

希托夫紫磷烯/SnS₂ 范德华异质结作为直接全解水光催化剂的理论构建

卢一林^{*,a} 董盛杰^{*,b} 崔方超^c 薄婷婷^d 毛卓^e

(^a渤海大学物理科学与技术学院 锦州 121007)

(^b广东白云学院电气与信息工程学院 广州 510450)

(^c渤海大学食品科学与工程学院 锦州 121007)

(^d上海第二工业大学数理与统计学院 上海 201209)

(^e中国医学科学院北京协和医学院 天津 300192)

摘要 寻找高效的直接 Z-型异质结构光催化剂分解水制氢, 被认为是解决能源危机和环境问题的有效途径之一. 本工作采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法, 对构建的二维希托夫紫磷烯(HP)/SnS₂ 异质结的电子结构、光学性质以及光催化性能开展了系统研究. 杂化泛函的计算结果表明, HP/SnS₂ 异质结为直接带隙半导体, 其带隙值为 1.30 eV. 交错的能带结构及其层间电荷转移诱导的内建电场诱发的直接 Z-型载流子迁移机制, 使之具有很强的氧化还原能力引发光解水的反应. 光照下, HP 侧的光生电子和 SnS₂ 侧的空穴提供的外电势能够大幅度降低 HP/SnS₂ 异质结析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的吉布斯自由能, 从而使其具有远小于各自单层材料的吉布斯自由能, 表现出优异的析氢活性和析氧活性. 此外, 双轴应变可以有效调控 HP/SnS₂ 异质结的光催化能力以及光吸收特性. 在应变为-10%的时候, HP/SnS₂ 异质结在可见光范围内的光吸收能力达到最强, 光吸收系数可高达 $1.71 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. 通过比较水的氧化还原电位发现, 当应变在-10%~8%范围之间的时候, HP/SnS₂ 异质结均可满足光催化全解水的条件, 其太阳能到氢能(Solar to Hydrogen, STH)转换效率最高可达到 54.90%, 远超 10%的商业要求. 综上所述, HP/SnS₂ 异质结是一种具有研究价值和应用潜力的全解水光催化剂材料.

关键词 Z 型异质结; 光催化全解水; 双轴应变; 密度泛函理论

Theoretical Construction of Hittorf's Violet Phosphorene/SnS₂ van der Waals Heterojunction as Direct Photocatalyst for Overall Water Splitting

Lu, Yi-Lin^{*,a} Dong, Shengjie^{*,b} Cui, Fangchao^c Bo, Tingting^d Mao, Zhuo^e

(^a College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121007, China)

(^b Faculty of Electronic Information Engineering, Guangdong Baiyun University, Guangzhou 510450, China)

(^c College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121007, China)

(^d School of Mathematics, Physics and Statistics, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

(^e Peking Union Medical College, Chinese Academy of Medical Sciences, Tianjin 300192, China)

Abstract Seeking efficient direct Z-scheme heterojunction photocatalysts for water splitting and hydrogen production is an effective way to solve energy crises and environmental problems. Here, we used first-principles calculations based on density functional theory (DFT) to systematically study the electronic structure, optical properties, and photocatalytic performance of the constructed two-dimensional Hittorf's violet phosphorene (HP)/SnS₂ heterojunction. To achieve more accurate results, the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) calculations are performed to verify the results, especially for the calculations of the electronic structure and the optical properties. The hybrid functional computational results showed that the HP/SnS₂ heterojunction is a direct bandgap semiconductor with a bandgap value of 1.30 eV. The staggered band structure and the built-in electric field induced by interlayer charge transfer result in a direct Z-scheme carrier migration mechanism, giving it a stronger oxidation-reduction ability to trigger water-splitting reactions. Under illumination conditions, the external voltage provided by the photogenerated electrons on the HP side and the photogenerated holes on the SnS₂ side can significantly reduce the Gibbs free energy of hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), which is substantially lower than Gibbs free energy required for single-layer HP and two-dimensional SnS₂ to catalyze the same reaction, resulting in excellent hydrogen evolution activity and oxygen evolution activity. In addition, theoretical calculations showed that biaxial strain can effectively regulate the photocatalytic ability and light absorption characteristics of HP/SnS₂ heterojunction. We found that at

* E-mail: yilinlu@tju.edu.cn, shengjiedong@tju.edu.cn

Received December 27, 2024; published March 17, 2025.

Project supported by the Scientific Research Fund of the Education Department of Liaoning Province, China (No. LJKQZ20222272).

项目受辽宁省教育厅基本科研项目(No. LJKQZ20222272)资助.

a strain of -10% , the HP/SnS₂ heterojunction exhibits the strongest light absorption ability under visible light, with a light absorption coefficient of up to $1.71 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. By comparing the oxidation-reduction potentials of water, it was found that HP/SnS₂ heterojunction can meet the conditions for photocatalytic overall water splitting when the strain ranges from -10% to 8% . Its solar to hydrogen (STH) conversion efficiency can reach up to 54.90% , far exceeding the commercial requirement of 10% . In summary, HP/SnS₂ heterojunction is an excellent candidate material for overall photocatalytic water splitting under visible light.

Keywords Z-scheme heterojunction; photocatalytic overall water splitting; biaxial strain; density functional theory

1 引言

随着全球经济的不断发展,传统化石燃料被大量开采、过度利用,其所导致的能源短缺以及环境污染问题给社会的可持续发展带来严重阻碍.为此,我国提出了碳达峰和碳中和的双碳目标,力争在 2030 年前 CO₂ 排放达到峰值,在 2060 年前实现碳中和.半导体光催化分解水能直接将太阳能转换成氢能,推动物质的自然循环,是解决能源危机和环境问题最有效的途径之一.自 1972 年 TiO₂ 被作为光催化剂用于分解水以来,利用太阳能分解水的绿色制氢技术引起了人们的高度关注^[1].然而,大多数半导体光催化剂存在量子效率低、太阳能利用率低、多相光催化反应机理尚不十分明确等问题,使其难以实现工业应用.因此,探索高效的可见光波段响应的光催化材料是当下的研究热点之一.

二维材料由于其厚度尺寸和层状结构的特点,表现出众多独特的物理化学性质,在催化领域具有广阔的应用前景^[2-9].单层 SnS₂ 作为二维半导体材料家族的重要成员之一,凭借其成本低廉、带隙可调以及比表面积大等特性,成为光催化领域富有应用潜力的候选者^[10-13].然而,单层 SnS₂ 存在载流子复合概率高、光源利用率低、光解水的还原性较差等问题^[14-15],限制了该材料的实际应用.一般认为,构建 2D 范德华(van der Waals, vdWs)异质结构可以提高光催化效率^[16-17],特别是构建直接 Z-型异质结.相较于单一光催化剂和传统异质结光催化剂,Z-型异质结具有能有效分离电子空穴对、减少复合几率、保留强氧化-还原活性位点、扩大光响应范围、提高光催化活性等优点^[18-19].目前,基于 SnS₂ 的异质结的设计已取得了一些进展,SnS₂ 的光催化活性在一定程度上得到改善,例如 SnS₂/β-As₂^[20]、2H-MoS₂/SnS₂^[21]、PtSe₂/SnS₂^[22]、MoSe₂/SnS₂^[23]等.

近些年,希托夫紫磷烯(Hittorf's Violet Phosphorene, HP)作为一种新型的天然存在的二维元素半导体材料而受到关注.紫磷是一种具有层状结构的磷的同素异形体,其热分解温度比黑磷高出 52°C ,是磷元素结构最稳定的同素异形体^[24].HP 可通过机械剥离、液相剥离、气相沉积等方法制备,并且具有比黑磷烯(Black Phosphorene, BP)和蓝磷烯更宽的带隙($\approx 2.5 \text{ eV}$)以及极高的迁移率($\approx 7680 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[25].实验上测得 HP 的功函数在 5.2 eV 左右,可通过不同的基底材料来调节其功函数的大小^[26-27].此外,单层 HP 具有合适的带边位置,价带顶、导带底能够分别跨过水裂解的氧化、还原

反应电势,满足光解水产氢、产氧的热力学要求,是一种极具发展潜力的光催化材料^[28].近年来,HP 相关异质结在光催化分解水领域的研究受到人们的重视.2022 年,我们^[29]报道了 BP/HP 异质结的相关研究,发现 BP/HP 异质结的能带结构在外部电场和应变的调控下可以由 I 型转变为直接 Z-型结构.2023 年,Wang 等^[30]通过液相剥离技术制备出的 BP/HP 异质结展现出良好的光催化析氢活性,大致是 HP 的 3 倍和 BP 的 210 倍;Li 等^[31]通过实验和理论计算发现,紫磷烯与单原子 Ni 相结合,其 Ni-P4 活性位点可用于高效光催化析氢,最大析氢速率可高达 $377.8 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$;Zhao 等^[32]采用 Sb 取代 HP 中的部分磷原子来调节其物理和化学性质,通过测量和计算发现 HP-Sb 的导带最小值较之 HP 的导带最小值上移,从而增强了其氢还原活性,HP-Sb 的最大析氢速率为 $1473 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,约为原始 HP ($299 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)的五倍.2024 年,Li 等^[33]制备了一种由少层 HP、CdS 纳米颗粒和 Pd 单原子组成的分级光催化剂,该催化剂可见光产氢速率高达 $82.5 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,其中 HP/CdS 的 S 型异质结构和单原子有效结合用于促进光催化制氢的高效电荷分离;Wang 等^[34]通过超声脉冲激励方法制备出的 Z-型紫磷量子点(VPQDs/g-C₃N₄)异质结构,其界面 P—N 键充当光生电荷转移通道,有效提高了电子空穴分离效率,析氢速率($7.70 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)分别是 g-C₃N₄ 和 VPQD 的 9.2 倍和 8.5 倍.2025 年,我们^[35]通过理论计算研究了非金属掺杂 HP 的光催化性质,结果表明非金属掺杂可以有效提高 HP 的析氢性能,其中 N 和 Si 共掺杂的电流交换密度高达 $1.52 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.以上研究成果表明 HP 是一种拥有应用潜力的光催化材料.

