

# 二维 Janus $\text{In}_2\text{SSeTe}$ 用于光催化水分解的理论研究

熊 锐, 萨百晟

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

**摘 要:** 利用太阳光在光催化剂材料的帮助下进行水分解, 将太阳能转化为氢能不仅可以解决环境污染问题, 而且也符合国家战略发展需要。基于第一性原理理论计算, 提出了 2 种不同构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  用于光催化水分解, 分别简称为 Model-I 和 Model-II。这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  均拥有优异的晶格动力学和热动力学稳定性。其中, Model-I 是一种带隙值为 2.20 eV 的间接带隙半导体, 而 Model-II 是带隙值为 0.64 eV 的直接带隙半导体。此外, 二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  中的内建电场有助于其中光生载流子的空间分离, 从而减少载流子复合, 有利于材料在光催化过程中对光能的有效转化。并且, 合适的带边位置以及良好的光吸收能力表明二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  是一种潜在的可用于水分解的光催化剂。更重要的是, 在光照的条件下, 析氢反应和析氧反应可以在 Model-I 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  表面自发发生。这些计算结果为二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  在光催化水分解领域应用提供了理论基础。

**关键词:** 第一性原理理论计算; 二维材料;  $\text{In}_2\text{SSeTe}$ ; 光催化水分解; 析氢反应; 析氧反应

**中图分类号:** O643.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0296-07

**引用格式:** 熊锐, 萨百晟. 二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  用于光催化水分解的理论研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 296-302.

XIONG R, SA B S. Theoretically Investigation of Two-Dimension Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  as Photocatalysts for Water Splitting[J]. Materials China, 2023, 42(4): 296-302.

## Theoretically Investigation of Two-Dimension Janus $\text{In}_2\text{SSeTe}$ as Photocatalysts for Water Splitting

XIONG Rui, SA Baisheng

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** With the help of photocatalyst materials, utilizing sunlight to split water and converting solar energy into hydrogen energy can not only solve the problem of environmental pollution, but also meet the needs of national strategies. Based on first-principles calculations, the present work has proposed two different configurations of two-dimension (2D) Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  as photocatalysts for water splitting, named Model-I and Model-II, respectively. These two configurations of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  show good lattice and thermal dynamics stability. It is found that Model-I is an indirect band gap semiconductor with a band gap value of 2.20 eV, while Model-II is a direct band gap semiconductor with a band gap value of 0.64 eV. Moreover, the intrinsic electric field in 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  can promote the spatial separation of photogenerated carriers to reduce carrier recombination, which is beneficial to photocatalytic applications. Furthermore, the suitable band edge positions and excellent light-harvesting ability suggest that the 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  is a very promising photocatalyst for water splitting. More importantly, under light radiation, the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) can occur spontaneously in the surface of Model-I configuration. These results will provide the theoretical foundation for the practical application of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  in the field of photocatalytic water splitting.

**Key words:** first-principle calculation; 2D materials;  $\text{In}_2\text{SSeTe}$ ; photocatalysis water splitting; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction

收稿日期: 2022-07-19 修回日期: 2022-09-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21973012); 福建省自然科学基金资助项目(2021J06011, 2020J01351)

第一作者: 熊 锐, 男, 1993 年生, 博士研究生

通讯作者: 萨百晟, 男, 1986 年生, 校聘教授, 博士生导师,  
Email: bssa@fzu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202207022

## 1 前 言

在光催化剂材料的帮助下, 利用太阳光将水进行分解, 将太阳能转化为氢能, 不仅可以解决环境污染问题, 而且符合国家战略需要。二维材料的蓬勃发展为光催化

水分解提供了很好的平台<sup>[1-3]</sup>。和三维体相材料相比, 二维材料展现出更大的比表面积、更多的活性位点、带隙可调以及更优异的光吸收能力等优点, 更有利于二维材料在光催化水分解中的运用。例如: 在可见光照射下, 二维黑磷(black phosphorus, BP)的产氢速率约是其块体的18倍<sup>[4]</sup>。除此之外, 过渡金属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)<sup>[5-8]</sup>、第三主族金属硫族化合物(group-III metal chalcogenides, MX)<sup>[9-11]</sup>以及过渡金属碳化物(transition metal carbides, MXene)<sup>[12-15]</sup>等都被报道显示出良好的光催化水分解性能。然而, 在这些非极性二维材料中, 较强的库伦相互作用导致了较大的激子结合能和较高的载流子复合率, 限制了它们在光催化领域中的进一步运用<sup>[16, 17]</sup>。

