

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-3-509-516

УДК 535.342

Фотокаталитические свойства наноструктур Ag–AgBr в ионообменном слое натриево-цинк-алюмосиликатного стекла с бромом

Дмитрий Вячеславович Марасанов^{1✉}, Евгений Михайлович Сгибнев²,
 Николай Валентинович Никоноров³

^{1,2,3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

¹ Dmitriymarasanov@bk.ru[✉], <https://orcid.org/0000-0001-8480-2016>

² sgibnevem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2840-9479>

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

Аннотация

Предмет исследования. Исследованы фотокаталитические свойства наноструктур Ag–AgBr, сформированных методом низкотемпературного ионного обмена с последующей термообработкой в натриево-цинк-алюмосиликатном стекле с бромом. **Метод.** Синтезировано стекло на основе матрицы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, легированной оксидами сурьмы Sb_2O_3 , церия CeO_2 и бромом. Методом ионного обмена на поверхности натриево-цинк-алюмосиликатного стекла сформирован слой, содержащий ионы серебра. Образцы были погружены в смесь нитратов $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$ (мол.%) при температуре 320 °C в течение двух часов. Последующая термообработка при 500 °C привела к формированию наноструктур Ag–AgBr в поверхностном слое. Фотокаталитические свойства Ag–AgBr наноструктур на поверхности стекла измерены по деградации метилового оранжевого красителя. **Основные результаты.** Проведено комплексное исследование спектральных и фотокаталитических свойств Ag–AgBr наноструктур. Показано, что после ионного обмена и термообработки сформировалась кристаллическая оболочка AgBr размером 6 нм на наночастицах серебра. Установлено, что наличие фотокатализатора с наноструктурами Ag–AgBr в поверхностном слое стекла в процессе ультрафиолетового облучения привело к деградации метилового оранжевого красителя на 77 %. Уменьшение толщины ионообменного слоя до 5 мкм посредством химического травления уменьшило эффективность деградации метилового оранжевого красителя до 15 %. **Практическая значимость.** Результаты работы могут быть применимы в устройствах для фотокаталитического разложения воды при получении водорода.

Ключевые слова

ионный обмен, бромидное натриево-цинк-алюмосиликатное стекло, наночастицы серебра, AgBr нанокристаллы, фотокатализ, метиловый оранжевый краситель

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00559.)

Авторы благодарят инженера Университета ИТМО Н.К. Кузьменко за проведение рентгенофазового анализа.

Ссылка для цитирования: Марасанов Д.В., Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В. Фотокаталитические свойства наноструктур Ag–AgBr в ионообменном слое натриево-цинк-алюмосиликатного стекла с бромом // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22, № 3. С. 509–516. doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-3-509-516

Photocatalytic properties of Ag–AgBr nanostructures in ion-exchanged layers of bromide sodium-zinc-aluminosilicate glass matrix

Dmitriy V. Marasanov^{1✉}, Yevgeniy M. Sgibnev², Nikolay V. Nikonorov³

^{1,2,3} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

¹ Dmitriymarasanov@bk.ru[✉], <https://orcid.org/0000-0001-8480-2016>

² sgibnevem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2840-9479>

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

© Марасанов Д.В., Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В., 2022

Abstract

The photocatalytic properties of Ag–AgBr nanostructures formed by low-temperature ion exchange method and followed heat-treatment in bromide sodium-zinc-aluminosilicate glass have been investigated. Glasses based on $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system and doped with Sb_2O_3 , Ce_2O_3 and Br were synthesized. Layers containing silver ions were formed on the surface of sodium-zinc-aluminosilicate glass by the ion exchange method. The glass samples were immersed in a bath containing a melt of nitrate mixture $5\text{AgNO}_3/95\text{NaNO}_3$ (mol%) at 320°C for 2 hours. Subsequent heat treatment at 500°C resulted in a formation of Ag–AgBr nanostructures in the surface layer. The photocatalytic properties of the Ag–AgBr nanostructures on the glass surface were measured by the decomposition of the methyl orange dye. A comprehensive study of the spectral and photocatalytic properties of Ag–AgBr nanostructures has been carried out. It was shown that, after ion exchange and heat treatment, the AgBr crystal shells with a size of 6 nm were formed around silver nanoparticles. It has been established that the presence of a photocatalyst with Ag–AgBr nanostructures in the surface layer of glass under ultraviolet irradiation leads to degradation of the methyl orange dye by 77 %. Reducing the thickness of the ion-exchange layer to 5 μm by chemical etching decreased the degradation efficiency of the methyl orange dye to 15 %. The results of the work can be applied in devices for the photocatalytic decomposition of water to produce hydrogen.

Keywords

ion exchange, bromide sodium-zinc-aluminosilicate glass, silver nanoparticles, AgBr nanocrystals, photocatalysis, methyl orange dye

Acknowledgements

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 20-19-00559).

The authors thank engineer Kuzmenko N.K. in ITMO University for X-ray phase analysis.

For citation: Marasanov D.V., Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V. Photocatalytic properties of Ag–AgBr nanostructures in ion-exchanged layers of bromide sodium-zinc-aluminosilicate glass matrix. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 3, pp. 509–516. (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-3-509-516

Введение

В настоящее время человечество все еще использует для получения энергии горючие природные ископаемые. Но их запасы с каждым годом уменьшаются и со временем будут истощены. По этой причине ученые активно ведут поиск альтернативных источников энергии. При этом важно использовать экологически чистые источники энергии, например водород. Разложение воды под действием ультрафиолетового (УФ) и видимого солнечных излучений на водород и кислород — приоритетное направление в солнечной энергетике. При фотокаталитической реакции разложения воды не образуется побочных веществ, кроме кислорода и водорода, что позволяет относить такую технологию к «зеленой» энергетике [1].

