

II 型范德华异质结 g-C₆N₆/GaTe 光催化剂的第一性原理研究

董洪阳^{1,3},任山令^{2,3},黄欣^{2,3},杨志红^{2,3},王允辉^{2,3}

(1. 南京邮电大学电子与光学工程学院,江苏南京 210023; 2. 南京邮电大学理学院信息物理研究中心,江苏南京 210023; 3. 江苏省新能源工程技术实验室,江苏南京 210023)

摘要: 二维材料因其独特的物理性质在光催化领域备受关注,通过构建异质结是提高二维材料光催化性能的有效策略。基于密度泛函理论,采用第一性原理方法系统研究了 g-C₆N₆/GaTe 范德华异质结的光催化性质。计算结果表明:g-C₆N₆/GaTe 的晶格失配率为 0.6%,形成能为 -486 eV,异质结构稳定;异质结是带隙值为 1.45 eV 的间接带隙材料,形成稳定的能带交错排列,价带和导带的能带偏置分别为 0.56 和 1.54 eV,同时在界面处生成由 g-C₆N₆ 指向 GaTe 的内置电场,构成典型的 II 型异质结构。在内置电场和带偏作用下,有利于光生电子-空穴对的有效分离,提高异质结的光催化性能。异质结在可见光范围内的光吸收系数高达约 $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,制氢转换效率为 16.48%,有利于光解水反应。最后,尝试对异质结施加载荷,在拉伸应力作用下异质结有明显的红移显现。g-C₆N₆/GaTe 异质结是一种具有应用前景的光催化剂,该研究结果为 g-C₆N₆/GaTe 异质结的设计和制备提供了理论基础。

关键词: II 型异质结;第一性原理;光催化;电子结构

中图分类号: O471.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)04-0584-08

引文格式: 董洪阳,任山令,黄欣,等. II 型范德华异质结 g-C₆N₆/GaTe 光催化剂的第一性原理研究[J]. 材料研究与应用, 2022,16(4):584-591.

DONG Hongyang, REN Shanling, HUANG Xin, et al. First-Principles Study on the Type II Van Der Waals Heterojunction g-C₆N₆/GaTe Photocatalyst[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(4): 584-591.

二十一世纪以来,能源短缺已经成为限制经济发展的严峻问题,传统化石能源的大量使用在不断加剧着环境污染,开发和利用可再生能源迫在眉睫。其中,光催化制氢技术可利用太阳能将水分解转化为可用的氢气,反应产物干净无污染,引起了人们的广泛关注^[1]。自从 1972 年 Fujishima 发现在 380 nm 的近紫外光作用下,TiO₂ 电极能够使水在常温下分解为 H₂ 和 O₂ 后,半导体材料就成为了潜在光催化剂的研究对象^[2]。2004 年以来石墨烯样品的成功制备^[3],使得二维半导体材料进入了人们的视野。与传统三维材料相比,二维材料具有较大的比表面积,有利于 OH⁻, H⁺ 和 H₂O 分子吸附,同时其低维的特性可以缩短光生电子和空穴的扩散距离,降低电子和空穴复合的可能性以及提高量子产生率等^[4-5]。

然而,二维半导体材料作为光催化剂在实际应用中依然存在很多问题,比如光吸收范围的局限性、氧化还原能力不足等,都限制了二维半导体材料的光催化性能^[6]。人们也提出了多种策略来提高二维材料光催化效率,例如掺杂^[7]、吸附^[8]、缺陷^[9]及建立范德华异质结^[10]等。

范德华异质结是通过范德华力将单层二维材料结合起来,不仅表现出丰富的界面性质,而且可以优化改善原始二维材料的电子结构、光吸收,甚至热传导性能。一般来说,异质结可以分为 I 型异质结和 II 型异质结。I 型异质结的导带底和价带顶都来源于同一个材料,在光照下光生电子和空穴都流向同一个单层材料,对光生载流子的分离不会起到改善作用;II 型异质结的导带底和价带顶来源于不同材料,

收稿日期:2022-01-17

作者简介:董洪阳(1994-),男,江苏连云港人,硕士研究生,主要研究方向为范德华异质结的光催化水分解,
Email:dhhy264021@outlook.com。

也就是说将形成交错的能带结构,可以有效分离光生载流子,使得氧化和还原反应在不同的单层材料中进行,并且能带偏移可以驱动电子和空穴在不同的通道中进行转移,对于降低载流子复合、延长载流子寿命都有改善作用。因此,与 I 型异质结相比,II 型异质结在光催化领域的应用具有明显优势。目前,理论研究者们利用第一性原理方法对 II 型异质结进行了诸多材料探索,例如 BP/BSe^[11], PtS₂/As^[12] 和 C₂N/WS₂^[13] 等,理论预测这些范德华异质结的光催化性能优于其单层材料,在可见光区的光吸收能力明显增强。

