离子注入技术在光解水电极材料改性中的应用

王雪凝, 任峰*, 吴恒毅, 刘艺超, 吴亮, 蒋昌忠*

武汉大学物理科学与技术学院, 武汉大学离子束功能材料研究中心, 武汉 430072

* 联系人, E-mail: fren@whu.edu.cn; czjiang@whu.edu.cn

2017-03-21 收稿, 2017-06-20 修回, 2017-07-07 接受, 2017-08-16 网络版发表

国家自然科学基金(11522543, 11475129, 51571153)、江苏省自然科学基金(BK20161247, BK20141212)和湖北省自然科学基金(2016CFA080)资助

摘要 半导体光催化分解水制氢是一种装置简单, 相对廉价可靠的能源利用方式. 开发具有高光制氢效率的光电极材料一直是材料科学研究领域的热点. 目前的半导体光催化材料普遍面临缺乏可见光吸收和载流子分离效率低的问题. 这些问题导致目前光解水制氢电极材料的效率较低, 达不到商业应用的要求. 因此, 发展改性的光电极材料尤为重要. 离子注入技术作为一种重要的半导体改性技术, 相对于传统的化学掺杂方法具有诸多优点. 离子注入方法能够保证注入离子的纯度, 能够通过控制注入离子的能量和剂量从而控制注入杂质的浓度和深度分布. 离子注入技术可以使掺杂不受扩散系数和化学结合力等因素的限制, 各种元素均可掺杂. 因此, 离子注入技术在光电极材料改性方面具有很大的应用前景. 本文首先介绍了光解水制氢及离子注入技术的基本原理, 然后结合本课题组及其他学者的工作, 综述了目前离子注入技术改性光电极材料的特点和研究进展, 最后展望了离子注入技术在光解水电极改性应用的未来发展方向.

关键词 光解水制氢, 离子注入技术, 能源材料, 太阳能, 离子束材料改性

在环境污染和能源危机日益严峻的当下, 人类需要应对严重的环境污染和不断增长的能源需求问题. 发展清洁、可再生、廉价的新能量成为人们广泛关注的焦点. 太阳能作为一种极为丰富的能量形式, 其利用研究受到广泛关注. 利用半导体光催化材料将太阳能转化并存储于化学键中就不失为一种极有价值的解决方案. 太阳光分解水制氢, 将太阳能存储于最简单的化学键—氢键中, 成为当前科学研究的热点之一. 同时, 半导体光电催化分解水只需要简单的光电极-电解液体系, 相对于电解水、热解水、生物分解水等方式, 光解水装置更简单, 成本更低. 因此, 光解水制氢是一种极具潜力的能源利用方式. 自1972年, Fujishima^[1]实现了TiO₂光解水制氢以来, 该领域一直是材料科学研究的热点之一, 研制出了大

量新型光电极材料. 然而, 光电极材料的研发过程中也面临着众多挑战, 如许多光电极材料尽管对紫外光有较好的响应, 但对可见光的利用效率不高; 光电极内载流子的传输能力较差, 复合严重, 稳定性差, 使用寿命短等^[2~4]. 这些问题导致目前光解水制氢电极材料的效率仍然较低, 没有达到商业应用的标准要求. 研发廉价、高效、稳定的光电极材料仍是一项既迫切又富有挑战性的工作.

1 光解水制氢的基本原理

在标准温度(298 K)和浓度(1 mol/L, 0.1 MPa)下, 水的分解反应($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2$)需要净吉布斯自由能+237 kJ/mol H₂, 即1.23 V电势; 而可见光的能量为1~3 eV, 即100~300 kJ/mol. 因此, 太阳光的能量足

引用格式: 王雪凝, 任峰, 吴恒毅, 等. 离子注入技术在光解水电极材料改性中的应用. 科学通报, 2017, 62: 2893–2904

Wang X N, Ren F, Wu H Y, et al. Application of ion beam technology in modification of photoelectrode (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2893–2904, doi: 10.1360/N972017-00329

以支持水的分解. 水本身只能吸收太阳光的红外部分, 不足以支持光化学水分解. 因此, 需要引入敏化剂或者半导体来吸收光, 以驱动光化学分解水过程. 总体来说, 以半导体为基础的光催化反应包括3个过程: 光吸收, 电子空穴对的产生和分离与表面活性位点捕获光生电子或空穴并催化表面还原或氧化反应. 基于这样的基本原理, 光解水制氢分为两种方式: 粉末颗粒光催化系统(particulate photocatalysis, PC)和光电化学系统(photoelectrochemical, PEC).

1.1 粉末光催化分解水

粉末光催化(PC)是直接光催化剂粉末分散在水中吸收太阳光, 激发的电子空穴对到达颗粒的表面发生水分解反应. 单个粉末颗粒就是一个光催化单元, 氢气和氧气在同一个颗粒上产生, 这是一种十分简单和廉价的产氢方式. 但是, 粉末光催化对半导体本身的要求较高, 必须能够同时支持水氧化产生 O_2 和还原产生 H_2 , 这要求其同时满足导带底电位须比 H^+/H_2O 氧化还原势(0 eV vs. V_{RHE})负, 价带顶电位须比 O_2/H_2O (+1.23 eV vs. V_{RHE})正. 同时, 粉末光催化需要分离产生氢气和氧气, 又为实际生产带来了一定困难. 此外, 该方法的光氢转化效率(solar to hydrogen efficiency, STH)仍较低, 通常不超过0.1%. 目前效率最高的粉末体系是由Wang等人^[5]制备的Z型体系: 产氢催化剂($SrTiO_3:La,Rh$)、复合产氧催化剂($BiVO_4:Mo$), 光氢转化效率达到了1.1%, 但仍然与工业生产的实际需求相差较远. 粉末产氢主要面临的问题在于: (1) 光生电子空穴对的快速复合, 光生载流子必须在其寿命时间内迁移到表面发生反应; (2) 光化学分解水包含至少一个放热反应, 产生的氢气和氧气容易发生逆反应($H_2(g)+1/2O_2 \rightarrow H_2O(g)+57\text{ kcal}$)而复合; (3) 此外, 较差的可见光响应也限制了催化剂的性能.