本工作构造了四种可能的由单层 HP 和单层 SnS₂ 复合而成的 HP/SnS₂ 异质结构,并筛选出了界面能最低的稳定构型.在此基础上,根据能带、态密度、功函数、电子转移等电子结构数据确定了异质结中载流子的迁移模式,进而分析了异质结在催化析氢反应(HER)和析氧反应(OER)时的光催化活性,考虑并揭示了不同应变条件下异质结的带边位置对光解水活性以及可见光吸收能力的影响,最后探究并阐述了其作为直接 Z-型光催化剂用于分解水的可行性.

2 结果与讨论

2.1 HP/SnS₂ 异质结的几何结构

我们首先研究了单层 HP 和单层 SnS₂ 的几何结构及

其稳定性. 几何优化后, 单层 HP 的晶格常数 $a=0.9200$ nm, $b=0.9148$ nm, 单层 SnS_2 的晶格常数 $a=b=0.3681$ nm, 与之前报道的研究结果一致^[25,36-37]. 为了构建 HP/ SnS_2 异质结, 我们将单层 HP 和单层 SnS_2 分别进行 $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})$ 和 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ 扩胞. 如图 1(a)和 1(b)所示, 新构建的单层 HP 的晶格常数为 $a=1.3009$ nm, $b=1.2935$ nm, 单层 SnS_2 的晶格常数为 $a=b=1.3272$ nm. 此时晶格失配小于 3%, 符合形成异质结的基本条件. 图 1(c)和 1(d)为经由 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) 杂化泛函计算得到的单层 HP 和单层 SnS_2 的电子能带结构, 从图中可以看出单层 HP 为直接带隙半导体, 其带隙值为 2.58 eV; 单层 SnS_2 的导带底(conduction band minimum, CBM)和价带顶(valence band maximum, VBM)分别位于布里渊区的 M 点以及 $\Gamma\rightarrow\text{M}$ 点之间, 为间接带隙半导体, 其带隙值为 2.42 eV, 与之前报道的研究结果一致^[24,38-39].

图 2 为我们设计的四种不同堆叠模式的 HP/ SnS_2 异质结模型, 并将其命名为 H1、H2、H3 和 H4 模型. 在 H1 模型中, 上层中间的 P 原子(图中黑色竖线标记位置)紧邻 SnS_2 上层 S 原子的右侧并在两个 Sn 原子中间. 然后将 H1 模型中 SnS_2 层逐渐向左平移, 依次得到 H2、H3 和 H4 模型. 其中, H2 模型中, P 原子对准 SnS_2 上层 S 原子; H3 模型中, P 原子在 SnS_2 上层两个 S 原子的中间并紧靠 Sn 原子左侧; H4 模型中, P 原子紧靠 SnS_2 上层

S 原子左侧及 Sn 原子的右侧. 我们通过下面的公式计算了异质结的结合能 E_b :

$$E_b = E_{\text{HP/SnS}_2} - E_{\text{HP}} - E_{\text{SnS}_2} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{HP/SnS}_2}$ 、 E_{HP} 和 E_{SnS_2} 分别为 HP/ SnS_2 异质结、单层 HP 和单层 SnS_2 的总能量. 经过计算, H1、H2、H3 和 H4 模型的 E_b 分别为 -1.29、-1.26、-1.36 和 -1.30 eV. 结果表明四种模型都具有良好的热力学稳定性, 即异质结的形成是一个无需吸热的自发过程. 其中 H3 模型的 E_b 最低, 表明其界面结构最为稳定, 是热力学上的优势构型. 为了进一步评估 H3 模型的热力学稳定性, 我们对 H3 异质结模型在室温 300 K 下进行了第一性原理分子动力学模拟, 如图 3 所示. 可以看到, 能量只在一个较窄的范围内振荡. 模拟开始时温度随时间的波动有些剧烈, 但是随着时间的推移, 逐渐趋向于一个稳定值. 在模拟过程中, 原子在平衡位置附近进行小振动, 但晶体结构依然保持完整, 并未出现结构坍塌破溃的情况, 表明 H3 模型具有良好的热力学稳定性. 因此, 本文后续的工作将针对 H3 模型进行研究和讨论.

2.2 HP/ SnS_2 异质结的电子结构及其直接 Z-型机制

杂化泛函 HSE06 计算得到的 HP/ SnS_2 异质结的投影能带结构如图 4(a)所示, 其中蓝色和红色实线分别代表 SnS_2 和 HP 的贡献. 从图中可以看到, HP/ SnS_2 异质结的 CBM 和 VBM 位于布里渊区高对称点的 S 点, 呈现出

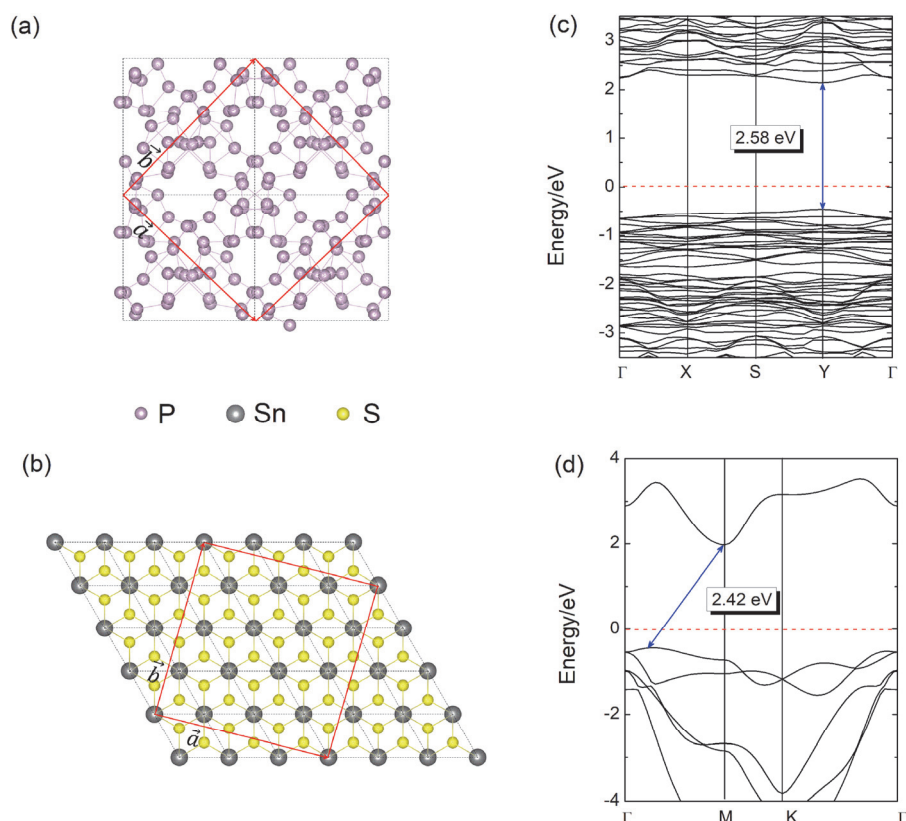


图 1 (a)单层 HP 和(b)单层 SnS_2 的晶胞结构俯视图. HSE06 杂化泛函计算得到的(c)单层 HP 和(d)单层 SnS_2 的电子能带结构

Figure 1 The top view of (a) HP monolayer and (b) SnS_2 monolayer crystal structure. The electronic band structure calculated by HSE06 functional of (c) HP monolayer and (d) SnS_2 monolayer

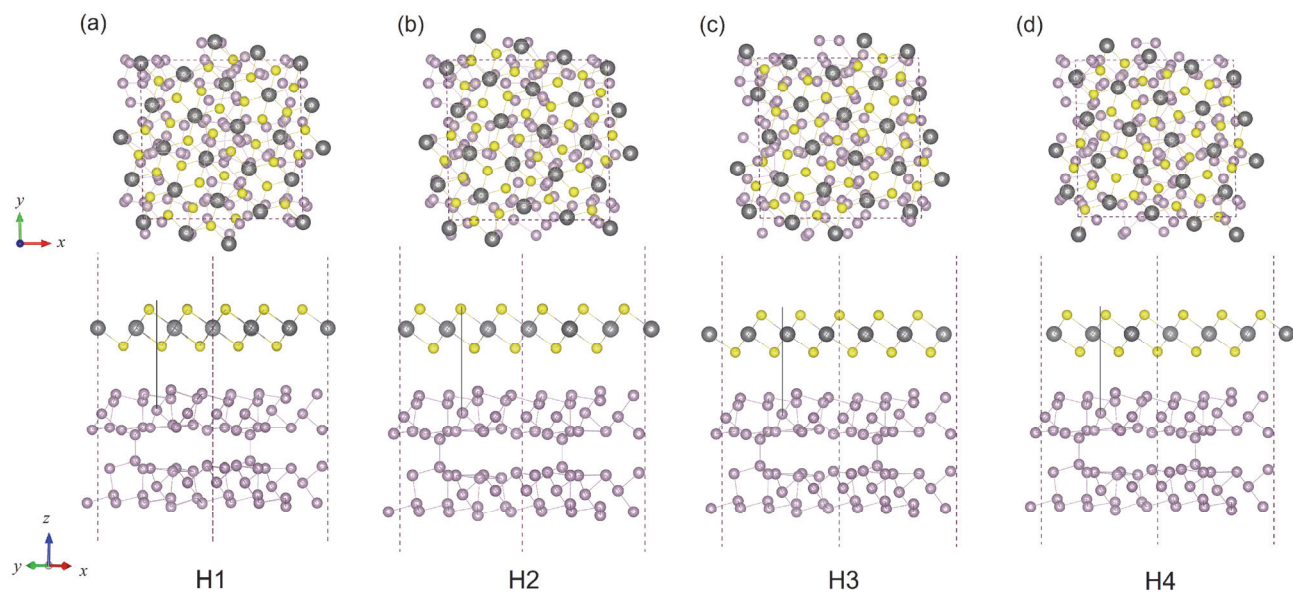


图2 HP/SnS₂ 异质结的4种不同堆叠构型的俯视图和侧视图: (a) H1, (b) H2, (c) H3 和(d) H4

Figure 2 Top view (upper panel) and side view (down panel) of the HP/SnS₂ heterojunction in four possible stacking configurations: (a) H1 pattern, (b) H2 pattern, (c) H3 pattern, and (d) H4 pattern