本研究选择二维材料 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ ^[14] 和 GaTe^[15] 来构建范德华异质结。 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 是具有直接带隙的半导体二维材料,表现出优异的热力学和动力学稳定性,然而 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 的带隙较宽,使得其对可见光的光吸收不敏感而对紫外光更敏感。另外,其他研究也表明通过构建基于 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 的异质结可以提高光催化性能^[16-17]。GaTe 是层状半导体材料,具有独特的物理和化学性质,例如其弹性模量明显小于 GaSe 和 MoS₂ 等二维材料,表明更容易被拉伸,因此可以通过施加应变来改变其电子结构性质。GaTe 单层膜可以通过化学沉积方法制备得到,其表现出良好的稳定性,有利于实际应用^[18]。

基于第一性原理方法,系统研究了二维 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 范德华异质结的结构、电子和光学性质,包括能带结构、态密度、电荷转移、能带边缘位置的影响和光吸收系数等,同时探讨了其光催化性能。最后,探索了通过外加应变来进一步提高异质结的光吸收性能,进而达到提高光催化性能的目的。

1 计算方法

第一性原理计算采用的是基于密度泛函理论(DFT)的 VASP 软件包^[19],电子和离子之间的相互

作用采用的是投影缀加波(PAW)方法展开,交换关联势采用广义梯度近似(GGA)中的 PBE 泛函进行处理^[20]。由于使用交换关联泛函(PBE)计算电子结构得到的带隙一般小于实验值,因此为了获得更加准确的能带结构和光吸收谱,采用了混合 25% Hartree-Fock 交换能的杂化密度泛函(HSE06)进行计算^[21]。在计算过程中,平面波的截断能设定为 500 eV,优化的收敛标准是确保原子间受力小于 $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$,以及体系总能量在自洽迭代过程中小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 。使用 Monkhorst-Pack 方法在布里渊区中进行取点采样,用于 PBE 静态计算的 k 点网格是 $8 \times 8 \times 1$,而用于 HSE06 静态计算的 k 点网格是 $5 \times 5 \times 1$ 。考虑到异质结的两层之间存在范德华相互作用力,电荷密度间的波动存在着动态关联,GGA 方法无法准确描述,范德华校正方法(DFT-D3)被用于异质结的所有计算,这种方法被实验验证了其计算的准确性^[22]。为了避免由于周期性导致的相邻层间耦合作用,沿着 Z 方向设置一个大于 20 \AA 的真空区域。

2 结果与讨论

2.1 二维 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 范德华异质结的晶体结构

首先对原始单层 GaTe 和 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 进行了结构优化并计算了能带结构,如图 1 所示。优化后的单层 GaTe 的晶格常数为 4.14 \AA ,采用 PBE 及 HSE06 计算得到的带隙分别为 1.43 和 2.10 eV,可以看到其导带底在高对称点 M 处,而价带顶在 Γ 点附近,表明单层 GaTe 是间接带隙半导体;优化后的单层 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 的晶格常数为 7.12 \AA ,采用 PBE 和 HSE06 计算得到的带隙分别为 1.54 和 3.18 eV,其导带底和价带顶均在高对称点 K 处,表明单层 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 是直接带隙半导体。计算结果与文献[23-24]研究结果相一致。

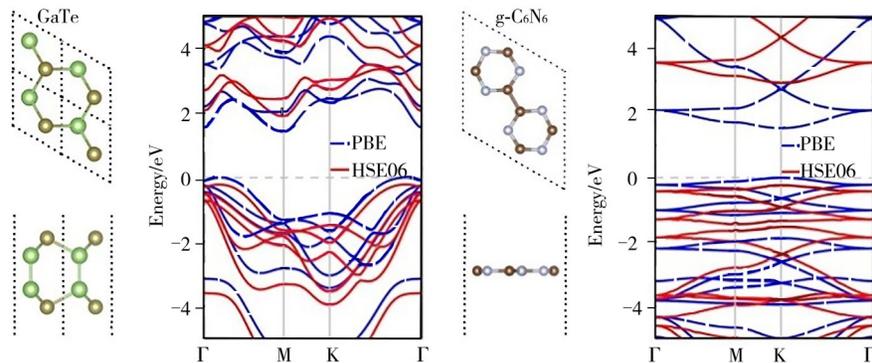


图 1 单层 GaTe 和单层 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 晶体结构的俯视图和侧视图及相应的能带结构图

