

03.09.12

## Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек $\text{Ag}_2\text{S}$ для фотокаталитических приложений

© О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, С.В. Асланов<sup>†</sup>, А.С. Перепелица

Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

<sup>†</sup> E-mail: Windmaster7@yandex.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Исследованы структурные и оптические свойства коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в различном окружении. С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеновского энерго-дисперсионного анализа установлено формирование коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  средним размером 2–3 нм, обладающих моноклинной кристаллической решеткой и систем ядро-оболочка  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  на их основе. Показано изменение квантового выхода люминесценции квантовых точек при изменении состояния поверхностного окружения. Произведено декорирование наночастиц  $\text{TiO}_2$  размером 10–15 нм квантовыми точками  $\text{Ag}_2\text{S}$  и проанализировано влияние структуры интерфейсов квантовых точек и их окружения (2-меркаптопропионовая кислота, вода, этиленгликоль, диэлектрическая оболочка  $\text{SiO}_2$  толщиной 0.6 нм и 2.0 нм) на формирование гетеросистем  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ . Для квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой установлены признаки фотопереноса заряда при адсорбции на поверхность наночастиц  $\text{TiO}_2$ . На основе наблюдения фотообесцвечивания метиленового голубого при возбуждении системы вне области фундаментального поглощения  $\text{TiO}_2$  установлены признаки возникновения перекисных форм вследствие фотопереноса заряда в гетеросистеме  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ .

**Ключевые слова:** квантовые точки, фотокатализ, люминесценция, диоксид титана, сульфид серебра.

DOI: 10.21883/FIT.2021.11.51574.19s

### 1. Введение

В настоящее время большой интерес вызывает разработка фотокаталитических систем для различных приложений [1–5]. Для их создания наиболее подходящим материалом является диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) [6–10]. Диоксид титана обладает уникальными фотокаталитическими свойствами, однако край фундаментального поглощения фотокаталитически активных фаз диоксида титана — рутила и анатаза располагается в области короче 400 нм [11,12]. Таким образом, возникает проблема сенсibilизации диоксида титана к видимому излучению. Подходящими спектральными свойствами, управляемыми за счет размерного эффекта, являются коллоидные квантовые точки узкозонных полупроводниковых соединений [13–15]. Интересным кандидатом на роль эффективного фотосенсibilизатора является сульфид серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Он нетоксичен, нерастворим в воде, химически устойчив. Коллоидные квантовые точки (КТ)  $\text{Ag}_2\text{S}$  обладают размерно-зависимым спектром оптического поглощения, который можно сместить от ближней ИК до края видимой области [16–20]. Декорирование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$  может приводить к увеличению области спектральной чувствительности  $\text{TiO}_2$  вплоть до ближней инфракрасной области [21]. В гетеросистеме  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ , согласно литературным данным, при фотовозбуждении КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  могут выступать донорами электронов [22,23].

Оптические свойства, сульфида серебра в существенной степени определяются способом изготовления и выбранным пассиватором [24–26]. Размеры молекул-пассиваторов также имеют важное значение для реализации процессов переноса зарядов. Поэтому возникает отдельная сложная задача совместимости компонентов  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$  гетеросистемы, обеспечивающей адсорбцию КТ на поверхность  $\text{TiO}_2$  и эффективный фотоперенос заряда. Подобные гетеросистемы могут продуцировать активные формы кислорода (ROS), что необходимо для создания фотобактерицидных покрытий и устройств очистки и обеззараживания воды [27].

Свойства гибридных наносистем  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}$  в литературе рассмотрены не в полной мере.

По этому поводу известны лишь отдельные исследования [21–23,27,28]. В силу нестехиометрии, существенный вклад в картину фотопроецессов  $\text{Ag}_2\text{S}$  вносят безызлучательные процессы [29,30], которые снижают как квантовый выход люминесценции КТ, так и эффективность сенсibilизации фотокатализатора. Таким образом, подбор условий получения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с заметным квантовым выходом люминесценции и со структурой интерфейсов, обеспечивающих эффективную адсорбцию на нанокристаллах  $\text{TiO}_2$ , представляется актуальной задачей.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных и оптических свойств коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , пассивированных 2-меркаптопропионовой кис-

лотой, а также декорированных этими КТ нанокристаллов  $\text{TiO}_2$ . Представленные результаты демонстрируют признаки эффективного продуцирования активных форм кислорода при освещении системы в видимой области.

## 2. Исследуемые образцы

Исследованные образцы коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  приготовлены с использованием методик коллоидного синтеза, реализованных с применением в качестве пассиватора молекул 2-меркаптопропионовой кислоты (2МПА) в водной среде и в этиленгликоле.

Использовали реактивы: нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), 2-меркаптопропионовая кислота (2МПА), 3-меркаптопропилтриметоксисилан (МРТМС), метасиликат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), этиленгликоль и гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) фирмы Sigma-Aldrich. Образцы фотокатализатора диоксида титана ИК-12-32 марки „А“ были предоставлены Институтом фотокатализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

В процессе синтеза КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в воде (далее по тексту  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МПА}/\text{W}$ ) в качестве прекурсора использовали смесь водного раствора 2МПА с водным раствором  $\text{AgNO}_3$  в соотношении  $[2\text{МПА}]:[\text{AgNO}_3] = 1:2$ . После этого вносили прекурсор серы ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) и достигали соотношения  $[\text{AgNO}_3]:[2\text{МПА}]:[\text{Na}_2\text{S}] = 1:2:0.16$  [25].

Синтез КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  в этиленгликоле (далее по тексту  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МПА}/\text{EG}$ ) осуществлялся по методике, описанной нами в [31].

