

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

BRIEF PAPERS

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-5-866-870
УДК 539.234

**Спектральная зависимость квантовой эффективности
фотоэлектрохимического разложения воды нанопористыми слоями серебра**

**Александр Иванович Сидоров¹✉, Алексей Викторович Нашекин²,
Николай Валентинович Никоноров³**

^{1,3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022, Российская Федерация

² 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 nashchekin@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2542-7364>

³ nikonorov@oi.ifmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

Аннотация

Представлены результаты исследования спектральной зависимости квантовой эффективности фотокаталитического разложения воды. Определена связь спектра излучения с эффективностью фотокаталитического разложения воды на водород и кислород. С этой целью исследован электролит на основе нитрата натрия. Фотокатод содержал нанопористые слои серебра. Показано, что максимальная квантовая эффективность фотокаталитического разложения воды по спектру интегрально составляет 1,9 %, а с уменьшением длины волны излучения повышается. Полученные результаты могут быть использованы при разработке устройств солнечной энергетики, предназначенных для фотокаталитического разложения воды на водород и кислород.

Ключевые слова

фотокатализ, нанопористый слой, серебро, разложение воды

Благодарности

Работа выполнена 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», поддержанного Минобрнауки России.

Ссылка для цитирования: Сидоров А.И., Нашекин А.В., Никоноров Н.В. Спектральная зависимость квантовой эффективности фотоэлектрохимического разложения воды нанопористыми слоями серебра // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 5. С. 866–870. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-5-866-870

**Spectral dependence of photoelectrochemical water splitting
by silver nanoporous layers**

Alexander I. Sidorov¹✉, Aleksey V. Nashchekin², Nikolay V. Nikonorov³

^{1,3} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ Saint Petersburg State Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, 197022, Russian Federation

² Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021, Russian Federation

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

² nashchekin@mail.ioffe.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2542-7364>

³ nikonorov@oi.ifmo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

Abstract

The article presents the results of the spectral dependence study of the quantum efficiency of photocatalytic water decomposition. The relationship between the radiation spectrum and the efficiency of photocatalytic water decomposition

© Сидоров А.И., Нашекин А.В., Никоноров Н.В., 2024

into hydrogen and oxygen is determined. For this purpose, an electrolyte based on sodium nitrate is studied. The photocathode contained nanoporous silver layers. It is shown that the maximum quantum efficiency of photocatalytic water decomposition by spectrum integrally amounts to 1.9 %, and increases with decreasing radiation wavelength. The obtained results can be used in the development of solar energy devices designed for photocatalytic water decomposition into hydrogen and oxygen.

Keywords

photocatalysis, nanoporous layer, silver, water splitting

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., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V. Spectral dependence of photoelectrochemical water splitting by silver nanoporous layers. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 5, pp. 866–870 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-5-866-870

Фотокаталитическое (ФК) разложение воды на водород и кислород является одним из направлений развития возобновляемых источников энергии. В ряде экспериментальных и теоретических работ показаны возможности эффективного разложения воды в микро- и нанопористых (НП) слоях металлов и полупроводников [1–6]. Увеличение эмиссии фотоэлектронов может быть достигнуто в металлических наноструктурах за счет эффектов, возникающих в металле при возбуждении поверхностных плазмонов [7, 8].

В экспериментах по фотоэлектрохимическому разложению воды в основном используются лабораторные источники света [9–12]. Однако для практических применений важно изучение влияния спектра излучения на эффективность ФК разложения воды. При ФК разложении природной воды спектр излучения Солнца может меняться, в зависимости от географических факторов, погодных условий и времени суток. Исходя из этого, важной задачей является изучение спектральной зависимости эффективности ФК разложения воды.

Цели настоящей работы — синтез НП слоев на основе серебра и исследование внутренней квантовой эффективности разложения воды фотоэлектрохимическим методом в зависимости от спектра излучения.