Figure 1 Top and side views of monolayer GaTe and monolayer $g\text{-C}_6\text{N}_6$ crystal structures and corresponding band structures

根据以上单层材料的计算,构建了二维 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 范德华异质结。由于单层 GaTe 和 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 晶格参数差别较大,考虑到晶格匹配问题,采用了 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 的 GaTe 超胞和 1×1 的 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 原胞进行异质结结构搭建,此时该异质结的晶格失配率仅为 0.6%,远小于 5%,具备较高的实验制备可行性。从对称性出发构建了三种不同的 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结结构,分别为旋转角度 0、60 和 120° 的异质结结构(图 2)。

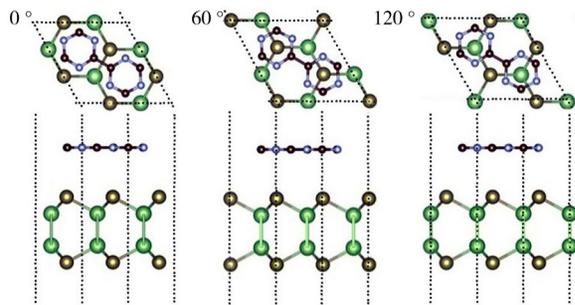


图 2 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结三种堆垛方式的俯视图和侧视图

Figure 2 Top and side views of three stacking methods of $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ heterojunctions

为了在以上 3 种可能的结构中确定最稳定的结构,通过公式 $E_f = E_{(g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe})} - E_{\text{GaTe}} - E_{g\text{-C}_6\text{N}_6}$ ^[17] 计算了异质结的形成能,其中 E_{GaTe} , $E_{g\text{-C}_6\text{N}_6}$ 及 $E_{(g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe})}$ 分别表示单层 GaTe, $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 和 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的总能量, E_f 表示异质结的形成能。通过计算得到三种不同 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的形成能,分别为 -0.471 , -0.486 和 -0.458 ,其中旋转角度 60° 的结构形成能最小,说明其最稳定。另外,经过优化后旋转角度 60° 结构的层间距为 3.54 \AA ,表明在范德华相互作用力的有效范围内,两层之间的相互作用力是典型的范德瓦相互作用力。因此,后面的所有计算均基于旋转角度 60° 的异质结构来进行。

2.2 二维 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 范德华异质结的电子结构

采用 PBE 和 HSE06,计算得到 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的带隙分别为 0.59 和 1.45 eV,小于单层 GaTe 和单层 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 的带隙,这是由于形成异质结后能带偏置导致的,且带隙大于 1.23 eV 可满足光催化分解水的条件。图 3 为 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的能带结构。从图 3 可以看到, $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结是间接带隙半导体,其导带底位于高对称点 K 处,价带底位于高对称点 Γ 附近。同时发现, $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的导带底和价带顶分别由 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 和 GaTe 贡献,

形成了交错的能带结构,表明 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结是 II 型异质结。而且, $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结在导带底和价带顶的色散关系与 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 的导带底和 GaTe 的价带顶几乎一致,说明异质结中两层间的相互作用力是较弱的范德瓦尔斯力,并没有形成化学键。通常来说, II 型异质结构具有良好的电荷分离能力。在光照下 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结中跃迁到导带的光生电子和留在价带的空穴的转移通道不同,导带偏移 (0.56 eV) 促使光生电子向 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 转移,最后停留在 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 层。相应的,价带偏移 (1.54 eV) 促使光生空穴向 GaTe 转移,最后停留在 GaTe 层。经过转移后的光生电子和空穴将分别在 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 层上参与还原反应,在 GaTe 层上参与氧化反应。因此,在 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结中,光生电子和空穴具有较好的空间分离特性,有助于抑制电子空穴复合,提高了光催化的能力。

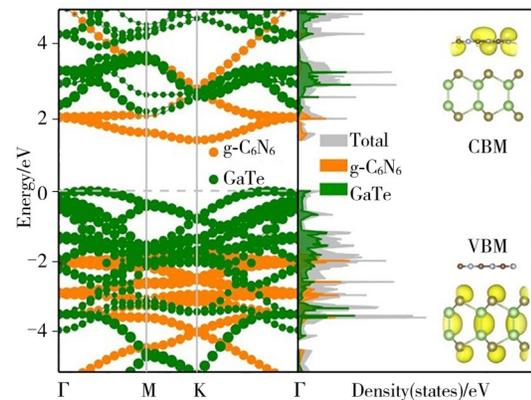


图 3 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的投影能带结构、投影态密度及异质结导带底和价带底分解电荷密度图

Figure 3 Projected band structure, projected density of states and maps of the decomposed charge density at the conduction and valence band bottoms of the $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ heterojunction.