Для сборки гибридных наносистем [ $\text{TiO}_2$ -КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ ] нанокристаллический порошок  $\text{TiO}_2$  растворяли в воде и обрабатывали ультразвуком частотой 60 kHz до образования равномерной суспензии. Далее суспензию смешивали с раствором КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и высушивали при комнатной температуре. Полученный порошок грязно-серого цвета промывали от свободных КТ.

В качестве образцов сравнения, для которых характерен более высокий квантовый выход люминесценции и низкая эффективность инжекции носителей заряда, использовали покрытые диэлектрической оболочкой из  $\text{SiO}_2$  КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2/2\text{МПА}/\text{W}$ . Формирование оболочки производили методом аналогичным примененному нами в [30]. Применение МРТМС обеспечивало формирование монослойных  $\text{SiO}_2$  (далее по тексту КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$ ), а увеличение толщины оболочки достигали за счет использования водного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (далее по тексту КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ ).

## 3. Методики экспериментальных исследований

Для измерения спектров оптического поглощения и люминесценции в области 200–1000 nm применяли спектрофотометр USB-2000+XR1 (Ocean Optics, США) с источником излучения USB-DT. Для измерения спектров диффузного отражения спектрофотометр дополнительно оснащается ксеноновой лампой и интегрирующей

сферой. В качестве белого стандарта применяли сульфат бария, нанесенный на подложку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для измерения спектров люминесценции в области 800–1200 nm применяли автоматический спектрометрический комплекс на основе дифракционного монохроматора МДР-4 (ЛОМО, Россия) с использованием фотодиода PDF-10C/M (ThorLabs, США) в качестве приемника излучения. Источниками излучения служили светодиодный модуль HPL-H77GV1BT-V1 (High Power Lighting Corp., Тайвань) с длиной волны 365 nm и лазерный модуль Osram LD PL-TB450 (Osram, Германия) с длиной волны 445 nm.

Структурные исследования исходных образцов производили методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра THERMO ARL X'TRA (ThermoFisher, Швейцария) и просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа LIBRA 120 (CarlZeiss, Германия).

Измерение квантового выхода люминесценции образцов производили стандартным методом сравнения с эталоном [32], в качестве которого выступал раствор индоцианина зеленого в диметилсульфоксиде с квантовым выходом 13% [33].

## 4. Структурные свойства исследованных образцов

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размерам изученных образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Исходные ансамбли КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МПА}$  представляют собой нанокристаллы средним размером 2.2 nm с дисперсией по размеру около 40%. Анализ ПЭМ изображения высокого разрешения показал дифракцию электронов от кристаллографической плоскости (122) моноклинной решетки  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Внесение 0.1 м.д. МРТМС привело к увеличению среднего размера кристаллов до 2.6 nm с дисперсией около 35%. При этом вокруг кристаллов наблюдается образование слабоконтрастной фазы, которую можно интерпретировать как слабое рассеяние электронов на аморфной оболочке  $\text{SiO}_2$ . При добавлении метасиликата натрия наблюдается увеличение среднего размера КТ до 3.5–4.0 nm с дисперсией по размеру порядка 40% и образованием вокруг образцов более крупной оболочки. На ПЭМ-изображении высокого разрешения наблюдается слабоконтрастная оболочка толщиной 1 nm вокруг кристаллического ядра  $\text{Ag}_2\text{S}$ . КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МПА}/\text{EG}$  имели средний размер порядка 2.4 nm с дисперсией по размеру около 30%.

Результаты EDX анализа образцов КТ приведены на рис. 2.

В случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{МПА}$  наблюдали эмиссионные линии атомов серебра и серы, а также интенсивный пик атомов углерода, содержащихся в молекулах 2МПА, а также использовавшейся при съемке углеродной подложки. Присутствие линий атомов кислорода относится

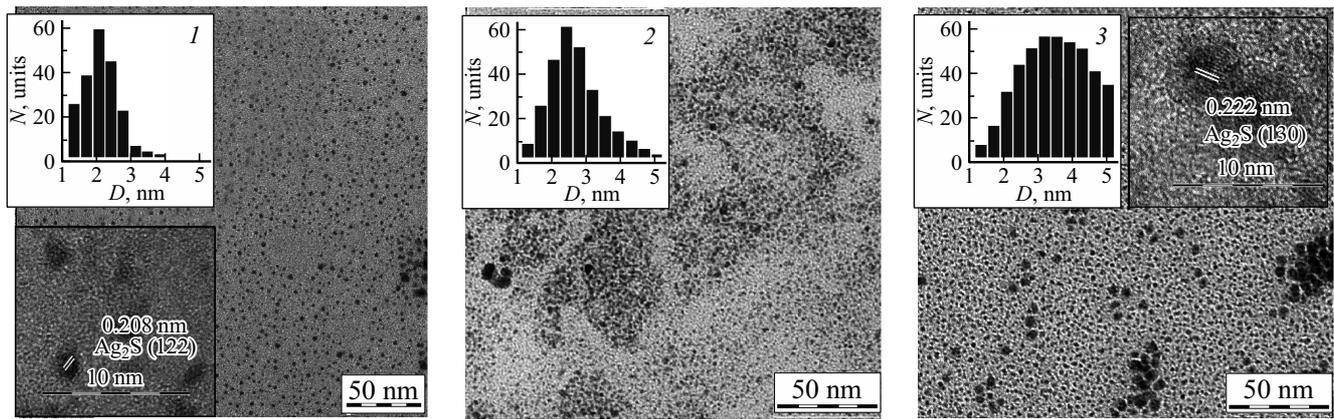


Рис. 1. ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размерам образцов КТ:  $Ag_2S/2MPA/W$  — 1,  $Ag_2S/MPTMS$  — 2,  $Ag_2S/SiO_2$  — 3.

