用于光催化水解的二维极性材料

类成安, 查正荻, 张妍宁*

电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 611731

* 联系人, E-mail: yanningz@uestc.edu.cn

2021-12-31 收稿, 2022-02-23 修回, 2022-02-25 接受, 2022-03-07 网络版发表

国家自然科学基金(11874005)资助

摘要 利用太阳能进行光催化全解水被认为是解决能源危机和环境污染问题的有效途径. 具有本征偶极矩的二维极性材料, 可以有效促进光生载流子分离和扩大光吸收范围, 显示出令人振奋的高效光催化应用前景. 本文从光催化分解水出发, 首先对二维极性光催化剂促进光催化的基本机制进行了介绍, 以便更好地理解二维极性材料在光催化中的作用; 其次, 介绍了典型的极性光催化剂, 包括Janus材料和铁电材料的性质及其在实验方面的进展; 最后, 对二维极性材料在光催化水解方面的研究进行了总结与展望.

关键词 二维极性材料, 极性光催化, 光催化全解水, 第一性原理计算

发展可再生和清洁能源是解决当代能源短缺和全球变暖问题的一种有效方法, 同时也是一项严峻的科技挑战^[1-3]. 氢作为一种二次能源, 因其热值高、燃烧产物清洁, 被认为是解决上述问题的理想能源, 并有望替代传统的化石燃料. 现阶段制氢的方法主要有甲烷水蒸气重整和煤气化制氢, 这两种方法约占世界制氢量的95%以上^[4]. 但是在这个过程中消耗了大量的化石燃料, 会造成环境污染和温室气体CO₂的排放^[5]. 因此, 开发一种环境友好的方法来生产氢气是一项重要的任务. 太阳能和水被认为是地球上最丰富的资源, 利用太阳能将水转化为氢气和氧气的光催化全解水技术成为了生产氢气的热门课题^[6,7].

1972年, Fujishima和Honda^[8]提出通过紫外光照射在Pt/TiO₂电极上, 可以将H₂O光催化分解成H₂和O₂. 自从这一开创性工作被提出以来, 光催化全解水的研究就受到了广泛的关注, 并在短短几十年间取得了显著的进展^[9-12]. 原则上, 光催化分解水的反应主要涉及以下基本过程(图1(a)): 首先, 催化剂吸收光子后诱导电子跃迁, 形成电子-空穴对; 然后, 未复合的光生电子-空穴

对分离并迁移到光催化剂表面; 最后, 表面发生氧化还原反应. 因此, 开发高性能光催化剂需要满足几个条件, 包括能够最大限度地吸收和利用太阳能光的带隙(1.23~3.0 eV)、快速分离和转移载流子的能力, 以及合适的带边排列以跨越水的氧化还原电位^[14-17].

寻找性能优异的光催化分解水的新材料和探究提高光催化性能的新机理具有重要意义^[3,18]. 近年来, 二维材料, 如g-C₃N₄^[19-21]、磷烯^[22]和过渡金属硫族化合物^[23]等, 被认为是潜在的光催化剂候选材料^[24]. 与块体材料相比, 二维材料具有优异的光学吸附能力、较短的载流子迁移距离、较高的载流子迁移率、较大的比表面积和丰富的活性位点^[25,26]. 但目前用于全解水的二维光催化剂仍然较少, 且它们大多数具有面外方向的结构对称性, 主要吸收紫外光, 限制了太阳能的利用效率^[27]. 具有本征偶极矩的非对称二维材料, 即二维极性材料, 在高效光催化分解水的应用中展现出令人兴奋的前景^[13]. 2017年, 实验上合成了具有非对称结构的单层Janus MoSSe^[28,29], 其中的过渡金属原子被两种不同的硫族原子夹在中间, 材料面外方向的结构对称

引用格式: 类成安, 查正荻, 张妍宁. 用于光催化水解的二维极性材料. 科学通报, 2022, 67: 2876-2888

Lei C A, Zha Z D, Zhang Y N. Two-dimensional polar materials for photocatalytic water splitting (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2876-2888, doi: 10.1360/TB-2021-1379

图1 光催化水解反应示意图^[13]. (a) 单光催化剂体系; (b) 无扰动的双光催化剂体系; (c) 具有外部电场的双光催化剂体系; (d) 具有内建电场的单光催化剂体系; (e) 新模型中光催化分解水的反应过程

Figure 1 Schematic diagram of the reaction process of photocatalytic water splitting^[13]. (a) One-photocatalyst system; (b) undisturbed two-photocatalyst system; (c) a two-photocatalyst system with an external electric field; (d) a one-photocatalyst system with an intrinsic electric field; (e) reaction process of photocatalytic water splitting in the new model

性被打破, 因此MoSSe表现出本征的极性. 这种本征的极性可以有效地促进光生电子空穴的空间分离并且抑制载流子的复合, 在提高光催化水解性能方面具有非常大的优势. 受到这些良好光催化水解性质的鼓舞, 人们设计出了许多二维极性材料, 比如MX₂(M=W, Mo, Cr, Pt; X, Y=S, Se, Te, X≠Y)^[30-39]、M₂XY(M=Ga, In; X, Y=S, Se, Te, X≠Y)^[40]、M₂X₃(M=Al, Ga, In; X=S, Se, Te)^[41]等.

本文综述了近年来二维极性材料在光催化分解水方面的研究进展. 首先, 讨论了极化促进催化的基本机制; 然后, 根据二维极性光催化剂的组分和结构, 分类讨论了典型二维极性材料的光催化分解水的性质以及在实验方面的进展; 最后, 探讨了二维极性材料的光催化水解研究面临的挑战, 并展望了未来的发展前景. 希望本文能够帮助读者深入了解基于二维极性材料的光催化剂, 进而促进理论和实验方面的进一步探索.

1 极性光催化机理

太阳能光谱中, 可见光(400~700 nm)和近红外光部分(700~3000 nm)所占的比例较大(~93.2%). 为了充分利用太阳能的这部分光进行光催化水解, 一般要求带隙小于3 eV^[42]. 但是由于H⁺/H₂(-4.44 eV)及O₂/H₂O

(-5.67 eV)氧化还原势的限制, 还要求用于光解水的催化剂所具有的最小带隙大于1.23 eV. 这样能够保证光催化剂导带底(conduction band minimum, CBM)的电势比H⁺/H₂的还原势高, 光生电子能够将水中的H⁺还原成H₂; 而价带顶(valance band maximum, VBM)的电势比O₂/H₂O的氧化势低, 光生空穴能够将水分子氧化成O₂. 而我们要打破这一带隙的限制, 才能极大地提高太阳能的利用率, 可以通过引入垂直内禀电场来实现该目标.