为了深入地研究载流电荷的转移机制,通过公式 $\Delta\rho = \rho_{(g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe})} - \rho_{\text{GaTe}} - \rho_{g\text{-C}_6\text{N}_6}$ ^[11] 计算 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的差分电荷密度,其中 $\rho_{(g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe})}$, ρ_{GaTe} 及 $\rho_{g\text{-C}_6\text{N}_6}$ 分别表示 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结、GaTe 和 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 的电荷密度。计算得到的 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的差分电荷密度图如图 4 所示。从图 4 电荷密度可以看到,在界面处有较为明显的电荷重新分布,并且电子是从 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 侧转移到 GaTe 侧,使得电子在 GaTe 侧积累,而空穴在 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 侧,这意味着在异质结界面处会形成一个内置电场,电场方向从 $g\text{-C}_6\text{N}_6$ 指向 GaTe。从图 4 静电势图也能看到, $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结存在电势差 (0.91 eV),进一步表明内

置电场的产生。这一内置电场对异质结中的电子和空穴分离起重要作用,可以促进不同单层中电子和空穴的分离,延长载流子的寿命,同时增强 g-C₆N₆/

GaTe 异质结的层间耦合作用,有利于提升光催化效率。

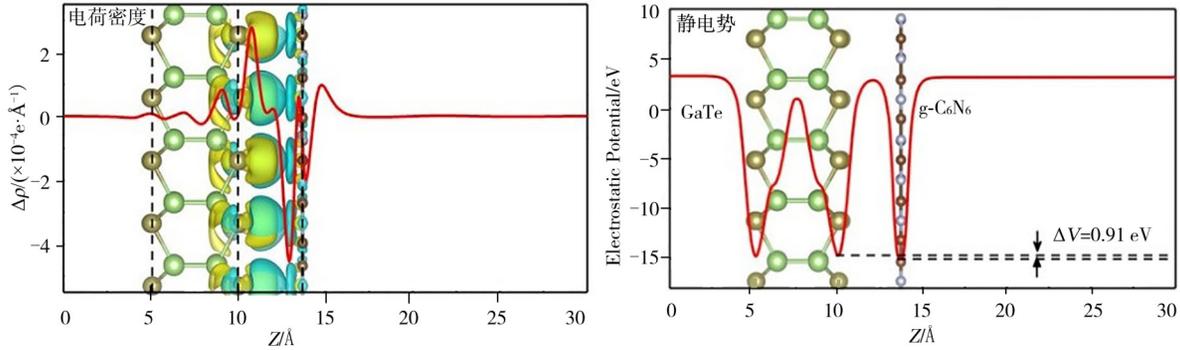


图 4 g-C₆N₆/GaTe 异质结的平面平均差分电荷密度和 3D 差分电荷密度图及静电势图

Figure 4 Planar average differential charge density and 3D differential charge density plots, and electrostatic potential maps of g-C₆N₆/GaTe heterojunctions

2.3 二维 g-C₆N₆/GaTe 范德华异质结光催化分解水性能

研究材料光催化水分解能力,首先确定材料的带边位置,计算公式为 $E_{(CBM/VBM)} = E_{BGC} \pm \frac{1}{2} E_g^{HSE06}$, 其中 E_{BGC} 为相对真空层的带隙中心位置, E_g^{HSE06} 为 HSE06 计算得到的带隙^[25]。

图 5 为单层 GaTe、g-C₆N₆、g-C₆N₆/GaTe 异质结的带边位置图及 g-C₆N₆/GaTe 异质结的光催化机理示意图,图中虚线表示 pH=0 时分解水的氧化电位 (-5.67 eV) 和还原电位 (-4.44 eV)。从图 5 的单层异质结的带边位置图可以看到, g-C₆N₆/GaTe 异质结的导带底和价带顶跨越分解水的氧化电位和还原电位。异质结的氧化反应发生在 GaTe 层,带边位置为 -5.75 eV 处,低于氧化电位 (O₂/H₂O); 而还

原反应发生在 g-C₆N₆ 层,带边位置为 -4.30 eV 处,高于还原电位 (H⁺/H₂)。说明 g-C₆N₆/GaTe 异质结可以进行氧化还原反应,有希望用于光催化水分解。从图 5 的光催化机理示意图可见,在光照下,当吸收的光子能量大于等于带隙时,异质结内部会产生光生电子空穴对,电子会从价带顶跃迁到导带底;由于内置电场的存在,抑制了 GaTe 价带处的空穴和 g-C₆N₆ 导带处的电子的复合;同时,在能带偏置的促使作用下, GaTe 导带处的电子会迁移到 g-C₆N₆ 导带处, g-C₆N₆ 价带处的空穴会迁移到 GaTe 价带处,最后电子和空穴分别在 g-C₆N₆ 导带和 GaTe 价带上积累,具有更高浓度,并分别参与还原反应和氧化反应。由于光生电子和空穴的有效分离,可以更好的参与到光催化水分解反应中。因此, g-C₆N₆/GaTe 异质结是 II 型光催化异质结,可以将水分解成 H₂ 和 O₂。

