二维光解水材料的理论设计

付岑峰, 杨金龙*

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 化学物理系, 量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: jlyang@ustc.edu.cn

2020-08-19 收稿, 2020-09-15 修回, 2020-09-18 接受, 2020-09-23 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFA0200604)、国家自然科学基金(21688102)和安徽量子通信与量子计算机重大项目(AHY090400)资助

摘要 目前, 人们面临着日益严重的能源与环境危机. 氢气是一种清洁能源, 而通过光解水制氢成为解决上述问题的有效途径. 光吸收及电子空穴分离是决定光解水能量转化效率的关键因素, 对于它们的研究有助于人们开发高效的光解水制氢材料. 二维材料由于具有较大的比表面积、载流子迁移路程短、优异的光学性质等特性, 引起了人们的广泛关注. 本文从理论上介绍了二维光解水制氢材料的最新进展. 其中包括: 通过筛选、设计及调控的方法寻找新的二维光解水材料; 通过分子设计和化学改性方法增强二维材料的光吸收性能; 通过构建二维范德华异质结促进光生电子和空穴的分离; 通过引入内禀电场的手段同时增强光吸收及光生电子和空穴的分离. 另外, 本文展望了二维光解水制氢材料理论研究所面临的机遇和挑战.

关键词 第一性原理计算, 二维材料, 光解水, 能带调控

进入21世纪, 人类面临着越来越严重的能源和环境问题. 氢气是一种非常有潜力的清洁能源, 它具有资源丰富、热值高、燃烧无污染等特点, 因此它能够解决人类面临的能源、环境等问题. 然而, 目前氢能的生产还主要依靠煤、天然气的重整获得, 这将加剧环境污染等问题. 而以水作为原料, 利用太阳能这种可再生能源制氢是从根本上解决能源和环境问题的理想途径之一^[1~3]. 目前, 有多种途径可以利用太阳能分解水制氢, 其中主要的两种途径为: (1) 先将太阳能转化为电能, 然后利用电能分解水制氢; (2) 在合适的催化剂作用下直接将太阳能转化为化学能, 即利用太阳能光解水制氢. 对于太阳能制氢而言, 当太阳能的转换效率达到10%时, 即可以与化石燃料制氢竞争^[4]. 因此, 作为理想的制氢途径之一, 深入理解光解水的机理及开发光解水催化剂成为近几年人们的研究热点^[5~7].

自1972年科学家发现TiO₂能够吸收太阳光把水分解成H₂和O₂后^[8], 光解水制氢材料引起了人们的广泛

关注. 对于光解水催化剂, 其必须满足的基本条件是: H⁺/H₂及O₂/H₂O的氧化还原势落在材料的价带顶(valence band maximum, VBM)和导带底(conduction band minimum, CBM)之间. 材料吸收光子后, 电子从价带(valence band, VB)跃迁到导带(conduction band, CB)形成光生电子, 而在VB产生光生空穴. CBM的电势比H⁺/H₂的氧化还原势高, 因此光生电子能够将水中的H⁺还原成H₂; VBM的电势比O₂/H₂O的氧化还原势低, 因此光生空穴能够将水分子氧化成O₂. 除了这一基本条件外, 光解水过程通常包含3个主要步骤: (1) 光捕获; (2) 光生电子和空穴的分离与传递; (3) 表面氧化还原反应. 由于H⁺/H₂及O₂/H₂O的氧化还原势的限制, 光解水材料的带隙需要大于1.23 eV. 为了完成水分解反应, 光生电子和空穴需要迁移到材料表面并转移到表面吸附的水分子上. 在上述的载流子迁移过程中, 不可避免地产生能量损失. 同时, 驱动析氢和析氧反应需要克服一定的反应势垒. 因此, 光解水催化剂的带隙通

引用格式: 付岑峰, 杨金龙. 二维光解水材料的理论设计. 科学通报, 2021, 66: 591–605

Fu C F, Yang J L. Theoretical advances in two-dimensional materials for photocatalytic water splitting (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 591–605, doi: 10.1360/TB-2020-1039

常需要大于1.8 eV^[2]。另外,一些其他的因素也会在很大程度上影响光解水催化剂的性能,例如太阳光的吸收、光生电子和空穴的捕获及复合、表面氧化还原反应的活性等^[5]。

实际上,这些因素之间会彼此影响。光生电子或空穴需要提供足够的能量以驱动析氢或析氧反应,而析氢或析氧反应进行的难易程度又由催化剂表面的反应活性决定。宽带隙的光催化剂能够给光生电子和空穴提供足够的能量,但是过大的带隙意味着光催化剂无法利用长波段的太阳光,从而导致过低的太阳能转化效率。需要注意的是,太阳能中紫外光(<400 nm)仅占总能量的约6.8%,而可见光(400~700 nm)和近红外光(700~3000 nm)能量占比分别达到38.9%和54.3%。早期发现的TiO₂、SrTiO₃等体相光解水材料(带隙大于3.0 eV)通常面临这一问题。因此,如何降低光解水材料的带隙,使其能够吸收更大范围的光进行光解水成为人们的研究重点^[9]。通常,掺杂及其掺杂的方法能够有效地减小材料的带隙^[10~13]。这种方法虽然能够使TiO₂、SrTiO₃等材料的光吸收范围扩展至可见光范围内,但是在掺入的杂质原子附近容易产生光生电子和空穴的复合中心^[14],从而明显降低材料的光催化活性。此外,如何有效分离光生电子和空穴是光解水研究中另一个亟待解决的问题。研究中,人们发现通过设计Type-II型异质结^[15]、Z-scheme型异质结^[16]等方法,可以有效地抑制光生电子和空穴的复合。

然而,以上的研究主要针对TiO₂这类传统的体相催化剂,光生电子和空穴在迁移到材料表面的过程中再次复合的可能性仍然较大,从而影响材料的光催化性能。最近,二维材料由于具有较大的比表面积、较高的载流子迁移速度、优异的光学性质等特性,引起了人们的广泛关注^[17~21]。在光解水制氢领域,区别于体相材料,二维材料由于在某一个方向的厚度只有几个原子尺度,其吸收光子后,可以在表面直接形成光生电子和空穴、或者光生电子和空穴迁移到材料表面的行程远小于体相材料,减少了电子和空穴重新复合的几率;另外,二维材料较高的比表面积也有利于催化反应的进行。研究中,人们发现了一些二维光解水催化剂^[22],如MoS₂^[23]、g-C₃N₄^[24]等。但是,二维材料同样面临着光解水研究中普遍面临的问题:尽可能扩大催化剂的光吸收范围、更加有效地分离光生电子和空穴、提高材料表面的反应活性等。

针对这些挑战,半导体的能带调控是发展高性能

光解水催化剂研究中一种广泛采用的概念。为了利用长波长的太阳能,通过化学修饰等手段减小二维材料的带隙,同时保证催化剂导带底、价带顶的位置满足光解水条件以及较高的催化反应活性;或者通过分子设计方法,重新设计可见光驱动的二维光解水催化剂;或者通过改性等途径,使原本不能光解水的材料满足吸收可见光进行光解水的条件。为了增强光生电子和空穴的分离,可以设计二维范德华异质结或在二维材料中引入垂直电场。