这一机制可由Li等人^[13]提出的一种光解水模型进行解释, 如图1所示. 当由两个相同的光催化剂构成无扰动的双光催化剂系统时(图1(b)), 水的氧化还原势都在光催化剂的带隙之内, 满足氧化还原反应的条件. 当在两个光催化剂之间施加一个外电场后, 材料的能带会沿着电场的方向发生弯曲(图1(c)). 假设这两个材料合并成一个具有本征内建电场的材料(图1(d)), 比如极性材料, 由于能带弯曲和电荷重分布, 使系统的CBM和VBM位于材料的不同表面(001和00 $\bar{1}$), 这时(001)面的还原势和(00 $\bar{1}$)面的氧化势差值从1.23 eV减小到1.23 eV- $\Delta\Phi$ ($\Delta\Phi$ 是两个表面的静电势差). 此时, 光催化分解水的要求变为: 在(001)面, 还原势应低于CBM, 而在(00 $\bar{1}$)面, 氧化势应高于VBM. 因此, 光催化剂的带隙

应该满足 $E_g > 1.23 - \Delta\phi$.

对于极性材料, 两个表面具有本征的静电势差, 因此其作为光催化剂时可以打破对于带隙值1.23 eV的要求. 对于小带隙的极性材料甚至可以实现红外光区域的吸收, 这大大提高了太阳能的利用率. 极性材料的光催化分解水的过程见图1(e): 当极性光催化剂吸收光子后, 价带的电子被激发到导带, 在(001)面产生电子, 在(00 $\bar{1}$)面产生空穴; 极性材料的内建电场会阻止(001)面的电子回到(00 $\bar{1}$)面, 形成光生电子-空穴对的有效分离. 在(001)面, 水分子接受激发的电子被还原成H₂; 在(00 $\bar{1}$)面, 空穴能够将水分子氧化成O₂.

因此, 极性光催化材料具有明显的优势: 可以打破传统光催化剂1.23 eV带隙的限制, 使光吸收范围变宽(从可见光到近红外光); 加速光生载流子的分离, 提高光催化的效率. 在此机制的推动下, 研究者提出了很多二维极性光催化水解材料, 如MX₂(M=W, Mo, Cr, Pt; X, Y=O, S, Se, Te, X $\neq$ Y)^[30-39]、M₂XY(M=Ga, In; X, Y=S, Se, Te, X $\neq$ Y)^[40]、M₂X₃(M=Al, Ga, In; X=S, Se, Te)^[41]、AgBiP₂Se₆^[43]、Sc₂CO₂^[44]等. 本文主要针对Janus材料和铁电材料进行介绍.

2 二维极性Janus材料

Janus是罗马神话中的“双面门神”, 它拥有两个相反朝向的脸. 现在, “Janus”一词被用到材料科学领域, 用来表示那些具有不对称表面和本征极性的材料. 材料的电子和光学性质在很大程度上是由结构决定的. Janus材料特殊的结构和独特的性质受到了越来越多的关注^[45-49], 在光催化水解方面也展示出了很大的潜力.

2.1 二维Janus过渡金属硫族(氧)化物

在2013年, Cheng等人^[50]就从理论上提出了Janus型过渡金属硫族化合物的结构, 由于镜面对称性的破坏, 该类材料具有固有的Rashba自旋劈裂和面外偶极矩, 为相关实验设计提供了很重要的理论指导. 2017年, 实验上通过化学气相沉积法合成了MoSSe^[28,29], 由于材料具有本征的极性, 可以有效地阻止光生载流子的复合, 从而提高光催化效率. 随着实验技术的发展, 越来越多的Janus过渡金属硫族(氧)化物MX₂(M代表过渡金属元素, X和Y代表O、S、Se、Te元素, X $\neq$ Y)被设计并合成出来^[30-39]. Janus MX₂可以看成过渡金属二硫属化物(transition-metal dichalcogenides, TMDs)材料的衍生物, 具有与TMDs类似的T相和H相两种构型.

其典型结构如图2(a)所示, 由3个原子层构成, 金属原子被两种不同的硫族(氧)原子夹在中间. Xia等人^[35]系统地研究了Janus H-MXY(M=Mo, W; X/Y=S, Se, Te; X $\neq$ Y)材料的电子性质, 认为由于镜面对称性的破缺, H-MXY的空间群由H-MX₂的D_{3h}变为C_{3v}, 具有本征的偶极矩. 通过杂化泛函(Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional, HSE)和自旋轨道耦合(spin-orbit coupling, SOC)计算出的能带结构显示(图2(b)), 单层MSSe和MSeTe都是直接带隙半导体, 它们的VBM和CBM都位于K点. 而MSTe是间接带隙半导体, VBM与CBM分别位于 Γ 点和K点. MXY材料载流子之间的迁移率具有较大的差异并且激子结合能较小(0.308~0.469 eV), 有利于光生电子-空穴的分离; 其较高的光吸收系数(大约10⁵ cm⁻¹)和较宽的光吸收范围(从紫外光到近红外光)有利于太阳能的充分利用(图2(c)); 同时合适的带边位置(除了WSeTe带边位置仅满足H⁺/H₂的还原势)可以满足水的氧化还原势(图2(d)), 所以MXY材料是较为理想的光催化剂. Ji等人^[33]还对H-MoOY(Y=S, Se, Te)材料进行了研究, 发现三者均为间接带隙半导体, VBM与CBM分别位于 Γ 点和K点. MoOS、MoOSe和MoOTe的CBM(-3.43、-2.95和-2.59 eV)与VBM(-7.28、-7.20和-6.57 eV)分别满足水的还原势(-4.44 eV)和氧化势(-5.67 eV), 因此CBM(VBM)的光生电子(空穴)可以还原(氧化)水产生H₂(O₂). 除了合适的带边位置, MoOS、MoOSe和MoOTe还具有较小的激子结合能(644.41、594.94和590.24 meV), 远小于MoTe₂的激子结合能(1129.30 meV). 这可归因于Janus结构中本征偶极矩引发的内建电场, 内建电场越大, 激子对就越容易分离, 可以有效地提高光催化效率.

除了Mo基二维Janus材料, H-CrXY(X/Y=S, Se, Te)也备受关注. Zhao等人^[39]的研究表明, 单层CrSSe和CrSeTe是直接带隙的半导体, 带隙分别为1.24和1.04 eV; 而单层CrSTe是具有0.69 eV间接带隙的半导体, VBM与CBM分别位于 Γ 点和K点. 为了得到更加准确的带隙值, 研究使用了G₀W₀方法进行检验, 得到CrSSe、CrSeTe和CrSTe带隙值分别为1.57、1.32和1.10 eV, 能带的主要特征与HSE06算法得到的一致. 研究通过带隙中心理论(band gap center, BGC)^[51]定义了极性材料的带边位置(图3(a)), 其中 $E_{\text{VBM}} = E_{\text{BGC}} - 1/2(E_g + \Delta V)$, $E_{\text{CBM}} = E_{\text{BGC}} + 1/2(E_g + \Delta V)$, E_{BGC} 是导带底与价带顶能量和的平均值, ΔV 是材料表面的静电势差. 如图3(b)~(d)所示, 单层Janus CrXY都具有合适的带边位置, 可以

图2 作为光解水催化剂的二维MXY材料结构及物理性质^[35]. (a) 单层Janus MXY的原子结构; (b) 单层Janus MXY的能带结构; (c) 单层和双层AB1、AB2和AB3 MXY的光吸收系数 α ; (d) 单层Janus MXY相对于水氧化还原电位的能带排列

Figure 2 Structural and physical properties of two-dimensional MXY for photocatalytic water splitting^[35]. (a) The atomic structure of Janus MXY monolayer; (b) the band structures of Janus MXY monolayer; (c) optical absorption coefficient α of monolayer, bilayer AB1, AB2, and AB3 MXY; (d) band alignments of monolayer Janus MXY with respect to the redox potentials of water

满足水的氧化还原条件. 采用 G_0W_0 -BSE方法进行的光吸收谱研究(图3(e))表明, CrXY在近红外区域的光响应非常活跃, 提高了太阳能的利用率. 通过非绝热分子动力学(non-adiabatic molecular dynamics, NAMD)的含时密度泛函理论对光生载流子的寿命进行了定量的描述. 如图3(f)所示, CrSSe的载流子寿命为71 ps, 与室温下单层MoS₂的载流子寿命相当(70 ps)^[52]. CrSeTe与CrSTe的载流子寿命分别为2.4和1.9 ns, 与MoSe₂/WSe₂异质结的相当(2.2 ns)^[53]. 这与CrXY较低电子-空穴复合振动声子模式和较小的非绝热耦合有关.