Большое число научных работ посвящено изучению фотокаталитической эффективности различных соединений переходных металлов (ZrO_2 , ZnS , ZnO , WO_3 , TiO_2 , AgCl , AgBr , CuBr_2 и др.) [2–5]. Устройства для разложения воды используются в качестве катодов соединения переходных металлов. Наночастицы серебра обладают плазмонным резонансом с поглощением в видимой области спектра, что также позволяет использовать их в фотокаталитических реакциях [6]. Галогениды серебра обладают полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны 3,25 и 2,6 эВ для AgCl и AgBr соответственно [7]. В результате для преодоления энергетического барьера в бромиде серебра требуется меньше энергии, по сравнению с хлоридом серебра. Фотокатализаторы на основе Ag–AgBr и Ag–AgCl показали высокую фотокаталитическую эффективность [8–11], при деградации различных красителей в присутствии Ag–AgBr/Ag–AgCl более 90 %. Процесс фотокаталитической реакции в присутствии полупроводника связан с образованием под действием

света электронно-дырочных пар. Сформированные таким методом электронно-дырочные пары могут реагировать как с молекулой красителя, так и с молекулой воды с последующим выделением водорода [12]. Метиловый оранжевый краситель (МОК) — один из наиболее широко используемых модельных объектов для исследования фотокаталитических свойств различных материалов. При этом в некоторых научных работах отмечено, что деградация МОК под воздействием УФ излучения не происходит [13]. Например, при использовании другого популярного красителя — метиленового голубого — происходит обесцвечивание и без фотокатализатора [14], что осложняет интерпретацию экспериментальных данных. Применение данного метода дает возможность оценить фотокаталитическую эффективность по отношению к красителю и далее провести исследования с водой.

Для получения наночастиц Ag–AgBr/Ag–AgCl в стекле может использоваться матрица натриево-цинк-алюмосиликатного (НЦАС) стекла. В настоящей работе НЦАС стекло синтезируется на основе матрицы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и, как и другие силикатные стекла, характеризуется высокой механической прочностью и химической стойкостью. В матрицу НЦАС стекла возможно внедрение различных ионов, в том числе серебра и галогенов. Однако из-за низкой растворимости ионного серебра в силикатной матрице получение высоких концентраций серебра возможно только с помощью технологии низкотемпературного ионного обмена. Метод ионного обмена заключается в обмене щелочных катионов из расплава солей или другого источника ионов щелочных, или переходных металлов на ионы в стекле. Такой метод отличается простотой и эффективностью в применении. Последующая термообработка стекол, подвергнутых Na^+-Ag^+ ионного обмена, при наличии в стекле восстановителей для ионов серебра

приводит к формированию люминесцентных молекулярных кластеров серебра или наночастиц серебра в зависимости от температуры последующей термообработки [15, 16]. Восстановителем ионов серебра могут являться любые ионы переменной валентности, в том числе ионы сурьмы или церия. При этом, по аналогии с фото-термо-рефрактивным стеклом, вокруг наночастицы серебра в галогенид-содержащих стеклах формируется оболочка из галогенидов натрия и серебра AgBr/NaBr (AgCl/NaCl) [17, 18], т. е. образуются сложные структуры в виде серебряного ядра и галогенсодержащих оболочек.

Оптические свойства нанокристаллов бромида серебра без ядра из наночастиц серебра были исследованы в ионообменном слое НЦАС стекла с бромом [19]. Однако фотокаталитические свойства серебряных наноструктур с галогенидами серебра, сформированными в матрице стекла, ранее не исследовались. Цель работы — изучение фотокаталитических свойств наночастиц серебра Ag–AgBr, синтезированных в НЦАС стекле методом низкотемпературного $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ ионного обмена.

Методология и материалы

В настоящей работе синтезировано стекло, на основе НЦАС матрицы $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, легированной оксидами сурьмы Sb_2O_3 и церия CeO_2 , а также бромом (далее по тексту GAgBr). Серебро вводилось методом низкотемпературного $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ ионного обмена. Для этого образцы стекла после шлифовки и полировки погружались в смесь нитратов $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$, содержащем 5 мол.% AgNO_3 при температуре 320 °C в течение 2 ч. Для измерения профиля показателя преломления применена волноводная методика, измерены резонансные углы возбуждения волноводных мод с использованием стеклянных призм для ввода/вывода излучения He-Ne лазера ($\lambda = 632,8$ нм). По полученным углам определены эффективные показатели преломления волноводных мод. Профили показателя преломления ионообменных стекол рассчитаны на основе измеренных эффективных показателей преломления волноводных мод с использованием обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [20].

Затем образцы стекла подвергались термообработке при температуре 500 °C в течение 3 ч. В результате в стекле GAgBr был сформирован слой с наноструктурами Ag–AgBr.

Исследование фотокаталитических свойств выполнено путем сравнения спектров поглощения водного раствора МОК (1 мг красителя на 100 мл H_2O) при его УФ облучении без образца и с образцом в кювете. Перед измерениями образцы выдерживались в темноте в течение 30 мин в растворе МОК для установления равновесия процессов адсорбции-десорбции красителя на поверхности образцов. В качестве источника УФ и видимого излучений (320–500 нм) использована лампа Exfo Novacure 2100. Спектры поглощения измерены с помощью спектрофотометра Lambda 650 (Perkin–Elmer). Плотность мощности излучения лампы, дошедшего до образцов, составила 80 мВт/см². Величина

деградации красителя C/C_0 рассчитана как отношение значений оптической плотности C красителя к плотности до начала облучения C_0 на длине волны 465 нм.

Рентгенограммы образцов получены с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku). Расчет диаметра наноструктур по данным рентгенофазового анализа (РФА) выполнен по формуле Шеррера [21–25]:

$$d = K\lambda/(\beta \cos \theta),$$

где K — постоянная Шеррера; λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина пика на полувысоте; θ — угол дифракции.