在材料设计领域,基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理计算是一种强大的工具^[25]。众所周知,相对于实验报道的结果,传统的局域密度近似(local density approximation, LDA)和广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)通常会低估半导体材料的带隙^[26],而Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE06)杂化泛函能够给出更精确的带隙值^[27,28]。然而HSE06泛函在计算中采用单粒子近似,其计算得到的结果与实验值对比仍然存在系统误差^[29]。因此,许多研究关注HSE06杂化泛函计算得到的带隙值及带边位置的精确度^[30,31]。人们发现,虽然HSE06预测的电离势和电子亲和势具有一定的误差,但是由于误差抵消的作用,它能够给出较准确的能级位置^[30]。在接下来的讨论中,呈现的大部分理论计算结果都是基于HSE06杂化泛函的。另外,在单粒子近似下,HSE06泛函得到的半导体材料的光吸收谱只能作为参考。想要通过理论计算得到精确的光吸收谱需考虑激子效应,例如GW(G代表Green函数,W代表屏蔽的Coulomb相互作用)。结合Bethe-Salpeter方程(Bethe-Salpeter equation, BSE)的方法^[32~35]。

在本综述中,我们将展示二维光解水催化剂的理论设计的新进展。包括:(1)寻找二维光解水催化剂,包括筛选、分子设计、化学修饰等手段;(2)化学修饰、分子设计等手段增强光吸收;(3)构建二维范德华异质结促进光生电子和空穴分离;(4)引入内禀电场同时增强光吸收及光生电子和空穴的分离。希望本综述可以进一步激励相关的实验研究,以发展高效的光解水制氢催化剂。

1 寻找二维光解水材料

在体相材料中,光生电子和空穴必须迁移到材料的表面才能参与析氢和析氧反应。在这个过程中,大量的光生载流子可能会重新复合,从而导致过低的光催

化效率. 降低材料的维度能够有效地限制光生载流子的复合. 这是因为二维材料通常仅有几个原子层厚度, 光生电子和空穴能够直接在材料的表面生成^[22]. 另外, 对比相应的体相材料, 二维材料具有极大的比表面积、较高的载流子迁移率、可控的界面等优点, 有利于开发高效的光解水催化剂^[20,22]. 因此, 不论在实验方面还是理论方面, 寻找和设计二维光解水催化剂都成为光解水制氢领域的研究热点. 运用第一性原理计算, 人们发现了大量的潜在二维光解水材料^[36], 例如单层的过渡金属二硫化物(transition-metal dichalcogenides)^[37]、III族单硫化物(group-III monochalcogenides)^[38]、金属磷三硫化物(metal phosphorus trichalcogenides)^[39]、闪锌矿类化合物(zinc-blende compounds)^[40]、IVB族氮卤化合物(group-IVB nitride halides)^[41]、金属碳氮化合物(MXene)^[42]、MnPSe₃^[43]等.

1.1 二维光解水材料的筛选

机械及化学辅助的剥离方法是获得单层和多层二维材料的直接方法^[17]. 通过第一性原理计算, 人们研究了从具有纤锌矿结构的体相镉硫族化合物(CdX, X = S、Se、Te)的(001)晶面剥离得到相对应的二维单层材料的可能性^[44]. 理论计算得到的二维单层CdS、CdSe、CdTe对应的形成能分别为0.20、0.21、0.18 eV/atom. 实验上已经成功剥离得到了与CdX具有相似结构的二维单层ZnO, 这些计算得到的形成能与单层ZnO的相似或稍大于单层ZnO的形成能, 表明这类单层材料可以通过剥离的方法获得. 然而, 计算得到的这些单层CdX的声子谱具有虚频, 暗示这些单层材料不稳定. 为了增强这些单层CdX的稳定性, 可以给这些材料加上衬底, 例如, 引入石墨烯作衬底后, 计算结果表明这些二维体系都具有了很好的稳定性. 计算得到的二维单层CdS、CdSe、CdTe的带隙分别为2.94、2.41、2.20 eV, 这些材料的光吸收谱在可见光区域具有很强的吸收峰. 所有的这些单层CdX都具有直接带隙, 并且它们的能级匹配适合析氢和析氧反应. 上述结果证明这3种二维单层CdX是合适的光解水催化剂. 氧卤化铋(BiOX, X = Cl、Br、I)是另外一类潜在的光催化剂^[45]. 计算得到的单层BiOI的形成能为45 meV, 其比单层MoS₂(77 meV)的形成能小, 表明单层BiOI可以从体相剥离获得. 声子谱的计算证明单层BiOI是稳定的. 能带结构显示单层BiOI是一个带隙为2.28 eV的间接带隙半导体. 当二维BiOI层数由2增加到5后, 由于层间的弱相

互作用, BiOI的带隙会有一定的减小. 另外, 这些单层及多层BiOI的带边位置也适合光解水制氢.

目前报道的二维光解水材料的表面反应活性通常较低, 在实验中需要引入牺牲剂或共催化剂才能进行水分解反应. 最近, 人们发现了单层PdSeO₃是一种性能优异的二维光解水催化剂^[46]. 它对应的体相材料是一种单斜晶系的层状材料, 其层间通过范德华相互作用结合在一起(图1(a)). 计算得到的单层PdSeO₃的剥离能约为0.42 J/m², 该数值与石墨烯(0.37 J/m²)接近, 表明体相PdSeO₃的层间是一种弱的相互作用, 单层PdSeO₃可以通过机械剥离的方法获得. 单层PdSeO₃的声子谱没有虚频, 证明这种二维材料是稳定的. 第一性原理分子动力学模拟表明单层PdSeO₃的结构在1000 K的温度下仍具有较好的稳定性. 电子结构表明单层PdSeO₃是一种带隙为2.84 eV的间接带隙半导体. 其VBM(-6.54 eV)和CBM(-3.70 eV)的位置满足全光解水的条件(图1(c)). 反应机理的计算表明, 单层PdSeO₃表面的析氢和析氧反应的能垒分别为0.98和1.63 eV. 考虑光生电子和空穴的能量后, 析氢和析氧反应都能够在单层PdSeO₃的表面自发地进行(图1(e), (g)). 这说明单层PdSeO₃进行光解水制氢时, 不需要额外的牺牲剂或助催化剂. GW结合BSE的方法得到的光吸收谱在可见光和紫外光范围内具有较好的光吸收. 该工作发现了一种不需要牺牲剂和共催化剂的二维光解水材料, 为实验上发展高效的光解水催化剂提供了理论指导.