除了上述介绍的H相二维Janus材料, T相构型稳定的材料在光催化水解性质方面也有很好的表现. Peng等人^[38]研究了Janus T-PtSSe材料的光催化水解性质. 单层PtSSe的能带结构见图4(a), 它是一种带隙为

2.19 eV的间接带隙半导体, 表明其在可见光区域的高吸收系数. 此外, 它的带边位置可以跨越水的氧化还原势, 因此是光催化水解的有利候选材料. 值得一提的是, 材料的间接带隙、较大的本征内建电场和较高的载流子迁移率可以保证电子-空穴的有效分离和转移, 并且通过施加一定的应力可以有效地调控光吸收系数和带边位置(图4(b), (c)). 这为光催化全解水提供了一个新的平台. 最近, Ersan和Ataca^[37]详细研究了T-PtXY(X/Y = S, Se, Te; X $\neq$ Y)的结构、电子和光催化性质. PtXY均为间接带隙的半导体, PtSSe、PtSeTe和PtTeSe的HSE+SOC的带隙分别为2.14、1.09和1.04 eV. 分别使用HSE和HSE+SOC, 考虑不同的应力, 材料的带边位置如图4(d)所示. 对于Janus PtSSe的情况, HSE+SOC计算出的能带对齐表明S侧适用于析氧反应(oxygen evolution re-

图3 单层Janus CrXY作为光解水催化剂^[39]. (a) 根据BGC理论, 带边相对于真空能级的绝对位置示意图. 基于 G_0W_0 的单层CrSSe(b)、CrSeTe(c)和CrTe(d)的带边对齐. (e) 基于 G_0W_0 -BSE的单层Janus CrXY的光吸收系数. (f) 在300 K时激发态的弛豫过程

Figure 3 Monolayer Janus CrXY as a photocatalyst for water splitting^[39]. (a) Schematic diagram of absolute positions of band edges with respect to the vacuum level according to the BGC theory. Band alignments of CrSSe (b), CrSeTe (c), and CrTe (d) monolayers based on G_0W_0 level. (e) Optical absorption coefficients of Janus CrXY monolayers based on G_0W_0 -BSE. (f) Decay of the excited-state population at 300 K

action, OER), 但不适用于析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER), 但Se侧适用于两种反应. 而PtSTe和PtSeTe的局域效应更为明显, 这是因为HER只发生在Te层上, 而OER发生在S或者Se层上. 因此, 催化剂吸收光子后电子-空穴对向材料相反的两端移动. 这也使得Janus PtSTe和PtSeTe能够在不满足1.23 eV带隙的情况下进行HER或OER反应. 计算出的带边位置非常依赖于所使用的泛函(HSE, HSE+SOC). 例如, 在没有考虑SOC效应的HSE泛函计算中, 受到压缩应变和拉伸应变的PtSeTe结构都不适合水分解; 而在考虑SOC效应的HSE泛函计算中, 它们是潜在的光催化剂. 这也对我们的理论工作提出了新的挑战, 即需选用更精准的泛函从而正确描述体系的半导体性质.

Chen等人^[30]对于T相MSO(M=Ti, Zr或Hf)材料的光催化性质进行了研究. MSO具有良好的氧化还原势, 有望成为一种理想的全解水光催化剂; MSeO具有较高的CBM, 有利于 H_2 的生成; MSeS的VBM较低, 有利于氧气的生成. 在实际应用中, TiSO具有窄的带隙(1.27 eV)、合适的带边、低成本和无毒等优点, 可能是制备 O_2 和 H_2 最佳的光催化剂.

2.2 其他二维Janus材料

除了上述类TMDs的Janus MXY材料, 还有一些其他的二维Janus材料也受到了人们的关注, 下面结合具体的例子进行说明. Huang等人^[40]研究了Janus III族硫属化合物单层 M_2XY (M=Ga, In; X, Y=S, Se, Te)的稳定

性、电子和光学性质. 将MX材料上下两个表面的原子用两种不同的元素替换得到 M_2XY 材料, 它们的结构如图5(a)所示. M_2XY 带隙在1.54~2.98 eV范围内, 满足了光催化全解水的最小带隙要求. 不同于单层MX都呈现间接带隙的特点, 单层 Ga_2STe 、 Ga_2SeTe 、 In_2STe 和 In_2SeTe 均属于直接带隙半导体. 单层 M_2XY 在可见光区域有较大的光吸收系数($\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$), 在近紫外区域有更大的吸收系数($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$). 这些吸收系数与以前报道的二维材料相当, 如 CdS ^[55]、 ZnS ^[56]和 ZnV_2O_6 ^[57]. 由于Janus M_2XY 材料具有内建电场, X原子和Y原子之间的原子序数差越大, 电势差 $\Delta\Phi$ 越大, 例如, 单层 Ga_2SSe 与 Ga_2STe 的 $\Delta\Phi$ 分别为0.20和0.58 eV, 电势差能够引起能带弯曲, 从而影响光催化性能. 此外, 水分解的氧化还原电位取决于pH, 将单层 M_2XY 的带边位置与在pH 0和pH 7时的HER(H^+/H_2)和OER(O_2/H_2O)的氧化还原电位进行比较(图5(b)). 当pH 0时, 以 Ga_2STe 为例, Te侧VBM为-5.32 eV, 高于水分解的氧化电位(-5.67 eV), 而S侧VBM下移至-5.90 eV, 这证明了内建电场的存在确保了材料的光催化活性. 当pH 7时, In_2SSe 、 In_2STe 和 In_2SeTe 由于CBM低于氢还原电位不再适合水分解, 而单层 Ga_2SSe 、 Ga_2STe 、 Ga_2SeTe 仍是有潜力的光催化材料. 该研究不仅突出了二维单层 M_2XY 的高效光催化性能, 而且为通过形成Janus结构来调整二维光催化剂的能带结构提供了分析方案.