Так как поверхность фотокатализатора играет важную роль в реакции, то проведено исследование влияния обработки стекла в растворе плавиковой кислоты для удаления рельефного и трещиноватого поверхностных слоев стекла толщиной до 5 мкм. Данный метод позволяет вывести наноструктуры Ag–AgBr на поверхность образца и в результате увеличить площадь взаимодействия красителя с наноструктурами.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов до и после ионного обмена, после ионного обмена и термообработки, а также после химического травления для удаления слоев толщиной 2 и 5 мкм. Исходное стекло демонстрирует низкое поглощение матрицы НЦАС стекла во всем видимом диапазоне. Полоса поглощения с максимумом при 310 нм связана с поглощением ионов Ce^{3+} , а коротковолновое плечо

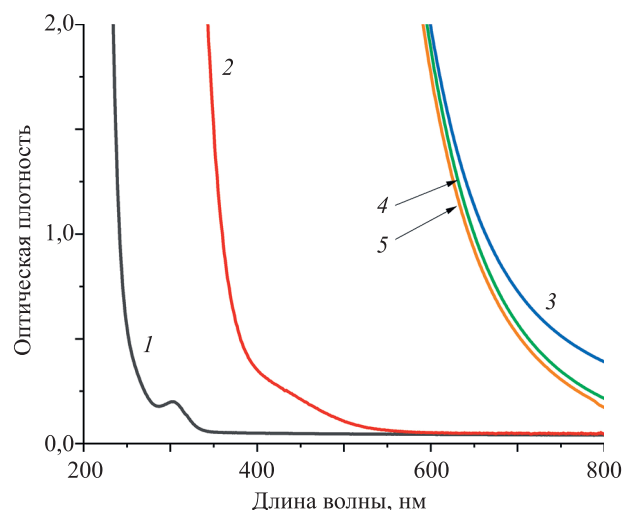


Рис. 1. Спектры поглощения GAgBr натриево-цинк-алюмосиликатного стекла: исходного (кривая 1); после ионного обмена (кривая 2); после ионного обмена и последующей термообработки (кривая 3); после травления слоев 2 мкм (кривая 4) и 5 мкм (кривая 5)

Fig. 1. Absorption Spectra of GAgBr sodium-zinc-aluminosilicate glass: initial (curve 1); after ion exchange (curve 2); after ion exchange and subsequent heat treatment (curve 3); after etching of layers 2 μm (curve 4) and 5 μm (curve 5)

соответствует Ce^{4+} [26, 27]. После ионного обмена происходит длинноволновый сдвиг края УФ поглощения за счет внедренных в стекло ионов серебра. После ионного обмена и термообработки образец характеризуется высоким поглощением во всем видимом диапазоне, что связано с образованием наночастиц типа ядро-оболочка Ag–AgBr. После химического травления амплитуда поглощения в области 600–800 нм снижается вследствие уменьшения толщины слоя, содержащего наноструктуры Ag–AgBr. На рис. 2 представлен профиль показателя преломления стекла после ионного обмена. Замещение ионов натрия на ионы серебра приводит к увеличению показателя преломления стекла за счет более высокой поляризуемости серебра [28]. Глубина ионообменного слоя составила 47 мкм. Отметим, что эффективные показатели преломления для ТЕ- и ТМ-мод совпали, что говорит об отсутствии двулучепреломления, и, как следствие, напряжений в исследуемом стекле при Na^+/Ag^+ ионного обмена. В таком случае профиль показателя преломления определяется только концентрацией ионов серебра. Формирование наночастиц в слое с градиентом концентрации серебра может приводить к изменению соотношения размеров серебряного ядра и галогенидной оболочки по глубине слоя.

Рентгенофазовый анализ стекла GAgBr (рис. 3) демонстрирует наличие полос на $26^\circ 48'$, 31° , $44^\circ 24'$, $55^\circ 06'$, соответствующим нанокристаллам AgBr [29, 30], и полосу наночастиц серебра на 38° и 44° . По формуле Шеррера были рассчитаны усредненные размеры: кристаллов бромида серебра, значения которых составили 6 нм, и наночастиц серебра в стекле GAgBr — 2 нм.

Изображение скола (рис. 4) получено с помощью оптического микроскопа и позволяет определить толщину ионообменного слоя бромидного НЦАС стекла, которая составляет 163 мкм. Таким образом, толщина ионообменного слоя после термообработки превышает толщину слоя после ионного обмена примерно в 3 раза за счет диффузии ионов серебра вглубь стекла при термообработке.

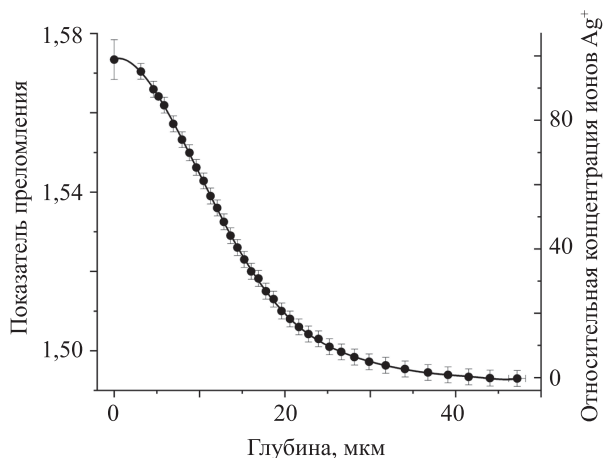


Рис. 2. Профиль показателя преломления стекла GAgBr после ионного обмена (5 % AgNO_3 /95 % NaNO_3 в течение 2 ч)

Fig. 2. Refractive index profile of GAgBr glass after ion exchange (5 % AgNO_3 /95 % NaNO_3 , 2 h)

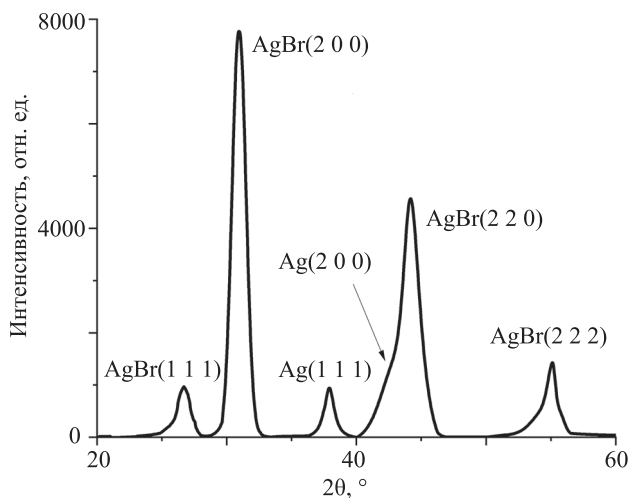


Рис. 3. Дифрактограмма стекла GAgBr после ионного обмена и термообработки

Fig. 3. XRD patterns of GAgBr glass after ion exchange and heat treatment

МОК обладает полосой поглощения с максимумом в области 450–470 нм [31]. Как показывают результаты эксперимента, МОК практически не взаимодействует с излучением без фотокатализатора (рис. 5, а). Отношение C/C_0 в этом случае не уменьшается ниже 0,97.