除了上述这些致密的二维材料, 多孔二维材料也是潜在的光催化剂. 对于多孔二维材料, 孔化学(如调控孔的化学组分及孔尺寸大小)为调控材料性能提供了更多的途径. 因此, 在二维多孔材料中寻找光解水的催化剂是一个很有意义的研究课题. 最近, 人们发现具有优异光电性质的磷烯是一种有前途的非金属光催化剂^[47,48]. 磷烯的这些性质激发人们探究多孔磷烯在光解水中的潜在应用. 如图2(a)~(c)所示, 采用拓扑方法, 人们用磷单体、二聚体、三聚体、四聚体及六聚体构建了21种二维多孔磷烯^[49]. 理论计算证明这些磷烯的同素异形体都是半导体, 它们的带隙范围从0.15~3.42 eV不等. 其中, 8种具有适中带隙大小的二维磷烯同素异形体的带边位置适合析氢和析氧反应(图2(f)). HSE06杂化泛函计算得到的光吸收谱表明这些二维多孔磷烯在可见光和紫外光区域具有较强的光吸收(图2(g)). 该工作证明二维多孔材料是潜在的光解水催化剂. 根据该发现, 人们研究了一些实验可合成的二维多孔

图 1 (网络版彩色)二维PdSeO₃光解水制氢材料的研究. (a), (b) 二维PdSeO₃的结构; (c) 能带结构; (d), (f) 析氢和析氧反应路径示意图; (e), (g) 析氢和析氧反应过程自由能变化^[46]

Figure 1 (Color online) Theoretical study on two-dimensional PdSeO₃ for photocatalytic water splitting. The atomic structures (a), (b) and band structures (c) of PdSeO₃ monolayer. Proposed photocatalytic pathways (d), (f) and free energy diagrams (e), (g) of oxygen evolution and hydrogen evolution reactions^[46]

材料在光解水中的性能.

π -共轭多孔聚合物(conjugated microporous polymer, CMP)是一类由 π -共轭框架构成的多孔二维材

料^[50]. 它们在分子水平上具有易于控制和设计的电子、光学及结构特性, 因此, 在光解水领域引起了人们的关注. 通过DFT计算发现单层aza-CMP是一种带隙为

图 2 (网络版彩色)分子设计二维多孔磷作为光解水催化剂. (a) 搭建多孔磷的方案; (b) 节点; (c) 链接器; (d), (e) 两种多孔磷的结构; (f) 多孔磷的能级与水氧化还原势的匹配; (g) 介电函数的虚部^[49]

Figure 2 (Color online) Molecular design of two-dimensional porous phosphorene for photocatalytic water splitting. The strategy (a), nodes (b) and bridges (c) used for constructing two-dimensional porous phosphorenes. (d), (e) Two examples of two-dimensional porous phosphorenes. (f) Band alignment of two-dimensional porous phosphorenes with the redox potentials of H⁺/H₂ and O₂/H₂O. (g) Imaginary part of dielectric function of two-dimensional porous phosphorenes^[49]

1.65 eV的半导体^[51]。当其堆叠层数由1层增加到4层后,它的带隙由1.65减小到1.26 eV。这些不同层数的二维aza-CMP的带边位置都适合进行析氧反应。PTEPB (polymeric 1,2,5-tris-(4-ethynylphenyl)-benzene)和PTEB (polymeric 1,3,5-triethynylbenzene)属于另一类CMP材料^[52]。理论计算表明PTEPB和PTEB的带隙分别为3.04和3.13 eV,并且它们的能带结构适合进行全光解水。计算得到的态密度显示它们的VBM主要由苯环上碳原子的p轨道贡献,而CBM则由1,3-二炔链接体贡献。VBM和CBM分布在材料的不同区域,有利于光生电子和空穴的分离。计算结果还暗示1,3-二炔链接体能够有效减小PTEPB和PTEB的带隙。

1.2 能带调控开发二维光解水材料

截至目前,人们已经筛选出多种适合光解水的二维材料,但是它们所占的比重相比于整个二维材料家族仍然很小。然而,通过能带调控的手段,人们可以将一些原本不能进行光解水的二维材料调整为适合光解水的催化剂。

二维硼氮材料具有多种优异的特性,已经成功应用于各种领域^[53]。然而,单层BN的带隙(4.64 eV)过大^[54],无法作为光解水的催化剂。人们通过第一性原理计算发现在对B或N原子进行加氢后,获得的半氢化的BN(sh-BN)纳米片具有显著减小的带隙^[55]。其中,在B原子上加氢后,获得的单层sh-B-BN的带隙减小为2.24 eV。计算得到的光吸收谱显示其在黄光到绿光的范围内具有较强的光吸收。能带结构表明单层sh-B-BN能够驱动光催化析氧反应。同时,它的VB和CB分布在纳米片的不同区域,有助于降低光生电子和空穴的复合几率。对于N原子加氢后的单层sh-N-BN,其带隙为1.50 eV,且能够进行光催化析氢反应。该工作证明了利用非金属元素对半导体稍加修饰,就能实现对材料带隙的调控。该方案可以拓展到其他二维材料上。实验上已经证明了氢封端的锗(GeH)的热稳定性以及其通过机械剥离得到二维纳米片的可行性^[56]。通过理论计算,人们证明了二维GeH能够被进一步改性,从而用作光解水的催化剂^[57]。二维GeH的带隙为1.55 eV,而用F取代H修饰Ge能够有效地减小材料的带隙,并且其带隙随着F覆盖度的增加而降低。在这些F修饰的二维GeH中,25%和50%的F覆盖度能够将GeH改性为合适的析氧反应光催化。当F的覆盖度为20%时,二维GeH的带隙降为1.45 eV,其带边位置变得适合全光解水反应。

众所周知,由于二维磷烯的VBM高于H₂O/O₂氧化还原势,导致磷烯只能驱动析氢反应,而不能进行完全的光解水反应^[58]。通过第一性原理计算,人们发现运用一些基团对磷烯进行修饰能够有效地调控磷烯的能带结构,使其满足全光解水的要求^[58]。这里需要注意的是,该工作的修饰是针对磷烯纳米条带(phosphorene nanoribbon, PNR)进行的,椅形(armchair)和锯齿形(zigzag)PNR都被考虑了(图3(a))。腈基(CN)和氰酸盐基团(OCN)被用来修饰这两种PNR的边缘,分别命名为ACPNRs_CN、ZZPNRs_CN、ACPNRs_OCN和ZZPNRs_OCN。这4种二维纳米条带都是直接带隙半导体,其带隙大小分布在1.6~2.3 eV,VBM和CBM都在 Γ 点。另外,这些边界修饰过的PNR的带隙随着条带宽度的增加而减小(图3(b))。将这些PNR的带边位置与H⁺/H₂和H₂O/O₂氧化还原势进行比较,可以发现这些边界修饰过的PNR都能够作为完全光解水的催化剂(图3(c),(d))。通过计算边界形成能及进行从头算分子动力学模拟的手段,证实了这些修饰过的PNR在水中是足够稳定的,即使在800 K的高温下,它们在水中依然保持较好的稳定性。虽然之前的研究表明磷烯容易被氧分子氧化^[59],且P₂O₅结构比磷烯本身更加稳定^[60,61]。但是,通过液体剥离^[62]、Al₂O₃涂层钝化^[63]等技术可以制备在空气中稳定存在的、能够用于光催化应用的磷烯。该工作不仅通过修饰手段获得了合适的二维光解水催化剂,而且为利用能带工程设计纳米条带光催化剂开辟了新思路。

