

Фотокаталитические свойства гибридных наноструктур на основе наночастиц TiO₂ и полупроводниковых квантовых точек*

© Е.П. Колесова¹, А.О. Орлова¹, В.Г. Маслов¹, Ю.К. Гунько^{1,2},
О. Cleary², А.В. Баранов¹, А.В. Федоров¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Trinity College,
Dublin, Ireland

e-mail: e.p.kolesova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.02.2018 г.

Сформированы многослойные гибридные наноструктуры на основе наночастиц TiO₂ и полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS. Продемонстрирована генерация активных форм кислорода гибридными наноструктурами под действием излучения видимого диапазона, что свидетельствует об эффективном фотоиндуцированном переносе электрона от квантовых точек к наночастицам диоксида титана в составе гибридных наноструктур.

DOI: 10.21883/OS.2018.07.46273.60-18

Введение

Бактериальные инфекции представляют серьезную опасность для человечества. Несмотря на высокий уровень развития медицины, ежегодно от бактериальных инфекций умирает около 15 миллионов человек. Появление новых штаммов устойчивых к антибиотикам бактерий значительно повышает опасность бактериальных инфекций, и распространенные инфекции в ближайшем будущем могут стать смертельными [1]. Хорошо известно, что многие наноматериалы обладают антибактериальным действием [2]. Одним из механизмов, приводящих к гибели бактерии, является окислительный стресс, вызванный взаимодействием бактерии с активными формами кислорода (АФК) [3]. Наночастицы диоксида титана (TiO₂) обладают высокой фотокаталитической активностью, что делает их перспективным антибактериальным агентом [4]. Наночастицы генерируют больше активных форм кислорода, чем их объемные аналоги благодаря большей площади поверхности наночастиц. Кроме того, средняя концентрация активных форм кислорода, генерируемых наночастицами TiO₂, значительно выше, чем у других наночастиц оксидов металлов (ZnO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, CeO₂ и CuO) [5]. Однако ширина запрещенной зоны TiO₂ составляет 3.2 eV и, следовательно, наночастицы TiO₂ поглощают исключительно излучение УФ диапазона, которое обладает стерилизующими свойствами и небезопасно для человеческого организма [6]. Формирование гибридных наноструктур на основе наночастиц TiO₂ и полупроводниковых нанокристаллов может решить эту проблему и способно объединить уникальные свойства компонент, входящих в их состав [7]. Полупроводниковые нанокристаллы, в

* The 1st International School-conference for young researchers „Smart nanosystems for translation medicine“, November 28–29, 2017, St. Petersburg, Russia.

том числе и квантовые точки (КТ) широко используются в гибридных наноструктурах в качестве донора заряда и энергии, кроме того, характеризуются высоким коэффициентом экстинкции в видимой области спектра [8]. В случае гибридных наноструктур на основе КТ и наночастиц TiO₂ может быть реализован эффективный перенос электрона из зоны проводимости КТ в зону проводимости TiO₂ [9]. Таким образом, гибридные наноструктуры TiO₂/КТ будут обладать антибактериальными свойствами под действием излучения видимого диапазона за счет фотопереноса электрона от КТ к наночастице TiO₂, и эффективность этого процесса определяет потенциальную антибактериальную активность структур.

Формирование многослойных гибридных наноструктур позволяет добиться лучшей химической стабильности гибридных структур по сравнению с коллоидными структурами. Существует достаточно много подходов к получению многослойных гибридных структур, однако следует помнить, что в этом случае остро встает вопрос о равномерности распределения наночастиц КТ, как и другие коллоидные наночастицы, имеют тенденцию к агрегации, что приводит к значительному снижению эффективности переноса электрона от КТ за счет появления нового безызлучательного канала релаксации электронного возбуждения КТ [10], который может конкурировать с переносом электрона. В коллоидном растворе и КТ, и наночастицы TiO₂ представляют собой комплекс с молекулой-стабилизатором их поверхности, которая обеспечивает их растворимость. Существует ряд работ, демонстрирующих влияние стабилизатора на оптические свойства нанокристаллов и на эффективность переноса электрона [11,12]. Ранее нами было исследовано влияние стабилизатора поверхности КТ на морфологию гибридных наноструктур с наночастицами диоксида титана и на эффективность переноса электрона

в данных структурах. Было выявлено, что использование молекул триоктилфосфиноксид (ТОРО) в качестве стабилизатора поверхности КТ позволяет минимизировать количество макроагрегатов КТ и реализовать эффективный фотоиндуцированный перенос электрона от КТ к наночастицам диоксида титана в многослойных структурах данного типа [13].

