

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-3-465-472

УДК 539.234

Фрактальные микро- и нанодендриты из серебра, меди и их соединений для фотокаталитического разложения воды

Александр Иванович Сидоров¹, Павел Андреевич Безруков²,
Алексей Викторович Нашекин³, Николай Валентинович Никоноров⁴

^{1,2,4} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация

¹ sidorov@oi.ifmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8730-4389>

² pawqa1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5415-8749>

³ nashchekin@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2542-7364>

⁴ Nikonorov@oi.ifmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

Аннотация

Введение. Представлены результаты исследования морфологии и фотокаталитического разложения воды тонких нанопористых пленок в виде фрактальных дендритов из серебра и меди, а также их соединений — йодида и оксида. **Метод.** Нанопористые слои из серебра и меди синтезированы методом химической реакции замещения на металлических подложках. Йодирование проведено в парах йода. Оксидирование выполнено путем нагрева на воздухе. Изучение морфологии и состава синтезированных слоев осуществлено с помощью сканирующего электронного микроскопа. **Основные результаты.** Показано, что уже через 2–3 с после начала реакции на подложках формируются металлические нанопористые слои толщиной до 1 мкм. Слои серебра состоят из кристаллических гексагональных пластин и микро- и нанодендритов. В случае реакции замещения с солью меди сразу происходит формирование слоя, состоящего из медных микродендритов. Внутренний квантовый выход фотокатализа воды для слоев с серебром и медью, а также слоев металл-полупроводник составил 0,4–0,45 %. **Обсуждение.** Полученные результаты могут быть использованы для создания фотокатодов с большой поверхностью для фотокаталитического разложения воды с целью получения водородного топлива.

Ключевые слова

нанопористый слой, серебро, медь, морфология, фотокатализ

Благодарности

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-19-00559.

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования Федерального центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Ссылка для цитирования: Сидоров А.И., Безруков П.А., Нашекин А.В., Никоноров Н.В. Фрактальные микро- и нанодендриты из серебра, меди и их соединений для фотокаталитического разложения воды // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23, № 3. С. 465–472. doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-3-465-472

Fractal micro- and nanodendrites of silver, copper and their compounds for photocatalytic water splitting

Alexander I. Sidorov¹, Pavel A. Bezrukov², Alexey V. Nashchekin³, Nikolay V. Nikonorov⁴

^{1,2,4} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

³ Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation

¹ sidorov@oi.ifmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8730-4389>

² pawqa1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5415-8749>

³ nashchekin@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2542-7364>

⁴ Nikonorov@oi.ifmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

© Сидоров А.И., Безруков П.А., Нашекин А.В., Никоноров Н.В., 2023

Abstract

The results of investigation of morphology and photocatalytic properties of thin films in a form of dendrites of silver and copper, and their compounds synthesized by the reaction of substitution, are presented. The morphology and the composition of the synthesized layers were performed by scanning electron microscope. It was shown that already through 2–3 s after the reaction beginning metal nanoporous layers up to 1 μm thick are formed on the substrates. Silver layers consist of micro-crystalline hexagonal plates and micro- and nano-dendrites. As the duration of the reaction increases the layers become more compacted, and the minimum of the pores size becomes 20 nm. In the case of the reaction with the copper salt the formation of copper microdendrites takes place immediately. The internal quantum yield of photocatalysis of water for silver and copper layers as well as for metal-semiconductor layers is 0.4–0.45 %. The obtained results can be used for the creation of photocathodes with large surface for photocatalytic water splitting in order to obtain hydrogen fuel.

Keywords

nanoporous layer, silver, copper, morphology, photocatalysis

Acknowledgements

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (Project No. 20-19-00559). SEM characterization were performed using equipment owned by the Federal Joint Research Center “Material Science and Characterization in Advanced Technology” with financial support by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

For citation: Sidorov A.I., Bezrukov P.A., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V. Fractal micro- and nanodendrites of silver, copper and their compounds for photocatalytic water splitting. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 465–472 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-3-465-472

Введение

Фотоэлектрохимический (ФЭХ) катализ является привлекательным процессом для преобразования и накопления солнечной энергии. В основе одного из методов лежит ФЭХ разложение воды на водород и кислород, что является идеальным для «зеленых» технологий [1]. ФЭХ разложение воды впервые было продемонстрировано в 1972 году при облучении диоксид титана ультрафиолетовым излучением [2]. С тех пор основными задачами являются повышение эффективности фотокалитического разложения воды, повышение устойчивости и долговечности фотоэлектродов и снижение их стоимости. В последние годы был достигнут ряд успехов при создании полупроводниковых фотоэлектродов [3–5]. Перспективными направлениями являются также металлические фотоэлектроды [6] и фотоэлектроды гибридного типа металл-полупроводник и полупроводник-полупроводник [7–15]. В фотокатализаторах часто используют слои нанокмозитов, сочетающих наночастицы благородных металлов (золото, серебро) или меди с полупроводниковыми наночастицами, обладающими фотокалитическими свойствами. При плазмонном резонансе в металлических наночастицах [16, 17] происходит локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны вблизи наночастицы и увеличение поглощения. Это позволяет существенно увеличить эффективность фотокатализа полупроводниковых наночастиц. Однако плазмонные резонансы в металлических наночастицах существуют в ограниченном спектральном интервале. Металлические наноструктуры и нанопористые металлы, благодаря существованию в них поверхностных плазмонов, способны локализовать электромагнитное поле в наноразмерных областях и преобразовывать его в другие формы энергии. Во фрактальных металлических наноструктурах могут формироваться «горячие точки», в которых интенсивность поля электромагнитной волны возрастает в тысячи раз [18, 19]. При этом возникают горячие электроны и дырки, которые участвуют в ФЭХ процессе. Такие металлические наноструктуры могут

самостоятельно играть роль фотоэлектродов, либо сочетаться с полупроводниковым фотокатализатором [20]. Достоинство металлических наноструктур — в них поверхностные плазмоны существуют в широком спектральном интервале, выше плазменной длины волны металла. Нанопористые металлы также находят применение в химических и биосенсорах для усиления рамановского рассеяния (SERS) [21–23].