在第一性原理计算的基础上, Fan等人^[58]研究了三组Janus结构, 分别是 $InGaXY$ 、 M_2XY 和 $InGaX_2$ (M=

图 4 二维PtXY作为光解水催化剂。(a) 基于HSE06的单层PtSSe的能带结构, 费米能级设置为0 eV。(b) 单层PtSSe在-4%~4%的应变下的光吸收系数, 可见光区域(1.6~3.1 eV)设为彩虹色。(c) -4%~4%应变下单层PtSSe相对于水氧化还原电位的能带排列^[38]。(d) 外加应变下单层Janus PtXY的价带顶和导带底的位置^[37]

Figure 4 Two dimensional PtXY as photocatalysts for water splitting. (a) Band structure of monolayer PtSSe based on the HSE06 functional. The Fermi level is set to zero. (b) Optical absorption coefficients of monolayer PtSSe under a strain of -4% to 4%. The scale of the visible light region (1.6–3.1 eV) is in iridescent color. (c) Alignment of energy levels of monolayer PtSSe with regard to the water redox potentials under a strain of -4% to 4%^[38]. (d) Energies of VBM and CBM of monolayer Janus PtXY under applied strains^[37]

In/Ga; X, Y=S/Se/Te), 证明了二维Janus III族硫化物是很有前途的全解水光催化剂。所有双层Janus材料的偶极矩(0.11~0.52 Debye)约是单层(0.05~0.27 Debye)的2倍, 说明层数的增加增强了垂直内建电场效应。另外, 双层Janus材料具有高电子迁移率($1307\sim 5534 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$), 其内建电场与高载流子迁移率促进了光生电子和空穴的分离, 抑制了它们的重组, 这有助于提高Janus光催化剂的太阳能制氢效率。对于多层Janus材料, 带隙变窄将光的吸收范围从可见光区域扩展到红外光区域, 从而提高光催化效率。以InGaSSe和InGaSe为例, 双层InGaSSe的带隙(1.99 eV)小于单层结构的带隙(2.73 eV), 太阳能制氢的效率由4.5%(单层)提高到15.8%(双层); 多层InGaSe结构中太阳能制氢效率可分别达到32.6%(三层)、35.8%(四层)和38.5%(五层)。此外, 双层InGaSSe中的Ga空位有效地将HER和OER的过电位降

低到可以仅由光生载流子驱动的水平。该工作的结果表明, 二维Janus III族多层硫化物可作为不需要牺牲试剂的高效全解水光催化剂, 这也是设计高效光催化剂的一个有前途的策略。

Xu等人^[54]提出Janus锂基三元硫化物 LiXY_2 (X=Al, Ga, In; Y=S, Se, Te)具有高光催化效率, 材料的结构如图5(c)所示。GW结合BSE的方法表明 LiXY_2 具有直接带隙, 带隙范围为1.50~4.57 eV, 在可见光到紫外光范围内具有良好的光吸收特性。此外, 高载流子迁移率对实现高光催化效率有重要意义, 具体来说, 迁移率越高, 载流子复合的概率就越低。在300 K时计算得到这类化合物的电子迁移率约为 $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$, 在全解水方面有巨大的潜力。以 LiGaS_2 为例, 其在扶手椅(armchair)与锯齿形(zigzag)方向的电子迁移率分别是 1.59×10^3 和 $1.11 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ 。电子结构表明其是一种带隙为

图 5 二维Janus M_2XY 和 $LiXY_2$ 作为光解水催化剂。(a) 单层MX和Janus M_2XY 的结构。(b) 单层Janus M_2XY 相对于真空能级的带边位置, 其中黑色虚线和绿色虚线分别是pH 0和pH 7时水分解的标准氧化还原电位^[40]。(c) 三元化合物 $LiXY_2$ ($X = \text{Al, Ga, In}$; $Y = \text{S, Se, Te}$)的结构和布里渊区, 浅绿色、橙色和黄色球体分别代表Li、X和Y原子。(d) 单层 $LiAlTe_2$ 、 $LiGaS_2$ 的CBM(紫色)和VBM(红色)的能带对齐(左、右图)与电荷态密度(中间图), 水分解电位由黑色虚线标记^[54]

Figure 5 Two dimensional Janus M_2XY and $LiXY_2$ as photocatalysts for water splitting. (a) Atomic structures of MX and Janus M_2XY monolayers. (b) Band edge positions of the Janus M_2XY monolayers relative to the vacuum level. The standard redox potentials for water splitting at pH 0 (black dotted lines) and pH 7 (green dotted lines) are shown for comparison^[40]. (c) Structures and Brillouin zone of $LiXY_2$ ($X = \text{Al, Ga, In}$; $Y = \text{S, Se, Te}$) ternary compounds. The light green, orange, and yellow spheres represent Li, X and Y atoms, respectively. (d) Band alignment (left and right panels) and charge density states (middle panel) of CBM (purple) and VBM (red) for $LiAlTe_2$ and $LiGaS_2$ monolayers. The water-splitting potential levels are marked by the dotted black lines^[54]

3.46 eV的直接带隙半导体。如图5(c)所示, VBM (−7.13 eV)和CBM(−2.05 eV)的位置满足全解水的条件, $LiGaS_2$ 的两侧具有巨大的静电势差(1.62 eV), 能不受带隙的限制保持高的全解水效率。该工作为实现二维锂基三元硫属化合物的光催化应用提供了新机会。

Fjellvåg等人^[59]在2001年通过高纯度的Se与Ge直接结合制备了多晶 Ge_4Se_9 。随后, Kwak和Yun^[60]以碱金属卤化物作为熔剂成功合成了 Ge_4Se_9 单晶。 Ge_4Se_9 是一种典型的层状结构材料, Das等人^[61]在讨论 Ge_4Se_9 /RGO复合材料及其在电化学储能中的应用时合成了二维 Ge_4Se_9 纳米片。为了研究二维 Ge_4Se_9 结构的光催化性

能, Zhou等人^[62]分别计算了单层、双层、三层和四层 Ge_4Se_9 结构的性质, 发现其均为直接带隙半导体, 带隙大小为2.03~2.53 eV。由于本征偶极矩的存在, 二维 Ge_4Se_9 结构中有一个方向从底部指向顶部的内建电场, 单层与双层 Ge_4Se_9 结构的本征偶极矩分别约为0.17和0.36 Debye, 这可能与较弱的内建电场有关, 不利于促进VBM和CBM的电荷密度分离。相反, 计算出的三层与四层 Ge_4Se_9 结构的本征偶极矩分别约为0.70和0.94 Debye, 显著高于单层和双层结构。因此, 对于三层 Ge_4Se_9 结构, 被激发的电子倾向于分布在第二和第三层周围, 而空穴倾向于分布在第一和第二层周围。对于

四层 Ge_4Se_9 结构, 激发的电子倾向于在第三和第四层周围聚集, 空穴倾向于在第一和第二层周围聚集. 在三层和四层的 Ge_4Se_9 结构中发生了显著的电荷分离, 有利于降低电子-空穴的复合速率. 为了评价二维 Ge_4Se_9 结构的光催化能力, Zhou等人^[62]进一步研究了其与水氧化还原电位相关的带边位置. 其中, 单层和双层 Ge_4Se_9 结构上表面与下表面的VBM值都低于 -5.67 eV的水氧化电位, CBM值均高于 -4.44 eV的水还原电位, 这表明单层和双层 Ge_4Se_9 结构有适合水分解的带边位置. 而对于三层和四层的 Ge_4Se_9 结构, 上表面VBM分别为 -6.57 和 -6.58 eV, 下表面CBM为 -4.29 和 -4.31 eV. 显然, 这些VBM值低于 -5.67 eV的水氧化电位, CBM值高于 -4.44 eV的水还原电位. 因此, 三层和四层 Ge_4Se_9 结构也具有合适的带边位置. 此外, 计算结果表明所有 Ge_4Se_9 结构均在可见光区域具有良好的光吸收能力, 并且随着层数的增加而发生显著的红移. 此工作进一步证明了 Ge_4Se_9 结构是光催化分解水的理想候选材料.