В настоящей работе многослойные гибридные наноструктуры формировались модифицированной технологией Ленгмюра–Блоджетт, которая позволяет получать сухие слои наночастиц с относительно равномерным распределением [14]. Были исследованы люминесцентные свойства КТ в составе гибридных наноструктур и возможность генерации активных форм кислорода данными наноструктурами под действием излучения УФ и видимого диапазона. Продемонстрирована генерация АФК гибридными наноструктурами $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ под действием излучения видимого диапазона, что свидетельствует об эффективном переносе электрона от КТ к наночастице TiO_2 и наглядно демонстрирует потенциал применения таких структур в качестве антибактериальных систем.

Материалы и методы

Для формирования наноструктур в работе использовались КТ I типа CdSe/ZnS со средним диаметром 5.5 nm и наночастицы TiO_2 с диаметром 2 nm, синтезированные согласно работам [15,16]. Перед формированием наноструктур с поверхности КТ и наночастиц TiO_2 был удален избыток молекул стабилизатора (триоктилфосфиноксид и олеиновая кислота) по приведенной в работе [17] процедуре. При формировании наноструктур на стандартное предметное стекло последовательно наносились слои наночастиц TiO_2 и КТ. Для нанесения использовалась модифицированная технология Ленгмюра–Блоджетт [18]. Исследование слоев наночастиц, нанесенных на диэлектрическую подложку данным способом, с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что толщина каждого нанесенного слоя соответствует 1–2 монослоям наночастиц [19]. Сформированные наноструктуры содержали в среднем пять монослоев КТ и пять монослоев наночастиц диоксида титана.

Морфология и люминесцентные свойства образцов исследовались с помощью конфокального люминесцентного микроскопа LSM 710 (Zeiss). Для исследования генерации активных форм кислорода использовался селективный химический сенсор *p*-Nitrosodimethylaniline (RNO) [20]. При взаимодействии сенсора с активными формами кислорода происходит его фотообесцвечивание в полосе поглощения на 440 nm. Для исследования возможности генерации АФК структурами под действием излучения УФ и видимого диапазона гибридные наноструктуры были сформированы на стенках тонкой собирающейся кюветы. Такой подход позволил

оптимизировать концентрацию химического сенсора и увеличить активную площадь гибридной структуры, которая вступает во взаимодействие с сенсором. В качестве источников внешнего излучения использовались ртутная лампа (из спектра излучения ртутной лампы с помощью фильтров выделялась длина волны излучения 365 nm) и светодиод с максимумом излучения на длине волны 530 nm. В качестве референтных образцов использовались сухие слои КТ и наночастиц TiO_2 с такой же поверхностной концентрацией, как и в гибридных наноструктурах.

Квантовый выход люминесценции измерялся с использованием родамина 6G как эталона.

Результаты и обсуждение

Ранее нами были исследованы два метода формирования гибридных наноструктур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$: центрифугирование и модифицированная техника Ленгмюра–Блоджетт [14]. Было выявлено, что при использовании центрифугирования при формировании гибридных наноструктур происходит образование агрегатов КТ. Формирование агрегатов КТ приводит к ухудшению фотостабильности гибридных наноструктур, которая является ключевым параметром их функциональности [21]. Кроме того, велика вероятность возникновения дополнительных каналов безызлучательной релаксации электронного возбуждения КТ, связанных с их взаимодействием в агрегатах [22]. Поэтому в настоящей работе для формирования наноструктур использовалась модифицированная технология Ленгмюра–Блоджетт. На рис. 1 приведено люминесцентное изображение гибридных наноструктур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$, нанесенных на предметное стекло, полученное с помощью конфокального люминесцентного микроскопа. Из рис. 1 видно, что на фоне равномерно люминесцирующего слоя наблюдаются ярко люминесцирующие области микронного размера, которые соответствуют макроагрегатам КТ. Однако их размер и количество оказалось относительно невелико по сравнению с другими методами формирования структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ (например, центрифугирование). Было продемонстрировано, что образование подобных агрегатов не приводит к ухудшению стабильности наноструктур под действием внешнего излучения [13].