1.2 光电催化分解水

光电催化方法, 是将半导体基的光催化剂制备在导电基底上形成光阳极或光阴极, 在电极表面和溶液的界面处实现光电化学分解水. 氢气和氧气分别在不同的电极表面产生, 因此不需要进行氢气和氧气的分离. 光电催化分解水系统有3种组成方式: 单个光阳极(n型半导体)与金属对电极, 单个光阴极(p型半导体)和金属对电极, 以及光阳极和光阴极串

联^[6]. 单个或两个光电极吸收光产生的电子空穴对在自建电场的作用下分离(有时光电极产生的光电压不够, 需要外加偏压辅助), 少子到达电极的表面被表面活性位点俘获则参与光催化反应, 多子则传输到对电极上发生另一半反应. 产氢半反应(hydrogen evolution reaction)为两电子反应, 而产氧半反应(oxygen evolution reaction)为四电子反应, 因此, 产氧半反应的反应动力学较为迟缓, 光阳极的效率相对较低, 面临更多的挑战. 光电催化方法面临的问题与粉末光催化类似: (1) 尽管半导体的自建电场及外加的偏压能帮助载流子分离, 但是考虑到光吸收, 基底上的半导体层需要有一定的厚度, 产生的光生载流子到达表面需要经过较长的距离, 仍然会大量复合; (2) 较差的可见光响应限制了光电极的效率; (3) 一些高性能的光电极的稳定性有待提高.

2 光解水制氢光电极材料的改性

由上述介绍可以看到, 光解水制氢的效率主要受到光生载流子的复合和可见光吸收性能的限制. 例如, 锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度 E_g 为3.2 eV, 其光吸收的阈值则为387.5 nm. 只有波长<387.5 nm的紫外光才能激发 TiO_2 中的激子, 而紫外光仅占太阳光谱能量的~4%^[7]. 为了实现太阳能产氢的商业化应用, 需要达到至少10%的能量转化效率. 因此, 能够大规模商业化应用的光催化材料必须能够响应占太阳光谱能量近50%的可见光, 带隙不能过大. 考虑水分解反应($H_2O \rightarrow 1/2O_2+H_2$)热力学需要的1.23 V, 以及驱动表面化学反应实际上所需要克服的过电势(0.4~0.8 V), 光催化材料的带隙应为1.8~2 eV, 即吸收边600~700 nm. 在此基础上尽量减少光生载流子的复合, 量子效率达到30%时, STH效率能够达到5%^[8]. 目前, 研究人员进行了大量的工作来发展具有可见光活性的光催化材料^[9~11], 一方面寻找新的可见光活性光催化材料^[12], 另一方面对已有的性能优异的半导体材料进行改性. 光电极材料的改性包括: 纳米化^[13](如形成纳米杆, 多孔结构等)、形成纳米复合结构^[14~17]、掺杂^[18~20]等. 通过水热法^[21]、阳极化处理^[22]等可以形成纳米棒阵列(nanorods arrays, NRAs)、纳米管(nanotubes)等纳米结构. 这些纳米结构能够有效地提高光电极的比表面积, 从而增加催化活性位点, 并且微纳结构也有利于载流子的传输, 因而能够有效地提高光电极的光电催化活性. 另外, 还可以通

过复合不同带隙的半导体材料,形成纳米复合结构来改善光电极的性能.通过在宽禁带半导体上复合窄带隙的半导体,能够扩展光催化反应可利用的光谱带宽,同时利用宽窄带隙半导体在导带和价带能级位置的差异,可有效地分离电子空穴对.此外,离子掺杂可减小 TiO_2 的带隙,使其具有可见光响应能力,可以较大地提高其光催化性能,阻止光生载流子的复合.

2.1 传统掺杂改性方法

利用传统的化学掺杂手段已经实现了各种光解水制氢材料的改性. Li等人^[23]利用溶胶凝胶法(sol-gel)制备N掺杂的 TiO_2 ,使样品的可见光吸收性能明显增强,产氢量成倍提高.他们使用钛酸四丁酯(TBOT)的无水乙醇溶液,加入乙酰丙酮作为稳定剂,乙二胺作为氮源,搅拌均匀后进行3天的老化,制得的黄色溶胶 60°C 烘干5天.制备的 TiO_2 凝胶在 500°C 退火1 h,除去残留的有机杂质,得到N掺杂的 TiO_2 .退火温度较低时,不能除去有机杂质;退火温度过高,又会造成掺杂N的氧化,使掺杂的N也被全部除去.即使在 500°C 的退火条件下,仍有少量的有机杂质残留.采用sol-gel方法,掺杂含量受到限制,难以精确控制,并且制备过程产生的杂质难以去除,可能对材料性能造成影响^[24,25]. Goswami和Sahai^[24]利用水热方法制备Ni掺杂的 ZnO ,在Ni的掺杂量超过5%后,Ni就开始析出并生成 NiO 相.通过氨气退火能够实现N掺杂 ZnO ,通过控制退火的时间能够使掺杂量最高达到4%.样品的光电流响应明显增强,但是通过退火时间难以实现N掺杂量的精确控制,并且掺杂量也存在上限.

总的来说,传统的掺杂改性技术存在一些缺点,比如:无法均匀地分布于样品中,容易发生掺杂元素的析出,对掺杂的浓度也无法精确自由控制,容易引入一些其他杂质污染.

2.2 离子注入改性方法

离子注入是一种将掺杂剂引入固体的改性方法,是重要的半导体掺杂改性技术.相对于传统的化学掺杂方法,离子注入方法能够保证注入离子的纯度,控制注入离子的能量、浓度和深度分布.

自20世纪60年代以来,离子注入技术就一直在半导体器件生产上得到应用.应用离子注入技术,使

集成电路的速度得到数量级的增长.这种技术的发展,推动了半导体器件和电路的高速发展.离子注入机的基本原理为:离子源产生的离子经过高压电场的加速后,通过磁分析器对不同价态离子进行筛选;筛选得到需要的离子经过加速管的逐级加速,获得更高的能量;然后通过聚焦汇聚成均匀的束斑;最后用偏转扫描器使离子束均匀地注入到样品表面(图1).