除化学修饰外,对材料施加应力也是一种常用的调控半导体材料电子性质的手段^[44,45,64]。另外,由于应力调控具有较高的可控性及易用性,其在光解水催化剂调控领域有着广泛的应用。MXene是一类常见的二维材料,是从体相的MAX材料剥离获得的^[65]。尽管在理论上已经证实单层Zr₂CO₂和Hf₂CO₂可用于全光解水^[42],但是在实验上合成单层的MXene仍然是一个艰难的挑战。相反地,实验上更容易合成多层的MXene,并且多层MXene相比单层MXene更稳定。对于二维Zr₂CO₂,当层数由1增加到4时,其带边位置都适合全光解水。然而二维Hf₂CO₂的VBM会随着层数的增加而升高,当层数大于1,其VB中的光生电子已经无法催化水氧化反应。研究发现双轴应变能够有效地调控二维多层Zr₂CO₂和Hf₂CO₂的能带结构^[64]。当应变在-5%~5%的范围内变化时,两种二维材料的VBM和CBM都逐渐升高。pH 0时,合适的压缩应变能够使两种材料进行全光

图3 (网络版彩色)边界修饰的磷纳米条带作为光解水催化剂。(a) 边界修饰的磷纳米条带结构;(b) 不同边界修饰(脞基和脞酸盐基)和不同类型(椅形和锯齿形)磷纳米条带的带隙;(c) 椅形磷纳米条带带边位置随条带宽度的变化;(d) 锯齿形磷纳米条带带边位置随条带宽度的变化^[58]
Figure 3 (Color online) Edge-modified phosphorene nanoribbons as photocatalysts for water splitting. Geometric structures (a), band gaps (b), band edge positions (c), (d) of phosphorene nanoribbons in different edge-shaped types (armchair and zigzag), edge-passivated types (CN and OCN) and ribbon width^[58]

解水;而pH 7时,需要施加适当的拉伸应变。另外,应力对能带结构的调控在BiOI和CdX体系中也得到了成功的应用^[44,45]。对于二维BiOI, -4.0%的压缩应变能够抬升CBM的位置,从而提高其驱动析氢反应的能力。对于二维CdX体系, 4.0%的拉伸应变能够有效降低CdS的带隙(到2.59 eV),显著改善其吸收可见光的能力。

2 改进光吸收

光捕获是光解水的初始过程,增强材料的光吸收是提高太阳能转化效率的一个关键因素。目前人们已经发现了一些可见光驱动的二维光解水催化剂。然而,一些实验上报道的二维光解水材料的带隙仍然过大,导致其无法有效利用占太阳能比重绝大部分的可见光和红外光,从而导致较低的太阳能转化效率。因此,人们迫切希望减小这类二维材料的带隙以提高能量利用效率。化学修饰是一种减小二维材料带隙的有效方法,从底层进行分子设计是另外一种减小二维材料带隙的途径。

二维共价有机框架(covalent organic framework, COF)是一类新颖的多孔非金属材料,它已经被广泛应用于气体储存、催化以及光电器件中^[66,67]。人们已经

探索了由三嗪和苯环搭建的共价三嗪框架(covalent triazine framework, CTF)在光解水中的应用^[68,69]。尤其,CTF-1已经在实验上证实是全光解水的催化剂^[68]。但是,它过大的带隙严重制约了太阳能的利用效率。通过理论计算,人们发现卤素修饰能够有效降低CTF-1的带隙,并保持其全光解水的能力^[70]。该工作中,卤素原子取代苯环上的H原子,其中F考虑全取代和对位取代,由于空间位阻效应,Cl、Br和I只考虑了对位取代。第一性原理的分子动力学模拟证明这些卤素修饰的CTF-1在室温下都是稳定的。HSE06泛函计算得到的电子结构显示CTF-1的带隙随着卤素原子量的增大而减小,同时,它们的带边位置都满足全光解水的条件。反应机理的研究表明,在光照及适当的酸碱环境下,析氢和析氧反应都能够在这些材料的表面自发地进行。非绝热分子动力学(non-adiabatic molecular dynamics, NAMD)模拟获得的这些CTF-1体系的电子空穴复合时间尺度为几到几十纳秒。尤其, I对位修饰的CTF-1-6I的带隙减小到2.81 eV,理论预测得到的太阳能转化效率由原始的0.30%提高到3.70%。

除了化学修饰外,从底层进行分子设计也能减小

二维光解水催化剂的带隙。利用能够进行析氢反应的单元和能够进行析氧反应的单元(图4(a)), 搭建了12种二维COF, 其中的3种被证实是可见光驱动的全光解水催化剂^[71]。其中, 进行析氢反应的单元有亚胺(imine, I)、叠氮(azine, Ai)和偶氮(azo, Ao)基团, 而苯环(benzene, BZ)、三苯胺(triphenylamine, TA)、1,3,5-三苯基苯(1,3,5-triphenylbenzene, TBZ)和2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪(2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine, TST)这些具有 C_{3v} 对称

性的基团作为析氧反应的活性位点。HSE06杂化泛函获得的这些二维COF的带隙分布在1.92~3.23 eV(图4(e))。其中由TST组建的3种COF(图4(b)~(d))的带隙大小落在可见光范围内, 且它们的带边位置满足全光解水的条件(图4(e))。反应机理的研究表明, 在光照及中性环境中, 这些材料能够自发地驱动析氢及析氧反应。该工作提供了一种简单有效的途径来设计可见光驱动的二维光解水催化剂。

图4 (网络版彩色)分子设计可见光驱动的二维共价有机框架作为光解水催化剂。(a)搭建共价有机框架的方案;(b)~(d)3种共价有机框架的结构;(e)共价有机框架的能级与水氧化还原势的匹配^[71]

Figure 4 (Color online) Molecular design of visible-light-driven two-dimensional covalent organic frameworks for photocatalytic water splitting. (a) Strategy used for constructing two-dimensional covalent organic frameworks. (b)~(d) Three examples of two-dimensional covalent organic frameworks. (e) Band alignment of two-dimensional covalent organic frameworks with the redox potentials of H^+/H_2 and O_2/H_2O ^[71]

3 构建异质结增强电子空穴分离

通常, 光生电子和空穴会均匀分布在二维材料的原子层中, 导致析氢和析氧反应在相同的表面进行, 容易导致光生电子和空穴的复合. 构建异质结是增强电子空穴分离, 提高光解水催化剂能量转化效率的途径之一^[15,16]. 在异质结材料中, 析氢和析氧反应在不同的材料上进行, 因此能够有效地提高光生电子和空穴的分离. 在光解水领域, 有两种类型的异质结, 即type-II^[72~78]和Z-scheme^[79~85]异质结. 它们的构成、载流子分离机制等有一定的差异^[86]. 目前, 已经有大量的关于二维范德华异质结作为光解水催化剂的报道.