最近, 具有本征偶极子的二维材料, 包括  $M_2X_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$  和  $\text{In}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$  和  $\text{Te}$ )<sup>[18, 19]</sup>、 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ <sup>[20]</sup> 和  $\text{B}_2\text{P}_6$ <sup>[21]</sup> 等, 展示出比非极性二维材料更好的光催化水分解性能。通过破坏材料的结构对称性, 人为构造具有2个非对称表面的二维 Janus 结构也是提高二维材料光催化性能的有效手段之一<sup>[22]</sup>。例如, 二维 Janus TMDs 家族中的  $\text{MXY}$  ( $X, Y = \text{S}, \text{Se}$  或  $\text{Te}$ , 其中  $X \neq Y$ ) 由于其奇特的 Janus 结构可以让电子和空穴有效分离, 延长光生电子和空穴的复合, 从而提高光催化效率<sup>[23-25]</sup>。并且, 沿着  $z$  方向的偶极化导致  $\text{MXY}$  两表面之间存在静电势差, 不仅可以使  $\text{MXY}$  的带边位置与水的氧化还原电位水平对齐, 而且可以提供较大的氧化还原电势。此外, Wang 等<sup>[26]</sup>通过理论研究构建了18种非对称结构的二维 Janus  $\text{In}_2\text{XX}'_2$ , 其中硫族原子  $X$  和  $X'$  的化学计量比为1:2<sup>[26]</sup>。有趣的是, 这18种二维 Janus  $\text{In}_2\text{XX}'_2$  中有8种结构的带边位置跨越了水的氧化还原电位, 并展现出很高的太阳能转氢效率。然而, 硫族原子的化学计量比为1:1:1的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  并没有包含在这18种二维 Janus  $\text{In}_2\text{XX}'_2$  中。因此, 探究二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的电子结构和光催化性能是非常有意义的。

受二维 Janus  $\text{In}_2\text{XX}'_2$  的启发, 本文构建了2种不同构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$ , 分别简称为 Model-I 和 Model-II。通过第一性原理理论计算系统地研究了二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的电子结构和光催化性质。二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的动态稳定性和热稳定性分别通过声子谱计算和基于第一性原理的从头算分子动力学(*ab initio* molecular dynamics, AIMD)模拟验证。此外, 这2种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的带边位置都满足水的氧化还原电位, 是潜在的水分解的光催化剂。而且, 光致载流子的空间分离以及良好的光吸收能力进一步保证了该材料光催化水分解的效率。更重要的是, 在光照的条件下, 析氢反应(hydrogen evolution reac-

tion, HER)和析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)可以在 Model-I 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  表面自发发生。

## 2 计算方法

在本工作中, 所有的计算都是基于密度泛函理论, 由 VASP 软件包<sup>[27]</sup>开展计算、并利用 ALKEMIE 平台<sup>[28]</sup>处理与分析计算得到的结果。其中原子核和电子的相互作用通过投影缀加平面波<sup>[29]</sup>来描述。而电子和电子之间的相互作用采用在广义梯度近似<sup>[30]</sup>框架下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>[31]</sup>泛函来处理。截断能设置为600 eV, 第一布里渊区的  $k$  点网格设置为  $13 \times 13 \times 1$ 。二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的结构都被充分优化, 直至每个原子的能量和力的收敛标准分别达到  $10^{-6}$  eV 和  $0.01$  eV/Å。使用基于密度泛函微扰理论(density functional perturbation theory, DFPT)的 Phonopy 软件包<sup>[32]</sup>计算声子谱。使用基于 NVT 系综的 AIMD 模拟来确定结构的热稳定性<sup>[33]</sup>。在结构模型中沿着  $z$  轴设置了  $20$  Å 厚的真空层用来避免近邻原子层的相互作用。由于标准的 PBE 泛函低估了材料的带隙, 采用更为精确的杂化泛函 HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)<sup>[34]</sup>来计算材料的电子结构。另外, 使用 HSE06 结合随机相位近似(random phase approximation, RPA)方法计算材料的光吸收系数  $\alpha(\omega)$ , 该部分计算是使用 PW-mat 软件包<sup>[35, 36]</sup>完成的。其中, 光吸收系数可以根据式(1)得到:

$$\alpha(\omega) = 4\pi\omega \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (1)$$

其中  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$  分别为介电常数的实部和虚部,  $\omega$  为光谱频率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 几何结构和稳定性