离子注入技术相对常规的掺杂工艺,具有以下优点:(1)注入的杂质不受靶材料溶解度的限制.离子注入过程与高温热扩散过程相比,其物理过程具有本质性的不同.离子注入技术可以使掺杂不受扩散系数和化学结合力等因素的限制,原则上各种元素均可掺杂.而高温扩散过程受溶解度限制,杂质可能会从晶格或间隙中析出并聚集成另一相,甚至可能导致块体材料的碎裂.另外,离子注入能够在不同温度下进行注入.(2)可以精确地控制杂质的数量和掺杂深度.传统的热扩散工艺,很难控制极浅和浓度极低的结的形成.通过控制注入离子的能量、离子束流大小及注入的时间,离子注入技术能够自由地控制注入的剂量和深度,能够形成浅结或极低浓度的结.因此,离子注入技术被称作是精密的掺杂技术.(3)离子注入技术不会产生像传统的热扩散工艺一样的严重的横向扩散.在较低温度下处理时,由于离子的直进性,杂质近乎垂直向里选择掺杂.离子注入掺杂离子的横向扩散比热扩散要小得多.因此,离子注入技术能够精确地控制注入的空间范围.(4)离子注入可以实现大面积的均匀掺杂,相较于热扩散其

图1 (网络版彩色)LC22-100-01 磁分析离子注入机的基本结构
Figure 1 (Color online) The basic structure of the LC22-100-01 ion implanter with magnetic analysis

均匀性好得多. 通过电扫描控制, 可以实现非常均匀的掺杂. (5) 杂质纯度高. 离子注入技术使用质量分析器进行离子的筛选, 选取单一的目标杂质离子, 保证了掺杂的纯度. (6) 离子注入技术已经具有成熟的工业基础, 适合大规模生成.

然而, 离子注入技术也有一些缺点: 成本较高; 注入过程引入级联损伤, 对样品有破坏. 离子注入引入的杂质在样品深度范围梯度分布, 在光电极改性中较为理想, 而对于粉末光催化剂制备, 会导致不同深度颗粒不均匀的掺杂, 并且高能离子的刻蚀作用容易破坏粉末样品. 以下将主要介绍离子注入技术在光解水电极材料改性中的应用.

3 离子注入技术在光解水电极材料改性中的应用

早期离子注入技术在光电催化材料改性领域的应用主要集中在TiO₂材料. TiO₂具有易制备、廉价、化学性能稳定等优点. 但是由于其过宽的带隙, TiO₂无法对可见光进行响应, 从而制约了其光转换效率.

3.1 能隙调控

3.1.1 金属离子注入

Choi等人^[26]曾对TiO₂的金属离子掺杂展开系统性研究. 金属离子掺杂能够拓宽TiO₂可吸收光的波长范围, 到达可见光区. 金属离子进入TiO₂晶格, 能够在TiO₂的带隙中引入杂质能级(图2), 通过杂质能级和导带(或价带)间的跃迁, 能够实现可见光的吸收. 利用离子注入技术, 可以将各种过渡金属或非金属元素离子引入TiO₂, 制备可见光响应的TiO₂光催化剂.

Anpo研究组^[28-35]在TiO₂的离子注入改性领域做了大量系统性的研究, 并成功制备了各种具有可见光活性的光催化剂. 他们给出了5种较为有效的掺杂元素, 按照掺杂后光学吸收谱吸收边红移的效果排序为: V>Cr>Mn>Fe>Ni^[35]. 这些过渡金属离子以150 keV的能量注入TiO₂, 随后在空气气氛下、723~823 K温度下退火处理. 结果表明, Cr和V注入样品的吸收边红移最明显. Cr注入的TiO₂的光吸收平稳的红移, 紫外吸收并没有因红移明显下降, 使得改性后的TiO₂能够更有效地利用太阳光谱中的可见光. 另外, 在Ar, Mg, Ti离子注入TiO₂的对比样品中, 没有观察到吸收边红移现象, 这说明红移现象不是由于高能

图2 金红石相TiO₂中引入的杂质能级^[26,27]

Figure 2 Energy levels of impurity ions in rutile^[26,27]

离子注入过程中导致的损伤本身(缺陷的引入)引起的, 而是由注入离子掺杂导致的.

为了研究注入离子在TiO₂晶格中的化学结构, 研究者采用了X射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)和傅里叶变换-扩展X射线吸收精细结构(Fourier transform-extended X-ray fine structure, FT-EXAFS)对Cr注入的TiO₂进行表征^[31]. 注入Cr的XANES谱近似于Cr₂O₃, 在FT-EXAFS中, 仅观察到一个近于氧原子的峰(Cr-O), 说明Cr离子高度分散于晶格中, 占据晶格位置, 以Cr³⁺的形式存在. 这进一步证明了Cr³⁺的替位掺杂导致的能隙变窄是引起吸收光谱红移的原因.

Hou等人^[36]研究了V⁺注入sol-gel法制备的TiO₂光催化薄膜, 用MEVVA离子源注入机, 将V离子在加速电压40 kV下注入, 剂量为0.3×10¹⁶, 1×10¹⁶, 3×10¹⁶, 6×10¹⁶ ions/cm². 注入后, 样品在450℃下退火4.5 h. 该样品的紫外可见吸收光谱表明, 随注入剂量提升, 吸收光谱逐渐红移.

Fe⁺注入同样能有效地提高TiO₂的可见光吸收. Yamashita等人^[34]报道了150 keV的Fe⁺注入的TiO₂薄片. 样品在O₂中、723 K下退火, Fe⁺的注入浓度为(13.2~22.0)×10⁻⁷ mol/g_{cat}; 注入后, 样品能够吸收600 nm波长的可见光. XANES和FT-EXAFS结果显示了Fe在TiO₂中显示出单一的Fe-O-Fe峰, 表明Fe是以Fe³⁺的形式替代Ti⁴⁺高度分散、并稳定存在于晶格中.