3.1 二维Type-II异质结

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 是一种带隙为2.7 eV的二维半导体, 实验上已经报道其能够吸收可见光进行光解水制氢. 然而, 它的光催化活性并不能令人满意. 通过理论计算, 人们设计了一种由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 MoS_2 构成的二维范德华异质结来改善 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化效率^[72]. 计算得到的两种材料的结合能为-1.41 eV, 暗示这种异质结是稳定的. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 异质结的带隙为1.89 eV(图5(c)). 如图5(d), 态密度的结果显示 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的带隙范围是0.0~2.68 eV, 而 MoS_2 的带隙范围是-0.15~1.85 eV, 即复合体系的VBM主要由 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 贡献, 而CBM主要来源于 MoS_2 . 这表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 二维复合物是一种type-II异质结. 该异质结的带边位置满足全光解水的要求(图5(e)). 计算得到的光吸收谱显示其在紫外和可见光区域的光吸收强度明显高于单独 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光吸收. 在太阳光的照射下, g-

C_3N_4 和 MoS_2 的VB中的电子被激发到各自的CB中, 其中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的CB中的光生电子会转移到 MoS_2 的CB中, 相反地, MoS_2 的VB中的光生空穴会转移到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的VB中(图5(e)). 这种状况下, 析氢反应在 MoS_2 上进行, 析氧反应在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上进行, 有利于抑制光生电子和空穴的复合.

除了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$, 人们发现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 C_2N 可以构建二维非金属type-II异质结^[74]. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{C}_2\text{N}$ 异质结的带隙为2.58 eV, 其VB和CB分别由 C_2N 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 贡献, 其带边位置符合全光解水的要求. 另外, 通过理论计算, $\text{MoS}_2/\text{AlN}(\text{GaN})$ 异质结^[73]、基于 ZrS_2 的异质结^[75]、 $\text{InSe/g-C}_3\text{N}_4$ 异质结^[78]等二维范德华异质结也被证明是type-II型光解水催化剂. 利用高通量计算, 人们筛选出了多种具有type-II型能带匹配的二维异质结作为光解水催化剂^[77].

3.2 二维Z-scheme异质结

Z-scheme体系是光解水领域常用的另一类异质结. 作为光解水催化剂, type-II异质结中的两种材料都需要满足全光解水的要求; 而Z-scheme体系中, 两种光催化剂只需要分别满足析氢和析氧反应的条件即可^[86]. 传统的Z-scheme异质结由三部分构成, 除了进行析氢和析氧反应的光催化剂, 还需要一种传递载流子的氧化还原介质. 通过理论计算, 人们设计了一种二维范德华异质结 $\text{MoSe}_2/\text{graphene}/\text{HfS}_2$ (图6(b)), 其可以作为Z-scheme体系进行全光解水^[79]. 其中, MoSe_2 和 HfS_2 分别作为析氢和析氧反应的光催化剂, 由于graphene具有非常高的载流子迁移率以及较好的透光性质, 其被用作

图5 (网络版彩色)二维 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 范德华异质结作为光解水催化剂. (a), (b) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 异质结的结构; (c) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 异质结的能带; (d) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 异质结的态密度; (e) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ 异质结的能级匹配^[72]

Figure 5 (Color online) Two-dimensional van der Waals heterojunction of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ for photocatalytic water splitting. Geometric structures (a), (b), band gaps (c), total and partial density of states (d), and band alignment (e) of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ heterojunction^[72]

图6 (网络版彩色)二维Zscheme光解水异质结。(a) 二维MoSe₂/HfS₂异质结的结构;(b) 二维MoSe₂/graphene/HfS₂异质结的结构;(c) MoSe₂/graphene/HfS₂异质结的能带及能级匹配;(d) MoSe₂/HfS₂异质结的能带及能级匹配^[79]

Figure 6 (Color online) Two-dimensional van der Waals heterojunctions as Zscheme photocatalysts for water splitting. (a), (b) Geometric structures of MoSe₂/HfS₂ and MoSe₂/graphene/HfS₂ heterojunctions. (c), (d) Band structures and band alignments of MoSe₂/graphene/HfS₂ and MoSe₂/HfS₂ heterojunctions^[79]

传递载流子的氧化还原介质。电子结构的计算结果证实了这种二维异质结是一种Z-scheme全光解水催化剂(图6(b))。受到光照后, MoSe₂和HfS₂的VB中的电子被激发到各自的CB中。MoSe₂的CB中的光生电子能够将H⁺还原为H₂, HfS₂的VB中的光生空穴能够将H₂O氧化为O₂。MoSe₂的VB中剩余的光生空穴以及HfS₂的CB中剩余的光生电子能够迁移到graphene上并在其中复合。另外, 由于不同二维材料间的电荷转移, 在该异质结中会形成一个垂直的诱导电场。该电场能够进一步促进载流子在不同材料间的转移。在graphene中进行N掺杂, 可以有效调控这个垂直诱导电场的强度。

对于二维范德华异质结, 载流子可以直接在两种材料间转移。因此, 可以设计不包含氧化还原介质的直接Z-scheme光解水催化剂。去除graphene后, 二维范德华异质结MoSe₂/HfS₂被证实是一种直接Z-scheme光解水催化剂(图6(c))^[79]。此外, 通过理论计算, 人们还发现了一些二维范德华异质结可以作为Z-scheme光解水催化剂, 如MoSe₂/SnS₂、MoSe₂/SnSe₂、MoSe₂/CrS₂、MoTe₂/SnS₂、MoTe₂/SnSe₂、MoTe₂/CrS₂、WSe₂/SnSe₂、BCN/C₂N、MoSSe/WSeTe、C₃B/C₃N等^[81-85]。运用NAMD模拟, 人们还证实了Z-scheme异质结中的超快载流子转移过程^[81,84,85]。

4 引入垂直内禀电场提高能量转化效率

之前的两部分叙述了人们为了提高光吸收和电子空穴分离而进行的努力。由于光解水包含3个主要过程, 总的太阳能转化效率是这3个过程能量转化效率的乘积。因此, 想要提高其太阳能转化效率, 需要同时提高这几个过程的能量转化率。最近, 人们提出了一种新的

光解水机制: 在二维光催化中引入垂直的内禀电场, 可以同时拓展材料的光吸收范围以及增强电子空穴分离, 从而提高太阳能的转化效率。

在传统的光解水机理下, 催化剂的带隙必须大于1.23 eV。而考虑载流子转移以及克服反应势垒的需要, 光解水催化剂的带隙通常需要大于1.8 eV。因此, 占太阳能很大比重的红外光无法被利用。本研究组^[87]提出了一种新的光解水机制, 可以打破材料带隙必须大于1.23 eV的限制, 同时有效地促进电子空穴分离, 从而显著地提高能量转化效率。在2个相同二维材料的中间施加一个垂直电场后, 2个材料中间的能级会弯曲, 从而导致2个材料上的能级发生位移(图7(a), (b))。假设这2个材料合并为1个具有垂直内禀电场的二维材料, 由于电场带来的能带弯曲, CB和VB会分布在二维材料的不同表面, 有利于光生电子和空穴的分离(图7(c))。另外, 析氢和析氧反应在不同的表面进行, 且两个表面具有不同的真空能级, 能够打破光解水材料带隙必须大于1.23 eV的限制。如图7(c)所示, 由于两个表面真空能级的差异($\Delta\Phi$), 对光解水材料带隙的限制变为(1.23- $\Delta\Phi$) eV, 使得利用红外光进行全光解水成为了可能。