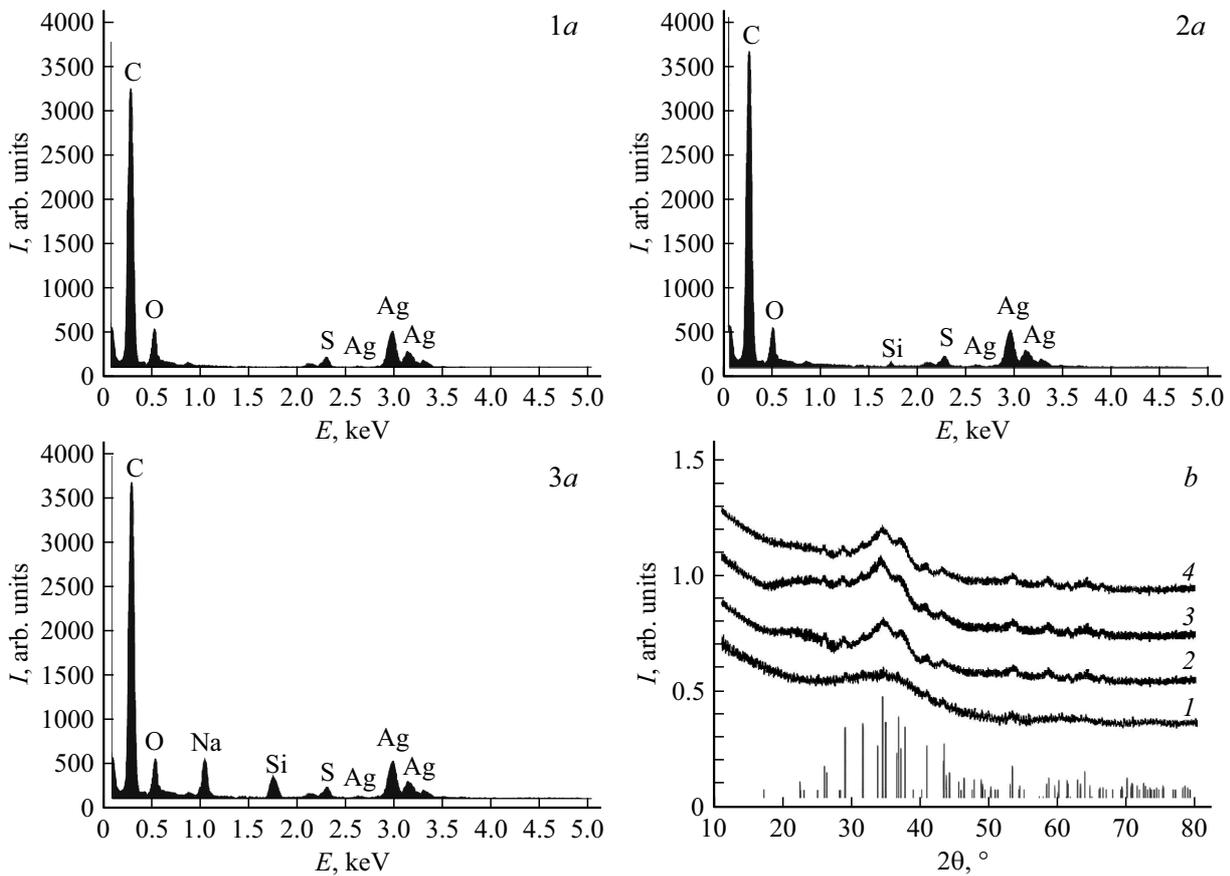
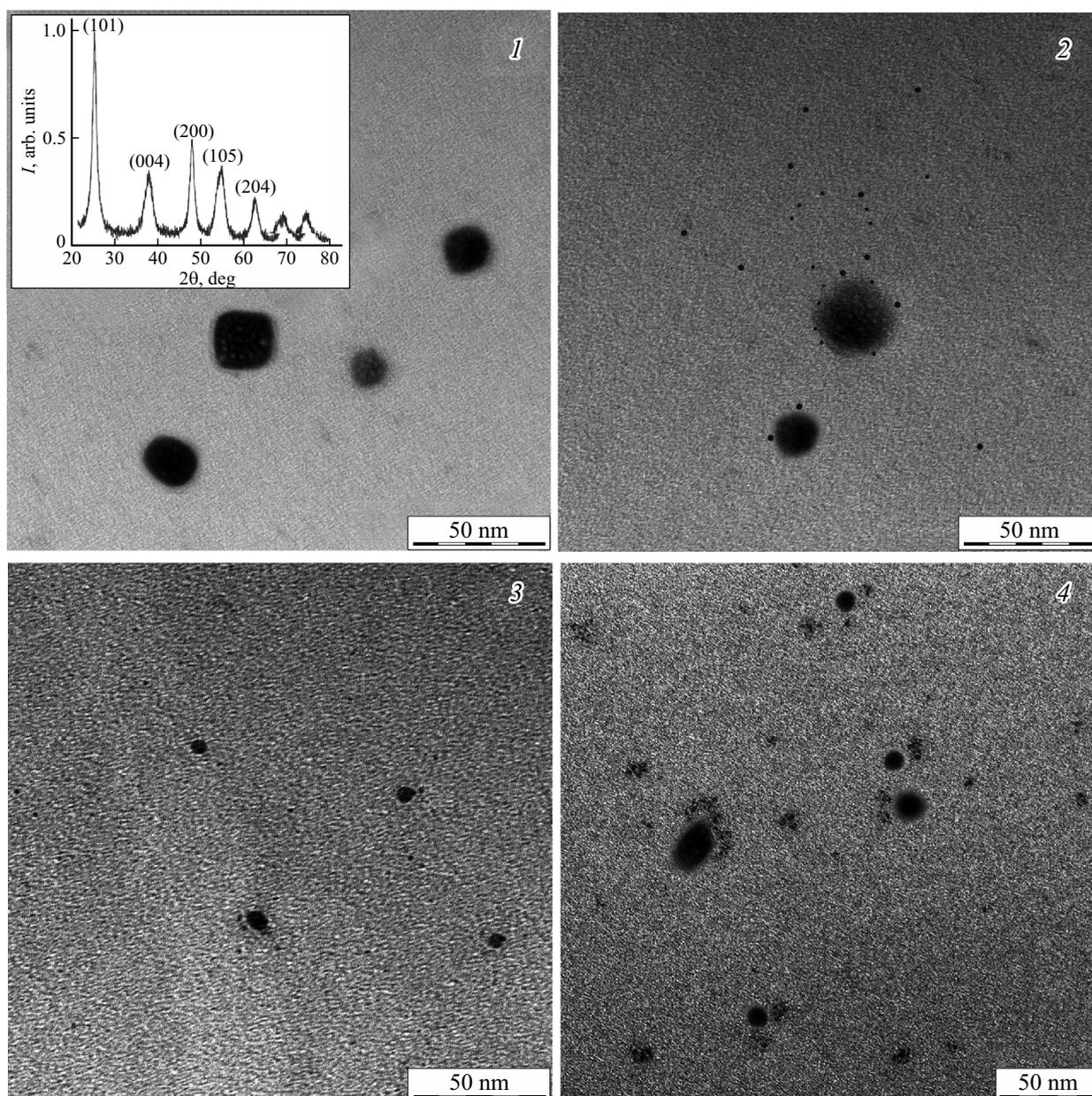