Функциональность данных гибридных наноструктур зависит от эффективности фотопереноса электрона от КТ к наночастице TiO_2 [23]. Поэтому необходимыми этапами для формирования структур с максимальной эффективностью является исследование фотокаталитической активности гибридных наноструктур и оценка эффективности переноса электрона. В исследуемых структурах фотоперенос электрона является еще одним каналом релаксации электронного возбуждения в КТ, который может эффективно конкурировать с их экситонной люминесценцией [24]. Эффективность переноса электрона зависит от соотношения констант скоростей

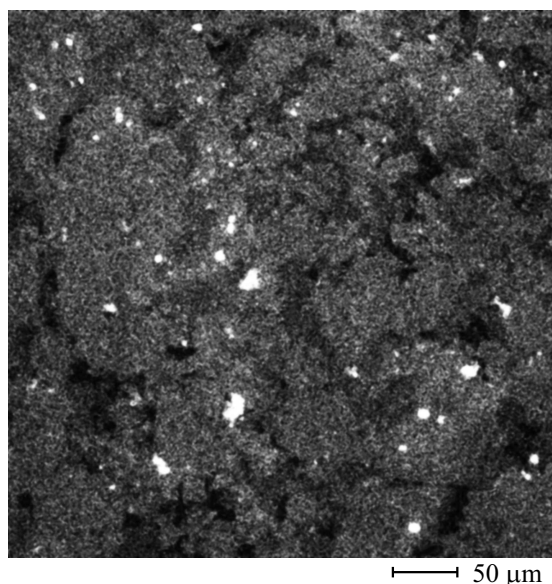


Рис. 1. Люминесцентное изображение гибридных наноструктур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$, сформированных модифицированной технологией Ленгмюра–Блоджетт, полученное с помощью конфокального микроскопа. Возбуждение люминесценции диодным лазером с длиной волны излучения 405 nm.

всех каналов релаксации электронного возбуждения в КТ:

$$Q_{\text{ET}} = \frac{k_{\text{ET}}}{k_r + k_{nr} + k_{\text{ET}}},$$

где Q_{ET} — эффективность переноса электрона от КТ к наночастице TiO_2 , k_{ET} — константа скорости этого процесса, k_r и k_{nr} — излучательная и безызлучательная константы КТ соответственно.

Следовательно, при появлении в гибридных наноструктурах нового эффективного канала релаксации электронного возбуждения, связанного с переносом электрона, должно наблюдаться тушение люминесценции КТ в гибридных наноструктурах по сравнению со свободными КТ. Полагая, что излучательная константа у CdSe КТ ($k_r = 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ [25]) в составе гибридных наноструктур с наночастицами диоксида титана не меняется и что доминирующим механизмом тушения люминесценции КТ в данных наноструктурах является фотоиндуцированный перенос электрона, можно оценить константу скорости этого процесса. В таблице сведены оценки квантового выхода люминесценции КТ и эффективности переноса электрона в гибридных структурах $\text{TiO}_2/\text{КТ}$, выполненные на основании изменения люминесцентных свойств КТ в составе структур по сравнению со свободными КТ. В качестве референтного образца использовались сухие слои КТ CdSe/ZnS , нанесенные на предметное стекло при тех же условиях, что и гибридные структуры. Как видно из таблицы, при формировании структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ происходит 4-кратное сокращение квантового выхода люминесценции КТ с 12 до 3%, т.е. тушение люминесценции КТ в гибридных

наноструктурах составляет 75%. Считая, что все наблюдаемое тушение связано именно с переносом электрона, константа скорости этого процесса (k_{ET}) по нашим оценкам составляет $2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, что в 5 раз больше, чем излучательная константа КТ.

Как показали расчеты, эффективность переноса электрона от КТ к наночастице TiO_2 составляет 40%, и, следовательно, такие наноструктуры способны генерировать активные формы кислорода под действием видимого излучения. Эффективность генерации АФК оценивалась по фотообесцвечиванию химического сенсора в полосе его электронного поглощения на длине волны 440 nm, которое происходит за счет взаимодействия сенсора с АФК. На рис. 2 приведены зависимости оптической плотности в полосе поглощения химического сенсора (440 nm) от дозы внешнего излучения УФ диапазона для наночастиц TiO_2 , КТ и гибридных наноструктур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$.