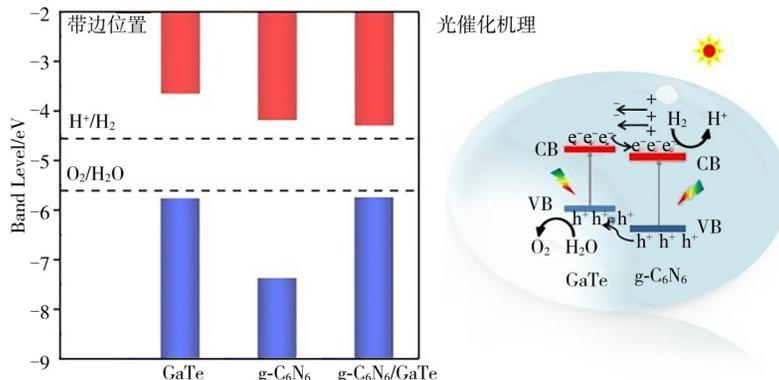


图 5 单层异质结的带边位置及 g-C₆N₆/GaTe 异质结的光催化机理示意图

Figure 5 Schematic diagram of the band edge positions of monolayer GaTe, monolayer g-C₆N₆ and g-C₆N₆/GaTe heterojunction, and the photocatalytic mechanism of the g-C₆N₆/GaTe heterojunction

2.4 双轴应变对二维 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 范德华异质结电子结构的影响

施加应变是调节异质结电子结构的一种常用手段^[26],因此尝试了通过改变异质结 ab 面内晶格常数来模拟应变效应,以探索应变对 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结光催化性质的影响。施加的应变大小可表示为 $\eta = (a_s - a_p)/a_p$,其中 a_s 和 a_p 分别表示施加和未施加应变的 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的面内晶格常数,应变变量 η 的变化范围为 $-6\% \sim 6\%$,负值表示压缩应变,正值表示拉伸应变,其结果如图6所示。从图6可以看到,应变可以有效调节 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的电子结构,具体表现为不管是压缩还是拉伸应变,随着应变程度的增大,带隙呈减小趋势,变化范围为 $0.74 \sim 1.47 \text{ eV}$ 。为了检查考虑的应变是否都在弹性极限内,计算了每个原子的应变能 $E_s = (E_{\text{strained}} - E_{\text{unstrained}})/n$,其中 n 为异质结的总原子数。从图6还可以看到,应变能曲线在双轴应变下与二次函数相似,表明施加的应变在弹性极限内,应变是可逆的。

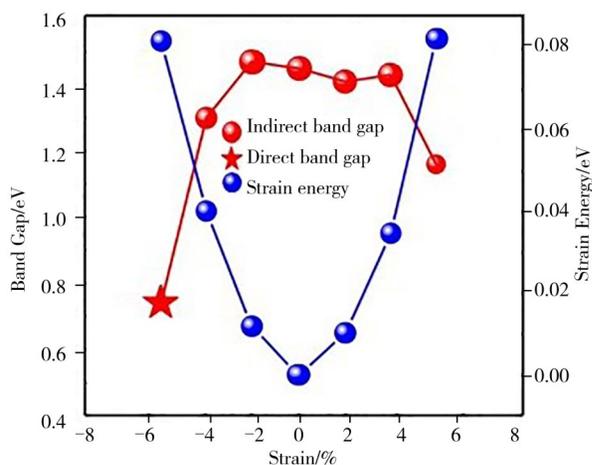


图6 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的带隙和应变能随双轴应变大小的变化关系

Figure 6 Band gap and strain energy of $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ heterojunction as a function of biaxial strain

图7为 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结在 -6% 应变下的能带结构图。从图7可见,在 -6% 的压缩应变下, $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结变成了直接带隙,导带底和价带顶均在 Γ 点,仍保持交错能带结构。直接带隙更有利于电子直接跃迁,产生光生电子和空穴需要的能量减少,但是此时带边位置不利于进行水的氧化还原反应。