3 二维铁电材料

铁电材料是具有自发极化和双稳态的极性材料. 铁电性通常来源于结构或者电荷分布的不对称性. 可以通过施加外电场将铁电材料自发极化的方向进行反转^[63,64]. 自2013年以来, 许多的二维铁电材料被预测和合成^[65-67], 比如 In_2Se_3 ^[68,69]、 CuInP_2S_6 ^[70]和IV~VI族化合物(SnS 、 SnSe 、 GeS 和 GeSe)^[71]. 2017年, 层间滑移铁电理论被提出^[72], 该理论认为大多数二维材料都可以通过特定的堆叠方式成为铁电体, 并且铁电极化方向可以靠层间滑移进行翻转. 在六角氮化硼(h-BN)^[72-74]、 WTe_2 ^[75,76]和 $\beta\text{-InSe}$ ^[77]双层/多层体系中都报道了这一机制. 由于本征自发极化的存在, 铁电材料在用于光催化水解方面具有一定的优势. 下面结合具体的例子, 对铁电材料在光催化水解方面的研究成果进行介绍.

Ding等人^[78]从理论上预测了一类以III~VI化合物为基础的稳定单层二维铁电材料, 形式为 III_2VI_3 , 主要包括 M_2X_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 其中 In_2Se_3 已经被证实可由实验合成^[68,69]. Zhao等人^[79]发现 In_2X_3 在可见光甚至红外光区域具有光催化全解水的潜力和优势. 基于 G_0W_0 方法得到的 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 的带隙值分别为 2.34 、 1.75 、 1.45 eV, 并且这些材料的带边位置都能够满足全解水的要求. 以 In_2S_3 为例进一步说明内在极化对其催化性质的影响, In_2S_3 的上下表面具有较大

的静电势差, 形成一个由上表面指向下表面的内建电场. 因此, 光生电子会倾向于分布在材料的上表面, 光生空穴会倾向于分布在材料的下表面. 这样导致产氢主要发生在材料的上表面, 产氧主要发生在材料的下表面. 因此, In_2X_3 可以作为一种高效的光催化剂. Fu等人^[41]证实了二维 M_2X_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)是非常有潜力的光催化剂, 材料的结构如图6(a)所示. 通过HSE06泛函得到的这些材料都是间接带隙的半导体, 带隙范围在 $0.77\sim 2.94$ eV, 能带结构如图6(b)所示. 理论上得到的这些材料的太阳能转化效率 $>10\%$, 尤其是单层 In_2Te_3 是一种红外光驱动的光催化剂, 在全太阳光谱下, 其太阳能制氢效率高达 32.1% , 打破了传统的理论效率 18% 的极限. 这些理论结果使我们有理由相信, 实验上可制备的具有垂直铁电性的二维 M_2X_3 材料是高效的全解水光催化剂.

Ju等人^[43]基于第一性原理计算, 以 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ 为例, 研究发现通过铁电-顺电相转变可以很好地调节光催化活性和太阳能转换效率. 单层顺电相和铁电相 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ 的结构与能带如图6(c), (d)所示. 单层 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ 具有足够的氧化还原能力将水分解为氧气和氢气, 其中铁电相在水氧化方面具有更好的表现, 而顺电相则更适合氢的还原反应. 在可见光区, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ 具有明显的光吸收(图6(e)), 表明它是一种具有可见光响应的潜在光催化剂. 此外, 太阳能转换效率也可随相变而调整, 铁电相的太阳能转化效率高达 10.04% , 而顺电相的太阳能转化效率仅为 6.66% . 另一方面, 顺电态下的激子结合能始终小于铁电态下的激子结合能, 表明铁电开关也可以对光激发载流子分离进行定向调整. 该理论研究不仅揭示了铁电极化对光催化水分解的重要性, 还为通过铁电开关调控材料的光催化性能开辟了新途径.

单层 Sc_2CO_2 属于MXene材料, 并且理论上也证实其具有铁电性^[80]. Fu等人^[44]发现单层 Sc_2CO_2 适用于光催化水分解. 单层 Sc_2CO_2 的结构见图6(f). 能带图表明 Sc_2CO_2 是间接带隙为 2.92 eV的半导体, VBM在 Γ 点, CBM在K点(图6(h)). 由于 Sc_2CO_2 具有铁电性, 可以有效地分离光生电子和空穴. 因此, 光生电子容易聚集在 $(00\bar{1})$ (正)表面, 而空穴易于聚集在 (001) (负)表面. 光生电子与空穴的良好分离防止了光生载流子的复合, 提高了太阳能的利用效率. 此外, 在 $(00\bar{1})$ 表面, CBM的电势比 H^+/H_2 的还原电势高 3.00 eV, 而在 (001) 表面, VBM的电势比 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的氧化电势低 0.63 eV(图6(g)). 这些结

图6 二维铁电材料作为光解水催化剂。(a) 二维 M_2X_3 ($M=Al, Ga, In; X=S, Se, Te$) 的结构。(b) 单层 M_2X_3 的能带结构(左)和带边位置(右)^[41]。(c) 顺电相和铁电相的单层 $AgBiP_2Se_6$ 的结构。(d) 基于HSE06(黑线)+ G_0W_0 (红线)的顺电性和铁电性单层 $AgBiP_2Se_6$ 的能带结构, 费米能级设置为0 eV。(e) 顺电相和铁电相单层 $AgBiP_2Se_6$ 的光吸收系数^[43], 可见光区域(380~780 nm)设为彩虹色。单层 Sc_2CO_2 的能带结构(f)、带边位置(g)和原子结构(h)^[44]。 H^+/H_2 与 H_2O/O_2 的氧化还原电位分别用绿线和蓝线表示

Figure 6 Two dimensional ferroelectric materials as photocatalysts for water splitting. (a) Atomic structures of 2D M_2X_3 ($M=Al, Ga, In; X=S, Se, Te$) materials. (b) Band structures (left column) and band edge positions (right column) for M_2X_3 monolayers^[41]. (c) Crystal structure of paraelectric and ferroelectric $AgBiP_2Se_6$ monolayer. (d) Band structures of paraelectric and ferroelectric $AgBiP_2Se_6$ monolayers based on HSE06 (black line) and G_0W_0 (red line) functionals. The Fermi levels are set as 0 eV. (e) Optical absorption coefficients of paraelectric and ferroelectric $AgBiP_2Se_6$ monolayers^[43]. The scale of the visible light region (380–780 nm) is in iridescent color. The band structures (f), the band edge positions (g), and the atomic structure (h) of monolayer Sc_2CO_2 . The Fermi level is set to zero^[44]. The redox potentials of H^+/H_2 and H_2O/O_2 are presented with green and blue lines, respectively