Существует большое количество методов синтеза металлических нанопористых слоев: химическое и вакуумное нанесение, электронно-лучевая литография, лазерная абляция и т. д. [24–28]. Однако большинство этих методов являются многоступенчатыми и требуют сложного и дорогого оборудования. Это снижает практическую значимость данных методов для солнечной энергетики.

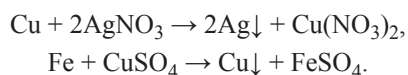
Цель настоящей работы — исследование возможности синтеза микро- и нанопористых слоев серебра, меди и их соединений в виде фрактальных дендритов одноступенчатым методом, использующим реакции замещения, а также изучение их морфологии и фотокалитических свойств применительно к ФЭХ разложению воды.

Материалы и методы

В качестве подложек для металлических нанопористых слоев использованы полированные пластины из меди марки М1 (ГОСТ 859-2014¹, 99,9 %, возможны примеси Zn, Ni, P, Fe, As, O, Sn, Bi), а также из электролитического железа (возможны примеси C, Si, Mn, S, P). При этом суммарная концентрация примесей не более 0,1 %. Достоинство металлических подложек — они являются естественной проводящей основой для фотоэлектрода. Подложки имеют размеры 10 × 10 мм² и толщину 0,5 мм. Выбор материалов подложек определен рядом химической активности металлов. Для син-

¹ ГОСТ 859-2014 Медь. Введен. 01.07.2015. М.: Стандартинформ, 2015. 5 с.

теза пористых слоев из серебра и меди использованы следующие реакции замещения:



Перед проведением синтеза подложки были промыты в ацетоне. Для синтеза пористого слоя из серебра подложки из меди были погружены в водный раствор азотнокислого серебра (AgNO_3 , 3,75 вес.%). Для синтеза пористых слоев меди подложки из железа были погружены в водный раствор сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 вес.%). Реакции исследованы при комнатной температуре без перемешивания растворов. Продолжительность реакции, которая составила от 1 с до 2 мин, и концентрации растворов были определены на основании предварительных экспериментов. После проведения реакций образцы были промыты дистиллированной водой и высушены.

Оценка увеличения площади поверхности после проведения реакции выполнена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 7001 F по СЭМ-изображениям. Для этого на единице площади подсчитывалось количество дендритов, имеющих одинаковые размеры. Затем их площади суммировались.

Для проведения частичного йодирования полученные пористые слои серебра и меди помещались в насыщенные пары йода в воздушной атмосфере при комнатной температуре на 1–10 мин. Для частичного окисления пористых слоев меди подложки с пористыми слоями меди помещались в программируемые печи (Nabertherm), нагретые до температуры 400 °С на 10 мин. Окисление проводилось в воздушной атмосфере. Структура и морфология пористых слоев изучена с помощью СЭМ, оборудованного системой для рентгеновского энергодисперсионного (EDX) анализа INCA PentaFETx (Oxford Instruments, England).

Для проведения ФЭХ разложения воды образцы были помещены в ячейку, заполненную водным раствором нитрата натрия (1 вес.%), и освещены через окно из кварцевого стекла. В качестве источника света использован осветитель Novacure 2100 с ртутной лампой мощностью 3 Вт и спектральным интервалом излучения 250–500 нм. На фотокаталитическую ячейку подавалось постоянное напряжение $U = 0,5\text{--}5$ В через балластный резистор 1 кОм. Средняя погрешность измерений и обработки результатов равна $\pm 0,7\%$.

Определим внутреннюю квантовую эффективность фотокатализа η [29]:

$$\eta = \frac{N_e}{N_p} = \frac{I_p \hbar \omega}{P_{ab} e},$$

где N_e — количество фотоэлектронов; N_p — количество поглощенных фотонов; I_p — фототок; P_{ab} — поглощенная энергия; ω — частота излучения; e — заряд электрона.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана морфология микро- и наноструктур из серебра на подложке из меди при различной

продолжительности реакции. При малой продолжительности реакции на подложке сформированы пластины из серебра размером менее 1 мкм, многие из которых имеют неправильную форму (рис. 1, *a*). При увеличении продолжительности реакции размер пластинок увеличился до нескольких микрометров, и они приобрели гексагональную форму (рис. 1, *b*). Средняя толщина пластинок составила 100–200 нм. При этом на гранях серебряных пластинок сформированы микродендриты из серебра, длина которых достигла 3 мкм. При дальнейшем увеличении времени реакции плотность микродендритов увеличилась, а их длина достигла 6 мкм (рис. 1, *c*).

При продолжительности реакции более 1 мин происходит уплотнение слоя, он превращается в однородный нанопористый слой серебра с размером пор 50–100 нм (рис. 1, *d*).

EDX-карта части СЭМ-изображения (рис. 2) подтверждает появление серебряных наноструктур на медной подложке.

Исследование увеличения площади нанопористого слоя относительно площади подложек выполнено на основании обработки СЭМ-изображения. В результате увеличение составило: $5,6 \cdot 10^3$ раз для морфологии на рис. 1, *a*; $12,4 \cdot 10^3$ раз для рис. 1, *b*; $42,4 \cdot 10^3$ раз для рис. 1, *c*. Отметим, что в приведенных оценках увеличения не учтен вклад в площадь «наноигл» длиной менее 50 нм.

На рис. 3 показано СЭМ-изображение медного слоя на подложке из железа. Видно, что медные микродендриты растут непосредственно на поверхности железной подложки. Предположительно, это может быть связано с различием валентного состояния меди и серебра в растворе: ионы меди находятся в двухвалентном состоянии (Cu^{2+}), а ионы серебра в одновалентном (Ag^+). Медные микродендриты заполняют поверхность подложки с высокой плотностью (рис. 3, *a*). Увеличение площади нанопористого слоя относительно площади подложки, полученное на основании обработки СЭМ-изображений (рис. 3), составляет $58,2 \cdot 10^3$ раз.