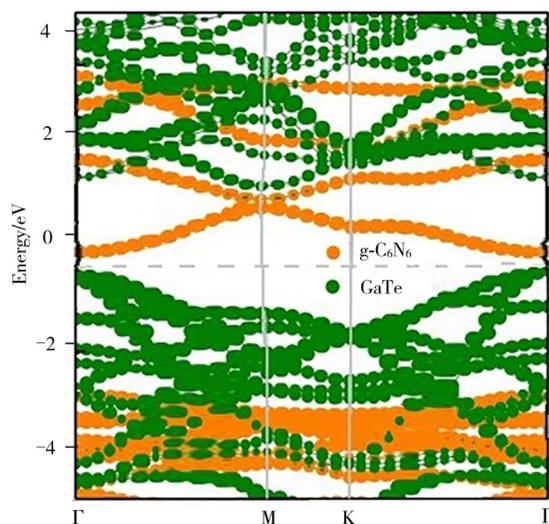


图7 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结在 -6% 应变下的能带结构图

Figure 7 Band structure diagram of $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ heterojunction at -6% strain

2.5 二维 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的光吸收和太阳能制氢转换效率

光吸收系数是描述材料光学性能的一个重要物理量,在水分解过程中起重要作用,光吸收系数可定义为 $\alpha(\omega) = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$,其中 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 分别是介电函数的实部和虚部, c 是光的真空速度。图8为 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结的光吸收谱。从图8可以看到:在可见光范围内,光吸收系数高达约 $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,表现出较强的光吸收强度,在紫外区的光吸收强度更大;另外,当施加 $+2\%$, $+4\%$ 和 $+6\%$ 的应变时,光吸收谱出现红

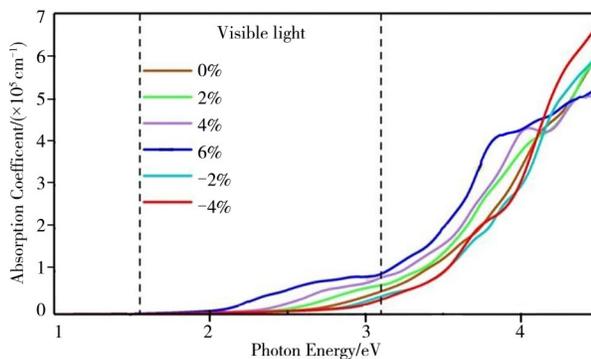


图8 $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ 异质结在未加应变下及施加不同应变下的光吸收谱

Figure 8 Optical absorption spectra of $g\text{-C}_6\text{N}_6/\text{GaTe}$ heterojunction under unstrained and under different strains

移,可见光区域内光吸收谱强度增强,并在+6%应变下,光吸收系数超过 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。说明通过施加应变,可以改善 g-C₆N₆/GaTe 异质结的光吸收性能。

为了预测 g-C₆N₆/GaTe 异质结的光催化性能,计算了太阳能制氢转换效率,这是判断利用太阳能进行光催化水分解能力的一项重要指标。假设光的催化反应效率为 100%,计算公式如下^[28]。

$$\eta_{\text{STH}} = \frac{\Delta G \int_E^{\infty} \frac{P(h\nu)}{h\nu} d(h\nu)}{\int_0^{\infty} P(h\nu) d(h\nu)} \quad (1)$$

$$E = \begin{cases} E_g, ((\text{H}_2) \geq 0.2, (\text{O}_2) \geq 0.6) \\ E_g + 0.2 - \chi(\text{H}_2), ((\text{H}_2) < 0.2, (\text{O}_2) \geq 0.6) \\ E_g + 0.6 - \chi(\text{O}_2), ((\text{H}_2) \geq 0.2, (\text{O}_2) < 0.6) \\ E_g + 0.8 - \chi(\text{H}_2) - \chi(\text{O}_2), ((\text{H}_2) < 0.2, (\text{O}_2) < 0.6) \end{cases} \quad (2)$$

在单层 GaTe 中, $\chi(\text{H}_2)$ 和 $\chi(\text{O}_2)$ 分别为 0.81 和 0.06 eV;在单层 g-C₆N₆ 中, $\chi(\text{H}_2)$ 和 $\chi(\text{O}_2)$ 分别为 0.26 和 1.69 eV;在 g-C₆N₆/GaTe 异质结中, $\chi(\text{H}_2)$ 和 $\chi(\text{O}_2)$ 分别为 0.14 和 0.08 eV。通过计算可得单层 GaTe、单层 g-C₆N₆ 及 g-C₆N₆/GaTe 异质结的太阳能制氢转换效率分别为 5.66%、1.48% 和 16.48%,g-C₆N₆/GaTe 异质结的转换效率明显高于单层 GaTe 和单层 g-C₆N₆ 的转换效率。图 8 为不同二维单层材料的转换效率。从图 9 可见,g-C₆N₆/GaTe 异质结的转换效率高于某些原始单层二维结构材料,如 PtS₂^[12]、Al₂Se₃^[28] 和 Al₂S₂^[28] 等。因此,g-C₆N₆/GaTe 异质结具有一定经济可行性,有希望用于光催化水分解。