果表明单层 Sc_2CO_2 适合于光催化分解水。

4 二维极性材料的实验进展

上述内容主要介绍了理论研究方面的进展, 接下来我们对实验方面的研究进行介绍。在Janus极性材料方面, 2017年Zhang等人^[28]基于 MoS_2 单层, 将顶层的S原子完全用Se原子取代, 得到了Janus $MoSSe$ 单层。之后, Lu等人^[29]通过化学气相沉积法也合成了Janus $MoSSe$ 单层, 不过他们的策略是控制 $MoSe_2$ 单层的S化, 即上层的Se原子被S原子取代而底层的Se原子保持完好。他们通过实验得到的析氢效率具有以下趋势: $Se-MoS(Se面朝上) > S-MoSe(S面朝上) > MoSe_2 > MoS_2$ ^[29]。实验结果表明, Janus $MoSSe$ 材料比 $MoSe_2$ 和 MoS_2 具有更高效、更稳定的析氢性能^[29]。2016年, Li等人^[81]成功设计了二维Janus(Cl_2)-(Bi₁₂O₁₇)-(MoS₂)双层结构, 制备的Janus双层材料具有超长的载流子寿命(3446 ns), 在可

见光照射下具有较高的光催化析氢速率($33 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)。在铁电极性材料方面, 2015年, Belianinov等人^[82]合成了层状材料 $CuInP_2S_6$ (CIPS), 铁电相和顺电相的转变温度为315 K, 但是临界厚度较大($>50 \text{ nm}$)。2016年, Liu等人^[70]制备了二维CIPS, 相变温度为320 K, 并且在约4 nm的厚度观测到了极化的转变。2020年, Lin等人^[83]在实验上报到了二维CIPS可以作为可见光驱动的新型铁电光催化剂。CIPS具有室温下的铁电性, 居里温度约为47°C。他们在此基础上通过简单的水热法构建了CIPS纳米片/g- C_3N_4 超薄片(CIPS/CN)的异质结。实验结果表明, CIPS与异质结的铁电极化场协同作用极大地促进了光生电荷的分离和转移, 从而提高了CIPS/CN的光催化析氢速率($45.1 \mu\text{mol h}^{-1}$), 是顺电相CIPS的7.6倍。此外, 铁电材料 In_2Se_3 在实验上被成功合成, 临界厚度约为10 nm^[68], 相变温度约为700 K^[84], 并且同时具有面内和面外的铁电性^[69]。

5 总结与展望

综上所述, 二维极性材料的内建电场、表面电势差和自发极化等特性使其在光催化水解方面表现出优异的性能: 打破了对光催化水解材料1.23 eV带隙值的限制, 提高了太阳光的利用率; 有效地促进光生电子和空穴的分离而抑制它们的复合, 有利于光催化效率的提升; 光生电子和空穴倾向于分布于极性材料的不同表面, 有利于表面的HER/OER反应的进行; 铁电相和顺电相的转变可以实现对反应性能与反应路径的调控。虽然极性光催化水解材料具有很大的应用潜力, 但是仍然有一些问题需要考虑, 包括但不限于: (1) 上述的研究中大多数采用的是HSE06方法计算能带特性和带边位置, 没有考虑激子效应的问题。但是二维极性材料通常表现出较弱的库伦屏蔽作用, 具有较强的激子效应。尤其在用于光催化水解的时候, 材料吸收光子处于激发态, 因此要研究光吸收的特性需要考虑激子效

应。可以采用GW+BSE的方法计算得到光吸收的系数, 进而计算相应的激子结合能, 从而更好地理解激子分离和水氧化还原反应的机理。(2) 光生载流子的寿命对光催化水解的效率有很大的影响, 为了定量描述材料的光生载流子寿命, 可以采用NAMD的含时密度泛函理论计算激发态的演化。(3) 目前的研究基于较为理想的条件, 没有考虑材料在实际光催化水解时所面临的一些外部因素的影响(比如应变、温度、溶液酸碱度), 并且极性光催化剂在水溶液中可能会面临被光生电子或者空穴还原和氧化的问题。(4) 二维极性光催化材料的制备与合成也面临着一些困难, 目前只有少部分被合成, 比如MoSSe、In₂Se₃和CuInP₂S₆。如何将现有的制备工艺扩展到合成其他二维极性材料以及开发新的合成策略都是需要解决的问题。随着计算方法和制备工艺的不断完善, 希望有更多的二维极性材料进入到人们的视野, 极性光催化水解方面的研究能够取得更进一步的发展。

参考文献

- Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- Kärkäs M D, Verho O, Johnston E V, et al. Artificial photosynthesis: Molecular systems for catalytic water oxidation. *Chem Rev*, 2014, 114: 11863–12001
- Wang H, Zhang L, Chen Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5234–5244
- Yu Z Y, Duan Y, Feng X Y, et al. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: Past, recent progress, and future prospects. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007100
- Chen X, Li C, Grätzel M, et al. Nanomaterials for renewable energy production and storage. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7909–7937
- Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. Solar water splitting cells. *Chem Rev*, 2010, 110: 6446–6473
- Fu C F, Wu X, Yang J. Material design for photocatalytic water splitting from a theoretical perspective. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802106
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- Jiang C, Moniz S J A, Wang A, et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting—Materials and challenges. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4645–4660
- Chen S, Takata T, Domen K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17050
- Takanabe K. Photocatalytic water splitting: Quantitative approaches toward photocatalyst by design. *ACS Catal*, 2017, 7: 8006–8022
- Hisatomi T, Domen K. Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts. *Nat Catal*, 2019, 2: 387–399
- Li X, Li Z, Yang J. Proposed photosynthesis method for producing hydrogen from dissociated water molecules using incident near-infrared light. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 18301
- Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7520–7535
- Rawalekar S, Mokari T. Rational design of hybrid nanostructures for advanced photocatalysis. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 12–27
- Asahi R, Morikawa T, Irie H, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chem Rev*, 2014, 114: 9824–9852
- Wang L, Sasaki T. Titanium oxide nanosheets: Graphene analogues with versatile functionalities. *Chem Rev*, 2014, 114: 9455–9486
- Maeda K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal*, 2013, 3: 1486–1503
- Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater*, 2008, 8: 76–80