Рассмотрим структуру и морфологию на примере медного микродендрита. Из рис. 3, *b* видно, что микродендрит состоит из «ствола», длина которого достигает 3 мкм, от которого отделены «ветви» длиной 300–800 нм. На «ветвях» расположены «иглы». Длина «игл» достигает 200 нм, а их толщина лежит в пределах 15–20 нм. На «иглах» расположены «иглы» меньшего размера («наноиглы»): длиной 20–25 нм и толщиной 10–15 нм (рис. 3, *c*).

Механизмы формирования и роста фрактального ансамбля наночастиц в форме дендрита существенно зависят от метода и условий его синтеза. Для описания этих процессов, как правило, используют агрегационные модели наночастица–кластер [30]. Наиболее часто в качестве механизмов ассоциации используют ограниченную диффузией агрегацию и баллистическую агрегацию. В настоящей работе в процессе формирования и роста фрактального микродендрита использованы оба механизма.

В результате йодирования или окисления морфология микродендритов сохранилась. После йодиро-

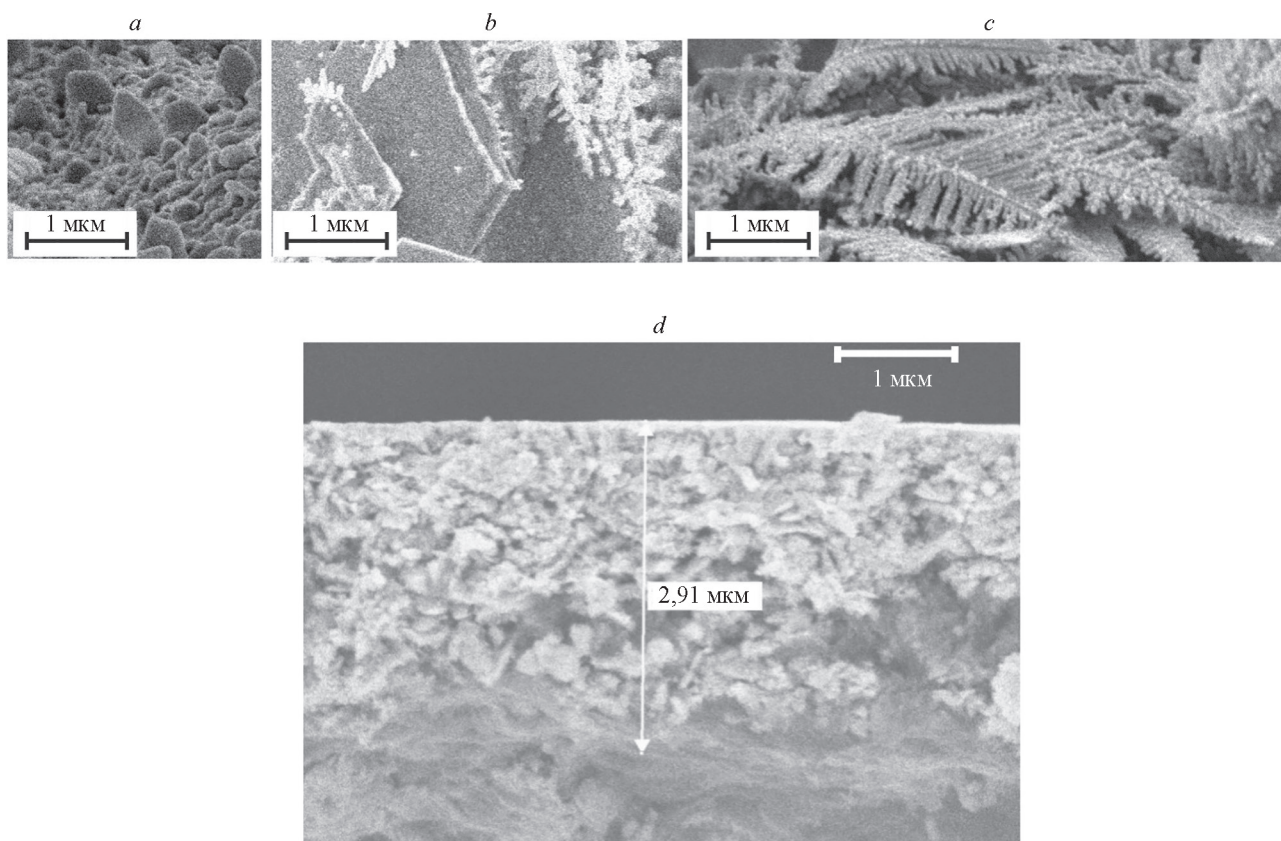


Рис. 1. Морфология пористого слоя из серебра (a–c) и в поперечном сечении (d) на подложке из меди. Продолжительность реакции: 1 с (a); 4 с (b); 10 с (c); 2 мин (d)

Fig. 1. Morphology of a porous layer of silver (a–c) and in cross section (d) on a copper substrate. Reaction duration: 1 s (a); 4 s (b); 10 s (c); 2 min (d)

вания слои микродендритов из серебра и меди стали светло-желтыми. После окисления слои микродендритов из меди изменили окраску от красно-коричневой до черной. Это указывает на образования оксида

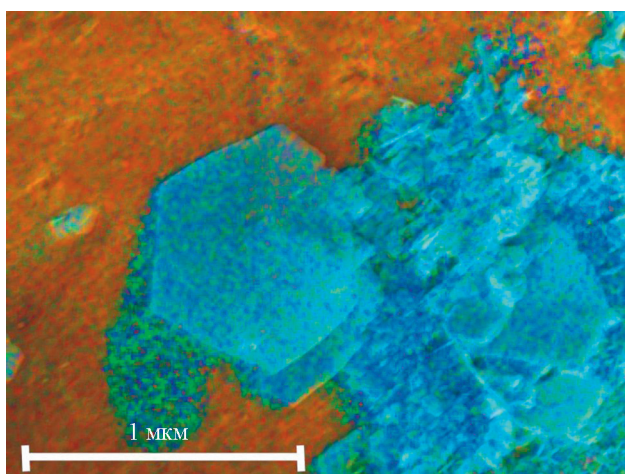


Рис. 2. EDX-карта части СЭМ-изображения. Серебро — голубой цвет, медь — коричневый цвет. Продолжительность реакции 4 с