利用第一性原理计算, 人们发现表面功能化的双层BN(F-BNBN-H)是一种具有垂直内禀电场的二维光解水催化剂^[87]。它的形成能为每个原子-0.405 eV。HSE06杂化泛函得到的带隙为0.85 eV。它的VB主要分布在F修饰的表面, 而CB主要分布在H修饰的表面。它的两个表面的能级差达到10.0 eV, 足够引起能带弯曲。如图7(e)所示, 计算得到的投影态密度表明, 分布在(001)面的VBM比H₂O/O₂氧化势低5.76 eV, 而分布在(001)面的CBM比H⁺/H₂还原势高3.86 eV。计算得到的

图7 (网络版彩色)具有内禀电场的二维光解水体系. (a) 双催化剂体系; (b) 具有外电场后的双催化剂体系; (c) 具有内禀电场的单催化剂体系; (d) 具有内禀电场的二维材料进行光解水的过程; (e) F-BNBN-H体系的能级匹配^[87]
Figure 7 (Color online) Two-dimensional photocatalysts for water splitting with intrinsic electric fields. (a) Undisturbed two-photocatalyst system; (b) a two-photocatalyst system with an external electric field; (c) a one-photocatalyst system with an intrinsic electric field; (d) reaction process of photocatalytic water splitting in the new model; (e) band alignments of F-BNBN-H^[87]

光吸收谱在近红外、可见以及紫外光区域都具有较强的光吸收. 上述结果证明F-BNBN-H是一种红外光驱动的全光解水催化剂.

依据这个新的光解水机制, 人们发现了一些具有垂直内禀电场的二维光解水材料, 如锗硫化合物(GeS、GeSe)^[88]、 Sc_2CO_2 ^[64]、 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ ^[89]、Janus过渡金属二硫化物^[90,91]等. 然而这些材料的实验合成仍然面临着较大的困难. 最近, 理论上发现了一类具有垂直铁电效应的二维材料 M_2X_3 ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Ga 、 In , $\text{X}=\text{S}$ 、 Se 、 Te)^[92], 并且实验上已经成功地制备出一些二维 M_2X_3 ^[93,94]. 通过第一性原理计算, 人们发现二维 M_2X_3 中的9个成员都可以作为全光解水的催化剂^[95]. HSE06泛函预测的这些材料的带隙分布在0.77~2.94 eV. 除 Ga_2Te_3 外, 其他材料的带边位置都满足全光解水的条件(图8(b)), 而3%的拉伸应变可以将 Ga_2Te_3 调控成为全光解水的催化剂. 如图8(c), (d)所示, 以二维 In_2S_3 为例, 可以发现材料的VB和CB分布在不同的表面. GW结合BSE的方法获得的光吸收谱显示这些材料在可见光及紫外光区域都具有很好的光吸收. 尤其是 Ga_2Te_3 和 In_2Te_3 这两种材料, 它们的光学带隙分别为0.64和1.18 eV, 使其具有吸收红外光的能力. 另外, 假设催化反应的效率为100%, 理论上预测的这些材料的太阳能转化效率极限分布在2.6%~34.7%. 其中 Al_2Te_3 、

Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 这5种材料的太阳能转化效率在21%以上, 满足了10%的商业应用条件. 该工作表明探索、研究具有垂直内禀电场的二维材料是发展高效率光解水催化剂的理想途径.

5 总结与展望

当前的理论研究主要关注于电子结构的筛选与调控, 以满足光解水制氢的条件. 然而, 针对光解水过程的3个主要步骤, 即光吸收、电子空穴的分离与传递、表面氧化还原反应, 需要更深入地探索、研究, 以便发展高效率的光解水催化剂. 以下几个方面值得研究者注意: (1) 半导体吸收光子后处于激发态, 利用GW结合BSE的方法有望深入地理解材料的光吸收、激子的结合能与寿命、激子的分离机制等; (2) 运用NAMD模拟, 研究影响自由载流子寿命的因素、载流子从材料往水分子及其他反应物上转移的机理等; (3) 发展新的寻找过渡态的方法, 考虑光生电子和空穴参与的情况下, 研究析氢和析氧反应的机理; (4) 通过理论计算, 研究催化剂材料在光解水过程中面临的光腐蚀等稳定性问题; (5) 设计真实复杂体系, 研究周围水环境、缺陷、应力、酸碱度等对光解水各个过程的影响. 随着人们对光催化过程的深入理解, 光解水领域将有望取得突破性进展.

图8 (网络版彩色)具有垂直内禀电场的二维 M_2X_3 作为光解水催化剂。(a) 二维 M_2X_3 的结构; (b) 二维 M_2X_3 的能带结构及能级匹配; (c) In_2S_3 的价带和导带沿垂直方向的分布; (d) In_2S_3 的价带和导带的空间分布^[95]

Figure 8 (Color online) Two-dimensional M_2X_3 with the vertical intrinsic electric fields for photocatalytic water splitting. (a) Atomic structures of M_2X_3 monolayers; (b) band structures and band edge positions for M_2X_3 monolayers; (c) distributions of VB and CB along the vertical direction for In_2S_3 monolayer; (d) spatial distributions of CB and VB for In_2S_3 monolayer^[95]

参考文献

- Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- Walter M G, Warren E L, McKone J R, et al. Solar water splitting cells. *Chem Rev*, 2010, 110: 6446–6473
- Chen X, Li C, Grätzel M, et al. Nanomaterials for renewable energy production and storage. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7909–7937
- Cox C R, Lee J Z, Nocera D G, et al. Ten-percent solar-to-fuel conversion with nonprecious materials. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 14057–14061
- 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
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987–10043
- Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, 2001, 414: 625–627
- Gai Y, Li J, Li S S, et al. Design of narrow-gap TiO_2 : A passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 36402
- 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
- Yin W J, Wei S H, Al-Jassim M M, et al. Double-hole-mediated coupling of dopants and its impact on band gap engineering in TiO_2 . *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 66801
- Tang J, Durrant J R, Klug D R. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO_2 . Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13885–13891
- Wang H, Zhang L, Chen Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5234–5244
- Maeda K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal*, 2013, 3: 1486–1503
- Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011, 331: 568–