На рис. 5, b представлены спектры поглощения водного раствора МОК с образцом стекла GAgBr без травления. С увеличением длительности УФ облучения уменьшается интенсивность полосы поглощения МОК. Величина отношения C/C_0 при облучении МОК

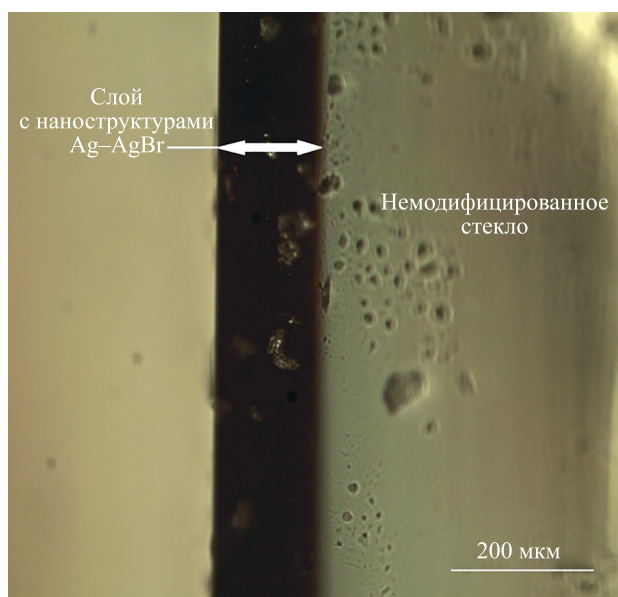


Рис. 4. Изображение скола стекла GAgBr с наночастицами Ag–AgBr, сформированными методом ионного обмена и последующей термообработки

Fig. 4. Image of a GAgBr glass cleavage with Ag–AgBr nanoparticles formed by ion exchange and subsequent heat treatment

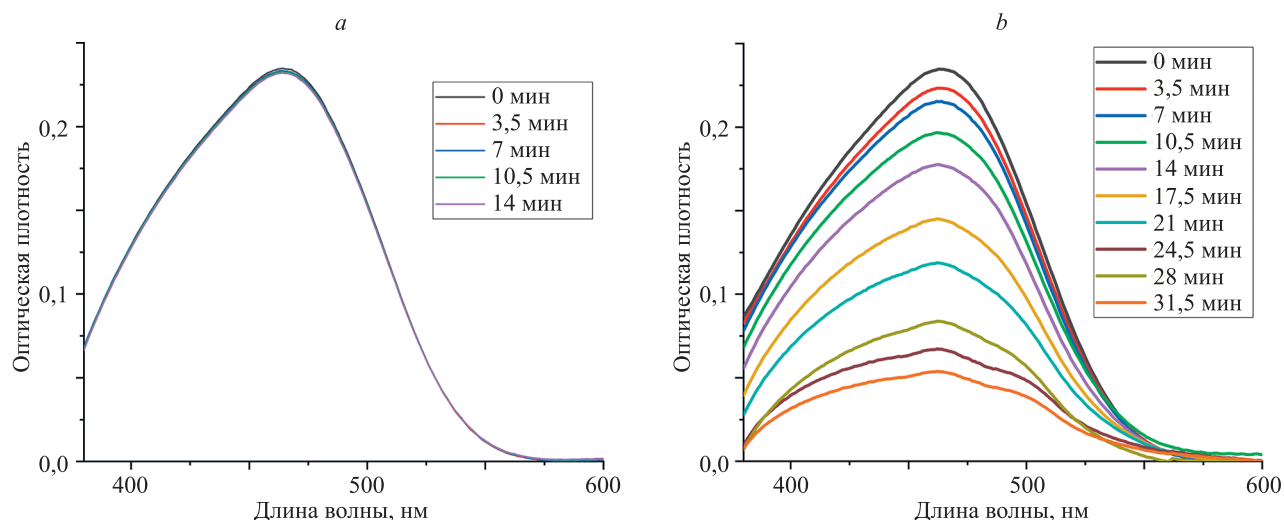


Рис. 5. Спектры поглощения водного раствора метилового оранжевого красителя после ультрафиолетового облучения (а) и с образцом GAgBr, не подвергавшимся травлению до и после ультрафиолетового облучения (b)

Fig. 5. Absorption spectra of an aqueous solution of methyl orange dye after ultraviolet irradiation (a) and with a GAgBr sample not subjected to etching before and after ultraviolet irradiation (b)

за первые 14 мин облучения составила 0,75, а далее — 0,23. УФ и видимое излучения могут поглощаться как наночастицами серебра, так и нанокристаллами бромида серебра. В этом случае генерируется большое количество электронно-дырочных пар. При этом дырки, сформированные в кристаллической оболочке бромида серебра, могут окислять ионы брома до атомарного состояния. С одной стороны, полученный Br^0 , а с другой стороны дырки, сформированные на наночастицах серебра, могут окислять молекулу МОК [31].

На фотографии кюветы (рис. 6) показано обесцвечивание раствора с МОК, вызванное его деградацией после облучения в течение 31,5 мин в присутствии образца GAgBr.