В качестве подложек для НП слоев из серебра использовались полированные пластины из меди. Подложки имели размеры 10×10 мм² и толщину 0,5 мм. Для синтеза НП слоев из серебра применены химические реакции замещения [13]. Данный простой и технологичный метод синтеза позволяет изготавливать фотокатоды большой площади. Для синтеза НП слоя из серебра подложки из меди погружали в водный раствор азотнокислого серебра (3,75 вес.%). Продолжительность реакции составляла 3 с. Синтез проводился при комнатной температуре 20 °С.

После проведения реакций образцы промывались дистиллированной водой и высушивались. Структура и морфология НП слоев изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001 F (JEOL).

Для фотоэлектрохимического разложения воды образцы помещались в ячейку, заполненную электролитом, и освещались через окно из кварцевого стекла. В качестве электролита использовался водный раствор нитрата натрия (6 вес.%). В качестве широкополосного источника излучения для интегральных по спектру

измерений использовался осветитель Novacure 2100 с ртутной лампой мощностью 3 Вт и спектральным интервалом излучения 250–500 нм. Для измерений на фиксированной длине волны применялись калиброванные полупроводниковые светодиоды с длинами волн 365, 450, 532 и 650 нм. Выбор источников излучения обусловлен тем, что они являются узкополосными. Кроме того, они позволяют проводить измерения от ультрафиолетового диапазона до красной области спектра. Измерения проводились при температуре 20 °С. Предварительные эксперименты, выполненные для длин волн излучения 450 нм и 650 нм, показали, что изменение плотности мощности в интервале 0,03–0,20 Вт/см² не влияет на квантовую эффективность ФК разложения воды. На ФК ячейку подавалось постоянное напряжение $U = 0,5–5,0$ В через балластный резистор 1 кОм. Предварительные эксперименты показали, что при больших напряжениях в ФК ячейке начинаются процессы электролиза. Это приводит к изменению характеристик электродов, и их деградации. Внутренняя квантовая эффективность фотокатализа η определялась по формуле [14]:

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

где N_e и N_p — количество фотоэлектронов и поглощенных фотонов; I_p — фототок; P_{ab} — поглощенная энергия; ω — частота излучения; e — заряд электрона, $\hbar$ — постоянная Планка.

На рис. 1 показано изображение НП слоя серебра, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, после проведения реакции замещения. НП слой из серебра состоит из ветвящихся фрактальных микроструктур длиной до 3 мкм. На концах ветвей расположены серебряные иглы длиной до 25 нм. За счет формирования такого НП слоя происходит увеличение эффективной площади фотокатода относительно площади подложки более чем в 10^4 раз.

При помещении фотокатода из НП серебра в ФК ячейку, заполненную электролитом, и подаче светового потока на фотокатод в цепи возникает фототок (рис. 2, а). Это указывает на появление фотоэлектрохимической реакции с разложением воды на водород и кислород. Интегральная по спектру зависимость кван-

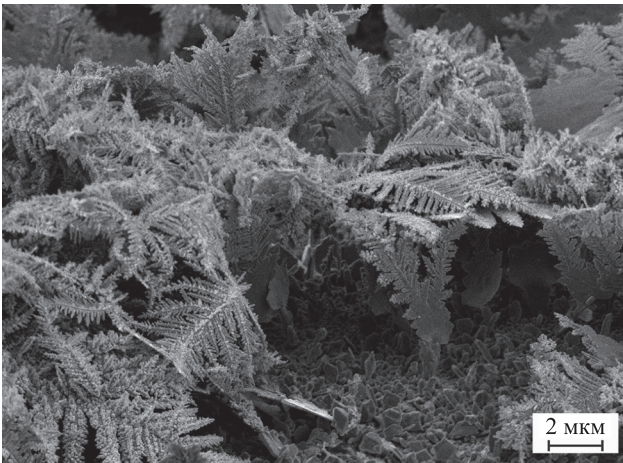


Рис. 1. Изображение нанопористого слоя из серебра, полученного методом реакции замещения. Изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа

Fig. 1. Image of silver NP layer, obtained by substitution reaction method. Image was obtained by scanning electron microscope

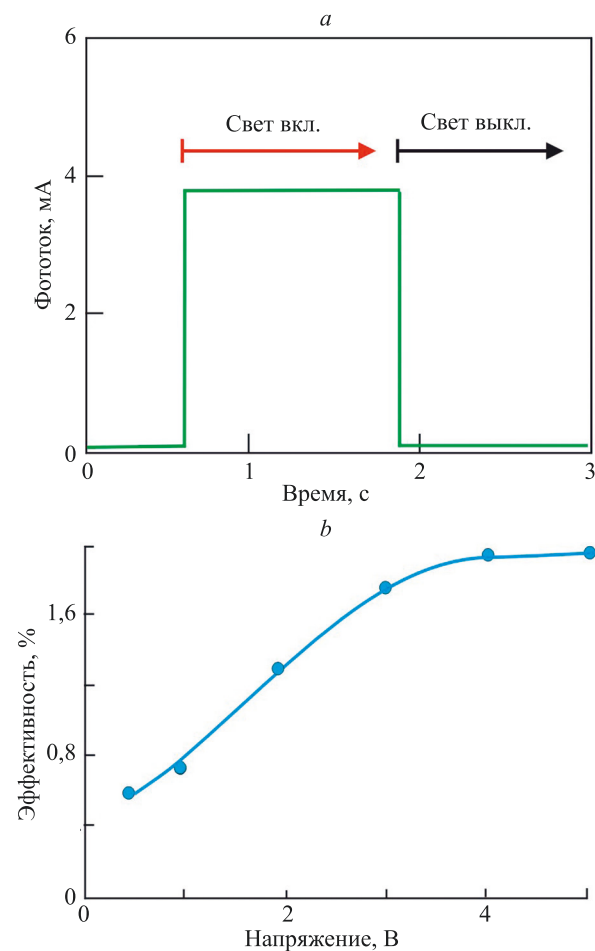


Рис. 2. Осциллограмма фототока после включения и выключения света (а); интегральная по спектру зависимость квантовой эффективности разложения воды от напряжения (b)

Fig. 2. Oscillogram of photocurrent after the light switching on and off (a); Integral spectrum dependence of quantum efficiency of water splitting on the voltage (b)

товой эффективности разложения воды от напряжения на ячейке показана на рис. 2, b. Из рисунка видно, что при увеличении напряжения возникает рост квантовой эффективности разложения воды. При $U > 3$ В происходит насыщение зависимости. Максимальная квантовая эффективности разложения воды составляет 1,9 %. Для фиксированных длин волн зависимости квантового выхода от напряжения имеют аналогичный вид.

В таблице представлены относительные квантовые эффективности ФК разложения воды для разных длин волн. Из таблицы видно, что с уменьшением длины волны эффективность разложения воды увеличивается. Отметим, что даже в красной области спектра процесс фотокатализа происходит, несмотря на малую энергию фотонов.

В случае объемного фотоэффекта электрон поглощает фотон и переходит в «горячее» состояние в объеме металла. Однако, когда он движется из объема металла к границе раздела сред, он теряет часть энергии за счет столкновений с термализованными электронами. В случае поверхностного фотоэффекта электрон поглощает энергию фотона на границе раздела сред, и у него есть возможность выйти из металла с малыми потерями энергии. Электрон после выхода в электролит способен восстанавливать ионы водорода. Очевидно, что у электронов, поглотивших фотон с большей энергией вероятность выхода за пределы металла больше. При малой энергии фотона, например, в красной области спектра, поверхностные плазмоны, которые возникают на металлических фрактальных наноструктурах, могут интерферировать между собой. Это приводит к появлению «горячих точек», в которых может происходить «разогрев» электронов. Это позволяет им выйти за пределы металла.