Fig. 2. EDX map of a part of SEM-image. Silver — blue color, copper — brown color. The duration of reaction is 4 s

меди, близкого по составу к CuO. На рис. 4 показано СЭМ-изображение микродендритов из йодида серебра. Продолжительность йодирования равна 5 мин. Заметно, что в результате йодирования произошло увеличение толщины «ветвей» и «игл» микродендритов. Причиной этого является меньшая плотность йодида серебра, по сравнению с серебром¹.

При помещении фотокатода из нанопористого серебра или меди в фотокаталитическую ячейку и подаче светового потока на фотокатод, в цепи возникает фототок, что указывает на появление ФЭХ реакции.

Зависимости внутренней квантовой эффективности от напряжения на фотокаталитической ячейке для фотокатодов из серебра и меди показаны на рис. 5, a. Видно, что при напряжении менее 1 В квантовая эффективность слабо зависит от материала фотокатода. При увеличении напряжения происходит рост квантовой эффективности, а при $U > 3,8$ В — насыщение. Максимальная квантовая эффективность у фотокатода из серебра составила 0,45 %, которая больше значения для фотокатода из меди. Причиной этого может быть то, что плазменная длина волны серебра равна 390 нм, а меди — 550 нм [16, 17]. И поэтому поверхностные плазмоны в серебре возбуждаются в более широком

¹ Big Chemical Encyclopedia. chempedia. info. 12.06.2022.

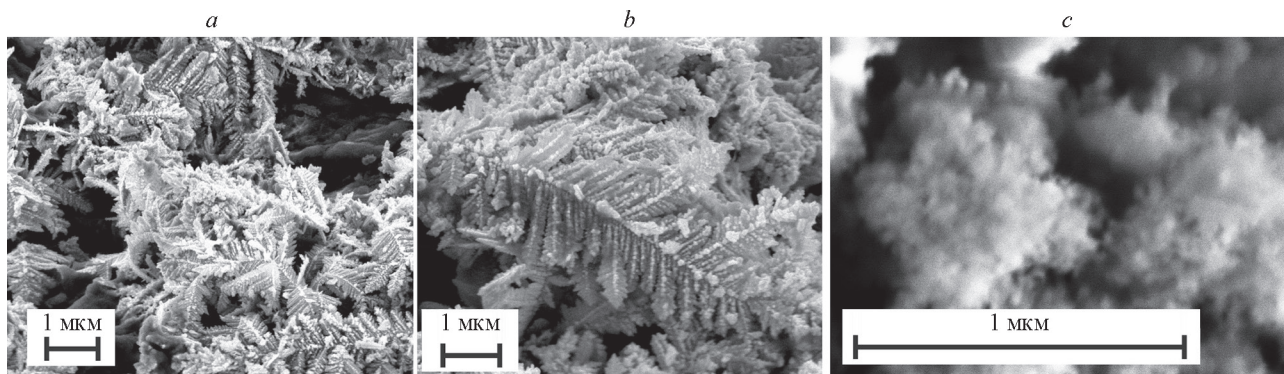


Рис. 3. Морфология пористого слоя меди на подложке из железа. Продолжительность реакции 4 с
 Fig. 3. Morphology of copper porous layer on iron substrate. Duration of reaction is 4 s

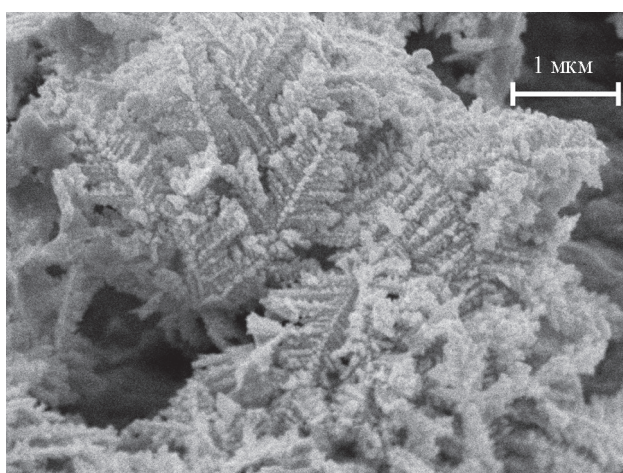


Рис. 4. Морфология пористого слоя из йодида серебра на подложке из меди. Продолжительность реакций: замещения 4 с, йодирования 5 мин

Fig. 4. Morphology of silver iodine porous layer on copper substrate. The duration of reaction is 4 s. The duration of iodizing is 5 min

спектральном интервале, где происходит локальное усиление поля электромагнитной волны и появление «горячих точек».

Зависимости квантовой эффективности от напряжения на фотокаталитической ячейке для микродендритов металл-полупроводник после частичного йодирования или окисления металла показаны на рис. 5, b. Видно, что увеличение напряжения приводит к увеличению квантовой эффективности. При $U > 3$ В для йодида серебра и йодида меди происходит насыщение зависимостей. Максимальная квантовая эффективность для йодида серебра составляет 0,42 %. Для оксида меди в рассмотренном диапазоне напряжений насыщения не происходит.

Эффективность фотокатализа материалами, полученными новым методом, сопоставима с другими материалами, описанными в работах [7–15]. В то же время, использованный метод синтеза значительно дешевле других, и позволяет создавать фотокатоды на большой площади.