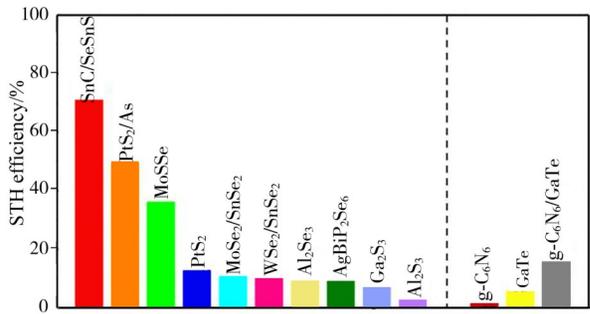


图 9 部分二维材以及单层 GaTe,单层 g-C₆N₆ 和 g-C₆N₆/GaTe 异质结的太阳能制氢转换效率

Figure 9 Solar hydrogen production conversion efficiencies of some 2D materials and monolayer GaTe, monolayer g-C₆N₆ and g-C₆N₆/GaTe heterojunctions

式(1)中 η_{STH} 表示光吸收效率, $P(h\nu)$ 表示在 AM1.5 的太阳能通量, ΔG 为水分解的势能差 1.23 eV, E 是光催化过程中可用光子的能量。

由于载流子在不同材料之间迁移会有能量损失,因此实际上用于光催化水分解的光子能量 E 是在变化的。此处,还原反应需要的动能为 0.2 eV (其中 $\chi(\text{H}_2)$ 定义为导带底和水还原电势之间的能量差),氧化反应需要的动能 0.6 eV (其中 $\chi(\text{O}_2)$ 定义为价带顶和水氧化电势之间的能量差),所以 E 由以下条件决定^[28],见式(2)。

3 结论

构建二维 g-C₆N₆/GaTe 范德华异质结,并通过第一性原理方法研究了其结构、电子和光学性质,揭示了光催化反应机制。结果表明:g-C₆N₆/GaTe 异质结是间接带隙半导体,带隙值为 1.45 eV,表现出交错排列的能带结构,价带和导带的能带偏置分别为 0.56 和 1.54 eV,说明 g-C₆N₆/GaTe 异质结是 II 型异质结。差分电荷图发现,异质结中形成了从 g-C₆N₆ 指向 GaTe 的内置电场。在内置电场和能带偏置的作用下,有利于光生载流子的有效分离。通过计算光吸收系数和太阳能制氢转换效率发现,g-C₆N₆/GaTe 异质结在可见光区域内的光吸收系数高达约 $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,制氢转换效率为 16.48%。另外,尝试对异质结施加应变,发现带隙会变小,光吸收谱出现红移,进一步改善了异质结在可见光区域内的光吸收能力。因此,二维 g-C₆N₆/GaTe 范德华异质结有望作为新型光催化剂用于水分解。

参考文献:

[1] CHEN S, TAKATA T, DOMEN K. Particulate photocatalysts for overall water splitting [J]. Nature Reviews Materials, 2017(2): 17050.
 [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 5358: 37-38.