Фотокатализатор GAgBr обесцвечивает раствор МОК на 77 %. Деградация МОК в присутствии фотокатализатора из бромидного НЦАС стекла после удаления тонких поверхностных слоев стекла толщинами 2 и 5 мкм с помощью химического травления составила 36 % и 15 % соответственно (рис. 7). Наиболее вероятная причина снижения фотокаталитической активности при удалении слоев стекла — наличие трещиноватого слоя стекла на поверхности образцов. Известно, что химическое травление приводит к повышению механической прочности стекла за счет удаления трещиноватого слоя [32]. В случае исследуемых образцов удаление трещиноватого слоя снижает площадь «рабочей» поверхности стекла с наноструктурами Ag–AgBr, что на-

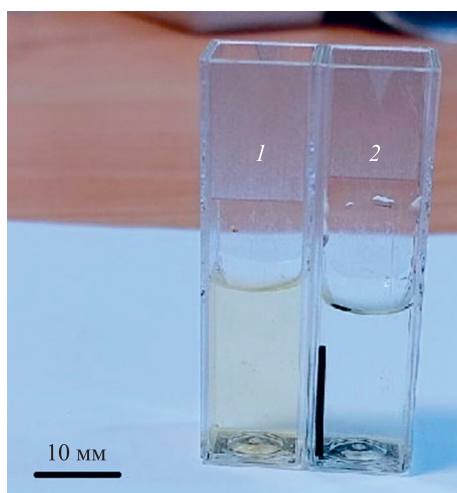


Рис. 6. Фото кюветы с водным раствором метилового оранжевого красителя до (1) и после (2) облучения с GAgBr.

В кювете после облучения находится образец GAgBr

Fig. 6. Photo of a cuvette with an aqueous solution of methyl orange dye before (1) and after (2) irradiation with GAgBr. The cuvette after irradiation contains a sample of GAgBr

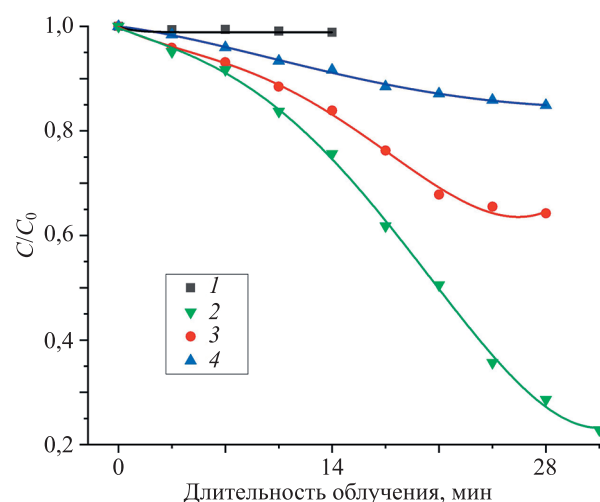


Рис. 7. График зависимости C/C_0 метилового оранжевого красителя (1) и с образцом GAgBr до (2) и после травления слоя 2 мкм (3) и 5 мкм (4) на длине волны 465 нм

Fig. 7. C/C_0 plot of methyl orange dye (1) and with a GAgBr sample before (2) and after etching of layers 2 μm (3) and 5 μm (4) at a wavelength of 465 nm

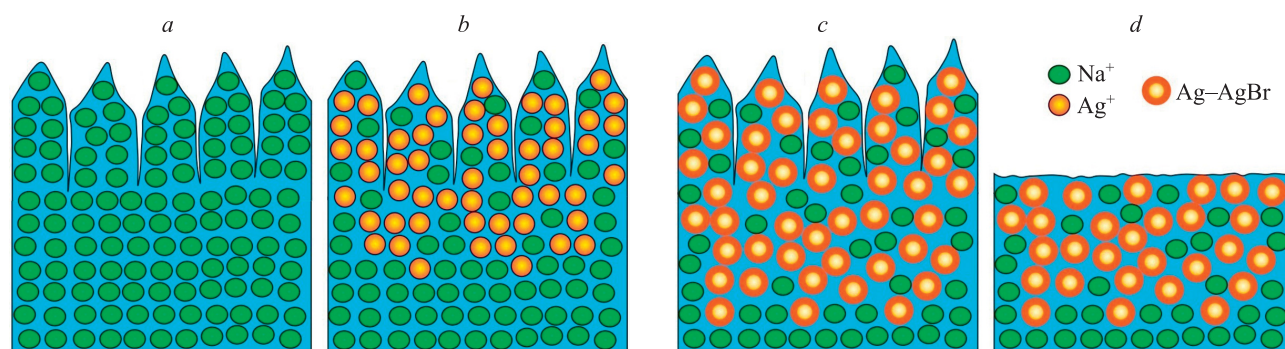


Рис. 8. Схема формирования наноструктур Ag–AgBr: исходное стекло (a); после ионного обмена (b); после термообработки (c); после травления (d)

Fig. 8. Scheme of the formation of Ag–AgBr nanostructures: initial glass (a); after ion exchange (b); after heat treatment (c); after etching (d)

ходит свое отражение в снижении степени деградации красителя. Схематично влияние химического травления на фотокаталитические свойства наноструктур в ионообменных слоях стекла представлено на рис. 8. Среди других вероятных причин, оказывающих влияние на фотокаталитические свойства наноструктур Ag–AgBr, стоит отметить уменьшение концентрации наноструктур, а также изменяющееся соотношение ионов серебра и брома по глубине стекла.

Закключение

В работе исследованы спектральные свойства наноструктур Ag–AgBr, сформированные методом ионного обмена и последующей термообработки в бромидном натриево-цинк-алюмосиликатном стекле. Показано, что наноструктуры Ag–AgBr обладают высоким поглощением во всем видимом диапазоне. Усредненный размер кристаллов AgBr и серебряных наночастиц составил 6 и 2 нм соответственно.