Известно, что существует два типа фотоэффекта: объемный и поверхностный [31]. Для первого типа электрон поглощает фотон и переходит в «горячее» состояние в объеме металла. Однако, когда он движется

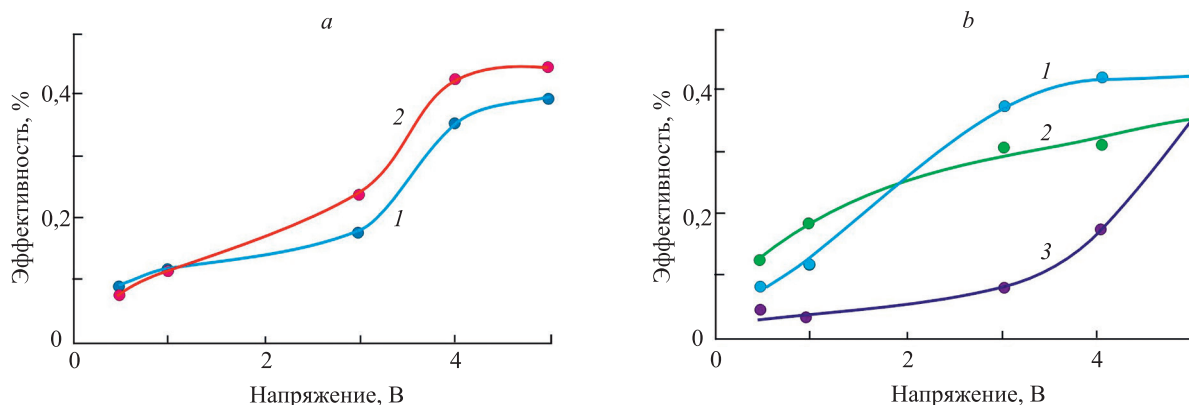


Рис. 5. Зависимости внутренней квантовой эффективности от напряжения на фотокаталитической ячейке для материалов: микродендритов меди (кривая 1) и серебра (кривая 2) (a); полупроводников йодида серебра (кривая 1), йодида меди (кривая 2) и оксида меди (кривая 3) (b)

Fig. 5. Dependence of internal quantum efficiency vs. voltage in photocatalytic cell. Material of microdendrites: 1 — Cu, 2 — Ag (a). Dependence of internal quantum efficiency vs. voltage in photocatalytic cell. Material of semiconductors: 1 — AgI, 2 — CuI, 3 — CuO (b)

из объема металла к границе раздела сред, он теряет часть энергии за счет столкновений с термализованными электронами. Для второго типа электрон поглощает энергию фотона на границе раздела сред, и у него есть возможность выйти из металла без потерь энергии. Электрон после выхода из металла в электролит способен восстанавливать ионы водорода. Очевидно, что для фотокатализа представляет интерес именно поверхностный фотоэффект. В случае фрактальных металлических микродендритов с развитой поверхностью поверхностный фотоэффект позволяет увеличить эффективность фотокатализа. Благодаря приложенному к фотокаталитической ячейке напряжению происходит инжекция электронов в металл. Это позволяет восстановить его электронейтральность.

Как видно из рис. 3, на поверхности микродендритов присутствуют «наноиглы», толщина которых составляет 10–15 нм. При приложении электрического поля, согласно электростатической теории, вблизи таких металлических «наноигл» напряженность электрического поля может достигать десятков-сотен кВ/см [32]. В таких условиях из острия «игл» возникает автоэлектронная эмиссия [32]. Эмиссия электронов может возникать как при приложении к фотокаталитической ячейке постоянного напряжения, так и за счет электрической составляющей поля электромагнитной волны. Таким образом, в случае металлических микро- и нанодендритов автоэлектронная эмиссия может внести вклад в процесс фотокатализа.

Рассмотрим возможный вклад нагрева электролита в процессы фотокатализа. Нанопористые металлические слои поглощают практически всю энергию падающего излучения. Поглощенная энергия, в конечном счете, превращается в тепло. Это приводит к появлению нагретого слоя электролита вблизи нанопористого слоя металла. Кроме того, в «горячих точках» из-за существенного увеличения интенсивности электромагнитной волны происходит локальный нагрев электролита в наномасштабах. В случае автоэлектронной эмиссии через «наноиглу» протекает электрический ток высокой плотности, что сопровождается нагревом острия «иглы». По этой причине автоэмиссионные катоды изготавливают из материалов с высокой температурой плавления, например, из вольфрама. В результате происходит локальный нагрев электролита в наномасштабах, что может приводить к локальному усилению кавитации и образованию микро- и нанопузырьков газа. Удельная электропроводность разбавленных электролитов растет с ростом температуры. Таким образом, нагрев электролита вблизи фотокатода также

может увеличивать эффективность разложения воды. В случае структур металл-полупроводник происходят аналогичные процессы. Известно, что галогениды серебра и меди, а также оксиды меди сами по себе обладают фотокаталитическими свойствами [10–13]. Однако при инжекции электронов из металла фотокаталитическая активность материалов увеличивается и расширяется спектральный диапазон проявления активности.

При проведении йодирования или окисления микродендритов из серебра и меди на границе металл-полупроводник формируется тонкий промежуточный слой с пониженным содержанием йода/кислорода. Характеристики этого слоя существенно отличаются от характеристик соответствующего металла и полупроводника. Наличие этого слоя может оказывать существенное влияние на внутреннюю квантовую эффективность фотокатализа структур металл-полупроводник. Наличие барьера Шоттки и квантовой ямы на границе металл-полупроводник может существенно увеличивать эффективность фотокатализа [8, 9]. Однако для определения характеристик промежуточного слоя в структурах металл-полупроводник в описанных случаях необходимо проведение дополнительного цикла экспериментов.