- 20 Masih D, Ma Y, Rohani S. Graphitic C_3N_4 based noble-metal-free photocatalyst systems: A review. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 206: 556–588
- 21 Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light. *Adv Mater*, 2013, 25: 2452–2456
- 22 Churchill H O H, Jarillo-Herrero P. Phosphorus joins the family. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 330–331
- 23 Li Y, Li Y L, Araujo C M, et al. Single-layer MoS_2 as an efficient photocatalyst. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2214–2220
- 24 Zhuang H L, Hennig R G. Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 20440–20445
- 25 Faraji M, Yousefi M, Yousefzadeh S, et al. Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic systems for water splitting. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 59–95
- 26 Luo B, Liu G, Wang L. Recent advances in 2D materials for photocatalysis. *Nanoscale*, 2016, 8: 6904–6920
- 27 Ju L, Bie M, Shang J, et al. Janus transition metal dichalcogenides: A superior platform for photocatalytic water splitting. *J Phys Mater*, 2020, 3: 022004
- 28 Zhang J, Jia S, Kholmanov I, et al. Janus monolayer transition-metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 2017, 11: 8192–8198
- 29 Lu A Y, Zhu H, Xiao J, et al. Janus monolayers of transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 744–749
- 30 Chen W, Hou X, Shi X, et al. Two-dimensional Janus transition metal oxides and chalcogenides: Multifunctional properties for photocatalysts, electronics, and energy conversion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 35289–35295
- 31 Ma X, Wu X, Wang H, et al. A Janus $MoSSe$ monolayer: A potential wide solar-spectrum water-splitting photocatalyst with a low carrier recombination rate. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 2295–2301
- 32 Yin W J, Wen B, Nie G Z, et al. Tunable dipole and carrier mobility for a few layer Janus $MoSSe$ structure. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 1693–1700
- 33 Ji Y, Yang M, Lin H, et al. Janus structures of transition metal dichalcogenides as the heterojunction photocatalysts for water splitting. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 3123–3129
- 34 Guan Z, Ni S, Hu S. Tunable electronic and optical properties of monolayer and multilayer Janus $MoSSe$ as a photocatalyst for solar water splitting: A first-principles study. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 6209–6216
- 35 Xia C, Xiong W, Du J, et al. Universality of electronic characteristics and photocatalyst applications in the two-dimensional Janus transition metal dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2018, 98: 165424
- 36 Ju L, Bie M, Tang X, Shang J. Janus $WSSe$ monolayer: An excellent photocatalyst for overall water splitting. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 29335–29343
- 37 Ersan F, Ataca C. Janus PtX_nY_{2-n} ($X, Y=S, Se, Te; 0 \leq n \leq 2$) monolayers for enhanced photocatalytic water splitting. *Phys Rev Appl*, 2020, 13: 064008
- 38 Peng R, Ma Y, Huang B, et al. Two-dimensional Janus $PtSSe$ for photocatalytic water splitting under the visible or infrared light. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 603–610
- 39 Zhao P, Liang Y, Ma Y, et al. Janus chromium dichalcogenide monolayers with low carrier recombination for photocatalytic overall water-splitting under infrared light. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 4186–4192
- 40 Huang A, Shi W, Wang Z. Optical properties and photocatalytic applications of two-dimensional Janus group-III monochalcogenides. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 11388–11396
- 41 Fu C F, Sun J, Luo Q, et al. Intrinsic electric fields in two-dimensional materials boost the solar-to-hydrogen efficiency for photocatalytic water splitting. *Nano Lett*, 2018, 18: 6312–6317
- 42 Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987–10043
- 43 Ju L, Shang J, Tang X, et al. Tunable photocatalytic water splitting by the ferroelectric switch in a 2D $AgBiP_2Se_6$ monolayer. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1492–1500
- 44 Fu C F, Li X, Luo Q, et al. Two-dimensional multilayer M_2CO_2 ($M=Sc, Zr, Hf$) as photocatalysts for hydrogen production from water splitting: A first principles study. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 24972–24980
- 45 de Gennes P G. Soft matter (Nobel Lecture). *Angew Chem Int Edit*, 1992, 31: 842–845
- 46 Trivedi D B, Turgut G, Qin Y, et al. Room-temperature synthesis of 2D Janus crystals and their heterostructures. *Adv Mater*, 2020, 32: 2006320
- 47 Li R, Cheng Y, Huang W. Recent progress of Janus 2D transition metal chalcogenides: From theory to experiments. *Small*, 2018, 14: 1802091
- 48 Yin W J, Tan H J, Ding P J, et al. Recent advances in low-dimensional Janus materials: Theoretical and simulation perspectives. *Mater Adv*, 2021, 2: 7543–7558
- 49 Zhang L, Yang Z, Gong T, et al. Recent advances in emerging Janus two-dimensional materials: From fundamental physics to device applications. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8813–8830
- 50 Cheng Y C, Zhu Z Y, Tahir M, et al. Spin-orbit-induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers. *EPL*, 2013, 102: 57001
- 51 Toroker M C, Kanan D K, Alidoust N, et al. First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 16644–16654
- 52 Korn T, Heydrich S, Hirmer M, et al. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS_2 . *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 102109