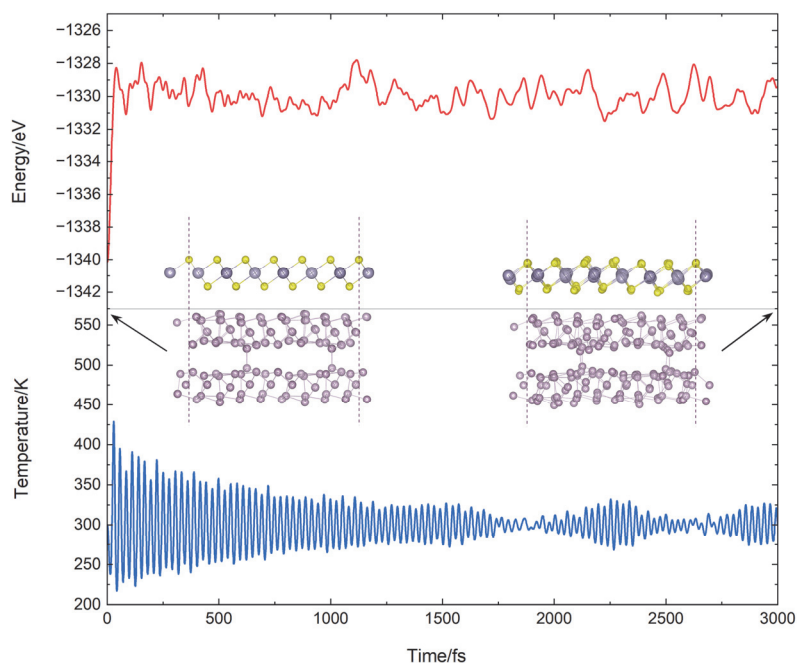


图3 HP/SnS₂ 异质结 H3 模型在 300 K 下能量和温度随时间变化的第一性原理分子动力学模拟结果. 插图为 3000 fs 模拟前、后 H3 模型的几何结构的侧视图

Figure 3 The *ab initio* molecular dynamics (AIMD) results of variations of total energy and temperature against the time for simulations at 300 K. The inset represents side views of the snapshots of the geometric structures before and after 3000 fs simulations for the H3 pattern

直接带隙半导体的特性. 计算结果表明, 异质结的带隙值为 1.30 eV, 小于 HP 层(2.58 eV)和 SnS₂ 层(2.42 eV)的带隙. 进一步观察可知, HP/SnS₂ 异质结的 CBM 是由 SnS₂ 提供的, 而 VBM 则是由 HP 提供的, 因此构成了错开型的能带结构. 这种异质结界面有助于光生电子和光生空穴在空间上的分离^[40]. 为了全面了解 HP/SnS₂ 异质

结的电子结构, 我们进一步计算了 HP/SnS₂ 异质结的总态密度(TDOS)和投影态密度(PDOS), 如图 4(b)所示. 计算结果表明, 异质结的 VBM 主要是由 P 原子的 p 轨道提供的, 而 CBM 则主要是由 Sn 原子的 s 轨道和 S 原子的 p 轨道提供的. 此外, 如图 4(c)所示, CBM 处的电荷密度全部集中于 SnS₂ 中的下层 S 原子, 而 VBM 处的电

荷密度则全部来源于 HP 中的 P 原子, 这与前面通过能带和态密度得到的分析结果是一致的. 另外我们发现, VBM 处的电荷密度分布并不均匀, 即较多分布在 HP 层边缘区域而较少分布在中间区域. 根据前线轨道理论, 我们推测边缘区域的 P 原子比中间区域的 P 原子具有更大的反应活性, 亦即催化活性.

接下来, 通过分析 HP/SnS₂ 异质结的功函数、平面平均差分电荷密度以及差分电荷密度来讨论异质结中的电荷转移情况. 图 5(a)通过下面的公式计算了单层 HP、单层 SnS₂ 和 HP/SnS₂ 异质结的功函数 φ :

$$\varphi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}} \quad (2)$$

式中: φ 、 E_{vac} 和 E_{F} 分别表示功函数、真空能级的静电势以及费米能级. 形成异质结之前, 单层 HP 和单层 SnS₂ 的功函数分别是 5.86 和 6.95 eV, 这一数据与文献中报道的计算结果一致^[27,29,38,41]. 两者接触形成异质结之后, 由于二者各自的功函数大小不同, 电子会从功函数较小的 HP 层流向功函数较大的 SnS₂ 层. 电子的迁移会诱导界面处的能带发生弯曲, 使 HP 层的 VBM 和 CBM 向上弯曲, 而 SnS₂ 层的 VBM 和 CBM 向下弯曲, 直到它们的费米能级达到平衡. 经过计算, HP/SnS₂ 异质结的功函数为 6.04 eV, 介于两者之间. 在可见光照射下, 弯曲的能带会造成 HP/SnS₂ 异质结界面处产生一个从 HP 层到 SnS₂ 层的内建电场($\vec{E}_{\text{in}}$), 从而促进光生载流子的分离. 为了进一步探究异质结界面处电荷转移的具体细

节, 我们对电荷的重新分配进行可视化处理. 平均电子密度差和差分电荷密度可以直观地反映电荷的重新分布, 其中平均电子密度差的计算公式如下^[42]:

$$\Delta\rho(z) = \int \rho_{\text{T}}(x, y, z) dx dy - \int \rho_{\text{HP}}(x, y, z) dx dy - \int \rho_{\text{SnS}_2}(x, y, z) dx dy \quad (3)$$

式中: $\int \rho_{\text{T}}(x, y, z) dx dy$ 、 $\int \rho_{\text{HP}}(x, y, z) dx dy$ 和 $\int \rho_{\text{SnS}_2}(x, y, z) dx dy$ 分别表示 HP/SnS₂ 异质结、单层 HP 和单层 SnS₂ 在 xy 平面内的总电子密度. 图 5(b)和 5(c)中, 红色和蓝色区域分别表示电子的聚积和流失. 从图 5(b)中可以较为明显地观察到界面处的红色区域主要位于 SnS₂ 一侧附近, 而蓝色区域则主要位于 HP 一侧附近. 图 5(c)中可以更加直观地看到, 靠近 SnS₂ 层的位置主要以红色密度为主, 而靠近 HP 层的位置则主要以蓝色密度为主. 因此, 形成异质结后, 界面处的电子流动到 SnS₂ 层附近, HP 层附近因电子流出而形成空穴, 出现了电子重排的现象. 此时, HP 层的部分电子转移到了 SnS₂ 层, 从而使 SnS₂ 层得电子带负电, HP 层失电子带正电. 在高电势的 HP 层和低电势的 SnS₂ 层之间产生了一个 $\vec{E}_{\text{in}}$, 其电场强度矢量方向从 HP 层指向 SnS₂ 层, 所产生的 $\vec{E}_{\text{in}}$ 能够有效抑制光生电子空穴对的复合, 提高光催化的效率.

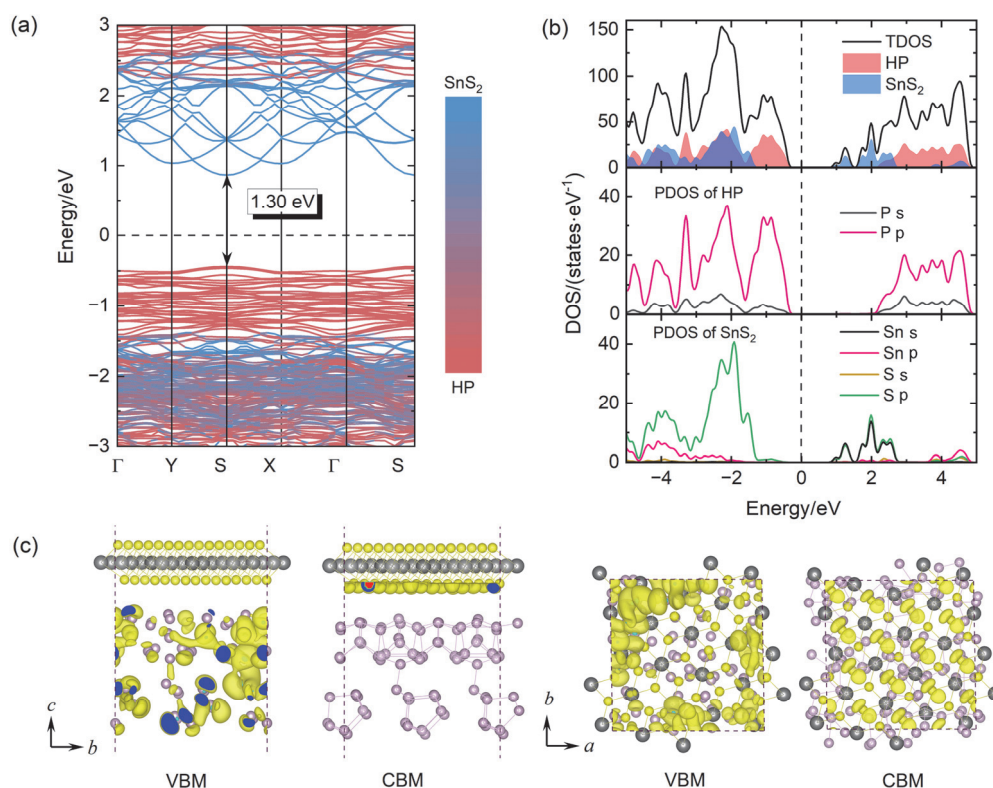


图 4 HSE06 杂化泛函计算得到的 HP/SnS₂ 异质结的(a)电子能带结构, (b)总态密度和投影态密度, 以及(c)导带底和价带顶的电荷密度的侧视图和俯视图

Figure 4 HSE06 level calculated (a) electronic band structure, (b) total and projected density of states, and (c) side view (left panel) and top view (right panel) of the charge densities of the VBM and the CBM of the HP/SnS₂ heterojunction

