913. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112913>
16. 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>
17. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Пущин В. Г., Ремпель А. А. Микроструктура нанокристаллических порошков и пленок PbS. *Неорганические материалы*. 2012;48(1): 26–33. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17312807>
18. Гусев А. И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. М.: Физматлит; 2005. 416 с.
19. Садовников С. И., Ремпель А. А. Нестехиометрическое распределение атомов серы в структуре сульфида свинца. *Доклады академии наук*. 2009;428(1): 48–52. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12901819>
20. Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y.-S., Hagfeldt A., Guo J. Probing the optical property and electronic structure of TiO<sub>2</sub> nanomaterials for renewable energy applications. *Chemical Review*. 2014;114: 9662–9707. <https://doi.org/10.1021/cr5000893>
21. 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>
22. Nakata K., Fujishima A. TiO<sub>2</sub> 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>
23. Athanasekou C. P., Likodimos V., Falaras P. Recent developments of TiO<sub>2</sub> 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>
24. 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>
25. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008;63(12): 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
26. Kohtani S., Yoshioka E., Miyabe H. Photocatalytic hydrogenation on semiconductor particles. In: *Hydrogenation*. I. Karame (ed.). *IntechOpen*. 2012. 340 p. <https://doi.org/10.5772/45732>
27. Bard A. J., Parsons R., Jordan J. *Standart potentials in aqueous solutions*. Routledge, 1985. 848 p. <https://doi.org/10.1201/9780203738764>
28. 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>
29. Segets D., Lucas J. M., Klupp Taylor R. N., Scheele M., Zheng H., Alivisatos A. P., Peukert W. Determination of the quantum dot band gap dependence on particle size from optical absorbance and transmission electron microscopy measurements. *ACS Nano*. 2012,6(10): 9021–9032. <https://doi.org/10.1021/nn303130d>
30. Ge J., Jia Q., Liu W.,... Wang P. Carbon dots with intrinsic theranostic properties for bioimaging, red-light-triggered photodynamic/photothermal simultaneous therapy in vitro and in vivo. *Advanced Healthcare Materials*. 2016;5(6): 665–675. <https://doi.org/10.1002/adhm.201500720>
31. Bailón-Ruiz S., Perales-Pérez O. J. Generation of singlet oxygen by water-stable CdSe(S) and ZnSe(S) quantum dots. *Applied Materials Today*. 2017;9: 161–166. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.06.006>

### Информация об авторах

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

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

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

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

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

*Гревцева Ирина Геннадьевна*, к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>

[grevtseva\\_ig@inbox.ru](mailto:grevtseva_ig@inbox.ru)

*Латышев Анатолий Николаевич*, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7271-0795>

[latyshev@phys.vsu.ru](mailto:latyshev@phys.vsu.ru)

*Кондратенко Тамара Сергеевна*, д. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4936-0130>

[tamara-shatskikh@rambler.ru](mailto:tamara-shatskikh@rambler.ru)

*Поступила в редакцию 29.10.2022; одобрена после рецензирования 05.12.2022; принята к публикации 20.12.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.*