- 18 Sun Y, Gao S, Xie Y. Atomically-thick two-dimensional crystals: Electronic structure regulation and energy device construction. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 530–546
- 19 Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science*, 2016, 353: aac9439
- 20 Deng D, Novoselov K S, Fu Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 218–230
- 21 Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331
- 22 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
- 23 Li Y, Li Y L, Araujo C M, et al. Single-layer MoS₂ as an efficient photocatalyst. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2214–2220
- 24 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
- 25 Fu C F, Wu X, Yang J. Material design for photocatalytic water splitting from a theoretical perspective. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802106
- 26 Cohen A J, Mori-Sánchez P, Yang W. Insights into current limitations of density functional theory. *Science*, 2008, 321: 792–794
- 27 Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E, et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. *J Chem Phys*, 2005, 123: 174101
- 28 Finazzi E, Di Valentin C, Pacchioni G, et al. Excess electron states in reduced bulk anatase TiO₂: Comparison of standard GGA, GGA+U, and hybrid DFT calculations. *J Chem Phys*, 2008, 129: 154113
- 29 Baerends E J, Gritsenko O V, van Meer R. The Kohn-Sham gap, the fundamental gap and the optical gap: The physical meaning of occupied and virtual Kohn-Sham orbital energies. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 16408–16425
- 30 Hinuma Y, Grüneis A, Kresse G, et al. Band alignment of semiconductors from density-functional theory and many-body perturbation theory. *Phys Rev B*, 2014, 90: 155405
- 31 Guo Z, Ambrosio F, Chen W, et al. Alignment of redox levels at semiconductor-water interfaces. *Chem Mater*, 2018, 30: 94–111
- 32 Hybertsen M S, Louie S G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys Rev B*, 1986, 34: 5390–5413
- 33 Albrecht S, Reining L, del Sole R, et al. *Ab initio* calculation of excitonic effects in the optical spectra of semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 4510–4513
- 34 Benedict L X, Shirley E L, Bohn R B. Optical absorption of insulators and the electron-hole interaction: An *ab initio* calculation. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 4514–4517
- 35 Rohlfing M, Louie S G. Electron-hole excitations in semiconductors and insulators. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2312–2315
- 36 Singh A K, Mathew K, Zhuang H L, et al. Computational screening of 2D materials for photocatalysis. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 1087–1098
- 37 Zhuang H L, Hennig R G. Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 20440–20445
- 38 Zhuang H L, Hennig R G. Single-layer group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting. *Chem Mater*, 2013, 25: 3232–3238
- 39 Liu J, Li X B, Wang D, et al. Diverse and tunable electronic structures of single-layer metal phosphorus trichalcogenides for photocatalytic water splitting. *J Chem Phys*, 2014, 140: 54707
- 40 Tong C J, Zhang H, Zhang Y N, et al. New manifold two-dimensional single-layer structures of zinc-blende compounds. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17971–17978
- 41 Liu J, Li X B, Wang D, et al. Single-layer group-IVB nitride halides as promising photocatalysts. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6755–6761
- 42 Guo Z, Zhou J, Zhu L, et al. MXene: A promising photocatalyst for water splitting. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 11446–11452
- 43 Zhang X, Zhao X, Wu D, et al. MnPSe₃ monolayer: A promising 2D visible-light photohydrolytic catalyst with high carrier mobility. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600062
- 44 Wang J, Meng J, Li Q, et al. Single-layer cadmium chalcogenides: Promising visible-light driven photocatalysts for water splitting. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 17029–17036
- 45 Wang J, Zhang M, Meng J, et al. Single- and few-layer BiOI as promising photocatalysts for solar water splitting. *RSC Adv*, 2017, 7: 24446–24452
- 46 Qiao M, Liu J, Wang Y, et al. PdSeO₃ monolayer: Promising inorganic 2D photocatalyst for direct overall water splitting without using sacrificial reagents and cocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 12256–12262
- 47 Wang F, Ng W K H, Yu J C, et al. Red phosphorus: An elemental photocatalyst for hydrogen formation from water. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 111–112: 409–414
- 48 Sa B, Li Y L, Qi J, et al. Strain engineering for phosphorene: The potential application as a photocatalyst. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 26560–26568
- 49 Zhuo Z, Wu X, Yang J. Two-dimensional phosphorus porous polymorphs with tunable band gaps. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7091–7098
- 50 Xu Y, Jin S, Xu H, et al. Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8012–8031

- 51 Wang L, Wan Y, Ding Y, et al. Photocatalytic oxygen evolution from low-bandgap conjugated microporous polymer nanosheets: A combined first-principles calculation and experimental study. *Nanoscale*, 2017, 9: 4090–4096
- 52 Wang L, Wan Y, Ding Y, et al. Conjugated microporous polymer nanosheets for overall water splitting using visible light. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702428
- 53 Song L, Ci L, Lu H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Lett*, 2010, 10: 3209–3215
- 54 Topsakal M, Aktürk E, Ciraci S. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Phys Rev B*, 2009, 79: 115442
- 55 Li X, Zhao J, Yang J. Semihydrogenated BN sheet: A promising visible-light driven photocatalyst for water splitting. *Sci Rep*, 2013, 3: 1858
- 56 Bianco E, Butler S, Jiang S, et al. Stability and exfoliation of germanane: A germanium graphane analogue. *ACS Nano*, 2013, 7: 4414–4421
- 57 Hu L, Zhao L, Yang J. First principles study of fluorine substitution on two-dimensional germanane. *J Phys Condens Matter*, 2014, 26: 335302
- 58 Hu W, Lin L, Zhang R, et al. Highly efficient photocatalytic water splitting over edge-modified phosphorene nanoribbons. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15429–15436
- 59 Ziletti A, Carvalho A, Campbell D K, et al. Oxygen defects in phosphorene. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 46801
- 60 Wang G, Pandey R, Karna S P. Phosphorene oxide: Stability and electronic properties of a novel two-dimensional material. *Nanoscale*, 2015, 7: 524–531
- 61 Ziletti A, Carvalho A, Trevisanutto P E, et al. Phosphorene oxides: Bandgap engineering of phosphorene by oxidation. *Phys Rev B*, 2015, 91: 85407
- 62 Wang H, Yang X, Shao W, et al. Ultrathin black phosphorus nanosheets for efficient singlet oxygen generation. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11376–11382
- 63 Pei J, Gai X, Yang J, et al. Producing air-stable monolayers of phosphorene and their defect engineering. *Nat Commun*, 2016, 7: 10450
- 64 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
- 65 Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. MXenes: A new family of two-dimensional materials. *Adv Mater*, 2014, 26: 992–1005
- 66 Feng X, Ding X, Jiang D. Covalent organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6010–6022
- 67 Diercks C S, Yaghi O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*, 2017, 355: eaal1585
- 68 Schwinghammer K, Hug S, Mesch M B, et al. Phenyl-triazine oligomers for light-driven hydrogen evolution. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3345–3353
- 69 Zhang S, Cheng G, Guo L, et al. Strong-base-assisted synthesis of a crystalline covalent triazine framework with high hydrophilicity via benzylamine monomer for photocatalytic water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6007–6014
- 70 Fu C F, Zhao C, Zheng Q, et al. Halogen modified two-dimensional covalent triazine frameworks as visible-light driven photocatalysts for overall water splitting. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1134–1141
- 71 Wan Y, Wang L, Xu H, et al. A simple molecular design strategy for two-dimensional covalent organic framework capable of visible-light-driven water splitting. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4508–4516
- 72 Wang J, Guan Z, Huang J, et al. Enhanced photocatalytic mechanism for the hybrid $g-C_3N_4/MoS_2$ nanocomposite. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7960–7966
- 73 Liao J, Sa B, Zhou J, et al. Design of high-efficiency visible-light photocatalysts for water splitting: $MoS_2/AlN(GaN)$ heterostructures. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 17594–17599
- 74 Wang H, Li X, Yang J. The $g-C_3N_4/C_2N$ nanocomposite: A $g-C_3N_4$ -based water-splitting photocatalyst with enhanced energy efficiency. *ChemPhysChem*, 2016, 17: 2100–2104
- 75 Zhang X, Meng Z, Rao D, et al. Efficient band structure tuning, charge separation, and visible-light response in ZrS_2 -based van der Waals heterostructures. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 841–849
- 76 Yang H, Li J, Yu L, et al. A theoretical study on the electronic properties of in-plane $CdS/ZnSe$ heterostructures: Type-II band alignment for water splitting. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 4161–4166
- 77 Zhang X, Zhang Z, Wu D, et al. Computational screening of 2D materials and rational design of heterojunctions for water splitting photocatalysts. *Small Methods*, 2018, 2: 1700359
- 78 He C, Zhang J H, Zhang W X, et al. Type-II $InSe/g-C_3N_4$ heterostructure as a high-efficiency oxygen evolution reaction catalyst for photoelectrochemical water splitting. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 3122–3128
- 79 Fu C F, Luo Q, Li X, et al. Two-dimensional van der Waals nanocomposites as Z-scheme type photocatalysts for hydrogen production from overall water splitting. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 18892–18898
- 80 Ju L, Dai Y, Wei W, et al. DFT investigation on two-dimensional GeS/WS_2 van der Waals heterostructure for direct Z-scheme photocatalytic overall water splitting. *Appl Surf Sci*, 2018, 434: 365–374