Рис. 2. Спектры EDX (a) и рентгеновские дифрактограммы (b) изученных образцов КТ:  $Ag_2S/2MPA/W$  — 1,  $Ag_2S/MPTMS$  — 2,  $Ag_2S/SiO_2$  — 3,  $Ag_2S/2MPA/EG$  — 4.

к их наличию в молекуле 2MPA. В случае образца  $Ag_2S/MPTMS$  спектр показывает слабый пик в области 1.76 keV. Он относится к группе эмиссионных линий атомов кремния. Эта линия является суперпозицией линий  $K_{\alpha 1}$  (1.739 keV),  $K_{\alpha 2}$  (1.739 keV) и  $K_{\beta 1}$  (1.835 keV). Также отмечается увеличение интенсивности эмиссионной линии  $K_{\alpha 1}$  кислорода (0.525 keV), что является след-

ствием увеличения концентрации кислорода в процессе образования  $SiO_2$  оболочки.

Увеличение интенсивности линий серы и углерода происходит вследствие их присутствия в прекурсоре MPTMS и является, вероятно, следствием доразрешения кристаллического ядра КТ. Для образца  $Ag_2S/SiO_2$  интенсивность линий кремния и кислорода увеличивалась,



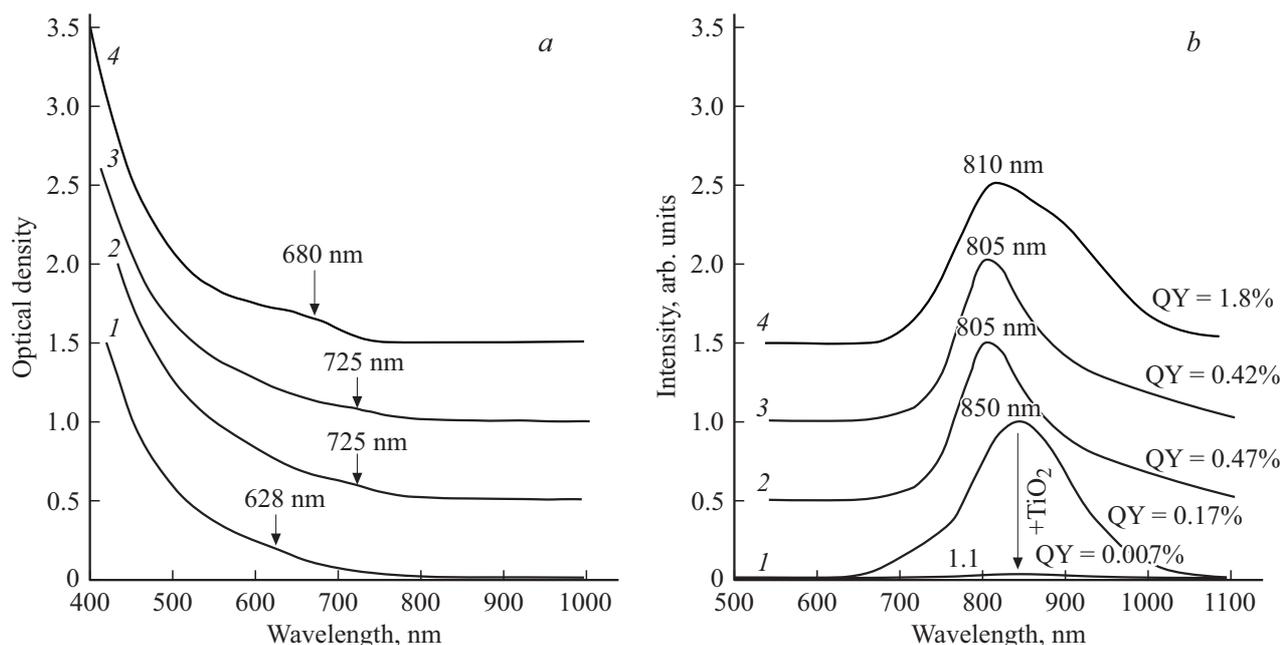
**Рис. 3.** ПЭМ-изображения изученных образцов:  $\text{TiO}_2$  — 1,  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  — 2,  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  — 3,  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  — 4. На врезке рентгеновская дифрактограмма образца наночастиц  $\text{TiO}_2$ .