Показана высокая фотокаталитическая активность наноструктур Ag–AgBr, сформированных в ионообменном слое натриево-цинк-алюмосиликатного стекла — на примере деградации метилового оранжевого кра-

сителя. Получено, что облучение ультрафиолетовым и видимым излучениями Ag–AgBr фотокатализатора приводит к деградации красителя на 77 %. Деградация красителя в присутствии фотокатализатора из бромидного натриево-цинк-алюмосиликатного стекла происходит посредством окисления молекулы красителя дырками, сформированными при облучении наноструктур Ag–AgBr. При удалении тонкого поверхностного слоя стекла посредством химического травления отмечено существенное снижение степени деградации метилового оранжевого красителя с 77 % до 15 % в связи с удалением рельефного и трещиноватого слоя стекла, что обусловлено снижением площади взаимодействия красителя с наноструктурами Ag–AgBr. Таким образом, натриево-цинк-алюмосиликатное стекло с наноструктурами Ag–AgBr показало себя перспективным фотокатализатором, который потенциально может быть использован в системах для разложения воды на водород и кислород для задач зеленой энергетики. Для уточнения механизмов фотокаталитического разложения метилового оранжевого красителя при взаимодействии с наноструктурами Ag–AgBr в стекле требуются дальнейшие эксперименты.

Литература

1. Сосна М.Х., Масленникова М.В., Крючков М.В., Пустовалов М.В. «Зеленый» и/или «голубой» водород // Нефтегазохимия. 2020. № 3-4. С. 21–23. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2020-3-4-21-23>
2. Fu X., Chang H., Shang Z., Liu P., Liu J., Luo H. Three-dimensional Cu₂O nanorods modified by hydrogen treated Ti₃C₂TX MXene with enriched oxygen vacancies as a photocathode and a tandem cell for unassisted solar water splitting // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 381. P. 122001. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122001>
3. Wang L., Si W., Hou X., Wang M., Liu X., Ye Y., Hou F., Liang J. Novel integrated strategies toward efficient and stable unassisted photoelectrochemical water splitting // Sustainable Materials and Technologies. 2020. V. 25. P. e00209. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00209>
4. Liu Z., Hou W., Pavaskar P., Aykol M., Cronin S.B. Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination // Nano Letters. 2011. V. 11. N 3. P. 1111–1116. <https://doi.org/10.1021/nl104005n>
5. Hu Q., Liu B., Zhang Z., Song M., Zhao X. Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light

References

1. Sosna M.Kh., Kryuchkov M.V., Maslennikova M.V., Pustovalov M.V. “Green” and/or “Blue” hydrogen. *Oil & Gas Chemistry*, 2020, no. 3-4, pp. 21–23. (in Russian). <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2020-3-4-21-23>
2. Fu X., Chang H., Shang Z., Liu P., Liu J., Luo H. Three-dimensional Cu₂O nanorods modified by hydrogen treated Ti₃C₂TX MXene with enriched oxygen vacancies as a photocathode and a tandem cell for unassisted solar water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 381, pp. 122001. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122001>
3. Wang L., Si W., Hou X., Wang M., Liu X., Ye Y., Hou F., Liang J. Novel integrated strategies toward efficient and stable unassisted photoelectrochemical water splitting. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, vol. 25, pp. e00209. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00209>
4. Liu Z., Hou W., Pavaskar P., Aykol M., Cronin S.B. Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination. *Nano Letters*, 2011, vol. 11, no. 3, pp. 1111–1116. <https://doi.org/10.1021/nl104005n>