Заключение

Эксперименты показали, что микро- и нанопористые слои из серебра и меди с высокой плотностью пор могут быть синтезированы с использованием реакций замещения. На начальной стадии синтеза серебряных слоев образуются серебряные кристаллические пластины гексагональной формы. При продолжении реакции на них формируются серебряные микродендриты. В случае медных слоев микродендриты возникают сразу. При увеличении длительности реакции происходит уплотнение нанопористых слоев. Йодирование синтезированных нанопористых металлических слоев позволяет создавать гибридные наноструктуры металл-полупроводник. Металлические слои, а также слои металл-полупроводник обладают фотокаталитическими свойствами. Внутренняя квантовая эффективность фотокатализа составила 0,4–0,45 %. Достоинством описанного метода синтеза нанопористых слоев является то, он происходит с использованием одноступенчатой реакции, относительно недорогих реактивов и не требует сложного оборудования. Получена возможность создания нанопористых слоев на подложках большой площади.

Литература

1. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // *Chemical Reviews*. 1995. V. 95. N 1. P. 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
2. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. 1972. V. 238. N 5358. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
3. Morales-Guio C.G., Stern L.-A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution // *Chemical Society*

References

1. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, vol. 95, no. 1, pp. 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
2. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
3. Morales-Guio C.G., Stern L.-A., Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society*

- Reviews. 2014. V. 43. N 18. P. 6555–6569. <https://doi.org/10.1039/c3cs60468c>
4. Warren S.C., Thimsen E. Plasmonic solar water splitting // *Energy & Environmental Science*. 2012. V. 5. N 1. P. 6446. <https://doi.org/10.1039/c1ee02875h>
 5. Gan J., Lu X., Tong Y. Towards highly efficient photoanodes: boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation // *Nanoscale*. 2014. V. 6. N 13. P. 7142–7164. <https://doi.org/10.1039/c4nr01181c>
 6. Koya A.N., Zhu X., Ohannesian N., Yanik A.A., Alabastri A., Zaccaria R.P., Krahn R., Shih W.-C., Garoli D. Nanoporous metals: From plasmonic properties to applications in enhanced spectroscopy and photocatalysis // *ACS Nano*. 2021. V. 15. N 4. P. 6038–6060. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10945>
 7. Peerakiatkhajohn P., Butburee T., Yun J.-H., Chen H., Richards R.M., Wang L. A hybrid photoelectrode with plasmonic Au@TiO₂ nanoparticles for enhanced photoelectrochemical water splitting // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. V. 3. N 40. P. 20127–20133. <https://doi.org/10.1039/c5ta04137f>
 8. Siripala W., Ivanovskaya A., Jaramillo T.F., Baeck S.H., McFarland E.W. A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003. V. 77. N 3. P. 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00343-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00343-4)
 9. Cao J., Luo B., Lin H., Chen S. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of AgBr/H₂WO₄ composite photocatalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. V. 344. N 1-2. P. 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.012>
 10. Wang P., Huang B.B., Qin X.Y., Zhang X.Y., Dai Y., Wei J.Y., Whangbo M.H. Ag@AgCl: A Highly efficient and stable photocatalyst active under visible light // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. N 41. P. 7931–7933. <https://doi.org/10.1002/anie.200802483>
 11. Wang P., Huang B.B., Zhang X.Y., Qin X.Y., Jin H., Dai Y., Wang Z.Y., Wei J.Y., Zhan J., Wang S.Y., Wang J.P., Whangbo M.H. Highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr // *Chemistry — A European Journal*. 2009. V. 15. N 8. P. 1821–1824. <https://doi.org/10.1002/chem.200802327>
 12. Wang P., Huang B.B., Zhang Q.Q., Zhang X., Qin X.Y., Dai Y., Zhan J., Yu J.G., Liu H.X., Lou Z.Z. Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst Ag@Ag(Br,I) // *Chemistry — A European Journal*. 2010. V. 16. N 33. P. 10042. <https://doi.org/10.1002/chem.200903361>
 13. Jia H., Wong Y.L., Wang B., Xing G., Tsoi C.C., Wang M., Zhang W., Jian A., Sang S., Lei D., Zhang X. Enhanced solar water splitting using plasmon-induced resonance energy transfer and unidirectional charge carrier transport // *Optics Express*. 2021. V. 29. N 21. P. 34810. <https://doi.org/10.1364/OE.440777>
 14. Xiang Q.J., Yu J.G., Cheng B., Ong H.C. Microwave-hydrothermal preparation and visible-light photoactivity of plasmonic photocatalyst Ag-TiO₂ nanocomposite hollow spheres // *Chemistry — An Asian Journal*. 2010. V. 5. N 6. P. 1466–1474. <https://doi.org/10.1002/asia.200900695>
 15. Zhou H., Sheng X., Xiao J., Ding Zh. Increasing the efficiency of photocatalytic reactions via surface microenvironment engineering // *Journal of the American Chemical Society*. 2020. V. 142. N 6. P. 2738–2743. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12247>
 16. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
 17. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>
 18. Stockman M.I. *Electromagnetic Theory of SERS* // *Surface-enhanced Raman scattering*. New York, Springer, 2006. P. 47–65. https://doi.org/10.1007/3-540-33567-6_3
 19. Yakimchuk D.V., Kaniukov E.Y., Lepeshov S., Bundyukova V.D., Demyanov S.E., Arzumanyan G.M., Doroshkevich N.V., Mamatkulov K.Z., Bochmann A., Presselt M., Stranik O., Khubezhov S.A., Krasnok A.E., Alù A., Sivakov A. Self-organized spatially separated silver 3D dendrites as efficient plasmonic nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy applications // *Journal of Applied Physics*. 2019. V. 126. N 23. P. 233105. <https://doi.org/10.1063/1.5129207>
 20. Ding Y., Zhang Z. *Nanoporous Metals for Advanced Energy Technologies*. Springer Cham, 2016. 223 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29749-1>
- Reviews, 2014, vol. 43, no. 18, pp. 6555. <https://doi.org/10.1039/c3cs60468c>
 4. Warren S.C., Thimsen E. Plasmonic solar water splitting. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 6446. <https://doi.org/10.1039/c1ee02875h>
 5. Gan J., Lu X., Tong Y. Towards highly efficient photoanodes: boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, no. 13, pp. 7142. <https://doi.org/10.1039/c4nr01181c>
 6. Koya A.N., Zhu X., Ohannesian N., Yanik A.A., Alabastri A., Zaccaria R.P., Krahn R., Shih W.-C., Garoli D. Nanoporous metals: From plasmonic properties to applications in enhanced spectroscopy and photocatalysis. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, no. 4, pp. 6038. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10945>
 7. Peerakiatkhajohn P., Butburee T., Yun J.-H., Chen H., Richards R.M., Wang L. A hybrid photoelectrode with plasmonic Au@TiO₂ nanoparticles for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no. 40, pp. 20127. <https://doi.org/10.1039/c5ta04137f>
 8. Siripala W., Ivanovskaya A., Jaramillo T.F., Baeck S.H., McFarland E.W. A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 77, no. 3, pp. 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00343-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00343-4)
 9. Cao J., Luo B., Lin H., Chen S. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of AgBr/H₂WO₄ composite photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, vol. 344, no. 1-2, pp. 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.012>
 10. Wang P., Huang B.B., Qin X.Y., Zhang X.Y., Dai Y., Wei J.Y., Whangbo M.H. Ag@AgCl: A Highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, vol. 47, no. 41, pp. 7931–7933. <https://doi.org/10.1002/anie.200802483>
 11. Wang P., Huang B.B., Zhang X.Y., Qin X.Y., Jin H., Dai Y., Wang Z.Y., Wei J.Y., Zhan J., Wang S.Y., Wang J.P., Whangbo M.H. Highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr. *Chemistry — A European Journal*, 2009, vol. 15, no. 8, pp. 1821–1824. <https://doi.org/10.1002/chem.200802327>
 12. Wang P., Huang B.B., Zhang Q.Q., Zhang X., Qin X.Y., Dai Y., Zhan J., Yu J.G., Liu H.X., Lou Z.Z. Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst Ag@Ag(Br,I). *Chemistry — A European Journal*, 2010, vol. 16, no. 33, pp. 10042. <https://doi.org/10.1002/chem.200903361>
 13. Jia H., Wong Y.L., Wang B., Xing G., Tsoi C.C., Wang M., Zhang W., Jian A., Sang S., Lei D., Zhang X. Enhanced solar water splitting using plasmon-induced resonance energy transfer and unidirectional charge carrier transport. *Optics Express*, 2021, vol. 29, no. 21, pp. 34810. <https://doi.org/10.1364/OE.440777>
 14. Xiang Q.J., Yu J.G., Cheng B., Ong H.C. Microwave-hydrothermal preparation and visible-light photoactivity of plasmonic photocatalyst Ag-TiO₂ nanocomposite hollow spheres. *Chemistry — An Asian Journal*, 2010, vol. 5, no. 6, pp. 1466–1474. <https://doi.org/10.1002/asia.200900695>
 15. Zhou H., Sheng X., Xiao J., Ding Zh. Increasing the efficiency of photocatalytic reactions via surface microenvironment engineering. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, vol. 142, no. 6, pp. 2738–2743. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12247>
 16. Klimov V.V. *Nanoplasmonics*. Pan Stanford Publ., 2014, 460 p.
 17. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin, Springer-Verlag, 1995, 532 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>
 18. Stockman M.I. *Electromagnetic Theory of SERS*. *Surface-enhanced Raman scattering*. New York, Springer, 2006, pp. 47–65. https://doi.org/10.1007/3-540-33567-6_3
 19. Yakimchuk D.V., Kaniukov E.Y., Lepeshov S., Bundyukova V.D., Demyanov S.E., Arzumanyan G.M., Doroshkevich N.V., Mamatkulov K.Z., Bochmann A., Presselt M., Stranik O., Khubezhov S.A., Krasnok A.E., Alù A., Sivakov A. Self-organized spatially separated silver 3D dendrites as efficient plasmonic nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy applications. *Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 126, no. 23, pp. 233105. <https://doi.org/10.1063/1.5129207>
 20. Ding Y., Zhang Z. *Nanoporous Metals for Advanced Energy Technologies*. Springer Cham, 2016, 223 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29749-1>