这些早期工作多为离子注入技术在光催化(photocatalysis)中的应用. 这些工作证明了离子注入是实现

掺杂的有效方法,能够实现掺杂离子在 TiO_2 中稳定均匀的分散,形成杂质能级,增强可见光吸收性能。但是,实际的光催化性能并没有明显的提升,这是因为高剂量的金属离子注入过程会导致样品较严重的辐照损伤,在样品中引入大量的缺陷,而这些缺陷作为复合中心会导致光催化性能的降低。

Shen课题组与本课题组^[37~39]合作研究了光解水制氢电极材料 ZnO 和 TiO_2 纳米棒阵列的离子注入改性,选择了 Cu , V , Fe , W 作为掺杂离子。掺杂的 ZnO , TiO_2 光阳极均表现出吸收波长范围向可见光的扩展,可见光下,其光电流响应明显得到提升。 ZnO 纳米棒由水热法制备,注入 Cu , V 后,纳米棒的形貌保持不变。随着注入剂量的增加,吸收边逐渐红移。由此可见, Cu , V 掺杂在 ZnO 的禁带中形成了杂质能级。杂质能级作为施主能级或受主能级导致了可见光吸收产生载流子并且缩小了 ZnO 的带隙。同时,X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)深度分析显示,掺杂的 Cu , V 的浓度分布沿纳米棒的根部方向逐步递减,呈现梯度分布。这种掺杂元素的梯度分布在 ZnO 能带结构中形成同质结结构,有利于载流子的分离。相对于未注入的 ZnO , Cu 和 V 注入的 ZnO 的光电流响应最高提高了10倍(图S1),这应该归功于杂质能级带来的可见光响应和同质结的形成。

Shen等人^[37]还对比了不同过渡金属离子(Cu , Fe , W 离子)注入后的 ZnO 和 TiO_2 ,金属离子注入改性后,可见吸收普遍明显增强。光电流响应方面,未掺杂 ZnO 和 TiO_2 均只能对紫外光进行响应,而金属离子注入改性后的样品或多或少表现出增强的光电流响应,

但是光电流往往快速衰减,表明注入的样品出现了严重的载流子复合。注入的金属离子一方面在禁带中形成杂质能级,提高了可见光吸收,但是另一方面,作为复合中心造成了严重的载流子复合。同时,尽管掺杂后的 TiO_2 光吸收效果比掺杂后的 ZnO 好;但注入后样品的光电流测试结果表明, ZnO 样品明显优于 TiO_2 ,这说明 ZnO 比 TiO_2 更适合离子注入改性, ZnO 比 TiO_2 更耐离子辐照。

本课题组^[40]开展了 WO_3 离子注入改性研究。 WO_3 也是一种被广泛研究的半导体光催化材料。作为光阳极材料,其开启电压较大。通过 Zr^{4+} 离子的注入,成功地调整了 WO_3 的能带位置,实现了开启电压的降低。测试了不同剂量(0.33×10^{15} , 1×10^{15} , 3×10^{15} ions/ cm^2) Zr^{4+} 注入 WO_3 的 I - V 曲线(图3)。从图3可以看出,注入剂量为 0.33×10^{15} ions/ cm^2 的样品(Zr/WO_3 -1)开启电压从1.06 V(vs. RHE)下降到0.92 V,下降了140 mV;样品 Zr/WO_3 -2和 Zr/WO_3 -3则分别下降了160和200 mV。 Zr^{4+} 注入后进行的退火在 WO_3 中形成了替位 Zr^{4+} 。注入杂质导致了晶格的应变,同时 Zr 4d轨道能级高于 W 5d轨道,使导带位置上移。注入过程引入的氧空位对 WO_3 的掺杂致使价带位置上移(图4)。低注入剂量的 Zr/WO_3 -1的光电流响应也有明显提升。紫外可见吸收光谱、电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)等测试结果表明,在合适的注入剂量下,光吸收性能没有下降,而较高的注入剂量会导致光吸收性能的明显下降。在合适的注入剂量下,注入产生的氧空位增加了载流子浓度;而较高的注入剂量会导致较为严重的晶格损伤,载流

图3 (网络版彩色) WO_3 注入前后的光电流响应。(a) 原始 WO_3 (1)和注入剂量分别为 0.33×10^{15} (2), 1×10^{15} (3), 3×10^{15} (4) ions/ cm^2 的 Zr/WO_3 的 I - V 曲线。模拟太阳光(AM 1.5, 100 mW/cm^2), 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液。(b) 原始 WO_3 和 Zr/WO_3 -1的 I - V 曲线对比^[40]

Figure 3 (Color online) Photocurrent spectra of the WO_3 before and after Zr^{4+} doping. (a) I - V plots under solar illumination (AM 1.5, 100 mW/cm^2) in 0.5 mol/L Na_2SO_4 aqueous electrolyte for the pristine (1) and the Zr^{4+} ion implanted ((2), (3)) WO_3 ; (b) I - V plots for the pristine WO_3 and Zr/WO_3 -1^[40]

图4 (网络版彩色) WO_3 注入前后的能带结构(a)及能带弯曲(b)^[40]

Figure 4 (Color online) Schematic illustrations of band structure and band bending before (a) and after (b) Zr^{4+} doping^[40]

子复合严重. 此外, 离子注入导致的能带位置偏移使光电极表面产生更大的带弯, 更加适宜载流子的分离, 从而使 Zr/WO_3 -1具有更好的光电流响应.

3.1.2 非金属离子注入

通过注入非金属离子同样能够实现可见光响应的 TiO_2 光电催化剂的制备. 在各种掺杂离子中, 较为有效的是N离子掺杂^[41]. N的2p轨道与 TiO_2 中O 2p轨道混合, 提高了 TiO_2 的价带, 从而实现带隙缩减. 此外, 相对金属离子, 轻的非金属离子造成的辐照损伤较小.

Ghicov等人^[42,43]较早报道了N注入的多晶锐钛矿相 TiO_2 纳米管, 其表现出可见光响应. N^+ 能量为60 keV, 剂量为 1×10^{16} ions/ cm^2 , 注入后进行450℃退火3 h. 未注入的 TiO_2 只在紫外光区有光电流响应, 注入后样品在可见光区有了一定的响应. 但是, 注入剂量较大, 在样品中引入了大量缺陷位点, 这些缺陷作为复合中心使载流子复合, 光电流响应反而大幅度下降. X射线衍射(XRD)谱显示, 对于注入后的 TiO_2 , 离子注入过程导致了结构的部分非晶化, 而随后的退火则使其恢复为锐钛矿晶相, 使得 TiO_2 的光电流在紫外和可见光区均得到了提升. XPS谱N的价态分析结果显示, N 1s主要出现 400 ± 0.2 和 396 ± 0.2 eV两个峰, 分别代表 γ -N(吸附的 N_2)和 β -N(类似于TiN), 这说明离子注入有效实现了N掺杂 TiO_2 .