что связано с увеличением толщины оболочек  $\text{SiO}_2$ , подтверждаемым данными ПЭМ. Также в данном образце наблюдали слабый пик, являющийся суперпозицией линий натрия  $\text{K}_{\alpha 1}$  (1.05 keV) и  $\text{K}_{\beta 1}$  (1.041 keV), связанный с использованием прекурсора метасиликата натрия.

Для подтверждения кристаллической структуры КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  получены рентгеновские дифрактограммы для излучения  $\text{K}_{\alpha 1}$  меди (1.054 Å). Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  (рис. 2, *b*, кривая 1),  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  (рис. 2, *b*, кривая 4) на дифрактограммах во всех случаях наблюдали широкое гало в области  $10\text{--}50^\circ$ , обусловленное малыми размерами исследованных кристаллитов. Для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  на фоне гало наблюдали малоинтенсив-

ные пики, положение которых соответствует положению рефлексов моноклинной фазы  $\text{Ag}_2\text{S}$  (пространственная группа  $P2_{1/c}$ ) [34]. Оценки среднего размера кристаллитов, сделанные с помощью формулы Шеррера, показали наличие кристаллитов средним размером  $\sim 3$  nm. В случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  рефлексы не наблюдались, что вызвано малым размером кристаллитов.

В результате замены пассиватора для КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  с 2-МРА на МРТМС (рис. 2, *b*, кривая 2) и последующего увеличения среднего размера кристаллитов на рентгенограмме возникали рефлексы, положение которых соответствует положению рефлексов моноклинной фазы  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $P2_{1/c}$ ). Формирование дополнительного



**Рис. 4.** Спектры поглощения (а) и люминесценции (b) образцов:  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  — 1,  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  — 1.1,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  — 2,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  — 3,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  — 4.

гало в области углов  $15\text{--}25^\circ$  связано с возникновением аморфной фазы  $\text{SiO}_2$  [35,36]. Дальнейшее увеличение толщины оболочки  $\text{SiO}_2$  при внесении раствора метасиликата натрия (рис. 1, b, кривая 3) приводило к увеличению интенсивности гало в области  $15\text{--}25^\circ$ . При этом структура рефлексов, ассоциированных с моноклинной фазой  $\text{Ag}_2\text{S}$ , не менялась.

На рис. 3 приведены ПЭМ-изображения наночастиц  $\text{TiO}_2$  и смесей с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

По данным ПЭМ-образцы  $\text{TiO}_2$  представляют собой наночастицы средним размером  $10\text{--}15\text{ nm}$  (рис. 3, 1). На рентгенограмме наблюдается серия отчетливых пиков, соответствующих рентгеновской дифракции кристаллического  $\text{TiO}_2$  в фазе анатаза [37]. Оценка размеров при помощи формулы Шеррера показала средний размер  $11\text{--}13\text{ nm}$ , что соотносится с результатами ПЭМ. На ПЭМ-изображениях можно наблюдать скопление КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  вблизи поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ .

В противоположность этому в смеси  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  наблюдали разделение КТ с наночастицами. Вероятно, это связано с поведением этиленгликолевой матрицы, формирующей мицеллы с КТ внутри, наблюдаемые в ПЭМ-изображениях. Подобные мицеллы препятствуют контакту КТ с поверхностью наночастиц  $\text{TiO}_2$  и предотвращают адсорбцию на их поверхности.

## 5. Абсорбционные свойства исследованных образцов

В спектрах оптического поглощения исследуемых образцов КТ наблюдается размерный эффект. Широкие

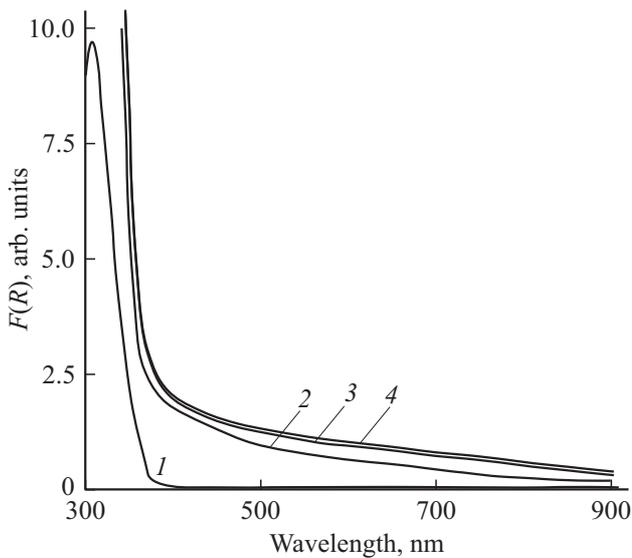
полосы оптического поглощения, характерные для полупроводниковых КТ, смещены в коротковолновую область относительно края собственного поглощения монокристаллов  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $1.0\text{ eV}$  [38]) и имеют особенность, связанную с проявлением наиболее вероятного экситонного перехода в оптическом поглощении (рис. 4, a). Слабая выраженность этой особенности чаще всего вызвана неоднородным уширением, связанным с дисперсией КТ по размеру в ансамбле.

Используя данные о положении основного экситонного перехода с помощью формулы  $Y. \text{Кауанита}$ , оценивали размер нанокристаллов [39]. Оказалось, что значения средних размеров КТ лежат в пределах  $2.1\text{--}2.2\text{ nm}$ .

Для образцов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  (рис. 4, a кривые 1, 4) особенности в спектрах оптического поглощения, соответствующие наиболее вероятному экситонному переходу расположены при  $628$  и  $680\text{ nm}$  соответственно. Результаты оценок средних размеров по формуле  $Y. \text{Кауанита}$  были близки данным, полученным по ПЭМ ( $2.2$  и  $2.4\text{ nm}$ ). В образцах КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  (рис. 4, a кривые 2 и 3) наблюдается сдвиг особенности в спектре оптического поглощения в длинноволновую область к  $725\text{ nm}$ , что вызвано доразширением кристаллического ядра  $\text{Ag}_2\text{S}$  вследствие использования серосодержащего прекурсора  $\text{MPTMS}$ . Это предположение подтверждается данными ПЭМ и XRD.