通过将二维  $\text{In}_2\text{S}_3$  的两个表面 S 原子分别替换成 Se 和 Te 原子, 得到了二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$ 。由于上下表面的硫族原子的配位环境不同, 因此二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  拥有2种不同的构型, 分别命名为 Model-I 和 Model-II, 原子结构如图1所示。从图1中可以看出, Model-I 的原子堆垛顺序为 Se-In-S-In-Te, 而 Model-II 堆垛顺序为 Te-In-S-In-Se。通过对这2种构型的 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  充分优化, 得到的 Model-I 和 Model-II 的晶格常数分别为  $4.18$  和  $4.17$  Å, 该值大于  $\text{In}_2\text{S}_3$  ( $3.93$  Å) 和  $\text{In}_2\text{SSe}_2$  ( $4.06$  Å) 的晶格常数, 但小于  $\text{In}_2\text{S}_3$  ( $4.40$  Å) 和  $\text{In}_2\text{STe}_2$  ( $4.30$  Å) 的晶格常数<sup>[19, 26]</sup>, 这是由于 Se 与 Te 的原子半径均大于 S 原子的原因。值得一提的是, 计算得到的单层  $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$  和  $\text{In}_2\text{Te}_3$  的晶格常数分别为  $3.93$ 、 $4.10$  和  $4.40$  Å, 这些

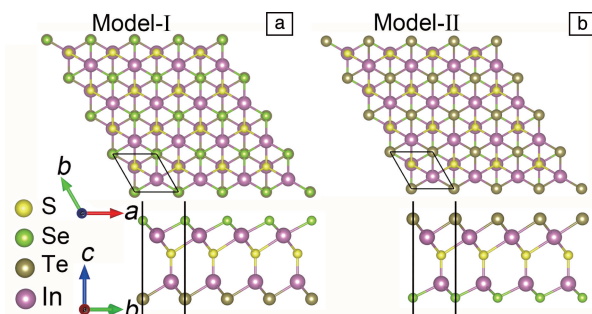


图 1 Model-I(a)和 Model-II(b)构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的晶体结构的俯视图(上)和侧视图(下)

Fig. 1 Top (upper) and side (bottom) views of the crystal structures of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  with Model-I (a) and Model-II (b)

值和实验测量或其他理论计算的结果非常接近<sup>[18, 19, 26, 37-39]</sup>, 说明本工作计算参数以及计算结果是合理的。

为了证明二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的稳定性, 计算了 Model-I 和 Model-II 2 种构型的声子散射曲线(图 2a 和 2b)。从图中可以看出, 这 2 种构型的声子谱中都没有出现振动频率为负数的虚频, 说明这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  在晶格动力学上是稳定的。此外, 还进行了在温度为 300 K 下的 AIMD 模拟退火, 进一步验证了 Model-I 和 Model-II 这 2 种构型的热力学稳定性。从图 2c 和 2d

中可以看出, 在 0~10 ps 的模拟时间内, 这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的能量都在一个狭窄的范围内波动。而且, 从图 2c 和 2d 的插图中模拟的退火后晶体结构也可以看出, 在 10 ps 的模拟退火后, 这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  晶体结构都没有被破坏, 所有原子都只是在平衡位置周围发生轻微的振动。以上结果证明了这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  在热力学的角度上也是稳定的。