- irradiation // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Science Edition*, 2010. V. 25. N 2. P. 210–213. <https://doi.org/10.1007/s11595-010-2210-5>
6. Kumar P., Govindaraju M., Senthamilselvi S., Premkumar K. Photocatalytic degradation of methyl orange dye using silver (Ag) nanoparticles synthesized from *Ulva lactuca* // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013. V. 103. P. 658–661. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.11.022>
7. Jiang J., Li H., Zhang L. New insight into daylight photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic effect between semiconductor photocatalysis and plasmonic photocatalysis // *Chemistry — A European Journal*, 2012. V. 18. N 20. P. 6360–6369. <https://doi.org/10.1002/chem.201102606>
8. Wang H., Gao J., Guo T., Wang R., Guo L., Liu Y., Li J. Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties // *Chemical Communications*, 2012. V. 48. N 2. P. 275–277. <https://doi.org/10.1039/c1cc16423f>
9. Dong R., Tian B., Zeng C., Li T., Wang T., Zhang J. Ecofriendly synthesis and photocatalytic activity of uniform cubic Ag@AgCl plasmonic photocatalyst // *Journal of Physical Chemistry C*, 2013. V. 117. N 1. P. 213–220. <https://doi.org/10.1021/jp311970k>
10. Han L., Wang P., Zhu C., Zhai Y., Dong S. Facile solvothermal synthesis of cube-like Ag@AgCl: a highly efficient visible light photocatalyst // *Nanoscale*, 2011. V. 3. N 7. P. 2931–2935. <https://doi.org/10.1039/c1nr10247h>
11. Wang P., Huang B., Zhang X., Qin X., Jin H., Dai Y., Wang Z., Wei J., Zhan J., Wang S., Wang J., Whangbo M. 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. Saravanan R., Manoj D., Qin J., Naushad M., Gracia F., Lee A.F., Khan M.M., Gracia-Pinilla M.A. Mechanochemical synthesis of Ag/TiO₂ for photocatalytic methyl orange degradation and hydrogen production // *Process Safety and Environmental Protection*, 2018. V. 120. P. 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.015>
13. Shakeel M., Li B., Arif M., Yasin G., Rehman W., Khan A.U., Khan S., Khan A., Ali J. Controlled Synthesis of highly proficient and durable hollow hierarchical heterostructured (Ag-AgBr/HHST): A UV and Visible light active photocatalyst in degradation of organic pollutants // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. V. 227. P. 433–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.037>
14. Li L., Yang X., Xie C., Wang Y., Wei L., Yang J. Synthesis and photocatalytic mechanism of visible-light-driven Ag/AgBr/(I/S) composites for organic dyes degradation // *Optical Materials*, 2022. V. 123. P. 111947. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111947>
15. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: Influence of antimony content and heat treatment parameters // *Journal of Luminescence*, 2017. V. 188. P. 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.028>
16. Sgibnev Y., Asamoah B., Nikonorov N., Honkanen S. Tunable photoluminescence of silver molecular clusters formed in Na⁺-Ag⁺ ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glass matrix // *Journal of Luminescence*, 2020. V. 226. P. 117411. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117411>
17. Dubrov V., Nikonorov N., Ignatiev A. Bromide photo-thermo-refractive glass for volume Bragg gratings and waveguide structure recording // *Optical Materials Express*, 2017. V. 7. N 7. P. 2280–2292. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002280>
18. Dubrov V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Chloride photo-thermo-refractive glasses // *Optical Materials Express*, 2016. V. 6. N 5. P. 1701–1713. <https://doi.org/10.1364/ome.6.001701>
19. Sgibnev Y., Nikonorov N., Ignatiev A. Governing functionality of silver ion-exchanged photo-thermo-refractive glass matrix by small additives // *Applied Sciences*, 2021. V. 11. N 9. P. 3891. <https://doi.org/10.3390/app11093891>
20. White J.M., Heidrich P.F. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis // *Applied Optics*, 1976. V. 15. N 1. P. 151–155. <https://doi.org/10.1364/AO.15.000151>
21. Patterson A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Physical Review*, 1939. V. 56. N 10. P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
22. Devesa S., Rooney A.P., Graça M.P., Cooper D., Costa L.C. Williamson-hall analysis in estimation of crystallite size and lattice strain in Bi_{1.34}Fe_{0.66}Nb_{1.34}O_{6.35} prepared by the sol-gel method //
5. Hu Q., Liu B., Zhang Z., Song M., Zhao X. Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light irradiation. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Science Edition*, 2010, vol. 25, no. 2, pp. 210–213. <https://doi.org/10.1007/s11595-010-2210-5>
6. Kumar P., Govindaraju M., Senthamilselvi S., Premkumar K. Photocatalytic degradation of methyl orange dye using silver (Ag) nanoparticles synthesized from *Ulva lactuca*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, vol. 103, pp. 658–661. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.11.022>
7. Jiang J., Li H., Zhang L. New insight into daylight photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic effect between semiconductor photocatalysis and plasmonic photocatalysis. *Chemistry — A European Journal*, 2012, vol. 18, no. 20, pp. 6360–6369. <https://doi.org/10.1002/chem.201102606>
8. Wang H., Gao J., Guo T., Wang R., Guo L., Liu Y., Li J. Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 2012, vol. 48, no. 2, pp. 275–277. <https://doi.org/10.1039/c1cc16423f>
9. Dong R., Tian B., Zeng C., Li T., Wang T., Zhang J. Ecofriendly synthesis and photocatalytic activity of uniform cubic Ag@AgCl plasmonic photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, no. 1, pp. 213–220. <https://doi.org/10.1021/jp311970k>
10. Han L., Wang P., Zhu C., Zhai Y., Dong S. Facile solvothermal synthesis of cube-like Ag@AgCl: a highly efficient visible light photocatalyst. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no. 7, pp. 2931–2935. <https://doi.org/10.1039/c1nr10247h>
11. Wang P., Huang B., Zhang X., Qin X., Jin H., Dai Y., Wang Z., Wei J., Zhan J., Wang S., Wang J., Whangbo M. 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. Saravanan R., Manoj D., Qin J., Naushad M., Gracia F., Lee A.F., Khan M.M., Gracia-Pinilla M.A. Mechanochemical synthesis of Ag/TiO₂ for photocatalytic methyl orange degradation and hydrogen production. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, vol. 120, pp. 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.015>
13. Shakeel M., Li B., Arif M., Yasin G., Rehman W., Khan A.U., Khan S., Khan A., Ali J. Controlled Synthesis of highly proficient and durable hollow hierarchical heterostructured (Ag-AgBr/HHST): A UV and Visible light active photocatalyst in degradation of organic pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, vol. 227, pp. 433–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.037>
14. Li L., Yang X., Xie C., Wang Y., Wei L., Yang J. Synthesis and photocatalytic mechanism of visible-light-driven Ag/AgBr/(I/S) composites for organic dyes degradation. *Optical Materials*, 2022, vol. 123, pp. 111947. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111947>
15. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: Influence of antimony content and heat treatment parameters. *Journal of Luminescence*, 2017, vol. 188, pp. 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.028>
16. Sgibnev Y., Asamoah B., Nikonorov N., Honkanen S. Tunable photoluminescence of silver molecular clusters formed in Na⁺-Ag⁺ ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glass matrix. *Journal of Luminescence*, 2020, vol. 226, pp. 117411. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117411>
17. Dubrov V., Nikonorov N., Ignatiev A. Bromide photo-thermo-refractive glass for volume Bragg gratings and waveguide structure recording. *Optical Materials Express*, 2017, vol. 7, no. 7, pp. 2280–2292. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002280>
18. Dubrov V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Chloride photo-thermo-refractive glasses. *Optical Materials Express*, 2016, vol. 6, no. 5, pp. 1701–1713. <https://doi.org/10.1364/ome.6.001701>
19. Sgibnev Y., Nikonorov N., Ignatiev A. Governing functionality of silver ion-exchanged photo-thermo-refractive glass matrix by small additives. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 9, pp. 3891. <https://doi.org/10.3390/app11093891>
20. White J.M., Heidrich P.F. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis. *Applied Optics*, 1976, vol. 15, no. 1, pp. 151–155. <https://doi.org/10.1364/AO.15.000151>
21. Patterson A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, 1939, vol. 56, no. 10, pp. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>