Как видно из рис. 2, наночастицы TiO_2 под действием УФ излучения генерируют активные формы кислорода, что проявляется в значительном уменьшении оптической плотности в полосе поглощения сенсора (рис. 2, кривая 2). В случае гибридных наноструктур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ также наблюдается генерация активных форм кислорода (рис. 2, кривая 3). Скорость фотообесцвечивания сенсора в присутствии гибридных наноструктур немного выше, чем в присутствии наночастиц TiO_2 . В этом случае к генерации АФК наночастицами TiO_2 за счет поглощения наночастицами внешнего излучения добавляется генерация активных форм кислорода за счет фотопереноса электрона от КТ к TiO_2 . В качестве референтного образца также использовались сухие

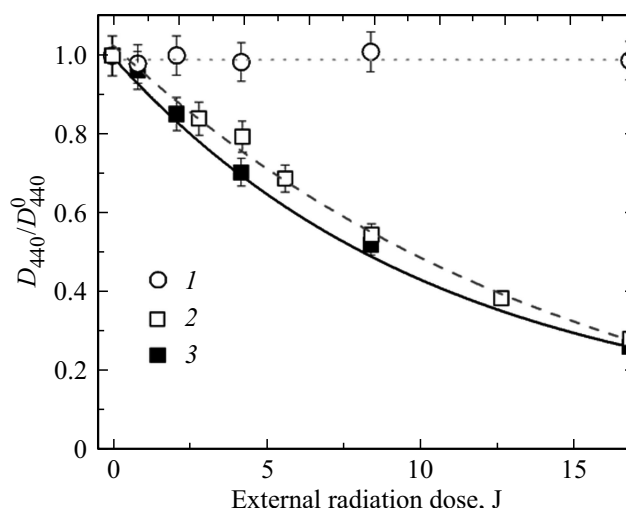


Рис. 2. Зависимость нормированной оптической плотности в полосе поглощения RNO (D_{440}/D_{440}^0 , где D_{440} — оптическая плотность сенсора на 440 nm, а D_{440}^0 — исходная оптическая плотность) от дозы падающего УФ излучения (365 nm) для сухих слоев КТ (1), наночастиц TiO_2 (2) и гибридных наноструктур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ (3). Линии приведены для удобства восприятия.

Квантовый выход люминесценции КТ (φ) в сухих слоях и в гибридных наноструктурах, тушение люминесценции КТ (Q) в гибридных структурах, константа скорости переноса электрона от КТ к наночастице TiO₂ (k_{ET}) и эффективность переноса электрона (Q_{ET})

Величина	Формула	Значение
Квантовый выход люминесценции КТ в сухих слоях	$\varphi_{QD} = \frac{\varphi_{R6G} I_{QD} n_{QD}^2 D_{R6G}}{D_{QD} I_{R6G} n_{R6G}^2} \cdot 1$	12%
Квантовый выход люминесценции КТ в гибридных наноструктурах TiO ₂ /КТ	$\varphi_{TiO_2/QD} = \frac{\varphi_{R6G} I_{TiO_2/QD} n_{TiO_2/QD}^2 D_{R6G}}{D_{TiO_2/QD} I_{R6G} n_{R6G}^2} \cdot 2$	3%
Тушение люминесценции КТ в гибридных наноструктурах	$Q = 1 - \frac{\varphi_{TiO_2/QD}}{\varphi_{QD}} \cdot 3$	75%
Константа скорости переноса электрона от КТ к наночастице TiO ₂	$k_{ET} = \frac{k_r + k_{nr}}{1 - Q} - k_r - k_{nr} \cdot 4$	$2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$
Эффективность переноса электрона	$Q_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_r + k_{ET} + k_{nr}} \cdot 5$	40%

Примечание. ¹ φ_{QD} и φ_{R6G} — квантовый выход люминесценции КТ и родамина, I_{QD} и I_{R6G} — интенсивность люминесценции КТ и родамина 6G, D_{QD} и D_{R6G} — оптическая плотность КТ и родамина, n_{QD} и n_{R6G} — показатель преломления среды КТ и родамина 6G;
² $\varphi_{TiO_2/QD}$ и φ_{R6G} — квантовый выход люминесценции гибридных наноструктур TiO₂/КТ и родамина 6G, $I_{TiO_2/QD}$ и I_{R6G} — интенсивность люминесценции гибридных наноструктур TiO₂/КТ и родамина 6G, $D_{TiO_2/QD}$ и D_{R6G} — оптическая плотность гибридных наноструктур TiO₂/КТ и родамина 6G, $n_{TiO_2/QD}$ и n_{R6G} — показатель преломления среды гибридных наноструктур TiO₂/QD и родамина 6G;
³ Q — тушение люминесценции КТ в гибридных наноструктурах TiO₂/КТ по сравнению с сухими слоями КТ;
⁴ k_r — излучательная константа КТ, k_{nr} — безлучательная константа КТ, k_{ET} — константа скорости переноса электрона от КТ к наночастице TiO₂;
⁵ Q_{ET} — эффективность переноса электрона от КТ к наночастице TiO₂.