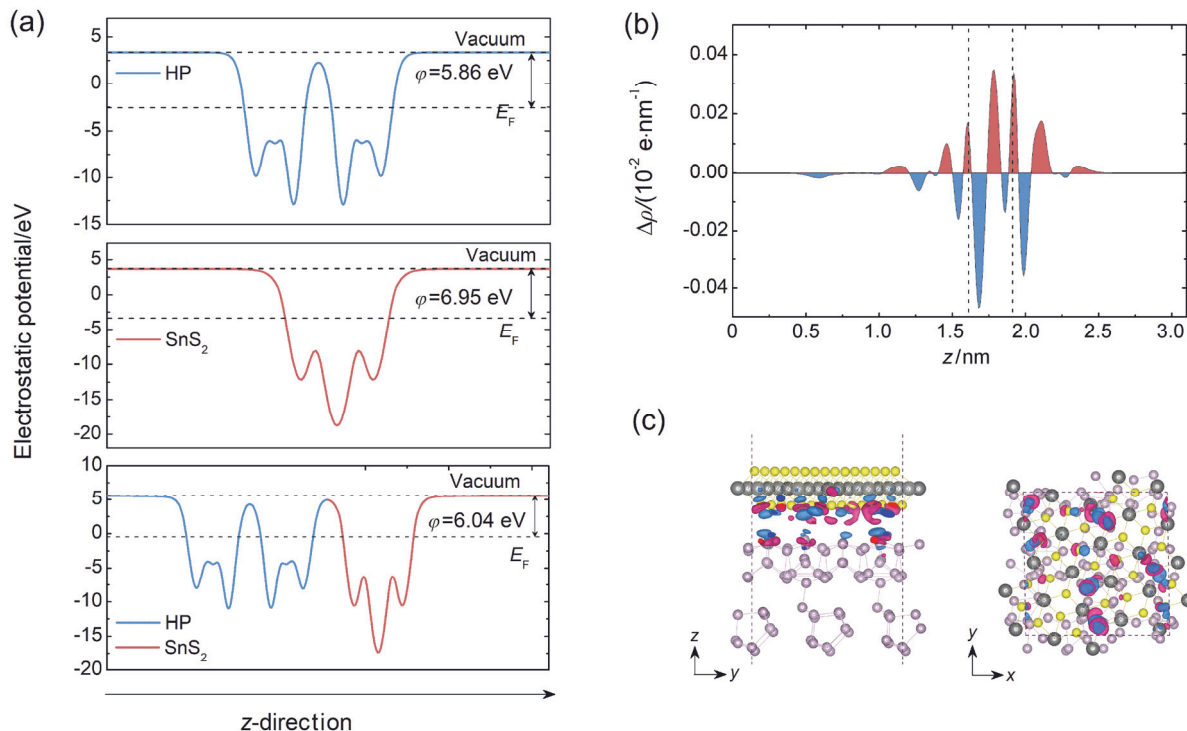


图5 (a)单层 HP、单层 SnS₂ 和 HP/SnS₂ 异质结的静电势, (b) HP/SnS₂ 异质结沿 z 方向的平面平均差分电子密度和(c) HP/SnS₂ 异质结的差分电子密度

Figure 5 (a) The electrostatic potentials of the HP monolayer, SnS₂ monolayer, and the HP/SnS₂ heterojunction, (b) planar-averaged electron density difference with z direction, and (c) the electron density difference of the HP/SnS₂ heterojunction

为了评估 HP/SnS₂ 异质结光催化分解水的能力, 我们计算了单层 HP 和单层 SnS₂ 形成异质结之后的带边位置. 以标准氢电极(normal hydrogen electrode, NHE)的电极电位作为参考, 则标准 H^+/H_2 的电位为 0, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电位为 1.23 eV. HP/SnS₂ 异质结在催化水的分解时必须要有合适的带边位置, 即价带的位置应比 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电位更正, 而导带的位置应比 H^+/H_2 的电位更负. 结合态密度, 计算得到的 HP/SnS₂ 异质结的带边位置如图 6 所示. 从图中可以看出, 异质结的 VBM 和 CBM 分别为 2.04 eV 和 0.73 eV, 只有 VBM 满足氧化析 O_2 的条件. 由于 CBM 比 H^+/H_2 的电位更高, 并不满足还原析 H_2 的条件. 当太阳光照射时, 界面处产生的 $\vec{E}_{\text{in}}$ 会妨碍 SnS₂ 层 CBM 处的光生电子迁移到 HP 层的 CBM 处, 同样也会阻碍 SnS₂ 层 VBM 处的光生空穴迁移到 HP 层的 VBM 处. 然而, 界面处产生的 $\vec{E}_{\text{in}}$ 却有利于 SnS₂ 层 CBM 处的光生电子转移到 HP 层的 VBM 处, 使光生电子和空穴在 HP 层的 VBM 处发生复合. 因此, 将有更多的光生电子累积在 HP 层的 CBM 处, 同时也将有更多的光生空穴累积在 SnS₂ 层的 VBM 处, 最终光生电子和空穴分别滞留在了 HP 层和 SnS₂ 层, 有效促进了光生电子和空穴在空间上的分离. 由于 HP/SnS₂ 异质结中载流子所具有的这种迁移机制, 可以认为其属于直接 Z-型异质结. 它的 CBM 在 HP 层, 比 H^+/H_2 的电位低了大约 0.56 eV; 而 VBM 在 SnS₂ 层, 其带边位置为 2.99 eV. 相较于传统的

Type-II 型异质结, 直接 Z-型 HP/SnS₂ 异质结产生了一个电位更负的 CBM 和电位更正的 VBM, 呈现出更强的催化氧化还原反应发生的能力, 从而使其具备了光催化全解水的潜力.

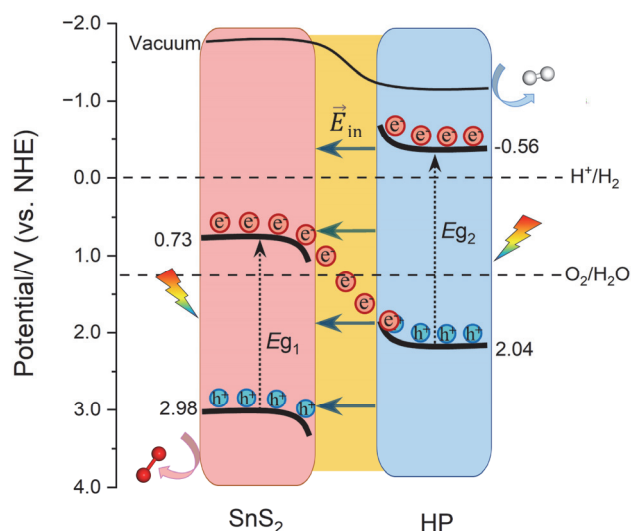


图6 HP/SnS₂ 异质结中直接 Z-型载流子迁移模式示意图及其带边位置

Figure 6 Schematic diagram of direct Z-scheme carrier transfer mode and band edge position of the HP/SnS₂ heterojunction

2.3 HP/SnS₂ 异质结催化水分解的 HER 和 OER 过程

为了进一步评估 HP/SnS₂ 异质结的光催化活性, 我们计算了 HER 和 OER 过程中吉布斯自由能的变化. 由带边位置以及载流子的迁移方式可知, HP/SnS₂ 异质结的 HP 层和 SnS₂ 层分别具有强还原和强氧化的特性. 因此, HER 和 OER 分别发生在 HP 层和 SnS₂ 层. 吉布斯自由能可通过下面的公式得到:

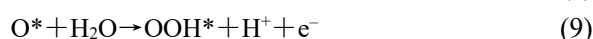
$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S \quad (4)$$

其中 ΔE 、 ΔE_{ZPE} 和 ΔS 分别为反应的吸附能、零点能差和熵变.

HER 过程分为下面两个步骤:



OER 过程分为下面四个步骤:



反应式中*为吸附基质, H*为析氢反应中一个 H 原子吸附的中间体复合物, OH*、O*、OOH*为析氧反应中出现的三种中间体复合物. 我们考虑了多个吸附位点来吸附中间体, 其中吸附能量最低的构型被选作我们用来模拟析氢反应和析氧反应的研究对象. 如图 7 所示, HP/SnS₂ 异质结在无光照条件下($U=0$)的 ΔG 为 0.73 eV, 低于单层 HP 的 1.04 eV, 表明异质结的形成有利于 H 原子的吸附从而提高了催化活性. 对于 HP/SnS₂ 异质结而言, 光照时光生电子提供的光致偏压(U)可以降低析氢反应的势垒, 为 HER 过程提供动力. 根据定义, U 为标准氢电极电位与 HP 层的 CBM 电位之间的差值^[43]. 因此, 在 $U=0.56$ eV 时, HP 层一侧的 ΔG 降为 0.17 eV, 更

接近 0, 因此表现出更高的析氢反应催化活性.

为了阐明 HP/SnS₂ 异质结的析氢性能, 我们将计算得到的 HER 性能与已报道的光催化材料进行了比较. 已报道的 Sb₂S₃-P₂ 多层膜和 RuI₂/Sb₂S₃-P₃ 异质结的 ΔG 值分别在 1.037~1.425 eV 和 1.233~2.132 eV 之间^[44], 单层 CuCl^[45]、GaN^[46]、o-Al₂N₂^[47]、InSe/g-CN^[48]、GaSe/CN^[49]、WSe₂/HfS₂^[43]和 InN/SnS₂^[50]异质结的 ΔG 值分别为 0.95、1.35、0.96、-1.02、1.05、0.95 和 -1.47 eV, 这些材料相较于 HP/SnS₂ 异质结的 HER 性能较差. 此外, CuCl(111) (-0.56 eV)^[45]、WP (-0.72 eV)^[51]、Mo-WP (-0.69 eV)^[51]、AuSe/SnS (0.73~0.92 eV)^[48]、BAs/Ga₂SO (0.52 eV)^[52]这些材料的 ΔG 与 HP/SnS₂ 异质结相当. 另外, 对于 Z 型异质结 WSe₂/HfS₂ 和 BAs/Ga₂SO, 有光照时光致偏压使 ΔG 值分别降为 -0.18 和 0.15 eV. 对比分析表明, HP/SnS₂ 异质结对析氢反应具有较高的催化性能.