21. Koya A.N., Cunha J., Guo T.-L., Toma A., Garoli D., Wang T., Juodkasis S., Cojoc D., Zaccaria R.P. Novel plasmonic nanocavities for optical trapping-assisted biosensing applications // *Advanced Optical Materials*. 2020. V. 8. N 7. P. 1901481. <https://doi.org/10.1002/adom.201901481>
22. Fujita T. Hierarchical nanoporous metals as a path toward the ultimate three-dimensional functionality // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017. V. 18. N 1. P. 724–740. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1377047>
23. Pshenova A.S., Sidorov A.I., Antropova T.V., Nashchekin A.V. Luminescence enhancement and SERS by self-assembled plasmonic silver nanostructures in nanoporous glasses // *Plasmonics*. 2019. V. 14. N 1. P. 125–131. <https://doi.org/10.1007/s11468-018-0784-5>
24. Komissarenko F.E., Mukhin I.S., Golubok A.O., Nikonorov N.V., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. Effect of electron beam irradiation on thin metal films on glass surfaces in a submicrometer scale // *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*. 2016. V. 15. N 1. P. 013502. <https://doi.org/10.1117/1.JMM.15.1.013502>
25. Choi S., Dickson R.M., Yu J. Developing luminescent silver nanodots for biological applications // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. N 5. P. 1867–1891. <https://doi.org/10.1039/c1cs15226b>
26. Arnob M.M.P., Artur C., Misbah I., Mubeen S., Shih W.-C. 10^x-enhanced heterogeneous nanocatalysis on a nanoporous gold disk array with high-density hot spots // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. V. 11. N 4. P. 13499–13506. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19914>
27. Shen Z., O'Carroll D.M. Nanoporous silver thin films: Multifunctional platforms for influencing chain morphology and optical properties of conjugated polymers // *Advanced Functional Materials*. 2015. V. 25. N 22. P. 3302–3313. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500456>
28. Ron R., Haleva E., Salomon A. Nanoporous metallic networks: fabrication, optical properties, and applications // *Advanced Materials*. 2018. V. 30. N 41. P. 1706755. <https://doi.org/10.1002/adma.201706755>
29. Jiao Y., Chen M., Ren Y., Mai H. Synthesis of three-dimensional honeycomb-like Au nanoporous films by laser induced modification and its application for surface enhanced Raman spectroscopy // *Optical Materials Express*. 2017. V. 7. N 5. P. 1557. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001557>
30. Самсонов В.М., Кузнецова Ю.В., Дьякова Е.В. О фрактальных свойствах агрегатов металлических нанокластеров на твердой поверхности // *Журнал технической физики*. 2016. Т. 86. № 2. С. 71–77.
31. Tamm I., Schubin S. Zur theorie des photoeffektes an metallen // *Zeitschrift für Physik*. 1931. V. 68. N 1-2. P. 97–113. <https://doi.org/10.1007/BF01392730>
32. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
21. Koya A.N., Cunha J., Guo T.-L., Toma A., Garoli D., Wang T., Juodkasis S., Cojoc D., Zaccaria R.P. Novel plasmonic nanocavities for optical trapping-assisted biosensing applications. *Advanced Optical Materials*, 2020, vol. 8, no. 7, pp. 1901481. <https://doi.org/10.1002/adom.201901481>
22. Fujita T. Hierarchical nanoporous metals as a path toward the ultimate three-dimensional functionality. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2017, vol. 18, no. 1, pp. 724–740. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1377047>
23. Pshenova A.S., Sidorov A.I., Antropova T.V., Nashchekin A.V. Luminescence enhancement and SERS by self-assembled plasmonic silver nanostructures in nanoporous glasses. *Plasmonics*, 2019, vol. 14, no. 1, pp. 125–131. <https://doi.org/10.1007/s11468-018-0784-5>
24. Komissarenko F.E., Mukhin I.S., Golubok A.O., Nikonorov N.V., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. Effect of electron beam irradiation on thin metal films on glass surfaces in a submicrometer scale. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2016, vol. 15, no. 1, pp. 013502. <https://doi.org/10.1117/1.JMM.15.1.013502>
25. Choi S., Dickson R.M., Yu J. Developing luminescent silver nanodots for biological applications. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no. 5, pp. 1867–1891. <https://doi.org/10.1039/c1cs15226b>
26. Arnob M.M.P., Artur C., Misbah I., Mubeen S., Shih W.-C. 10^x-enhanced heterogeneous nanocatalysis on a nanoporous gold disk array with high-density hot spots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 13499–13506. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19914>
27. Shen Z., O'Carroll D.M. Nanoporous silver thin films: Multifunctional platforms for influencing chain morphology and optical properties of conjugated polymers. *Advanced Functional Materials*, 2015, vol. 25, no. 22, pp. 3302–3313. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500456>
28. Ron R., Haleva E., Salomon A. Nanoporous metallic networks: fabrication, optical properties, and applications. *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, no. 41, pp. 1706755. <https://doi.org/10.1002/adma.201706755>
29. Jiao Y., Chen M., Ren Y., Mai H. Synthesis of three-dimensional honeycomb-like Au nanoporous films by laser induced modification and its application for surface enhanced Raman spectroscopy. *Optical Materials Express*, 2017, vol. 7, no. 5, pp. 1557. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001557>
30. Samsonov V.M., Kuznetsova Yu.V., D'yakova E.V. Fractal properties of aggregates of metal nanoclusters on solid surface. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 227–232. <https://doi.org/10.1134/S1063784216020201>
31. Tamm I., Schubin S. Zur theorie des photoeffektes an metallen. *Zeitschrift für Physik*, 1931, vol. 68, no. 1-2, pp. 97–113. <https://doi.org/10.1007/BF01392730>
32. Dobretsov L.N., Gomoyunova V.V. *Emission Electronics*. Moscow, Nauka Publ., 1966. 564 p. (in Russian)