слои КТ. Как видно из рис. 2 (кривая 1), присутствие КТ не приводит к изменениям оптической плотности в полосе поглощения химического сенсора. Это означает, что сухие слои КТ не генерируют АФК под действием излучения УФ диапазона.

На рис. 3 приведены зависимости оптической плотности в полосе поглощения сенсора (440 nm) от дозы внешнего излучения видимого диапазона для наночастиц TiO₂, КТ и гибридных наноструктур TiO₂/КТ.

Как видно из рис. 3, сухие слои КТ не генерируют АФК (рис. 3, кривая 1). При облучении наночастиц TiO₂ излучением видимого диапазона (530 nm) не происходит генерация активных форм кислорода (рис. 3, кривая 2). Отсутствие генерации АФК наночастицами диоксида титана под действием света видимого диапазона вполне ожидаемо, так как ширина запрещенной зоны TiO₂ составляет 3.2 eV, и данный полупроводник не поглощает свет видимого диапазона. Из рис. 3 видно, что в отличие от сухих слоев КТ и наночастиц диоксида титана присутствие в образце гибридной наноструктуры TiO₂/КТ приводит к эффективному обесцвечиванию химического сенсора (кривая 3). Это свидетельствует о том, что гибридные наноструктуры TiO₂/КТ генерируют активные формы кислорода под действием видимого излучения. Этот факт наряду с тем, что отдельные компоненты структуры не генерируют АФК, однозначно свидетельствует об эффективном переносе электрона от КТ к наночастицам TiO₂. Следует подчеркнуть, что совокупность экспериментальных данных, представленных на рис. 3, свидетельствует о достижении ярко выраженного

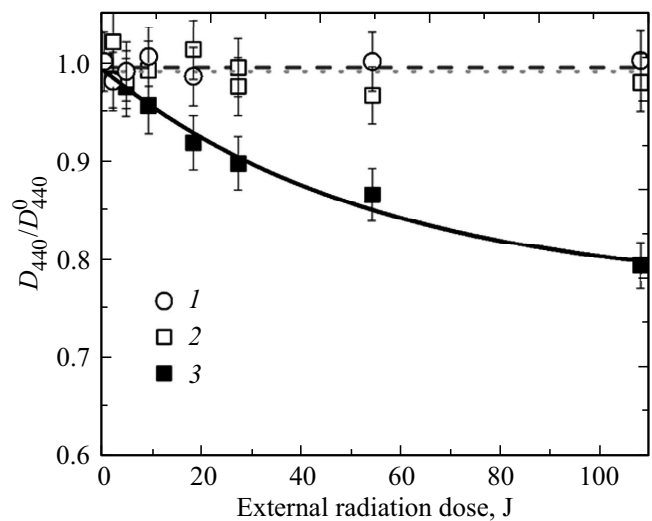


Рис. 3. Зависимость нормированной оптической плотности в полосе поглощения RNO (D_{440}/D_{440}^0 , где D_{440} — оптическая плотность сенсора на 440 nm, а D_{440}^0 — исходная оптическая плотность) от дозы падающего излучения видимого диапазона (530 nm) для сухих слоев КТ (1), наночастиц TiO₂ (2) и гибридных наноструктур TiO₂/КТ (3). Линии приведены для удобства восприятия.

синергетического эффекта при объединении в одной структуре CdSe/ZnS КТ и наночастиц диоксида титана.

Из рис. 2 и 3 видно, что скорость фотообесцвечивания химического сенсора в присутствии гибридных наноструктур под действием видимого излучения зна-

чительно меньше, чем под действием УФ излучения. Это свидетельствует о меньшей концентрации АФК, генерируемых гибридными наноструктурами под действием видимого излучения, и означает необходимость оптимизации параметров гибридной наноструктуры для улучшения ее функциональности под действием излучения видимого диапазона. Оптимизация параметров гибридных наноструктур включает в себя: 1) переход к другому типу КТ, например, к КТ с переменным химическим составом полупроводниковой оболочки, или к квантовым нанокристаллам другой размерности (квантовым стержням и квантовым нанопластинам); 2) поиск оптимального стабилизатора поверхности квантовых нанокристаллов и наночастиц диоксида титана; 3) оптимизацию архитектуры самой гибридной наноструктуры.