如图 8 所示, 在 OER 过程中, 无光照条件下单层 SnS₂ 的 ΔG 台阶图总体呈现上升趋势, 表明在 SnS₂ 表面 OER 反应不能自发进行. 其中, 限制反应速率的决速步在第三步, 单层 SnS₂ 的 ΔG_3 为 3.18 eV, 与此前文献中的计算结果接近^[53]. 而 HP/SnS₂ 异质结 SnS₂ 层一侧的 ΔG_3 为 3.53 eV, 比单层 SnS₂ 还高了 0.35 eV. 这主要是由于形成异质结之后, 单层 SnS₂ 的 ΔG_2 由原来的 1.60 eV 降到 -0.07 eV, 此处表明第二步从 OH*到 O*的反应可以自发进行, 然而第三步的决速步即从 O*到 OOH*的反应却需要更高的活化能. 在标准电极电位($U=1.23$ eV)下, 单层 SnS₂ 的 ΔG 台阶图仍呈现出明显的向上趋势, 即表明在 SnS₂ 表面仍然不能自发地产生氧气, 此时的过电势 η 为 1.95 eV. 对于 HP/SnS₂ 异质结, 光照时光生空穴可提供 2.99 eV 的外电势, 此时的过电势 η 仅为 0.54 eV, 表明异质结的形成大大改善了单层 SnS₂ 的光

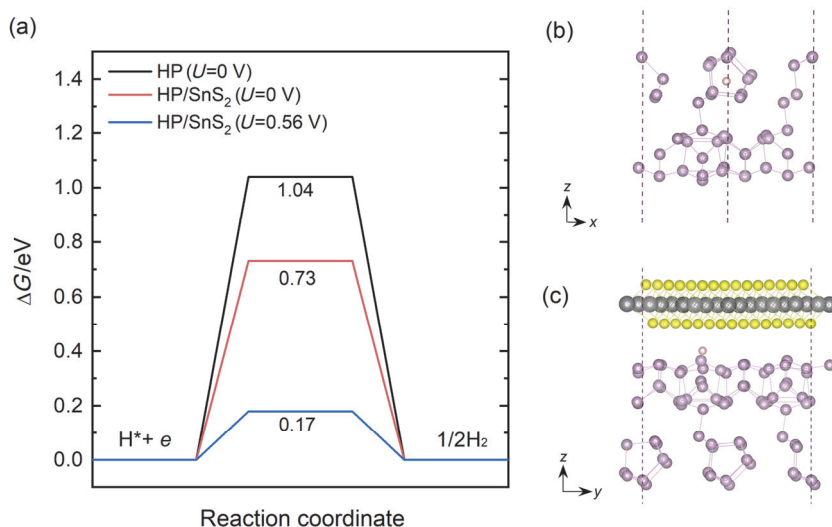


图 7 (a)单层 HP 和 HP/SnS₂ 异质结 HP 侧析氢反应的吉布斯自由能图. H 原子吸附(b)单层 HP 和(c) HP/SnS₂ 异质结 HP 侧的侧视图

Figure 7 (a) The Gibbs free energy illustration of hydrogen evolution reaction (HER) on the HP monolayer and the HP surface of the HP/SnS₂ heterojunction. The side views of the structures of H atom on (b) the HP monolayer and (c) the HP surface of the HP/SnS₂ heterojunction

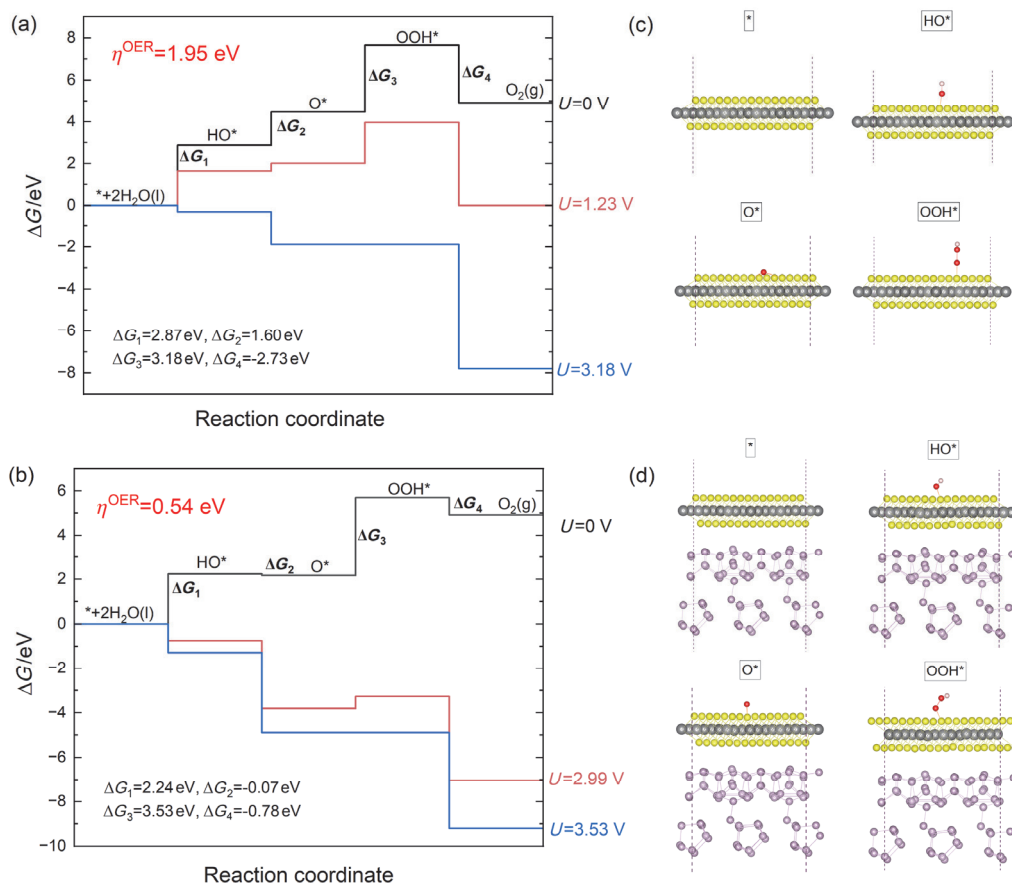


图8 (a)单层 SnS₂ 和(b) HP/SnS₂ 异质结 SnS₂ 侧析氧反应的吉布斯自由能图. 反应中间体吸附(c)单层 SnS₂ 和(d) HP/SnS₂ 异质结 SnS₂ 侧的侧视图
Figure 8 The Gibbs free energy illustration of oxygen evolution reaction (OER) on (a) the SnS₂ monolayer and (b) the SnS₂ surface of the HP/SnS₂ heterojunction. The side views of the optimized geometries of OER intermediates on (c) the SnS₂ monolayer and (d) the SnS₂ surface of the HP/SnS₂ heterojunction

催化析氧活性. 相较于其它光催化材料的 η , 例如 g-C₃N₄ (1.56 eV)^[54]、单层 CuCl (1.53 eV)^[45]、Ru₁/D-NiFe LDH (1.71 eV)^[55]、InSe/g-C₃N₄ (1.81 eV)^[54]以及 C₂N (1.58~2.93 eV)^[56], HP/SnS₂ 异质结具有较高的 OER 性能. 对于 Z 型异质结 WSe₂/HfS₂^[43]、BAs/Ga₂SO₄^[52]以及 InN/SnS₂^[50], 有光照时光致偏压使 η 降到负值, 使析氧反应可以自发进行, 比 HP/SnS₂ 异质结具有更出色的析氧性能.

图9计算了单层 HP 的 P 原子、单层 SnS₂ 的 S 原子以及 HP/SnS₂ 异质结 P 原子和 S 原子的 p 带中心. 一般来说, p 带中心被认为是描述材料表面与吸附物之间结合能的一个描述符^[57-58]. 若 p 带中心的位置越高, 则预示材料表面与吸附物之间结合能力越强. 其中, p 带中心(ε_p)的计算公式如下:

$$\varepsilon_p = \frac{\int_{-\infty}^0 E \cdot D(E) dE}{\int_{-\infty}^0 D(E) dE} \quad (11)$$

式中, $D(E)$ 是 P 和 S 原子的 p 轨道在能量 E 时的投影态密度^[59-60]. 从图 9(a) 可以看到, HP/SnS₂ 异质结相较于单

层 HP 的 P 原子有更高位置的 ε_p , 因此 HP/SnS₂ 异质结的 HP 层与 H 吸附表现出更强的结合能, 进而使得 HP/SnS₂ 异质结具有更低的 ΔG , 有利于 HER 的进行. 如图 9(b) 所示, 单层 SnS₂ 和 HP/SnS₂ 异质结的 S 原子的 ε_p 分别为 -2.21 和 -3.13 eV, 表明形成异质结之后, SnS₂ 层与吸附物之间的结合能力变弱, 这与前面计算的 OER 过程中 HP/SnS₂ 异质结相较于单层 SnS₂ 具有更高的 ΔG_3 相吻合.

2.4 应变调控 HP/SnS₂ 异质结的带隙及带边位置

应变可以有效调控 2D 材料的电子结构及其理化性质, 并且在异质结的制备过程中也比较容易施加应变. 这里通过改变 HP/SnS₂ 异质结平面内 x 轴和 y 轴方向的晶格常数来模拟面内双轴应变, 应变 ε 计算公式如下:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\% \quad (12)$$

其中, a_0 和 a 分别表示原始晶格常数和当下晶格常数. $\varepsilon > 0$ 表示拉伸应变, $\varepsilon < 0$ 表示压缩应变. 在这里, 我们研究了在 -10%~10% 范围内的双轴应变对 HP/SnS₂ 异