- [3] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science* 2004, 5696:666-669.
- [4] JIANG X, WANG P, ZHAO J. 2D covalent triazine framework: A new class of organic photocatalyst for water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 15 (3):7750-7758.
- [5] SUN Y, GAO S, LEI F, et al. Atomically-thin two-dimensional sheets for understanding active sites in catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 44 (3): 623-636.
- [6] WANG H, ZHANG L, CHEN Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (15):5234.
- [7] ZHANG J, HUANG Y, LU X, et al. Enhanced BiVO₄ photoanode photoelectrochemical performance via borate treatment and a NiFeOx cocatalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 24 (9) : 8306-8314.
- [8] MAURINO V, MINERO C, PELIZZETTI E, et al. Influence of Zn (II) adsorption on the photocatalytic activity and the production of H₂O₂ over irradiated TiO₂ [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2007, 33 (3-5):319-332.
- [9] LU X, YE K H, ZHANG S, et al. Amorphous type FeOOH modified defective BiVO₄ photoanodes for photoelectrochemical water oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428:131027.
- [10] HUANG Y, LU Y, LIN Y, et al. Cerium-based hybrid nanorods for synergetic photo-thermocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 48 (6):24740-24747.
- [11] WANG, B J, LI X H, ZHAO R, et al. Electronic structures and enhanced photocatalytic properties of blue phosphorene/BSe van der Waals heterostructures [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 19 (6): 8923-8929.
- [12] REN K, TANG W, SUN M, et al. A direct Z-scheme PtS₂/arsenene van der waals heterostructure with high photocatalytic water splitting efficiency[J]. *Nanoscale*, 2020, 33 (12):17281-17289.
- [13] KUMAR R, DAS D, SINGH A K. C₂N/WS₂ van der waals type-II heterostructure as a promising water splitting photocatalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 359:143-150.
- [14] SRINIVASU K, GHOSH S. Photocatalytic splitting of water on s-triazine based graphitic carbon nitride: An ab initio investigation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 45 (3):23011-23016
- [15] ZHUANG H L, HENNIG R G. Single-layer group-III monochalcogenide photocatalysts for water splitting [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25 (15) : 3232-3238.
- [16] CHANG J, DONG N, WANG G, et al. Theoretical insight into two-dimensional g-C₆N₆/InSe van der waals heterostructure: A promising visible-light photocatalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 554: 149465.
- [17] WANG G, LONG X, QI K, et al. Two-dimensional CdS/g-C₆N₆ heterostructure used for visible light photocatalysis [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471:162-167.
- [18] WANG Z, SAFDAR M, MIRZA M, et al. High-performance flexible photodetectors based on GaTe nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2015, 16 (7):7252-7258.
- [19] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1993, 48 (1):13115-13118.
- [20] PERDEW J. P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 77 (18):3865-3868.
- [21] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124:8207-8215.
- [22] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132 (15):154104.
- [23] ZOLYOMI V, DRUMMOND N D, FAL'KO V I. Band structure and optical transitions in atomic layers of hexagonal gallium chalcogenides [J]. *Physical Review B: Condensed Matter & Materials Physics*, 2013, 87 (19):195403-1-195403-6.
- [24] SRINIVASU K, MODAK B, GHOSH S K. Porous graphitic carbon nitride: A possible metal-free photocatalyst for water splitting [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118 (46):26479-26484.
- [25] 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[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13 (37):16644-16654.

- [26] WANG G, ZHANG L, LI Y, et al. Biaxial strain tunable photocatalytic properties of 2D ZnO/GeC heterostructure [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53 (1):015104.
- [27] XIN H, PAUDEL T R, SHUAI DT, et al. Hexagonal rare-earth manganites as promising photovoltaics and light polarizers [J]. *Physical Review B*, 2015, 92 (12):125201.1-125201.8.
- [28] 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 [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(10):6312-6317.

First-Principles Study on the Type II Van Der Waals Heterojunction g-C₆N₆/GaTe Photocatalyst

DONG Hongyang^{1,3}, REN Shanling^{2,3}, HUANG Xin^{2,3}, YANG Zhihong^{2,3}, WANG Yunhui^{2,3}

(1. School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China; 2. Information Physics Research Center, School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China; 3. New Energy Engineering Technology Laboratory of Jiangsu Province, Nanjing 210023, China)

Abstract: Two-dimensional materials have attracted much attention in the field of photocatalysis due to their unique physical properties, and constructing heterojunctions is an effective strategy to improve the photocatalytic performance of two-dimensional materials. The photocatalytic properties of g-C₆N₆/GaTe van der Waals heterojunctions have been systematically investigated based on density functional theory. The calculated results show that the lattice mismatch ratio of g-C₆N₆/GaTe is 0.6%, the formation energy is -486 eV and the heterostructure is stable. The heterojunction is an indirect band gap material with a band gap value of 1.45 eV, forming a stable interlaced arrangement of energy bands with an energy band bias of 0.56 eV and 1.54 eV in the valence and conduction bands, respectively. The built-in electric field pointing to GaTe constitutes a typical type II heterostructure. Under the action of the built-in electric field and band polarization, it is conducive to the effective separation of photogenerated electron-hole pairs and improves the photocatalytic performance of the heterojunction. The light absorption coefficient of the heterojunction in the visible light range is as high as $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, and conversion efficiency of the hydrogen production is 16.48%, which is favorable for the photolysis of water. Finally, an attempt was made to apply a load to the heterojunction, the heterojunction shows a clear red shift under tensile stress. g-C₆N₆/GaTe Heterojunction is a promising photocatalyst, and the results of this study provide a theoretical basis for the design and preparation of g-C₆N₆/GaTe heterojunction.

Keywords: type II heterojunctions; first principles; photocatalysis; electronic structure

(学术编辑:黎小辉)