Экспериментально показано, что максимальная квантовая эффективность ФК разложения воды интегрально по спектру составляет 1,9 %, а с уменьшением длины волны излучения увеличивается. При этом ФК процесс происходит и в красной области спектра за счет разогрева электронов при появлении «горячих точек» во фрактальных серебряных наноструктурах. Полученные результаты могут быть использованы при разработке устройств солнечной энергетики, предназначенных для ФК разложения воды на водород и кислород.

Таблица. Влияние длины волны излучения (λ) на относительную квантовую эффективность ($\eta = \eta(\lambda)/\eta(\sum \eta(\lambda))$) фотокаталитического разложения воды. $U = 1$ В

Table. Influence of radiation wavelength (λ) on relative quantum efficiency ($\eta = \eta(\lambda)/\eta(\sum \eta(\lambda))$) of photocatalytic water splitting. $U = 1$ V

λ , нм	Интенсивность излучения, Вт/см ²	η
365	0,10	0,41
405	0,04	0,30
450	0,20	0,15
532	0,04	0,10
650	0,04	0,04

Литература

1. Morales-Guio C.G., Tilley S.D., Vrubel H., Grätzel M., Hu X. Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst // *Nature Communications*. 2014. V. 5. P. 3059. <https://doi.org/10.1038/ncomms4059>
2. Walter M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Mi Q., Santori E.A., Lewis N.S. Solar water splitting cells // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. N 11. P. 6446–6478. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>
3. Ben-Shahar Y., Scotognella F., Krieger I., Moretti L., Cerullo G., Rabani E., Banin U. Optimal metal domain size for photocatalysis with hybrid semiconductor-metal nanorods // *Nature Communications*. 2016. V. 7. P. 10413. <https://doi.org/10.1038/ncomms10413>
4. 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. 7142–7152. <https://doi.org/10.1039/c4nr01181c>
5. Koya A.N., Zhu X., Ohannesian N., Yanik A.A., Alabastri A., Zaccaria R.P., Krahne R., Shih R.K.W.-C., Garoli D. Nanoporous metals: From plasmonic properties to applications in enhanced spectroscopy and photocatalysis // *ACS Nano*. 2021. V. 15. N 4. P. 6038–6045. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10945>
6. Koya A.N., Cunha J., Guo T.-L., Toma A., Garoli D., Wang T., Juodkakis T., Cojoc S., Zaccaria D.P., Novel R. 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>
7. Stockman M.I. Electromagnetic Theory of SERS // *Topics in Applied Physics*. 2006. V. 103. P. 47–65. https://doi.org/10.1007/3-540-33567-6_3
8. Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А. Механизмы протекания тока в омических контактах металл-полупроводник // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41. № 11. С. 1281–1290.
9. Watanabe T., Gerischer H. Electronically excited water aggregates and the adiabatic band gap of water // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1981. V. 122. P. 73–80.
10. Uskov A.V., Protsenko I.E., Ikhsanov R.S., Babicheva V.E., Zhukovsky S.V., Lavrinenko A.V., O'Reilly E.P., Xu H. Internal photoemission from plasmonic nanoparticles: comparison between surface and volume photoelectric effects // *Nanoscale*. 2014. V. 6. N 9. P. 4716–4721. <https://doi.org/10.1039/C3NR06679G>
11. Graf M., Vonbun-Feldbauer G.B., Koper M.T.M. Direct and broadband plasmonic charge transfer to enhance water oxidation on a gold electrode // *ACS Nano*. 2021. V. 15. N 2. P. 3188–3200. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09776>
12. Jia H., Wong Y.L., Wang B., Xing G., Tsoi 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. 34810–34825. <https://doi.org/10.1364/OE.440777>
13. Безруков П.А., Нащекин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И. Морфологические особенности микро- и нанопористых пленок из серебра и меди, синтезированных методом реакции замещения // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. № 8. С. 1096–1100. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.08.52713.342>
14. Jiao Y., Chen M., Ren Y., Ma 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. 1557–1464. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001557>