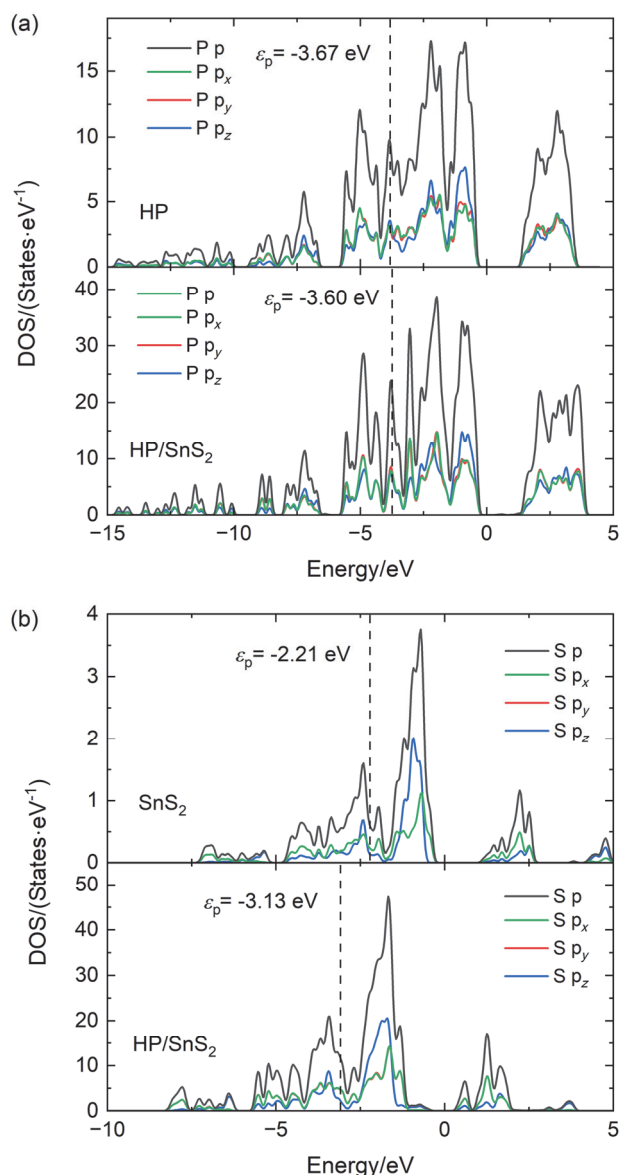


图9 (a)单层HP和HP/SnS₂异质结的P原子和(b)单层SnS₂和HP/SnS₂异质结的S原子的投影态密度和p带中心

Figure 9 Projected density of states and p-band center of (a) the P atoms of the HP monolayer and HP/SnS₂ heterojunction, and (b) the S atoms of the SnS₂ monolayer and the HP/SnS₂ heterojunction

质结的带隙和带边位置的调控情况. 为了保证该应变范围内异质结的稳定性, 我们计算了应变能 E_e , 计算公式如下:

$$E_e = E_{\text{strain}} - E_{\text{unstrain}} \quad (13)$$

其中, E_{strain} 和 E_{unstrain} 分别表示施加应变后和施加应变前的异质结的总能量. 图 10 为 HSE06 杂化泛函计算得到的 HP/SnS₂ 异质结的应变能和带隙随应变的变化关系图. 从图中可以看到, 在 $-10\% \sim 10\%$ 双轴应变范围内, 应变能与应变的函数关系曲线呈现开口向上的抛物线形状, 即应变能与应变满足二次函数的关系. 这表明 $-10\% \sim 10\%$ 双轴应变在其弹性限度范围内, 异质结所

承受的拉伸应变是可逆的. 另外, 图中蓝色折线表示异质结的带隙随应变的变化关系. 当应变为 -8% 时, 异质结的带隙值达到最大, 最大值为 1.53 eV. 当应变为 -4% 时, 其带隙值次之, 其值约为 1.44 eV. 此后, 随着压缩应变逐渐减小并逐渐转变为拉伸应变, 异质结的带隙逐渐减小. 当应变为 10% 时, 异质结的带隙值约为 0.78 eV, 仍然保持着半导体的特性.

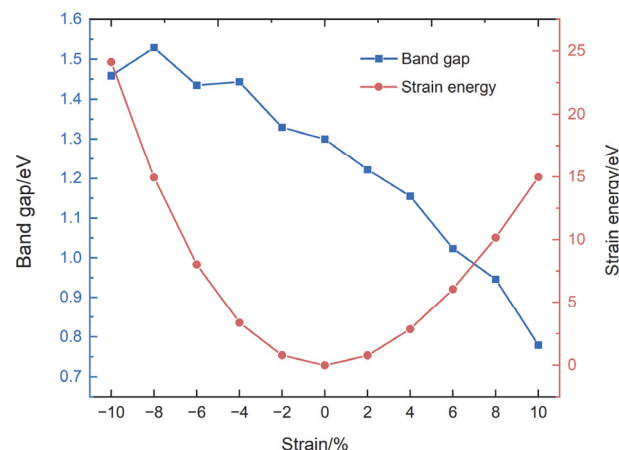


图 10 HSE06 杂化泛函计算得到的 HP/SnS₂ 异质结的带隙值和应变能与双轴应变的关系图

Figure 10 At HSE06 level, variations of the band gap and strain energy as a function of the biaxial strain in the HP/SnS₂ heterojunction

此外, 鉴于 HP/SnS₂ 异质结的载流子转移机制属于直接 Z-型, 所以有必要考察应变条件下 HP 的导带带边与 H^+/H_2 的相对位置以及 SnS₂ 的价带带边与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的相对位置的变化, 从而确定其在整个光催化分解过程中的适用性. 由于异质结内建电场会促进 SnS₂ 层 CBM 处的光生电子和 HP 层 VBM 处的光生空穴发生复合, 从而导致 SnS₂ 层的 CBM 仅有稀薄的光生电子甚至没有光生电子参与 HER 过程; 同时 HP 层的 VBM 也仅有稀薄的光生空穴甚至没有光生空穴参与 OER 过程. 因此, 我们仅探究了应变调控 HP 层 CBM 和 SnS₂ 层 VBM 的情况. 如图 11 所示, 在 $-10\% \sim 8\%$ 的应变范围内, HP 的 CBM 始终高于 H^+/H_2 还原电位. 其中, 在 $-8\% \sim 4\%$ 这个应变区间内, 过电势相对较高, 这将有利于 HER 过程的进行. 另一方面, SnS₂ 的 VBM 在整个应变范围内都低于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 氧化电位. 当应变大于 -4% 时, 过电势明显提高, 这将有利于 OER 过程的进行. 在 $-10\% \sim 8\%$ 的应变区间内, SnS₂ 的 VBM 和 HP 的 CBM 都能够跨越水分解的氧化还原电位, 并且具有合适的带隙值, 这表明 HP/SnS₂ 异质结是一种潜在可应用的全解水光催化材料.

2.5 应变调控 HP/SnS₂ 异质结的光学性质

优异的光吸收特性是实现高效光催化分解水的关键因素之一, 有鉴于此, 我们对 HP/SnS₂ 异质结在可见

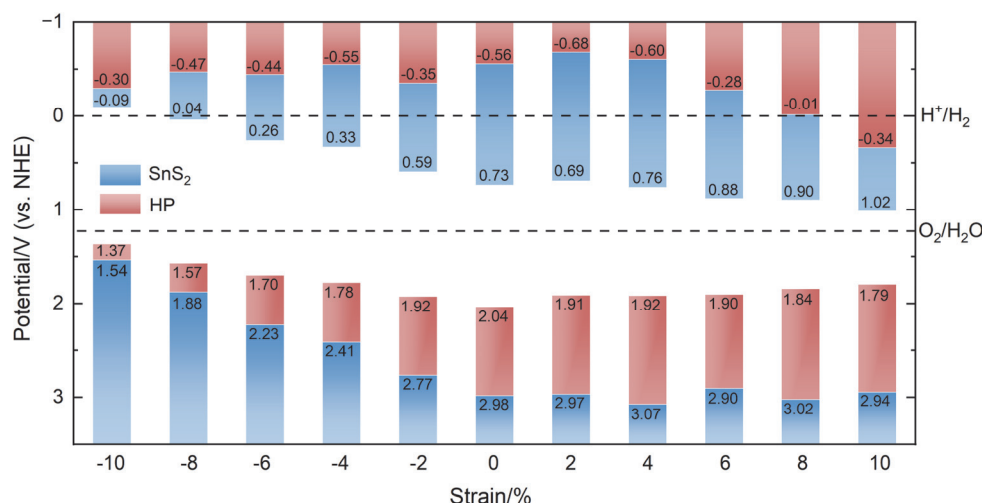


图 11 HSE06 杂化泛函计算得到的双轴应变条件下 HP/SnS₂ 异质结的带边位置与水分解氧化还原电位的相对关系

Figure 11 At HSE06 level, the relation between the band edge positions of HP/SnS₂ heterojunction and the redox potential of water splitting when biaxial strains are applied

光范围内的光吸收效率进行了研究. 如图 12(a)所示, 我们研究了单层 HP、单层 SnS₂ 和 HP/SnS₂ 异质结的光吸收谱. 在可见光区域, 单层 SnS₂ 的光吸收能力较弱, 相比之下, 单层 HP 的光吸收能力则要强上许多. HP/SnS₂ 异质结很好地保持了单层 HP 的光吸收性质, 与其光吸收系数接近. 当波长为 400 nm 时, HP/SnS₂ 异质结的吸收峰为 $0.53 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. 图 12(b)给出了不同应变条件下 HP/SnS₂ 异质结的光吸收谱. 从图中可以看到, 施加应变能够增强 HP/SnS₂ 异质结的可见光吸收强度, 使其可以吸收更多的可见光光子能量. 在 400 nm 波长位置处, 应变为 -10%、-8%、-6%、-4%、-2%、2%、4%、6%、8% 和 10% 时, 对应的吸收峰分别为 1.71×10^6 、 1.15×10^6 、 0.91×10^6 、 0.70×10^6 、 0.60×10^6 、 0.54×10^6 、 0.56×10^6 、 0.71×10^6 、 0.95×10^6 和 $1.01 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. 可以发现, 同等应变强度下, 压缩应变相比拉伸应变更能提高异质结的光吸收能力. 其中, 当应变为 -10% 时, HP/SnS₂ 异质结在可见光区域的光吸收范围大大提高, 同时兼具最强的光吸收能力. 由此可见, 施加应变能够有助于提高 HP/SnS₂ 异质结在可见光波段内的光吸收效率, 从而提高光催化分解水的效率.