本课题组^[44]进一步研究了单晶金红石相 TiO_2 纳米线阵列的N离子注入, 实现了可见光催化活性的显著增强. 首先在掺杂氟的 SnO_2 透明导电玻璃(FTO)上利用水热法生长纳米线阵列, 然后用能量为30 keV的N离子注入, 最佳注入剂量为 7×10^{14} ions/ cm^2 , 注

入后的样品350℃退火1 h. 对比N离子注入前后样品的紫外-可见反射光谱(图S2(a)), 注入后样品的可见光吸收明显增强, 吸收边红移到530 nm, 样品的颜色也由注入前的浅灰色变为深黄色. 光电流测试结果显示(图S2(b)), 注入并退火的样品表现出了明显的可见光响应增强, 在0.5 V(vs. Ag/AgCl)下达到了0.49 mA/cm^2 , 优于之前报道中进行N掺杂的 TiO_2 (约0.2 mA/cm^2). XPS测试显示, 注入样品中, N成键为N-Ti, N-O, N-N. 注入样品进行退火后, N-N, N-O态明显下降, N主要以N-Ti形式存在. XPS Ti 2p谱同时显示, N离子注入后有 Ti^{3+} 产生. 该研究表明, 退火处理是实现N离子掺杂、提高光电性能的关键步骤之一, N离子的状态在退火后进一步改变, 最终达到最优结果. 与前文提及的sol-gel法制备的 TiO_2 相比, 离子注入方法掺杂纯度高、且掺杂均匀.

Wang课题组与本课题组^[45]合作用N离子注入梯度掺杂的方法对ZnO纳米棒阵列进行了改性研究. 我们将30 keV N^+ 以不同剂量(1.25 , 2.5 , 5×10^{14} , 1 , 5×10^{15} ions/ cm^2)进行注入, XPS测试结果显示, 注入样品中形成了N-Zn-O键. XPS刻蚀深度分析显示, N在ZnO纳米杆中成梯度分布. 这种掺杂元素的梯度分布在ZnO能带结构中形成同质结结构, 有利于载流子的分离, 而且N掺杂提高了价带, 减小了带隙, 提高了可见光的吸收, 从而提高光电转换效率. 由注入样品的紫外可见吸收光谱可以看出, 随着注入剂量的增加, 可见光吸收逐渐增强, 反映到样品的光电流响应上, 随注入剂量的增加, 光电流明显增大, 最高增强了35倍. 但是, 剂量由 1×10^{15} ions/ cm^2 增加至 5×10^{15} ions/ cm^2 时, 光电流响应反而降低, 这说明过

大剂量的掺杂注入,会产生更多缺陷作为复合中心,使得载流子过多的复合,从而抑制了光电流响应。

3.1.3 金属与非金属离子共注入

本课题组^[46]利用离子注入技术实现了V/N共掺杂TiO₂,通过V/N共注入使得TiO₂的带隙明显变窄(图S3)。共掺杂的TiO₂有6种可能的结构(图S4(a)),计算显示V₄N共掺的TiO₂形成能最低,是最稳定的结构。在此基础上进行密度泛函理论计算(DFT)(图S4(b)),N掺杂的TiO₂的价带顶能量增加了0.46 eV,V掺杂的TiO₂的导带底能量降低了0.14 eV,而共掺杂的TiO₂同时增加了价带顶能量和导带底能量,带隙缩减为0.86 eV。V/N共注入使得TiO₂的带隙明显缩减,可见光吸收性能明显增强。此外,V/N的协同效应还能够提高电子空穴对的分离效率:(1)载流子传输过程中,V⁴⁺能够捕获表面电子从而减少复合;(2)掺杂的施受主能级能够分别补偿电子和空穴,从而减少电子空穴对的复合。通过离子注入,很容易实现V/N的共注入。

从大量的工作中我们可以看到,离子注入是实现光电极材料掺杂改性的较理想方法,离子注入技术可以使掺杂不受扩散系数和化学结合力等因素的限制,能够按照需求,精确地实现各种掺杂。离子注入各种金属和非金属离子,能够实现光催化材料可见光吸收性能的提高。另外,对于光电极材料,离子注入掺杂的梯度分布特性能够在电极材料中形成同质结结构,有利于载流子的分离,进一步提高光电催化性能。但是,另一方面,离子注入导致的辐照损伤往往也会在一定程度上降低光电极材料的光电催化性能。通过退火处理,能够在一定程度上消除损伤。

3.2 缺陷调控

从前文可以看到,离子注入会造成样品的辐照损伤,在材料中引入空位缺陷。离子注入技术能够自由精确控制注入的剂量和深度的特性,研究者可以利用这一点实现缺陷调控。Liu等人^[47]通过H⁺注入实现了黑色TiO₂纳米管的简单合成。利用自组织阳极化的方法制备TiO₂纳米管,随后注入30 keV的氢离子即质子(P⁺),剂量为1×10¹⁶ ions/cm²,注入深度达到1.2 μm,注入对样品的表面形貌没有明显的影响。对应TiO₂带隙(~3 eV)的光子能够渗透数微米,载流子产生于非损伤区。在TiO₂中,电子的扩散长度达到数十微米,足以达到表面。因此,由离子注入形成的

黑色TiO₂实际上起到表面助催化剂的作用。H⁺的还原作用在TiO₂中形成缺陷态及稳定的Ti³⁺,使材料的光催化产氢活性得到显著提升。

3.3 微结构调控

除了离子注入掺杂,利用离子束技术对材料进行微结构调控也能提高其光电性能。Anpo课题组^[28]通过多孔SiO₂玻璃表面注入Ti,得到了高度分散在多孔SiO₂玻璃中的TiO₂颗粒,颗粒小至纳米级时,光生载流子较易迁移到表面,降低了体相复合的几率,从而获得了较好的光催化性能。