Наиболее важным для фотокатализа свойством КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  является возможность их фотовозбуждения в широком диапазоне от  $750$  до  $400\text{ nm}$ , что необходимо для спектральной сенсibilизации нанокристаллов анатаза.

На рис. 5 представлены спектры оптического поглощения наночастиц  $\text{TiO}_2$ , чистых и декорированных



**Рис. 5.** Спектры оптического поглощения, полученные с использованием методики диффузного отражения и уравнения Кубелки–Мунка изученных образцов: наночастиц  $\text{TiO}_2$  — 1; наночастиц  $\text{TiO}_2$  декорированных образцами КТ:  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  — 2,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  — 3,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  — 4.

различными образцами КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученные с помощью методики диффузного отражения. Измеренные спектры диффузного отражения были построены в виде функции Кубелки–Мунка:

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

где  $R$  — диффузное отражение.

Аппроксимация линейной части функции позволила определить край фундаментального поглощения изученных образцов  $\text{TiO}_2$ , который составил примерно 3.2 eV, что соответствует ширине запрещенной зоны кристаллической фазы анатаза [40,41]. Из полученных спектров видно, что  $\text{TiO}_2$  (рис. 4 кривая 1) имеет поглощение от 390 nm, что совпадает с данными о ширине запрещенной зоны анатаза (3.2 eV [40,41]). Образцы наночастиц  $\text{TiO}_2$ , декорированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , имеют заметное поглощение в видимой области.

## 6. Люминесцентные свойства образцов

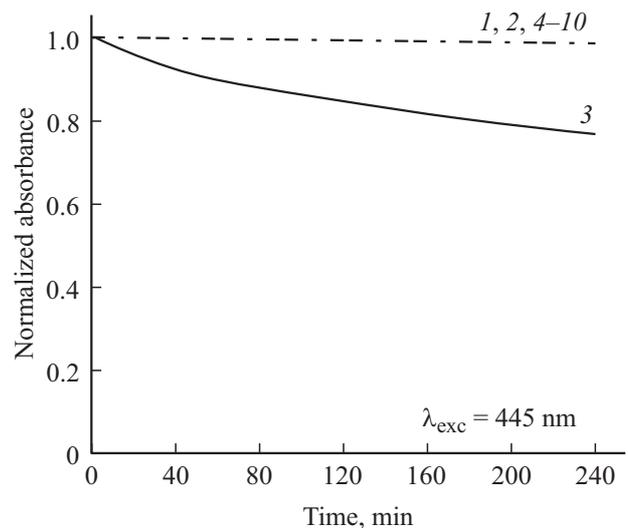
На рис. 4, *b* представлены спектры люминесценции изученных образцов при возбуждении излучением с длиной волны 445 nm. КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  (рис. 4, *b* кривая 1) проявляют люминесценцию в ближней ИК-области с максимумом в области 850 nm и квантовым выходом 0.17%. Большая полуширина полосы люминесценции и значительный стоксов сдвиг относительно экситонного перехода в поглощении свидетельствуют о люминесцен-

ции, возникающей в результате рекомбинации свободной дырки с локализованным электроном [24].

Замена растворителя на этиленгликоль в случае КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  (рис. 4, *b*, кривая 4) приводит к сдвигу максимума полосы люминесценции к 810 nm и увеличению ее квантового выхода до 1.8%. Наблюдаемые изменения обусловлены интерфейсной природой центров люминесценции, что неоднократно обсуждалось в литературе [24–26,31].

Формирование оболочек приводит к увеличению квантового выхода люминесценции КТ в 2.8 раз до 0.42 и 0.47% соответственно. Наблюдается также коротковолновый сдвиг максимума люминесценции на 45 nm с уменьшением стоксова сдвига относительно экситонного перехода в поглощении с 222 до 100 nm. Изменение в спектре люминесценции вызвано формированием  $\text{SiO}_2$  оболочки и изменением интерфейсов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  [42], а также ограничением проникновения носителей заряда в окружающую среду. Наблюдаемые закономерности оказались аналогичны случаю, когда формирование КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  происходит в этиленгликоле [30].

Декорирование наночастиц  $\text{TiO}_2$  КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  приводило к изменениям в спектре люминесценции только в случае образца КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  (рис. 4, *b*, кривые 1 и 1.1). При этом наблюдали снижение квантового выхода люминесценции до 25 раз с 0.17 до 0.007%. Принимая во внимание данные ПЭМ, демонстрирующие скопление КТ вблизи поверхности наночастиц диоксида титана, сделано заключение о вероятном переносе заряда между компонентами гетеросистемы. Для других образцов интенсивность и спектры люминесценции не изменялись.



**Рис. 6.** Зависимость нормализованного поглощения в полосе метиленового голубого 665 nm от времени экспозиции изученных образцов:  $\text{MB}^+$  — 1,  $\text{MB}^+ + \text{TiO}_2$  — 2,  $\text{MB}^+ + \text{TiO}_2 - \text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  — 3,  $\text{MB}^+ + \text{TiO}_2 - \text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  — 4,  $\text{MB}^+ + \text{TiO}_2 - \text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  — 5,  $\text{MB}^+ + \text{TiO}_2 - \text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  — 6,  $\text{MB}^+ + \text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  — 7,  $\text{MB}^+ + \text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  — 8,  $\text{MB}^+ + \text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  — 9,  $\text{MB}^+ + \text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$  — 10.