最后, 我们研究 HP/SnS₂ 异质结的太阳能到氢能 (STH) 转换效率. STH 转换效率的计算公式如下^[61-62]:

$$\eta_{\text{STH}} = \eta_{\text{abs}} \times \eta_{\text{cu}} \quad (14)$$

其中, η_{abs} 和 η_{cu} 分别表示光吸收效率和载流子利用率. η_{abs} 和 η_{cu} 可以通过下面两个公式分别计算得到:

$$\eta_{\text{abs}} = \frac{\int_{E_g}^{\infty} P(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{\int_0^{\infty} P(\hbar\omega) d(\hbar\omega)} \quad (15)$$

$$\eta_{\text{cu}} = \frac{\Delta G \int_E^{\infty} \frac{P(\hbar\omega)}{\hbar\omega} d(\hbar\omega)}{\int_{E_g}^{\infty} P(\hbar\omega) d(\hbar\omega)} \quad (16)$$

其中, E_g 为 HP/SnS₂ 异质结带隙, $P(\hbar\omega)$ 表示光子能量为 $\hbar\omega$ 时的 AM1.5 G 太阳的辐射能量 (见图 12), ΔG 是水分解所需的 1.23 eV 的电势差. E 是可用于水分解的光子能量, E 受到 HER 过电势 $\chi(\text{H}_2)$ 和 OER 过电势 $\chi(\text{O}_2)$ 的影响, 其关系由以下公式表示:

$$E = \begin{cases} E_g & (\chi(\text{H}_2) \geq 0.2, \chi(\text{O}_2) \geq 0.6) \\ E_g + 0.2 - \chi(\text{H}_2) & (\chi(\text{H}_2) < 0.2, \chi(\text{O}_2) \geq 0.6) \\ E_g + 0.6 - \chi(\text{O}_2) & (\chi(\text{H}_2) \geq 0.2, \chi(\text{O}_2) < 0.6) \\ E_g + 0.8 - \chi(\text{H}_2) - \chi(\text{O}_2) & (\chi(\text{H}_2) < 0.2, \chi(\text{O}_2) < 0.6) \end{cases} \quad (17)$$

其中, HER 的过电势 $\chi(\text{H}_2)$ 由 HP 层的 CBM 与 H^+/H_2 电势之间的电势差来确定, OER 的过电势 $\chi(\text{O}_2)$ 由 SnS₂ 层的 VBM 与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电势之间的电势差来确定. 如图 13 所示, HP/SnS₂ 异质结在没有施加应变时的 STH 转换效率为 49.90%. 施加应变后, 压缩应变会导致 HP/SnS₂ 异质结的 STH 转换效率略微下降, 而拉伸应变则会提高其 STH 转换效率. 在 -10%~8% 的应变范围内, 当应变为 -10% 和 6% 时, STH 转换效率有最小值和最大值, 分别为 38.58% 和 54.90%, 均达到了 10% 的商业要求. 相比较其它基于二维磷烯和过渡金属硫属化合物的异质结, 如 SnC/PtSe₂ (42.32%)^[62]、SnS₂/Al₂S₂ (22.31%)^[63]、MoSi₂N₄/blue phosphorus (21.10%)^[64]、SnS₂/β-As (17.18%)^[65], HP/SnS₂ 异质结具有更高的制氢性能.

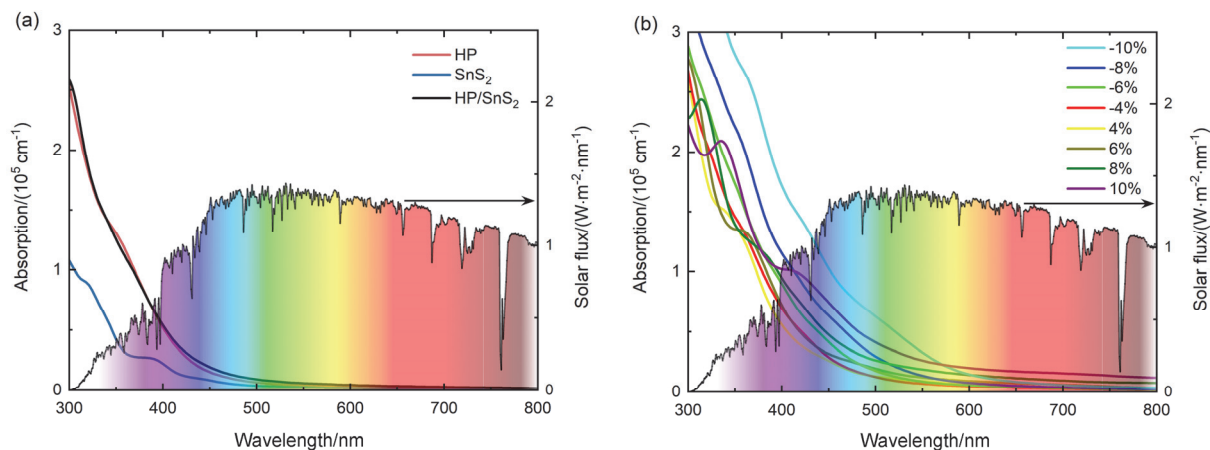


图 12 HSE06 杂化泛函计算得到的(a)单层 HP、单层 SnS₂ 和 HP/SnS₂ 异质结的光吸收谱; (b) HP/SnS₂ 异质结在不同应变下的光吸收谱(左轴). 彩色区域为 AM 1.5 G 太阳光谱图(右轴)^[43]

Figure 12 At HSE06 level, (a) optical absorbance spectra of HP and SnS₂ monolayers and the HP/SnS₂ heterojunction; (b) optical absorbance spectra of HP/SnS₂ heterojunction under diverse biaxial strains (left axis). The incident AM 1.5 G solar flux spectrum (right axis)^[43]

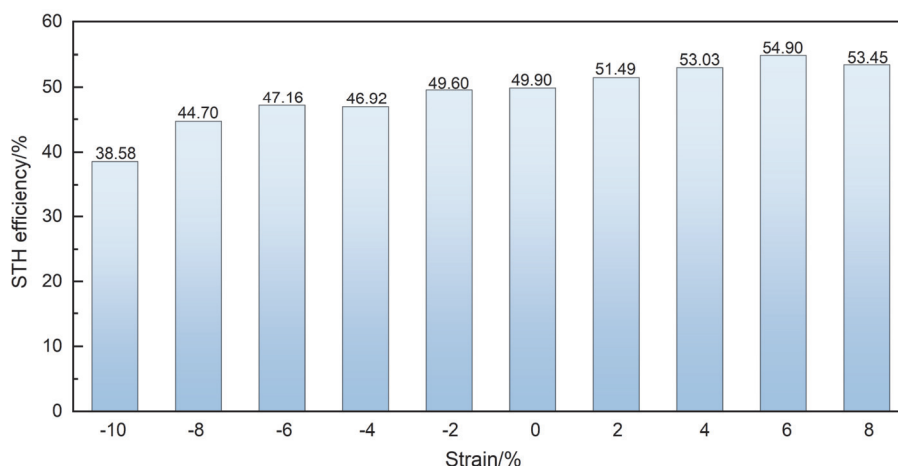


图 13 HSE06 杂化泛函计算得到的 HP/SnS₂ 异质结在不同应变下的 STH 转换效率

Figure 13 At HSE06 level, the STH efficiency of the HP/SnS₂ heterojunction under diverse biaxial strain

3 结论

本工作采用第一性原理方法系统地研究了 HP/SnS₂ 异质结的几何结构、电子结构、光学性质以及光催化性能. 结果表明, HP/SnS₂ 异质结具有良好的热力学稳定性. 杂化泛函的计算结果表明, HP/SnS₂ 异质结为直接带隙半导体, 其带隙值为 1.30 eV. 从 HP 侧到 SnS₂ 侧的内建电场以及在带电区域的能带弯曲共同诱导了直接 Z-型载流子的迁移机制, 进而有效地增强了其氧化还原能力. 通过模拟 HER 和 OER 的反应过程, 我们发现在光照条件下 HP/SnS₂ 异质结中的光生电子和空穴可提供的外电势能够大幅度地降低 HER 和 OER 所需的吉布斯自由能, 从而使 HP/SnS₂ 异质结表现出相较于单层 HP 和单层 SnS₂ 更为优异的析氢活性和析氧活性. 此外, 施加双轴应变可以有效地调控 HP/SnS₂ 异质结的带边位置, 从而进一步提升其光催化能力以及光吸收性能. 当

应变为 -10% 时, HP/SnS₂ 异质结在可见光区域的光吸收范围得到极大扩展, 该范围内最大的光吸收系数高达 $1.71 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. 另外, 通过比较水的氧化还原电位发现, HP/SnS₂ 异质结在 -10%~8% 的应变范围内均满足光催化分解水的条件, 其 STH 转换效率最高可达到 54.90%, 远超 10% 的商业要求, 是一种极具应用潜力的全解水光催化剂.

4 计算方法

本文所有的工作都是通过基于密度泛函理论的第一性原理软件包 Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) 完成的^[66-67]. 采用投影缀加波 (projector-augmented wave, PAW) 赝势对电子-离子间的相互作用进行描述^[68], 同时使用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof

(PBE)泛函描述电子-电子相互作用的交换-关联能^[69]. 体系的平面波截止能设置为 500 eV, 二维布里渊区的采样使用 Monkhorst-Pack 方案生成的 $3 \times 3 \times 1$ k 点网格, 总能量和每个离子上的力的收敛精度分别设为 10^{-5} eV 和 $0.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 以使体系能量和构型在平面波基组水平上收敛^[70]. 为了更好地描述 HP 和 SnS_2 之间的范德华相互作用, 我们采用 Grimme 的 DFT-D3 方法来进行修正^[71]. 沿 z 轴方向的真空层厚度设置为 2 nm, 用来消除由周期性导致的相邻层之间的相互作用. 另外, 考虑到 PBE 泛函会低估带隙值, 我们在计算能带结构、态密度、带边位置和光学性质时, 采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE)杂化泛函^[72]以得到更精确的结果. 分子动力学采用 Nosé-Hoover 热浴法^[73]控制温度变化, 模拟了温度为 300 K 的 NVT 系综, 总时长为 3 ps, 步长为 1.0 fs.