- 53 Li L, Long R, Prezhdov O V. Charge separation and recombination in two-dimensional MoS₂/WS₂: Time-domain *ab initio* modeling. *Chem Mater*, 2017, 29: 2466–2473
- 54 Xu W, Wang R, Zheng B, et al. Two-dimensional Li-based ternary chalcogenides for photocatalysis. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 6061–6066
- 55 Fan Y, Yang B, Song X, et al. Direct Z-scheme photocatalytic overall water splitting on 2D CdS/InSe heterostructures. *J Phys D-Appl Phys*, 2018, 51: 395501
- 56 Huang H C, Yang C L, Wang M S, et al. Enhancement of the optical absorption of carbon group elements doped ZnS in the visible light range. *Renew Energy*, 2018, 117: 22–27
- 57 Sameie H, Sabbagh Alvani A A, Naseri N, et al. First-principles study on ZnV₂O₆ and Zn₂V₂O₇: Two new photoanode candidates for photoelectrochemical water oxidation. *Ceram Int*, 2018, 44: 6607–6613
- 58 Fan Y, Ma X, Wang J, et al. Highly-efficient overall water splitting in 2D Janus group-III chalcogenide multilayers: The roles of intrinsic electric field and vacancy defects. *Sci Bull*, 2020, 65: 27–34
- 59 Fjellvåg H, Kongshaug K O, Stølen S. Crystal structure of Ge₄Se₉: A new germanium selenide with Se₂ pairs breaking the edge-sharing GeSe₄ tetrahedra in GeSe₂. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 7: 1043–1045
- 60 Kwak J E, Yun H. Reinvestigation of Ge₄Se₉ based on single crystal data. *Acta Crystallogr Sect C-Struct Chem*, 2005, 61: i81–i82
- 61 Das J K, Samantara A K, Raj K A S, et al. Synthesis of Ge₄Se₉ nano plates and a reduced graphene oxide composite of Ge₄Se₉ for electrochemical energy storage application. *Dalton Trans*, 2019, 48: 15955–15961
- 62 Zhou Y, Zhou L, He J, et al. Inartificial two-dimensional Ge₄Se₉ Janus structures with appropriate direct band gaps and intrinsic polarization boosted charge separation for photocatalytic water splitting. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 3095–3102
- 63 Guan Z, Hu H, Shen X, et al. Recent progress in two-dimensional ferroelectric materials. *Adv Electron Mater*, 2020, 6: 1900818
- 64 Tang X, Kou L. Two-dimensional ferroics and multiferroics: Platforms for new physics and applications. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 6634–6649
- 65 Wu M. 100 years of ferroelectricity. *Nat Rev Phys*, 2021, 3: 726
- 66 Wu M, Burton J D, Tsybmal E Y, et al. Hydroxyl-decorated graphene systems as candidates for organic metal-free ferroelectrics, multiferroics, and high-performance proton battery cathode materials. *Phys Rev B*, 2013, 87: 081406
- 67 Liang Y, Shen S, Huang B, et al. Intercorrelated ferroelectrics in 2D van der Waals materials. *Mater Horiz*, 2021, 8: 1683–1689
- 68 Zhou Y, Wu D, Zhu Y, et al. Out-of-plane piezoelectricity and ferroelectricity in layered α -In₂Se₃ nanoflakes. *Nano Lett*, 2017, 17: 5508–5513
- 69 Cui C, Hu W J, Yan X, et al. Intercorrelated in-plane and out-of-plane ferroelectricity in ultrathin two-dimensional layered semiconductor In₂Se₃. *Nano Lett*, 2018, 18: 1253–1258
- 70 Liu F, You L, Seyler K L, et al. Room-temperature ferroelectricity in CuInP₂S₆ ultrathin flakes. *Nat Commun*, 2016, 7: 12357
- 71 Wu M, Zeng X C. Intrinsic ferroelasticity and/or multiferroicity in two-dimensional phosphorene and phosphorene analogues. *Nano Lett*, 2016, 16: 3236–3241
- 72 Li L, Wu M. Binary compound bilayer and multilayer with vertical polarizations: Two-dimensional ferroelectrics, multiferroics, and nanogenerators. *ACS Nano*, 2017, 11: 6382–6388
- 73 Yasuda K, Wang X, Watanabe K, et al. Stacking-engineered ferroelectricity in bilayer boron nitride. *Science*, 2021, 372: 1458–1462
- 74 Vizner Stern M, Waschitz Y, Cao W, et al. Interfacial ferroelectricity by van der Waals sliding. *Science*, 2021, 372: 1462–1466
- 75 Yang Q, Wu M, Li J. Origin of two-dimensional vertical ferroelectricity in WTe₂ bilayer and multilayer. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 7160–7164
- 76 de la Barrera S C, Cao Q, Gao Y, et al. Direct measurement of ferroelectric polarization in a tunable semimetal. *Nat Commun*, 2021, 12: 5298
- 77 Hu H, Sun Y, Chai M, et al. Room-temperature out-of-plane and in-plane ferroelectricity of two-dimensional β -InSe nanoflakes. *Appl Phys Lett*, 2019, 114: 252903
- 78 Ding W, Zhu J, Wang Z, et al. Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in In₂Se₃ and other III₂-VI₃ van der Waals materials. *Nat Commun*, 2017, 8: 14956
- 79 Zhao P, Ma Y, Lv X, et al. Two-dimensional III₂-VI₃ materials: Promising photocatalysts for overall water splitting under infrared light spectrum. *Nano Energy*, 2018, 51: 533–538
- 80 Chandrasekaran A, Mishra A, Singh A K. Ferroelectricity, antiferroelectricity, and ultrathin 2D electron/hole gas in multifunctional monolayer MXene. *Nano Lett*, 2017, 17: 3290–3296
- 81 Li J, Zhan G, Yu Y, et al. Superior visible light hydrogen evolution of Janus bilayer junctions via atomic-level charge flow steering. *Nat Commun*, 2016, 7: 11480
- 82 Belianinov A, He Q, Dziaugys A, et al. CuInP₂S₆ room temperature layered ferroelectric. *Nano Lett*, 2015, 15: 3808–3814
- 83 Lin B, Chaturvedi A, Di J, et al. Ferroelectric-field accelerated charge transfer in 2D CuInP₂S₆ heterostructure for enhanced photocatalytic H₂ evolution. *Nano Energy*, 2020, 76: 104972
- 84 Xiao J, Zhu H, Wang Y, et al. Intrinsic two-dimensional ferroelectricity with dipole locking. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 227601

Summary for “用于光催化水解的二维极性材料”

Two-dimensional polar materials for photocatalytic water splitting

Cheng'an Lei, Zhengdi Zha & Yanning Zhang*

*Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China** Corresponding author, E-mail: yanningz@uestc.edu.cn

As one of the most charming and attractive technologies, photocatalytic overall water-splitting using solar energy is known as a feasible and efficient route to alleviate energy crisis and environmental pollution. Since the seminal work of photocatalytic decomposition of H_2O into H_2 and O_2 on a Pt/TiO_2 electrode by Fujishima and Honda in 1972, photocatalytic water splitting has been persistently investigated, achieving many remarkable advancements. In principle, photocatalytic water splitting reaction mainly involves the following fundamental processes: Absorption of photons induces electron transition and forms electron-hole pairs; then the photogenerated electron-hole pairs separate and migrate to the surface of the photocatalyst; finally, redox reaction occurs on the surface. Therefore, to develop high-performance photocatalysts, several criteria must be fulfilled, including a moderate band gap that should be larger than 1.23 eV but lower than 3.0 eV to maximize absorption and utilization solar light, the ability of rapid separation and transfer of carriers, and the suitable band edge alignment to straddle the redox potentials of water. To this end, numerous efforts have been devoted to searching for photocatalytic candidates.

In recent years, two-dimensional (2D) materials, e.g., $\text{g-C}_3\text{N}_4$, phosphorene and transition-metal dichalcogenides, have been identified as the potential photocatalysts candidates for water splitting. Compared with the bulk materials, 2D materials hold excellent ability of optical adsorption, short carrier migration distance, high carrier mobility, large specific surface area, and abundant active sites. Therefore, the 2D materials are desirable for high-performance photocatalysts. Nevertheless, most of the 2D photocatalysts for water splitting have the structural symmetry along the out-of-plane direction, which mainly harvests the ultraviolet light and limits the efficiency of solar energy utilization. Some new materials and mechanisms for photocatalytic water-splitting are urgently needed. Interestingly, the asymmetric 2D materials with the intrinsic dipole moment, termed as 2D polar materials, show exciting prospects for the photocatalytic applications with high efficiency. The intrinsic dipole moment in 2D polar materials not only accelerates the separation of photogenerated carriers but also is good for relieving the conventional restriction of 1.23 eV for band gap of photocatalysts, leading to a widened light absorption region (from visible to near-infrared light). Thus, the solar energy utilization efficiency will be substantially enhanced. Motivated by this mechanism, some 2D polar photocatalysts are proposed, such as MXY ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Pt}$; $\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{X}\neq\text{Y}$), M_2XY ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$; $\text{X}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{X}\neq\text{Y}$), and M_2X_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

In this review, we outline the recent progress in material discovery and photocatalytic characteristics of the different types of 2D polar photocatalysts, including Janus materials and ferroelectrics. The underlying mechanisms for polarization-promoted photocatalysis are discussed to better understand the role of 2D polar materials in photocatalysis. After the presentation of the experimental efforts on 2D polar materials, we conclude with a discussion of the emerging challenges and new perspective for future research and development on 2D polar photocatalysts. We hope that this review, with a specific focus on 2D polar photocatalysts, would help readers gain deep understandings on 2D polar material-based photocatalysts and in turn stimulate further both theoretical and experimental efforts.

two-dimensional polar materials, polar photocatalysis, photocatalytic water splitting, first-principles calculationsdoi: [10.1360/TB-2021-1379](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1379)