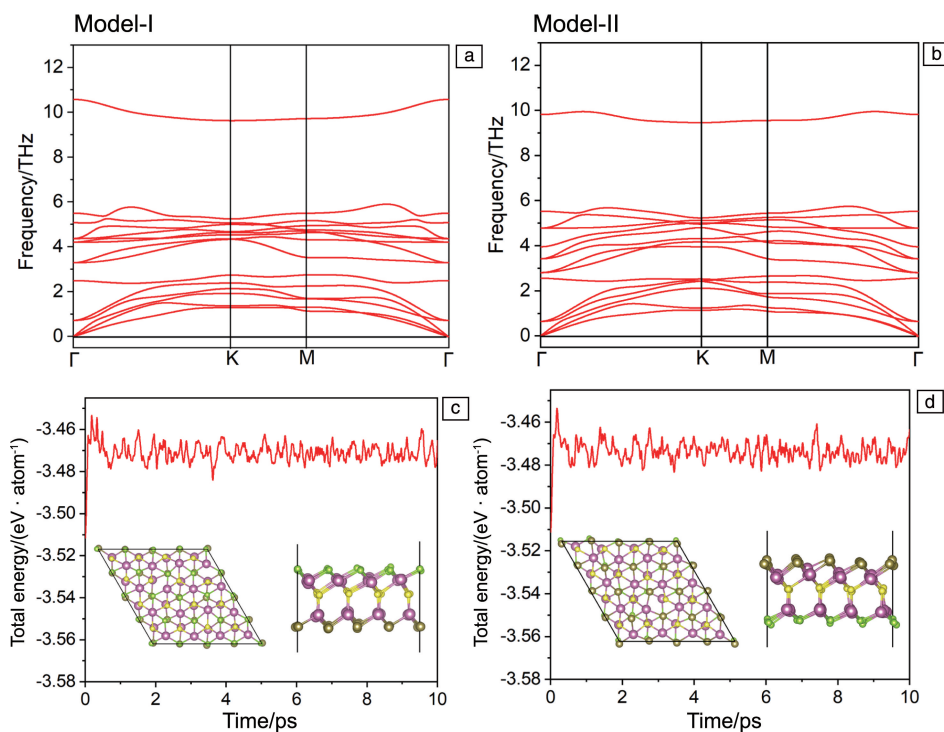


图 2 Model-I(a)和 Model-II(b)构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的声子散射曲线; 利用从头算分子动力学模拟温度在 300 K 时 Model-I(c)和 Model-II(d)构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的能量变化曲线, 其中插图为在模拟 10 ps 后的结构俯视图(左)和侧视图(右)

Fig. 2 Phonon dispersion curves of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  with Model-I (a) and Model-II (b); the total energy evolution curves of  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  with Model-I (c) and Model-II (d) at 300 K from *ab initio* molecular dynamics simulations, the insets are the top (left) and side (right) views of these two structures after 10 ps of simulation

### 3.2 电子结构及带边位置

图3为2种不同构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的能带投影图。从图3a中可知, Model-I 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  是一种带隙为 2.20 eV 的间接带隙半导体, 其导带底位于  $\Gamma$  点, 而价带顶位于  $\Gamma$  点到  $K$  点之间。值得一提的是, 价带顶和  $\Gamma$  点之间的能量差仅有 11 meV, 当受到光激发时, 电子由价带激发到导带的  $\Gamma$  点, 而价带中的空穴会由  $\Gamma$  点迁移到价带顶的位置, 因此抑制了光生电子和空穴的复合, 从而延长了载流子的寿命<sup>[18, 40]</sup>, 有利于材料在光伏或者光催化领域中的运用。此外, Model-I 的价带顶主要由 Se 原子贡献, 而导带底由 In, Se 和 Te 原子共同贡献。根据图3b可知, Model-II 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  表现出直接带隙半导体特性, 带隙值为 0.64 eV, 其导带底和价带顶都位于  $\Gamma$  点。相比于间接带隙, 直接带隙更有利于光生载流子的跃迁<sup>[41]</sup>, 从而提升光催化效率。

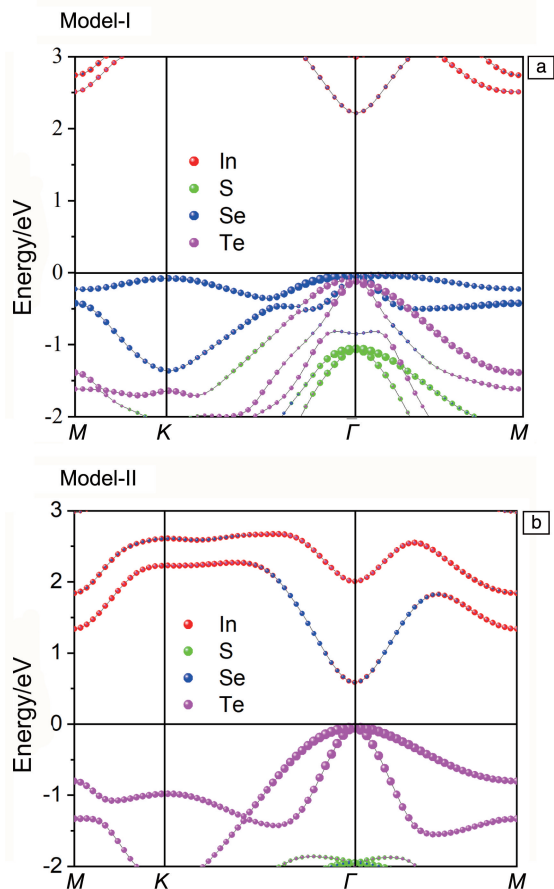


图3 Model-I(a)和 Model-II(b)构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的能带投影图, 其中 In, S, Se 和 Te 原子的贡献分别用红色、绿色、蓝色和粉色球表示, 费米能级设置为 0 eV