Авторы

Сидоров Александр Иванович — доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57193232588](https://orcid.org/0000-0001-8730-4389), <https://orcid.org/0000-0001-8730-4389>, sidorov@oi.ifmo.ru
Безруков Павел Андреевич — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57219516957](https://orcid.org/0000-0002-5415-8749), <https://orcid.org/0000-0002-5415-8749>, pawqal@yandex.ru
Нашчekin Алексей Викторович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Российская Федерация, [sc 6603372975](https://orcid.org/0000-0002-2542-7364), <https://orcid.org/0000-0002-2542-7364>, nashchekin@mail.ioffe.ru
Никоноров Николай Валентинович — доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7003772604](https://orcid.org/0000-0002-1341-067X), <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>, Nikonorov@oi.ifmo.ru

Статья поступила в редакцию 20.02.2023
 Одобрена после рецензирования 25.04.2023
 Принята к печати 28.05.2023

Authors

Alexander I. Sidorov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Associate Professor, Leading Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57193232588](https://orcid.org/0000-0001-8730-4389), <https://orcid.org/0000-0001-8730-4389>, sidorov@oi.ifmo.ru
Pavel A. Bezrukov — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57219516957](https://orcid.org/0000-0002-5415-8749), <https://orcid.org/0000-0002-5415-8749>, pawqal@yandex.ru
Alexey V. Nashchekin — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation, [sc 6603372975](https://orcid.org/0000-0002-2542-7364), <https://orcid.org/0000-0002-2542-7364>, nashchekin@mail.ioffe.ru
Nikolay V. Nikonorov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7003772604](https://orcid.org/0000-0002-1341-067X), <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>, Nikonorov@oi.ifmo.ru

Received 20.02.2023
 Approved after reviewing 25.04.2023
 Accepted 28.05.2023



Работа доступна по лицензии
 Creative Commons
 «Attribution-NonCommercial»