Авторы

Сидоров Александр Иванович — доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022, Российская Федерация, [sc 57193232588](https://orcid.org/0000-0001-8730-4389), <https://orcid.org/0000-0001-8730-4389>, sidorov@oi.ifmo.ru

References

1. Morales-Guio C.G., Tilley S.D., Vrubel H., Grätzel M., Hu X. Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst. *Nature Communications*, 2014, vol. 5, pp. 3059. <https://doi.org/10.1038/ncomms4059>
2. Walter M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Mi Q., Santori E.A., Lewis N.S. Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 11, pp. 6446–6478. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>
3. Ben-Shahar Y., Scotognella F., Krieger I., Moretti L., Cerullo G., Rabani E., Banin U. Optimal metal domain size for photocatalysis with hybrid semiconductor-metal nanorods. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, pp. 10413. <https://doi.org/10.1038/ncomms10413>
4. 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. 7142–7152. <https://doi.org/10.1039/c4nr01181c>
5. Koya A.N., Zhu X., Ohannesian N., Yanik A.A., Alabastri A., Zaccaria R.P., Krahne R., Shih R.K.W.-C., Garoli D. Nanoporous metals: From plasmonic properties to applications in enhanced spectroscopy and photocatalysis. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, no. 4, pp. 6038–6045. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c10945>
6. Koya A.N., Cunha J., Guo T.-L., Toma A., Garoli D., Wang T., Juodkakis T., Cojoc S., Zaccaria D.P., Novel R. 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>
7. Stockman M.I. Electromagnetic Theory of SERS. *Topics in Applied Physics*, 2006, vol. 103, pp. 47–65. https://doi.org/10.1007/3-540-33567-6_3
8. Blank T.V., Gol'dberg Yu.A. Mechanisms of current flow in metal-semiconductor ohmic contacts. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 22, pp. 1263–1269. <https://doi.org/10.1134/S1063782607110012>
9. Watanabe T., Gerischer H. Electronically excited water aggregates and the adiabatic band gap of water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1981, vol. 122, pp. 73–80.
10. Uskov A.V., Protsenko I.E., Ikhsanov R.S., Babicheva V.E., Zhukovsky S.V., Lavrinenko A.V., O'Reilly E.P., Xu H. Internal photoemission from plasmonic nanoparticles: comparison between surface and volume photoelectric effects. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, no. 9, pp. 4716–4721. <https://doi.org/10.1039/C3NR06679G>
11. Graf M., Vonbun-Feldbauer G.B., Koper M.T.M. Direct and broadband plasmonic charge transfer to enhance water oxidation on a gold electrode. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, no. 2, pp. 3188–3200. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09776>
12. Jia H., Wong Y.L., Wang B., Xing G., Tsoi 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. 34810–34825. <https://doi.org/10.1364/OE.440777>
13. Bezrukov P.A., Nashchekin A.V., Nikonov N.V., Sidorov A.I. Morphological features of micro- and nanoporous silver and copper films synthesized by the substitution reaction method. *Physics of the Solid State*, 2022, vol. 64, no. 8, pp. 1106–1110. <https://doi.org/10.21883/pss.2022.08.54634.342>
14. Jiao Y., Chen M., Ren Y., Ma 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. 1557–1464. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001557>

Authors

Alexander I. Sidorov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Associate Professor, Leading Researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; Professor, Saint Petersburg State Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, 197022, Russian Federation, [sc 57193232588](https://orcid.org/0000-0001-8730-4389), <https://orcid.org/0000-0001-8730-4389>, sidorov@oi.ifmo.ru

Нашекин 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, доцент, ведущий научный сотрудник, 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

Aleksey 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), Associate Professor, Leading Researcher, 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

Статья поступила в редакцию 29.07.2024
Одобрена после рецензирования 31.08.2024
Принята к печати 25.09.2024

Received 29.07.2024
Approved after reviewing 31.08.2024
Accepted 25.09.2024



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»