В каждом из трех этих случаев для КТ была характерна оболочка из  $\text{SiO}_2$ , либо вязкого этиленгликоля. Таким образом, несмотря на то, что наилучшими люминесцентными свойствами обладают КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{EG}$ , признаки фотопереноса заряда и формирование  $\text{TiO}_2$ -КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  характерно только в случае декорирования КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$ .

Это заключение подтверждено результатами анализа фотообесцвечивания красителя метиленового голубого [43–45] в присутствии исследуемых гетеросистем (рис. 6). Контролировали изменения оптической плотности вблизи полосы поглощения мономера метиленового голубого (650–660 nm) при возбуждении гетеросистем  $\text{TiO}_2$ -КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  излучением 445 nm, лежащем за пределами собственного поглощения  $\text{TiO}_2$  (рис. 5, кривая 1). Обесцвечивание метиленового голубого наблюдали только в образце  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  (рис. 6, кривая 3). Для всех остальных образцов, включая отдельные компоненты гетеросистемы, не наблюдали изменений оптической плотности метиленового голубого.

## 7. Заключение

В настоящей работе выполнен анализ структурных и оптических свойств коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  синтезированных в различном окружении ( $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в воде,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле). Исследована зависимость величины квантового выхода рекомбинационной люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  от состояния интерфейсов КТ. Установлено увеличение квантового выхода люминесценции КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  до 2.8 раз (с 0.17% до 0.47%) в результате формирования оболочек  $\text{SiO}_2$  различной толщины. Продемонстрировано влияние поверхностного окружения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  на возможность переноса заряда между компонентами гетеросистемы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Проанализирована возможность формирования гетеросистем  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . В результате анализа установлено, что наблюдаемое снижение квантового выхода люминесценции с 0.17 до 0.007% при декорировании наночастиц  $\text{TiO}_2$  КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$  является признаком фотопереноса заряда между компонентами гетеросистемы. В других случаях ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$  в воде,  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле) подобных спектральных проявлений не обнаружено. Формирование гетеросистем  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  обеспечивает возможность продуцирования активных форм кислорода при возбуждении излучением из видимой области спектра, что продемонстрировано на фотообесцвечивании метиленового голубого при использовании наночастиц  $\text{TiO}_2$ , декорированных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}/\text{W}$ . Использование смесей наночастиц  $\text{TiO}_2$  с водными растворами  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MPTMS}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ , а также  $\text{Ag}_2\text{S}/2\text{MPA}$  в этиленгликоле не обеспечивало сенсбилизации наночастиц  $\text{TiO}_2$  в данном спектральном диапазоне. На основе полученных данных сделано заключение о том, что возможность формирования гетеросистем  $\text{TiO}_2$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ , способных продуцировать активные формы

кислорода при возбуждении излучением из видимой области спектра, в значительной степени зависит от окружения КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , обеспечивающего качественную пассивацию их интерфейсов и не препятствующего переносу заряда между компонентами гетеросистемы.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-32-90167 Аспиранты. Структурные исследования, выполненные с помощью дифрактометра THERMO ARL X'TRA (ThermoFisher, Швейцария) и просвечивающего электронного микроскопа LIBRA 120 (CarlZeiss, Германия), были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] H.L. Chou, B.-J. Hwang, C.-L. Sun. *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier (2013) P. 217. doi 10.1016/B978-0-444-53880-2.00014-4
- [2] J.J. Ng, K.H. Leong, L.C. Sim, W.-D. Oh, C. Dai, P. Saravanan. *Nanomaterials for Air Remediation*. Elsevier (2020) P. 193. doi 10.1016/B978-0-12-818821-7.00010-5
- [3] M. Sakar, R.M. Prakash, K. Shinde, G.R. Balakrishna. *Int. J. Hydrogen Energy*. **45**, 13, 7691 (2020). doi 10.1016/j.ijhydene.2019.04.222
- [4] A. Kubackaa, U. Caudillo-Flores, I. Barba-Nieto, M. Fernández-García. *Appl. Catal. A* **610**, 25, 117966 (2021). doi 10.1016/j.apcata.2020.117966
- [5] S. Shen, C. Kronawitter, G. Kiriakidis. *J. Materiomics* **3**, 1, 1 (2017). doi 10.1016/j.jmat.2016.12.004
- [6] M. Pawar, S.T. Sendogdular, P. Gouma. *J. Nanomaterials* **2018**, 5953609 (2018). doi 10.1155/2018/5953609
- [7] A.L. Linsebigler, G. Lund, J.T. Yates Jr. *Chem. Rev.* **95**, 3, 735 (1995). doi 10.1021/cr00035a013
- [8] K. Nakata, A. Fujishima. *J. Photochem. Photobiol. C* **13**, 3, 169 (2012). doi 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001
- [9] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* **114**, 19, 9919 (2014). doi 10.1021/cr5001892
- [10] Z. Bao, S. Wang, X. Yu, Y. Gao, Z. Wen. *Water Air Soil Pollut.* **230**, 169 (2019). doi 10.1007/s11270-019-4219-5
- [11] O.R. Fonseca-Cervantes, A. Perez-Larios, V.H. Romero Arellano, B. Sulbaran-Rangel, C.A. Guzman Gonzalez. *Processes* **8**, 9, 1032. (2020). doi 10.3390/pr8091032.
- [12] M. Janczarek, E. Kowalska. *Catalysts* **7**, 11, 317 (2017). doi 10.3390/catal7110317.
- [13] S.B. Rawal, S. Bera, D. Lee, D.-J. Jang, W. In Lee. *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 1822 (2013). doi 10.1039/C3CY00004D
- [14] C. Del Cacho, O. Geiss, P. Leva, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction*. Woodhead Publishing (2013) P. 343. doi 10.1533/9780857098832.3.343.