- 81 Zhang R, Zhang L, Zheng Q, et al. Direct Z-scheme water splitting photocatalyst based on two-dimensional van der Waals heterostructures. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 5419–5424
- 82 Fu C F, Zhang R, Luo Q, et al. Construction of direct Z-Scheme photocatalysts for overall water splitting using two-dimensional van der waals heterojunctions of metal dichalcogenides. *J Comput Chem*, 2019, 40: 980–987
- 83 Fan Y, Wang J, Zhao M. Spontaneous full photocatalytic water splitting on 2D MoSe₂/SnSe₂ and WSe₂/SnSe₂ vdW heterostructures. *Nanoscale*, 2019, 11: 14836–14843
- 84 Zhou Z, Niu X, Zhang Y, et al. Janus MoSSe/WSeTe heterostructures: A direct Z-scheme photocatalyst for hydrogen evolution. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 21835–21842
- 85 Niu X, Bai X, Zhou Z, et al. Rational design and characterization of direct Z-scheme photocatalyst for overall water splitting from excited state dynamics simulations. *ACS Catal*, 2020, 10: 1976–1983
- 86 Low J, Jiang C, Cheng B, et al. A review of direct Z-scheme photocatalysts. *Small Methods*, 2017, 1: 1700080
- 87 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
- 88 Ji Y, Yang M, Dong H, et al. Two-dimensional germanium monochalcogenide photocatalyst for water splitting under ultraviolet, visible to near-infrared light. *Nanoscale*, 2017, 9: 8608–8615
- 89 Ju L, Shang J, Tang X, et al. Tunable photocatalytic water splitting by the ferroelectric switch in a 2D AgBiP₂Se₆ monolayer. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1492–1500
- 90 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
- 91 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
- 92 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
- 93 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
- 94 Xiao J, Zhu H, Wang Y, et al. Intrinsic two-dimensional ferroelectricity with dipole locking. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 227601
- 95 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

Summary for “二维光解水材料的理论设计”

Theoretical advances in two-dimensional materials for photocatalytic water splitting

Cenfeng Fu & Jinlong Yang*

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, Synergetic Innovation Center of Quantum Information & Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

* Corresponding author, E-mail: jl yang@ustc.edu.cn

Currently, the energy and environment associated problems become more and more serious. Hydrogen is a kind of clean and renewable resource. Hydrogen generation through photocatalytic water splitting is a feasible and efficient route to resolve these problems. In general, the photocatalytic water splitting process is composed of three pivotal steps: Light harvest, carrier separation and transportation, and hydrogen evolution reaction (HER) as well as oxygen evolution reaction (OER). Improving the efficiencies of these three steps are keys to enhance the solar-to-hydrogen (STH) efficiency, which stimulates the development of high-performance photocatalysts. Typically, for two-dimensional (2D) materials, the photo-generated electrons and holes produce directly from the surfaces of 2D materials with atomic thickness. In addition, compared with their bulk counterparts, 2D materials with an extremely large specific surface area, rather high carrier mobility, and controllable interfaces offer a large number of advantages for the photocatalysts exploration. Thus, search and design of 2D photocatalysts for water splitting has been a hot topic. Density functional theory (DFT) based first-principles calculations is a powerful tool for materials design and has been widely used in exploring 2D photocatalysts for water splitting. Here, recent advances in the design of 2D materials for photocatalytic water splitting are presented from a theoretical perspective.

In the initial stage, a great of new 2D photocatalysts for water splitting are expected to be discovered. Mechanical and chemical assisted exfoliation of layered materials is straightforward approaches to get access to single-layer and few-layer 2D materials. By using DFT calculations, many potential 2D photocatalysts are screened out for water splitting. In addition, molecular designing and chemical regulating are alternative approaches for exploring new 2D photocatalysts for water splitting.

The light harvest is the initial process of photocatalytic water splitting, and increasing the light adsorption is one of keys to enhance the STH efficiency. Generally, there are two ways for enhancing the light harvest of 2D materials. One strategy is designing and constructing new 2D materials for photocatalytic water splitting. The other one is improving the light harvest by regulating 2D materials that have been reported previously. Both of the two strategies are employed for developing 2D visible-light-driven covalent organic frameworks for photocatalytic water splitting.

Improving the separation of the photo-generated electrons and holes is another key to enhance the STH efficiency. The development of (type-II and Z-scheme) heterojunctions provides a feasible way to design high performance photocatalysts for water splitting due to the benefit for inhibiting electron-hole recombination. That is because that the HER and OER occur on different materials. By using first-principles calculations, a variety of 2D materials based heterojunctions with an expectation of designing highly efficient photocatalytic 2D materials for water splitting have been developed.

The STH efficiency is determined by the product of the efficiencies of all the steps for photocatalytic water splitting. Thus, the successful enhancement of energy conversion efficiency calls for the simultaneous improvement for the light harvest and electron-hole separation. A new mechanism for photocatalytic water splitting reveals that the vertical intrinsic electric field in 2D material not only accelerates the carrier separation, but also breaks the conventional limitation of 1.23 eV for band gap of photocatalysts, leading to enlarged light absorption, even to infrared region. Referring to this new mechanism, some 2D materials with vertical electric field have been theoretically proved to be potential photocatalysts for water splitting.

In additional, future opportunities and challenges in theoretical design of 2D photocatalysts toward water splitting are also included.

first-principles calculations, two-dimensional materials, photocatalytic water splitting, band engineering

doi: [10.1360/TB-2020-1039](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1039)