本课题组^[48,49]以高剂量N⁺辐照方法制备了TiO₂纳米杆。N⁺辐照不仅仅是掺杂过程,同时也能够调控材料微纳结构。辐照N⁺离子的能量分别为45, 65, 85 keV,剂量为1×10¹⁷ ions/cm²,研究不同注入能量对纳米杆形貌以及光电流性能的影响。N⁺辐照可以使样品表面形成纳米杆(图5),退火处理使得纳米杆的尺寸有所增大。N⁺在注入后被空位或空位簇捕获,使N原子和空位聚集,形成纳米孔洞。在高剂量辐照条件下,空洞向表面生长,进而形成通道,产生纳米杆的形貌。辐照能量分别为45和85 keV的样品在氧气下400℃退火2 h,其纳米杆的平均长度分别为100和180 nm。辐照能量越高,纳米杆越长,符合能量越高,注入离子投影射程越大的事实。注入能量对于纳米杆的直径没有太大影响,但是表面的纳米孔道随离子能量的提高而增多。我们还研究了退火温度对光电流响应的影响。300℃下,辐照后的样品光电流响应尚不如未辐照样品,可以看到辐照损伤造成的较差的结晶度没有得到有效改善,缺陷复合中心对性能的抑制作用仍旧明显。而400和500℃样品的光电流响应要高于未辐照样品,退火修复了部分的辐照损伤,纳米形貌和掺杂带来的影响得到了体现。退火温度从400℃上升到500℃时,光电流的下降应该这是由于纳米杆在氧气氛下的生长。一方面,无氧条件下纳米杆不再生长;另一方面,离子辐照导致了TiO₂表面缺氧,在真空退火后形成了Ti³⁺离子,这有效地增强了电导率,从而提升了光电流响应。为了证明这一点,我们进行了600℃下氧气退火和真空退火的对比试验,结果显示,真空退火样品的光电流响应是氧气退火的7倍。在该工作中,辐照能量为65 keV,剂量为1×10¹⁷ ions/cm²的N⁺离子,随后进行600℃真空退火,获得了光电化学性能明显增强的TiO₂纳米杆。

图5 N^+ 辐照 TiO_2 的扫描电子显微镜(SEM)图像. (a) 65 keV N^+ 辐照的平面和截面SEM图像. 65 (b), 45 (c)和 85 (d) keV N^+ 辐照后, 400℃氧气退火 2 h的 TiO_2 薄膜的平面SEM图像^[49]

Figure 5 SEM images of N^+ irradiated TiO_2 . (a) Top view and cross-sectional SEM images of the 65 keV N^+ irradiated TiO_2 thin films. Top view SEM images of the TiO_2 thin films irradiated by N^+ ions at 65 (b), 45 (c), 85 (d) keV and subsequently annealed at 400°C for 2 h in O_2 ^[49]

结合XRD结果发现, 在500℃时出现了锐钛矿相向金红石相的转变, 说明N离子辐照降低了 TiO_2 锐钛矿相向金红石相的结晶温度.

从前面的例子中可以看到, 光激发产生的电子和空穴在光电极材料的复合几率很高, 大大限制了其载流子的利用效率. 纳米空洞由于其本身内壁带负电性, 可有效捕获空穴. 如果在光电极内部引入适量的空洞就可以用于捕获光激发产生的空穴, 从而大大降低电子和空穴的复合, 增加电子的生存率. 本课题组^[50]用 He^+ 辐照 TiO_2 纳米杆, 在其内部形成纳米

空洞以提高其光电流, TiO_2 纳米杆由水热法制备. 采用多能量分次注入的方式(30, 50, 70 keV)使纳米杆内的空洞形成较为均匀的分布. 通过控制注入总剂量, 对纳米空洞的大小和密度进行控制, 1, 2, 3号样品的总剂量分别为 3.4×10^{16} , 6.8×10^{16} 和 13.6×10^{16} ions/cm². 各个样品的光电流测试结果(图6)表明, He^+ 辐照后, 未退火样品1, 2, 3就已经显示出光电流的增强, 说明多能离子注入明显提升了光电流响应. 退火之后, 较低注入剂量样品的光电流进一步提升, 但是高注入剂量样品的光电流响应反而下降了. 为了探索光电流提升的机理, 用透射电子显微镜(TEM)对辐照和退火后样品进行了表征, 发现 He 离子注入在纳米棒中留下了大量的 He 泡, 并且随着注入剂量的增大, He 泡的大小也变大. 退火后, He 泡变大, 甚至在退火后的样品3中形成较大的空洞. 这说明注入剂量和退火过程共同控制了纳米空腔的大小. 电化学阻抗谱测试结果表明, He^+ 注入样品的阻抗相对原始样品有明显的降低, 由于纳米空腔的内边界存在许多带负电荷的悬挂键, 这使得纳米空腔捕获空穴有效地抑制了复合, 提高了光电流响应.

4 总结与展望

用光催化分解水技术将太阳能转化为氢能是解决能源危机和环境危机的潜在技术之一, 考虑到氢气易存储、易运输的特性, 光催化分解水是对受环境条件限制的太阳能电池技术的重要补充. 自1972年Honda和Fujishima^[1]实现 TiO_2 光解水后, 40多年间, 光解水制氢的效率仍然较低, 未达到工业化应用的

图6 不同剂量 He^+ 辐照 TiO_2 的光电流响应. (a) 原始 TiO_2 与刚注入后的样品1, 2, 3的光电流密度. (b) 原始 TiO_2 与退火后的不同注入剂量样品(1A, 2A, 3A)的光电流密度^[50]

Figure 6 Photocurrent density of different dose of He^+ irradiated TiO_2 . (a) The comparison of photocurrent density for the pristine TiO_2 NRAs, samples 1, 2 and 3. (b) Photocurrent density of samples 1A, 2A and 3A, respectively^[50]

要求. 在各种新材料没有得到理想结果的情况下, 对已有材料的改性研究是一条非常值得探索的途径. 作为一种有效的掺杂改性手段, 离子注入技术在光解水制氢领域已经开展了一些初步的探索性研究. 研究表明, 离子注入技术能够有效地将掺杂元素引入目标材料, 并很好地分散于晶格中, 形成稳定的化学键. 比起传统的化学掺杂手段, 离子注入技术为我们提供了一条非常有效的调整材料能带结构的途径. 离子注入技术在提高光催化半导体材料可见光吸收和载流子分离方面效果非常明显. 这也体现了离子注入改性方法在提升光电极性能方面的应用前景. 近年来, 尽管有关离子注入半导体光电极材料改性研究逐渐增多, 但研究总体上来讲还没有形成完整的体系. 各种金属/非金属掺杂虽然能够有效地提高光电极的性能, 但是这种提升仍然不能使光电极的最终性能达到实际应用要求. 目前已尝试的半导体光电极材料主要为 TiO_2 , ZnO , WO_3 等材料, 对于其他光电极材料的改性研究还未开展. 对于非金属离子注入, 主要局限于N离子注入, He, H等其他离子注入的研究非常少, 金属/非金属双元素共掺杂的离子注入研究也很少.