- [15] I. Zumeta-Dube, V.-F. Ruiz-Ruiz, D. Diaz, S. Rodil-Posadas, A. Zeinert. *Phys. Chem. C*, **118**, 22, 11495 (2014). doi 10.1021/jp411516a
- [16] A. Badawi. *Physica E* **109**, 107 (2019). doi 10.1016/j.physe.2019.01.018.
- [17] R. Gui, H. Jin, Z. Wang, L. Tan, *Coord. Chem. Rev.* **296**, 15, 91 (2015). doi 10.1016/j.ccr.2015.03.023
- [18] R. Gui, A. Wan, X. Liu, W. Yuan, H. Jin. *Nanoscale* **6**, 10, 5467 (2014). doi 10.1039/C4NR00282B
- [19] R. Gui, J. Sun, D. Liu, Y. Wang, H. Jin. *Dalton Trans.* **43**, 44, 16690 (2014). doi 10.1039/C4DT00699B
- [20] R. Tang, J. Xue, B. Xu, D. Shen, G.P. Sudlow, S. Achilefu. *ACS Nano* **9**, 1, 220 (2015). doi 10.1021/nn5071183
- [21] Y. Xie, S.H. Yoo, C. Chen, S. Oh. *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 1, 106. (2012). doi 10.1016/j.mseb.2011.09.021.
- [22] B. Liu, D. Wang, Y. Zhang, H. Fan, Y. Lin, T. Jiang, T. Xie. *Dalton Trans.* **42**, 2232 (2014). doi 10.1039/C2DT32031B
- [23] K. Nagasuna, T. Akita, M. Fujishima, H. Tada. *Langmuir*. **27**, 11, 7294 (2011). doi 10.1021/la200587s
- [24] M. Smirnov, O. Ovchinnikov. *J. Lumin.* **227**, 117526 (2020). doi 10.1016/j.jlumin.2020.117526
- [25] O.V. Ovchinnikov, I.G. Grevtseva, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, A.S. Perepelitsa, S.V. Aslanov, V.U. Khokhlov, E.P. Tatyana, A.S. Matsukovich. *Opt. Quantum Electron.* **52**, 4, 198 (2020). doi 10.1007/s11082-020-02314-8
- [26] O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, B.I. Shapiro, T.S. Shatskikh, A.S. Perepelitsa, N.V. Korolev. *Semiconductors* **49**, 3, 373 (2015). <https://doi.org/10.1134/S1063782615030173>
- [27] C.M. Wilke, C. Petersen, M.A. Alsina, J.-F. Gaillard, K.A. Gray. *Environ. Sci.: Nano*, **6**, 115 (2019). doi 10.1039/C8EN01159A
- [28] X. Liu, L. Zhu, X. Wang, X. Meng. *Env. Sci. Pollution Res.*, **27**, 13590 (2020). doi 10.1007/s11356-020-07960-9
- [29] T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, O.V. Ovchinnikov, A.I. Zvyagin, T.A. Chevychelova, I.V. Taydakov. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **46**, 210 (2019). doi /10.3103/S106833561906006X
- [30] O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa, T.S. Kondratenko, A.S. Selyukov, I.G. Grevtseva. *Opt. Mater. Express* **11**, 1, 89 (2021). doi 10.1364/OME.411432.
- [31] O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, M.S. Smirnov, I.G. Grevtseva, A.S. Perepelitsa. *RSC Adv.* **9**, 37312 (2019). doi 10.1039/C9RA07047H
- [32] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, N.Y. (2006). doi 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [33] S. Reindl, A. Penzkofer, S.-H. Gong, M. Landthaler, R.M. Szeimies, C. Abels, W. Baumler. *J. Photochem. Photobiol. A* **105**, 65 (1997). doi 10.1016/S1010-6030(96)04584-4
- [34] A.J. Frueh. *Z. Kristallogr.* **110**, 136 (1958).
- [35] H.F. Poulsen, J. Neufeind, H.-B. Neumann, J.R. Schneider. *J. Non-Crystalline Solids* **188**, 1, 74 (1995). doi 10.1016/0022-3093(95)00095-X.
- [36] S. Music, N. Filipovic-Vincekovic, L. Sekovanic. *Braz. J. Chem. Eng.* **28**, 1, 89 (2011). doi 10.1590/S0104-66322011000100011
- [37] H. Ijadpanah-Saravy, M. Safari, A. Khodadadi-Darban, A. Rezaei. *Anal.Lett.* **47**, 10, 1772 (2014). doi: 10.1080/00032719.2014.880170
- [38] S. Lin, Y. Feng, X. Wen, P. Zhang, S. Woo, S. Shrestha, G. Conibeer, S. Huang. *J. Phys. Chem.* **119**, 867 (2015). doi 10.1021/jp511054g
- [39] Y. Kayanuma. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **38**, 9797 (1988). doi 10.1103/PhysRevB.38.9797
- [40] A.B. Murphy. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91**, 14, 1326 (2007). doi 10.1016/j.solmat.2007.05.005.
- [41] В.М. Иевлев, С.Б. Кушев, А.Н. Латышев, Л.Ю. Леонова, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Е.В. Попова, А.В. Костюченко, С.А. Солдатенко. *ФТП* **48**, 7, 875 (2014).
- [42] A.S. Perepelitsa, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, T.S. Kondratenko, I.G. Grevtseva, S.V. Aslanov, V.Y. Khokhlov. *J. Luminescence* **231**, 117805 (2021). doi 10.1016/j.jlumin.2020.117805.
- [43] A. Mills, J. Wang. *J. Photochem. Photobiol. A* **124**, 1, 123 (1999) doi 10.1016/S1010-6030(99)00143-4.
- [44] S. Otsuka-Yao-Matsuo, T. Omata, S. Ueno, M. Kita. *Mater. Transact.* **44**, 10, 2124 (2003)
- [45] J. Yao, C. Wang. *Int. Photoenergy* **2010**, 643182 (2010). doi:10.1155/2010/643182

Редактор К.В. Емцев