- Materials Science & Engineering B. 2021. V. 263. P. 114830. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114830>
23. Mustapha S., Ndamitso M., Abdulkareem A.S., Tijani J.O., Shuaib D.T., Mohammed A.K., Sumaila A. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. V. 10. N 4. P. 045013. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab52f7>
 24. Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Allix M., Rakhmatullin A., Timoshenko P.E., Maslova O.A., Mikheykin A.S., Smirnova N.V. On the evaluation of the average crystalline size and surface area of platinum catalyst nanoparticles // *Physica Status Solidi (B)*. 2018. V. 255. N 10. P. 1800240. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800240>
 25. Bokuniaeva A.O., Vorokh A.S. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. V. 1410. N 1. P. 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012057>
 26. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Vasilev V.N., Ignatiev A.I. Optical gradient waveguides in photo-thermo-refractive glass formed by ion exchange method // *Journal of Lightwave Technology*. 2015. V. 33. N 17. P. 3730–3735. <https://doi.org/10.1109/JLT.2015.2456239>
 27. Sgibnev E.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Efimov A.M., Postnikov E.S. Effects of silver ion exchange and subsequent treatments on the UV–VIS spectra of silicate glasses. I. Undoped, CeO₂-doped, and (CeO₂+Sb₂O₃)-codoped photo-thermo-refractive matrix glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013. V. 378. P. 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.010>
 28. Findakly V. Glass waveguides by ion exchange: a review // *Optical Engineering*. 1985. V. 24. N 2. P. 244–250. <https://doi.org/10.1117/12.7973463>
 29. Miao X., Ji Z., Wu J., Shen X., Wang J., Kong L., Liu M., Song C. g-C₃N₄/AgBr nanocomposite decorated with carbon dots as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. V. 502. P. 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.087>
 30. Xie R., Zhang L., Xu H., Zhong Y., Sui X., Mao Z. Fabrication of Z-scheme photocatalyst Ag–AgBr@Bi₂₀TiO₃₂ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of isoproturon herbicide // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. V. 406. P. 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.028>
 31. Kuai L., Geng B., Chen X., Zhao Y., Luo Y. Facile subsequently light-induced route to highly efficient and stable sunlight-driven Ag–AgBr plasmonic photocatalyst // *Langmuir*. 2010. V. 26. N 24. P. 18723–18727. <https://doi.org/10.1021/la104022g>
 32. Nikonorov N.B., Евстропьев С.К. Оптическое материаловедение: Основы прочности оптического стекла: учебное пособие. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2009. 102 с.
 22. Devesa S., Rooney A.P., Graça M.P., Cooper D., Costa L.C. Williamson-hall analysis in estimation of crystallite size and lattice strain in Bi_{1.34}Fe_{0.66}Nb_{1.34}O_{6.35} prepared by the sol-gel method. *Materials Science & Engineering B*, 2021, vol. 263, pp. 114830. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114830>
 23. Mustapha S., Ndamitso M., Abdulkareem A.S., Tijani J.O., Shuaib D.T., Mohammed A.K., Sumaila A. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, vol. 10, no. 4, pp. 045013. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab52f7>
 24. Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Allix M., Rakhmatullin A., Timoshenko P.E., Maslova O.A., Mikheykin A.S., Smirnova N.V. On the evaluation of the average crystalline size and surface area of platinum catalyst nanoparticles. *Physica Status Solidi (B)*, 2018, vol. 255, no. 10, pp. 1800240. <https://doi.org/10.1002/pssb.201800240>
 25. Bokuniaeva A.O., Vorokh A.S. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1410, no. 1, pp. 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012057>
 26. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Vasilev V.N., Ignatiev A.I. Optical gradient waveguides in photo-thermo-refractive glass formed by ion exchange method. *Journal of Lightwave Technology*, 2015, vol. 33, no. 17, pp. 3730–3735. <https://doi.org/10.1109/JLT.2015.2456239>
 27. Sgibnev E.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Efimov A.M., Postnikov E.S. Effects of silver ion exchange and subsequent treatments on the UV–VIS spectra of silicate glasses. I. Undoped, CeO₂-doped, and (CeO₂+Sb₂O₃)-codoped photo-thermo-refractive matrix glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 378, pp. 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.010>
 28. Findakly V. Glass waveguides by ion exchange: a review. *Optical Engineering*, 1985, vol. 24, no. 2, pp. 244–250. <https://doi.org/10.1117/12.7973463>
 29. Miao X., Ji Z., Wu J., Shen X., Wang J., Kong L., Liu M., Song C. g-C₃N₄/AgBr nanocomposite decorated with carbon dots as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 502, pp. 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.087>
 30. Xie R., Zhang L., Xu H., Zhong Y., Sui X., Mao Z. Fabrication of Z-scheme photocatalyst Ag–AgBr@Bi₂₀TiO₃₂ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of isoproturon herbicide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, vol. 406, pp. 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.05.028>
 31. Kuai L., Geng B., Chen X., Zhao Y., Luo Y. Facile subsequently light-induced route to highly efficient and stable sunlight-driven Ag–AgBr plasmonic photocatalyst. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 24, pp. 18723–18727. <https://doi.org/10.1021/la104022g>
 32. Nikonorov N.V., Evstropiev S.K. *Optical Materials Science. Fundamentals of Optical Glass Strength*. Tutorial. St. Petersburg, SPbSU ITMO, 2009, 102 p. (in Russian)

Авторы

Марасанов Дмитрий Вячеславович — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57195673419](https://orcid.org/0000-0001-8480-2016), <https://orcid.org/0000-0001-8480-2016>, Dmitriymarasanov@bk.ru

Сгбнев Евгений Михайлович — кандидат физико-математических наук, ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 56784249300](https://orcid.org/0000-0002-2840-9479), <https://orcid.org/0000-0002-2840-9479>, sgibnevem@gmail.com

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 31.03.2022
Одобрена после рецензирования 11.04.2022
Принята к печати 25.05.2022

Authors

Dmitriy V. Marasanov — PhD Student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57195673419](https://orcid.org/0000-0001-8480-2016), <https://orcid.org/0000-0001-8480-2016>, Dmitriymarasanov@bk.ru

Yevgeniy M. Sgibnev — PhD (Physics & Mathematics), Leading Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 56784249300](https://orcid.org/0000-0002-2840-9479), <https://orcid.org/0000-0002-2840-9479>, sgibnevem@gmail.com

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 31.03.2022
Approved after reviewing 11.04.2022
Accepted 25.05.2022



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»