今后, 离子注入在光电极材料的改性上仍然有几个值得研究的方面: (1) 结合密度泛函理论计算,

进一步寻找合适掺杂元素, 或者多元素共掺杂, 采用更复杂的多能量注入方式, 探索合适的注入剂量和能量, 对光电极的能带结构进行更为精细的调控, 进一步提高可见光吸收和载流子分离效率. (2) 离子注入技术通常被认为会对材料造成辐照损伤, 产生大量的缺陷, 造成严重的载流子复合, 进而降低光解水的效率, 这是离子注入技术在光解水制氢领域亟待解决的一个重要的问题. 已有的研究对于低剂量注入导致的光电极晶体结构损伤, 通过后期的合理退火可以有效进行修复. 另一方面, 利用这种辐照损伤的效应, 采用高剂量离子辐照调控形成新的微纳结构(例如纳米空腔、纳米杆), 能够抑制载流子复合, 提高光电极比表面积. (3) 通过低能离子注入, 在光电极浅表层形成具有较高催化活性的助催化剂, 可以加快载流子与溶液的反应速率, 从而提高光氢转换效率. (4) 对于离子注入在光电极材料改性上的应用, 还可以通过离子注入形成复合结构. 例如, 可以通过在 WO_3 中注入Ti来形成 TiO_2 - WO_3 异质结构, 或者研究离子注入能否在光电极材料中形成碳量子点等来形成复合结构. 总之, 离子注入在光解水制氢半导体的改性领域虽然存在诸多挑战, 但仍旧是一项极富应用前景的技术. 大量系统且深入的研究有待研究者进一步开展.

参考文献

- 1 Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- 2 Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev*, 2007, 107: 2891–2959
- 3 Djurišić A B, Chen X, Leung Y H, et al. ZnO nanostructures: Growth, properties and applications. *J Mater Chem*, 2012, 22: 6526–6535
- 4 Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. Solar water splitting cells. *Chem Rev*, 2010, 110: 6446–6473
- 5 Wang Q, Hisatomi T, Jia Q, et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding. *Nat Mater*, 2016, 15: 611–615
- 6 Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7520–7535
- 7 Li Z, Luo W, Zhang M, et al. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 347–370
- 8 Zhang J, Wang X. Solar water splitting at $\lambda=600$ nm: A step closer to sustainable hydrogen production. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7230–7232
- 9 Zhu W, Qiu X, Iancu V, et al. Band gap narrowing of titanium oxide semiconductors by noncompensated anion-cation codoping for enhanced visible-light photoactivity. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 226401
- 10 Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—A critical review. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 731–759
- 11 Dong S, Feng J, Fan M, et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review. *RSC Adv*, 2015, 5: 14610–14630
- 12 Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80

- 13 Shankar K, Basham J I, Allam N K, et al. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 6327–6359
- 14 Liu J, Yang S, Wu W, et al. 3D flowerlike α -Fe₂O₃@TiO₂ core-shell nanostructures: General synthesis and enhanced photocatalytic performance. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2975–2984
- 15 Zhou J, Ren F, Zhang S, et al. SiO₂-Ag-SiO₂-TiO₂ multi-shell structures: Plasmon enhanced photocatalysts with wide-spectral-response. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13128
- 16 Liu Y, Ren F, Shen S, et al. Efficient enhancement of hydrogen production by Ag/Cu₂O/ZnO tandem triple-junction photoelectrochemical cell. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 123901
- 17 Xing Z, Shen S, Wang M, et al. Efficient enhancement of solar-water-splitting by modified “Z-scheme” structural WO₃-W-Si photoelectrodes. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 143902
- 18 Yang C, Wang Z, Lin T, et al. Core-shell nanostructured “black” rutile titania as excellent catalyst for hydrogen production enhanced by sulfur doping. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17831–17838
- 19 Yang X, Wolcott A, Wang G, et al. Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett*, 2009, 9: 2331–2336
- 20 Ling Y, Wang G, Wheeler D A, et al. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett*, 2011, 11: 2119–2125
- 21 Liu B, Aydil E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3985–3990
- 22 Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. *Nano Lett*, 2005, 5: 191–195
- 23 Li H, Hao Y, Lu H, et al. A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method. *Appl Surf Sci*, 2015, 344: 112–118
- 24 Goswami N, Sahai A. Structural transformation in nickel doped zinc oxide nanostructures. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 346–351
- 25 Saravanan R, Santhi K, Sivakumar N, et al. Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics application. *Mater Charact*, 2012, 67: 10–16
- 26 Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J Phys Chem*, 1994, 98: 13669–13679
- 27 Li K Y, Shao J J, Xue D F. Calculation of impurity energy levels of transition metal ions in inorganic crystals based on electronegativity. *Mater Res Innovat*, 2013, 17: 218–223
- 28 Yamashita H, Honda M, Harada M, et al. Preparation of titanium oxide photocatalysts anchored on porous silica glass by a metal ion-implantation method and their photocatalytic reactivities for the degradation of 2-propanol diluted in water. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 10707–10711
- 29 Anpo M, Ichihashi Y, Takeuchi M, et al. Design of unique titanium oxide photocatalysts by an advanced metal ion-implantation method and photocatalytic reactions under visible light irradiation. *Res Chem Intermed*, 1998, 24: 143–149
- 30 Anpo M, Che M. Applications of photoluminescence techniques to the characterization of solid surfaces in relation to adsorption, catalysis, and photocatalysis. *Adv Catal*, 1999, 44: 119–257
- 31 Yamashita H, Ichihashi Y, Takeuchi M, et al. Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J Synchrotron Radiat*, 1999, 6: 451–452
- 32 Anpo M, Kishiguchi S, Ichihashi Y, et al. The design and development of second-generation titanium oxide photocatalysts able to operate under visible light irradiation by applying a metal ion-implantation method. *Res Chem Intermed*, 2001, 27: 459–467
- 33 Anpo M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J Catal*, 2003, 216: 505–516
- 34 Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂. *Catal Today*, 2003, 84: 191–196
- 35 Takeuchi M, Matsuoka M, Anpo M. Ion engineering techniques for the preparation of the highly effective TiO₂ photocatalysts operating under visible light irradiation. *Res Chem Intermed*, 2012, 38: 1261–1277
- 36 Hou X G, Hao F H, Fan B, et al. Modification of TiO₂ photocatalytic films by V⁺ ion implantation. *Nucl Instrum Meth B*, 2006, 243: 99–102
- 37 Shen S, Chen J, Cai L, et al. A strategy of engineering impurity distribution in metal oxide nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *J Materiom*, 2015, 1: 134–145
- 38 Wang M, Ren F, Cai G, et al. Activating ZnO nanorod photoanodes in visible light by Cu ion implantation. *Nano Res*, 2014, 7: 353–364
- 39 Cai L, Ren F, Wang M, et al. V ions implanted ZnO nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting under visible light. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 1394–1401