Заключение

В работе продемонстрирована фотокаталитическая активность гибридных наноструктур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ под действием видимого излучения, которая не наблюдалась для отдельных компонент структур. Этот факт свидетельствует об эффективном переносе электрона от КТ CdSe/ZnS . Продemonстрировано, что и под действием УФ излучения за счет переноса электрона гибридные наноструктуры обладают большей фотокаталитической активностью по сравнению с наночастицами TiO_2 . Полученные в работе результаты наглядно демонстрируют перспективность использования сформированных гибридных структур $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ в качестве антибактериальных систем в различных спектральных диапазонах.

Список литературы

- [1] Yoneyama H., Katsumata R. // *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*. 2006. V. 70. N 5. P. 1060.
- [2] Perni S., Prokopovich P., Pratten J., Parkin LP., Wilson M. // *Photochem. & Photobiolog. Sci.* 2011. V. 10. N 5. P. 712.
- [3] Lushchak VI. // *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. 2011. V. 153. N 2. P. 175.
- [4] Fujishima A., Rao TN., Tryk DA. // *J. Photochem. and Photobiolog. C: Photochem. Rev.* 2000. V. 1. N 1. P. 1.
- [5] Li Y., Zhang W., Niu J., Chen Y. // *ACS nano*. 2012. V. 6. N 6. P. 5164.
- [6] Sang L., Zhao Y., Burda C. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 19. P. 9283.
- [7] Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Entezari M.H. // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 125. P. 331.
- [8] Gill R., Zayats M., Willner I. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. N 40. P. 7602.
- [9] Jin S., Lian T. // *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 6. P. 2448.
- [10] Crooker S.A., Hollingsworth J.A., Tretiak S., Klimov V.I. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. N 18. P. 186802.
- [11] Szymanski P., Fuke N., Kaposov A.Y., Manner V.W., Hoch L.B., Sykora M. // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. N 22. P. 6437.
- [12] Tagliazucchi M., Tice D.B., Sweeney C.M., Morris-Cohen A.J., Weiss E.A. // *ACS Nano*. 2011. V. 5. N 12. P. 9907.
- [13] Колесова Е.П., Орлова А.О., Маслов В.Г., Гунько Ю.К., Клири О., Баранов А.В., Федоров А.В. // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 122. № 1. С. 117.
- [14] Kolesova E.P., Orlova A.O., Maslov V.G., Gun'ko Y.K., Cleary O., Baranov A.V., Fedorov A.V. // *SPIE Photonics Europe. International Society for Optics and Photonics*, 2016. C. 988431-988431-10.
- [15] Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Bawendi M.G. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. N 46. P. 9463.
- [16] Joo J., Kwon S.G., Yu T., Cho M., Lee J., Yoon J., Hyeon T. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. N 32. P. 15297.
- [17] Smith A.M., Ruan G., Rhyner M.N., Nie S. // *Annals of biomedical engineering*. 2006. V. 34. N 1. P. 3.
- [18] Gromova YA., Reznik IA., Vovk IA., Rackauskas S., Alaferdov A.V., Orlova A.O., Fedorov A.V. // *MRS Online Proceedings Library Archive*. 2015. V. 1787. P. 15.
- [19] Парфенов П.С., Литвин А.П., Ушакова Е.В., Колесова Е.П., Баранов А.В., Федоров А.В. // *Оптический журнал*. 2016. Т. 83. № 3. С. 7.
- [20] Burns J.M., Cooper W.J., Ferry J.L., King D.W., DiMento B.P., McNeill K., Rose A.L. // *Aquatic sciences*. 2012. V. 74. N 4. P. 683.
- [21] Van Sark W.G., Frederix P.L., Van den Heuvel D.J., Gerritsen H.C., Bol A.A., Van Lingen J.N., Meijerink A. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. N 35. P. 8281.
- [22] Komoto A., Maenosono S., Yamaguchi Y. // *Langmuir*. 2004. V. 20. N 20. P. 8916.
- [23] Robel I., Kuno M., Kamat P.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. N 14. P. 4136–4137.
- [24] Wu M., Mukherjee P., Lamont D.N., Waldeck D.H. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. N 13. P. 5751.
- [25] Rea N., Campana S., Oosterbroek T., Perna R., Mereghetti S., Covino S., Mignani R. 2004. № cond-mat/0408087.