References

- [1] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [2] Zheng, Y.; Jiao, Y.; Zhu, Y. H.; Li, L. H.; Han, Y.; Chen, Y.; Du, A. J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3783.
- [3] Voiry, D.; Shin, H. S.; Loh, K. P.; Chhowalla, M. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 0105.
- [4] Jin, H.; Guo, C.; Liu, X.; Liu, J.; Vasileff, A.; Jiao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6337.
- [5] Wu, Y.; Zhang, D.; Yin, H.; Chen, Z.; Zhao, W.; Chi, Y. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 1148 (in Chinese). (吴宇晗, 张栋栋, 尹宏宇, 陈正男, 赵文, 匙玉华, 化学学报, **2023**, *81*, 1148.)
- [6] Huang, G.; Li, K.; Luo, Y.; Zhang, Q.; Pan, Y.; Gao, H. *Acta Chim. Sinica* **2024**, *82*, 314 (in Chinese). (黄广峙, 李坤玮, 罗艳楠, 张强, 潘远龙, 高洪林, 化学学报, **2024**, *82*, 314.)
- [7] Hou, F.; Liu, F.; Wu, H.; Qasim, M.; Chen, Y.; Duan, Y.; Feng, Z.; Liu, M. *Chinese J. Chem.* **2022**, *41*, 173.
- [8] Liu, J.; Li, C.; Liu, Y.; Wang, Y.; Fang, Q. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 884 (in Chinese). (刘建川, 李翠艳, 刘耀祖, 王钰杰, 方千荣, 化学学报, **2023**, *81*, 884.)
- [9] Wang, D.; Lan, Z.; Li, Y.; Huang, Y.; Yin, K.; Yang, L.; Bai, L.; Wei, D.; Yang, H.; Chen, H.; Luo, M. *Chinese J. Chem.* **2024**, *43*, 308.
- [10] Fong, C. Y.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 3095.
- [11] Li, X.; Zhu, J.; Li, H. *Appl. Catal. B* **2012**, *174*, 123.
- [12] Wei, R.; Hu, J.; Zhou, T.; Zhou, X.; Liu, J.; Li, J. *Acta Mater.* **2014**, *66*, 163.
- [13] Guo, X.; Zhang, F.; Zhang, Y.; Hu, J. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 7331.
- [14] Lin, J.; Liu, Y.; Liu, Y.; Huang, C.; Liu, W.; Mi, X.; Fan, D.; Fan, F.; Lu, H.; Chen, X. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 961.
- [15] Sun, L.; Zhou, W.; Liu, Y.; Yu, D.; Liang, Y.; Wu, P. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *389*, 484.
- [16] Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z.-X.; Tang, J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731.
- [17] Marschall, R. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2421.
- [18] Nasir, J. A.; Munir, A.; Ahmad, N. T. u.; Haq, Z.; Khan, Z.; Rehman, Z. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2105195.
- [19] Liu, X.; Zhang, Q.; Ma, D. *Solar RRL* **2021**, *5*, 2000397.
- [20] Chen, X.; Han, W.; Yue, Q.; Zhang, Q.; Liang, Y.; Peng, C.; Yin, H. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 17954.
- [21] Chen, C.; Shen, M.; Li, Y. *Chem. Phys.* **2021**, *548*, 111230.
- [22] Wang, J.; Luan, L.; Chen, J.; Zhang, Y.; Wei, X.; Fan, J.; Ni, L.; Liu, C.; Yang, Y.; Liu, J.; Tian, Y. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2023**, *155*, 107225.
- [23] Wang, B.; Wang, X.; Yuan, H.; Zhou, T.; Chang, J.; Chen, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 2785.
- [24] Zhang, L.; Huang, H.; Zhang, B.; Gu, M.; Zhao, D.; Zhao, X.; Li, L.; Zhou, J.; Wu, K.; Cheng, Y.; Zhang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1074.
- [25] Schusterisch, G.; Uhrin, M.; Pickard, C. J. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 2975.
- [26] Ricciardulli, A. G.; Wang, Y.; Yang, S.; Samori, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3660.
- [27] Zhang, B.; Wang, Z.; Huang, H.; Zhang, L.; Gu, M.; Cheng, Y.; Wu, K.; Zhou, J.; Zhang, J. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 8586.
- [28] Lu, Y. L.; Dong, S.; Zhou, W.; Dai, S.; Zhou, B.; Zhao, H.; Wu, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 11967.
- [29] Lu, Y.-L.; Dong, S. J.; Li, J. S.; Mao, Z.; Wu, Y. Q.; Yang, L.-L. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, *169*, 110863.
- [30] Wang, X.; Ma, M.; Zhao, X.; Jiang, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Zhang, F. *Small Structures* **2023**, *4*, 2300123.
- [31] Li, H.; Zhang, L.; Li, R.; Du, W.; Wu, B.; Lei, W.; Yu, J.; Liu, G.; Tan, T.; Zheng, L.; Liu, X. *Nano Today* **2023**, *51*, 101885.
- [32] Zhao, X.; Gu, M.; Zhai, R.; Zhang, Y.; Jin, M.; Wang, Y.; Li, J.; Cheng, Y.; Xiao, B.; Zhang, J. *Small* **2023**, *19*, 2302859.
- [33] Li, H.; Li, R.; Jing, Y.; Liu, B.; Xu, Q.; Tan, T.; Liu, G.; Zheng, L.; Wu, L. Z. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 7308.
- [34] Wang, X.; Wang, Y.; Ma, M.; Zhao, X.; Zhang, J.; Zhang, F. *Small* **2024**, *20*, 2311841.
- [35] Lu, Y.-L.; Dong, S.; Cui, F.; Zhang, K.; Liu, C.; Li, J.; Mao, Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2025**, *101*, 222.
- [36] Lu, Y. L.; Dong, S.; He, H.; Li, J.; Wang, X.; Zhao, H.; Wu, P. *Comput. Mater. Sci.* **2019**, *163*, 209.
- [37] Sun, Y.; Cheng, H.; Gao, S.; Sun, Z.; Liu, Q.; Liu, Q.; Lei, F.; Yao, T.; He, J.; Wei, S.; Xie, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8727.
- [38] Liu, J.; Hua, E. J. *Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25827.
- [39] Yu, X.; Yu, P.; Wu, D.; Singh, B.; Zeng, Q.; Lin, H.; Zhou, W.; Lin, J.; Suenaga, K.; Liu, Z.; Wang, Q. *J. Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1545.
- [40] Zhang, R.; Sun, F. W.; Zhang, Z. H.; Liu, J.; Tian, Y.; Zhang, Y.; Wei, X.; Guo, T. T.; Fan, J. B.; Ni, L.; Duan, L. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *535*, 147825.
- [41] Wang, Y. L.; Tian, Y.; Lang, Z. L.; Guan, W.; Yan, L. K. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 21056.
- [42] Zhang, Z.; Xie, Z.; Liu, J.; Tian, Y.; Zhang, Y.; Wei, X.; Duan, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 5873.
- [43] Zhang, Y.; Qiang, Z. B.; Ding, J. X.; Xie, K. X.; Duan, L.; Ni, L. *CrystEngComm* **2024**, *26*, 2621.
- [44] Wang, F.; Yang, C. L.; Wang, M. S.; Ma, X. *J. Power Sources* **2022**, *532*, 231352.
- [45] Garg, P.; Rawat, K. S.; Bhattacharyya, G.; Kumar S.; Pathak, B. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4238.
- [46] Peng, B.; Xu, L.; Zeng, J.; Qi, X.; Yang, Y.; Ma, Z.; Huang, X.; Wang, L. L.; Shuai, C. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 3059.
- [47] Bouziani, I.; Essaoudi, I.; Ahuja, R.; Ainane, A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 35542.
- [48] He, C.; Han, F.; Zhang, W. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 404.
- [49] Zhang, W. X.; Yin, Y.; He, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 5064.
- [50] Dai, Z. N.; Sheng, W.; Xu, Y. J. *At. Mol. Phys.* **2024**, *41*, 061001 (in Chinese). (戴卓旎, 盛威, 许英, 原子与分子物理学报, **2024**, *41*, 061001.)
- [51] Wang, J.; Chang, K.; Sun, Z.; Lee, J. H.; Tackett, B. M.; Zhang, C.; Chen, J. G.; Liu, C. *J. Appl. Catal. B* **2019**, *251*, 162.
- [52] Xu, K.; Huang, X.; Yang, Z. H. *J. At. Mol. Phys.* **2025**, *42*, 061002 (in Chinese). (许康, 黄欣, 杨志红, 原子与分子物理学报, **2025**, *42*, 061002.)
- [53] Xia, F.; Yang, F. *Energ. Fuel.* **2022**, *36*, 4992.
- [54] Wirth, J.; Neumann, R.; Antonietti, M.; Saalfrank, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15917.
- [55] Zhai, P.; Xia, M.; Wu, Y.; Zhang, G.; Gao, J.; Zhang, B.; Cao, S.; Zhang, Y.; Li, Z.; Fan, Z.; Wang, C.; Zhang, X.; Miller, J. T.; Sun L.; Hou, J. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4587.
- [56] Zhang, X.; Chen, A.; Zhang, Z.; Jiao, M.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 11446.
- [57] Zhao, Y.; Ma, D.; Zhang, J.; Lu, Z.; Wang, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 20432.
- [58] Yuan, J.; Wang, C.; Liu, Y.; Wu, P.; Zhou, W. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *123*, 526.
- [59] Zhou, S.; Yang, X.; Pei, W.; Liu, N.; Zhao, J. *Nanoscale* **2018**, *10*, 10876.
- [60] Pei, W.; Zhou, S.; Bai, Y.; Zhao, J. *Carbon* **2018**, *133*, 260.
- [61] Fu, C. F.; Sun, J.; Luo, Q.; Li, X.; Hu, W.; Yang, J. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 6312.
- [62] Liang, K.; Wang, J.; Wei, X.; Zhang, Y.; Yang, Y.; Liu, J.; Duan, L. *Physica E* **2024**, *155*, 115825.
- [63] Xu, L.; Yang, Y.; Xin, C.; Jin, Z.; Chao, Y.; Wu, C.; Luo, K. W.; Wang, L. L.; Chen, T. *Mater. Today Commun.* **2024**, *40*, 109667.
- [64] Chen, X.; Han, W.; Jia, M.; Ren, F.; Peng, C.; Gu, Q.; Wang, B.; Yin,

- H. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2022**, *55*, 215502.
- [65] Chen, X.; Han, W.; Tian, Z.; Yue, Q.; Peng, C.; Wang, C.; Wang, B.; Yin, H.; Gu, Q. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 6347.
- [66] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, R558.
- [67] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- [68] Blochl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [69] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [70] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [71] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [72] Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207.
- [73] Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2635.

(Cheng, B.)