- 40 Wu H, Ren F, Xing Z, et al. Cathodic shift of onset potential for water oxidation of WO_3 photoanode by Zr^+ ions implantation. *J Appl Phys*, 2017, 121: 085305
- 41 Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem Rev*, 2014, 114: 9919–9986
- 42 Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, et al. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO_2 nanotubes. *Nano Lett*, 2006, 6: 1080–1082
- 43 Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, et al. TiO_2 nanotube layers: Dose effects during nitrogen doping by ion implantation. *Chem Phys Lett*, 2006, 419: 426–429
- 44 Wang G, Xiao X, Li W, et al. Significantly enhanced visible light photoelectrochemical activity in TiO_2 nanowire arrays by nitrogen implantation. *Nano Lett*, 2015, 15: 4692–4698
- 45 Wang M, Ren F, Zhou J, et al. N Doping to ZnO nanorods for photoelectrochemical water splitting under visible light: engineered impurity distribution and terraced band structure. *Sci Rep*, 2015, 5: 12925
- 46 Xu J, Chen C, Xiao X, et al. Synergistic effect of V/N codoping by ion implantation on the electronic and optical properties of TiO_2 . *J Appl Phys*, 2014, 115: 143106
- 47 Liu N, Haublein V, Zhou X, et al. “Black” TiO_2 nanotubes formed by high-energy proton implantation show noble-metal-co-catalyst free photocatalytic H_2 -evolution. *Nano Lett*, 2015, 15: 6815–6820
- 48 Zheng X D, Ren F, Cai G X, et al. Formation of TiO_2 nanorods by ion irradiation. *J Appl Phys*, 2014, 115: 184306
- 49 Zheng X, Shen S, Ren F, et al. Irradiation-induced TiO_2 nanorods for photoelectrochemical hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 5034–5041
- 50 Liu Y, Shen S, Ren F, et al. Fabrication of porous TiO_2 nanorod array photoelectrodes with enhanced photoelectrochemical water splitting by helium ion implantation. *Nanoscale*, 2016, 8: 10642–10648

补充材料

图 S1 光电流响应

图 S2 TiO_2 和 N- TiO_2 NWs 的 PEC 性能

图 S3 共注入的 TiO_2 薄膜的带隙改变和紫外-可见吸收谱

图 S4 V/N 掺杂 TiO_2 的理论计算

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “离子注入技术在光解水电极材料改性中的应用”

Application of ion beam technology in modification of photoelectrode

WANG XueNing, REN Feng^{*}, WU HengYi, LIU YiChao, WU Liang & JIANG ChangZhong^{*}

Center for Ion Beam Application and Center for Electron Microscopy, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: fren@whu.edu.cn; czjiang@whu.edu.cn

Semiconductor-based photoelectrolysis for water splitting to produce hydrogen and oxygen is a simple, relatively cheap and reliable way for energy utilization. Therefore, developing photoelectrode materials with high solar-to-hydrogen (STH) efficiency has become a hotspot in the field of material science. Many semiconductor-based photoelectrolysis suffer from the lack of visible light response and low charge separation efficiency resulting in low photoelectrocatalytic activity. It is particularly important to developing modified photoelectrode materials.

Ion beam technology, as an important semiconductor modification technology, has been generally used to modify the electronic property of silicon. It has great potential application in modification of photoelectrode materials. Comparing with traditional modification method, ion beam technology has many advantages, such as good repeatability and controllability. Ion beam technology is an effective method for doping. Various ion species can be doped into photoelectrode materials. The ion implantation process could ensure the uniformity and purity of the introduced elements in materials. Doped ions can be highly dispersed and present at the lattice positions deeply inside the film. Basing on the works of our and other research groups, this review briefly introduces the advantages, the recent progress, and the current issues of application of ion beam technology in modifying photoelectrode materials.

Ion beam technology has been used to effectively improve visible light absorption of many photoelectrode materials. TiO_2 doping through metal ion implantation has been studied since 1998. Various metal ion implantations have been found to be effective in improving material's visible light response. Compared with metal ion implantation, only few examples of nonmetal implantation are known. Since 2005, N ion implantation was reported to be effective to improve photoelectrochemical (PEC) properties of TiO_2 , ZnO , WO_3 . Ion implantation is proven to be effective and reliable method of doping. In addition, a gradient distribution of dopants along the vertical direction of materials would be formed. The gradient distributed dopants not only enhance the visible light absorption, but also introduce a homojunction which efficiently drives photo-induced electrons and holes separation and transfers. Ion implantation introduces lots of defects into materials. The defects always are known as recombination sites of electrons and holes. Post-implantation thermal annealing process is critical for PEC performance by eliminating partial defects. However, defects introduced by ion implantation are controllable. On the one hand, by low energy ion irradiation, surface defect has formed under control in shallow zone of photoelectrode. Through defect engineering, the electronic structure of many semiconductors can be modified. An impressive promotion of electrical conductivity and more exposed of active sites can lead to remarkable enhancements in photoelectrocatalytic performance. On the other hand, by high fluence beam irradiation combination with thermal annealing, the irradiation damage can be used to form nanostructure like nanorods.

Up to now, the application of ion beam technology in modifying photoelectrode materials is still at the comparatively primary stage. In order to achieve high performance photoelectrochemical water splitting using ion beam technology, more attention should be paid to the more precise control over the dopants and defects. A large number of more systematic and in-depth researches should be carried out.

photoelectrochemical water splitting, ion beam technology, energy material, solar energy, ion beam modification of materials

doi: 10.1360/N972017-00329