Fig. 3 Projected band structure of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  with Model-I (a) and Model-II (b) configuration, the red, green, blue and pink balls represent the contribution of In, S, Se and Te atoms, respectively, the Fermi level is set to 0 eV

率。并且, Model-II 的价带顶主要由 Te 原子贡献, 而导带底主要由 In 和 Se 原子贡献。导带底和价带顶的空间分离不仅可以促进光生电子和空穴的有效分离, 同时还延长了光生电子和空穴的复合时间, 因此有利于该材料在光伏或者光催化领域中的运用<sup>[42]</sup>。

用于光催化水分解的半导体, 其带边位置(导带底和价带顶)需要跨越水的氧化还原电位( $\text{H}^+/\text{H}_2$ : -4.44 eV 和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ : -5.67 eV)。因此, 首先计算了这 2 种不同构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的静电势能, 如图 4a 和 4b 所示。从图中可知, 由于结构的对称性被破坏, 这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的上下表面会存在一个静电势差( $\Delta\Phi$ ), 其中 Model-I 的  $\Delta\Phi$  为 1.41 eV, Model-II 的  $\Delta\Phi$  为 0.79 eV。由于静电势差的存在, 二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  中会存在一个内建电场, 该内建电场可以促进光生载流子在二维材料中实现空间分离, 降低光生电子-空穴对的复合概率, 从而提高光生载流子的利用效率<sup>[19, 39]</sup>。图 4c 和 4d 分别展示了 Model-I 和 Model-II 2 种构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的带边位置。从图中可以看出, 这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的导带底高于氢的还原电位, 而价带顶低于氧的还原电位, 说明二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  可用于光催化水分解。其中, Model-I (Model-II) 的导带底比  $\text{H}^+/\text{H}_2$  的还原电位高 0.87 eV (0.07 eV), 而价带顶比  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  的氧化电位低 1.57 eV (0.12 eV)。因此, 相比于 Model-II 构型的 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$ , Model-I 构型的 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  光生载流子可以提供更强的外部电势, 有利于水在其表面自发地发生分解。

### 3.3 光学性质

半导体光催化剂除了带边位置需要满足水的氧化还原电位外, 它的光吸收能力也相当重要。因此, 利用 PWmat 软件包<sup>[35, 36]</sup> 计算了二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的光吸收系数。为了证明通过 PWmat 计算的光吸收系数的可靠性, 首先同时使用 PWmat 和 VASP 软件包计算了 Model-I 和 Model-II 2 种构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的能带结构, 结果如图 5a 和 5b 所示。从图中可以看出, PWmat 和 VASP 给出了非常接近的电子能带结构, 使用 PWmat 软件包计算得到的 Model-I (Model-II) 的带隙值为 2.05 eV (0.47 eV), 比使用 VASP 软件包计算得到的带隙略小, 差值为 0.15 eV (0.17 eV)。进一步, 利用 PWmat 软件包使用 HSE 和 HSE+RPA 2 种方法计算了 Model-I 和 Model-II 2 种构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的光吸收系数, 如图 5c 和 5d 所示。从图中可以看出, 使用 HSE 和 HSE+RPA 方法计算得到的光吸收系数整体趋势基本一致, 在近红外区域可见光范围内使用 HSE+RPA 方法计算得到的光吸收系数稍微高于使用 HSE 方法得到的, 而在近紫外区域可见光范围使用 HSE+RPA 方法得到的光吸收系数略低于



使用 HSE 方法得到的。由于使用 RPA 的方法计算得到的光吸收系数更接近实验测量结果<sup>[43, 44]</sup>, 因此后面分析均基于 HSE+RPA 方法。Model-I 和 Model-II 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  在可见光区域的最大光吸收分别可以达到  $1.33 \times 10^5$  和  $1.19 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 表明这 2 种不同构型的材料

均拥有良好的光吸收能力。Model-I 在可见光区域范围内有 3 个吸收峰, 分别位于 412, 460 和 542 nm, 而 Model-II 同样也拥有 3 个吸收峰, 分别位于 418, 466 和 618 nm。优异的光吸收能力和适合的带边位置表明二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  是可用于水分解的优异光催化剂。

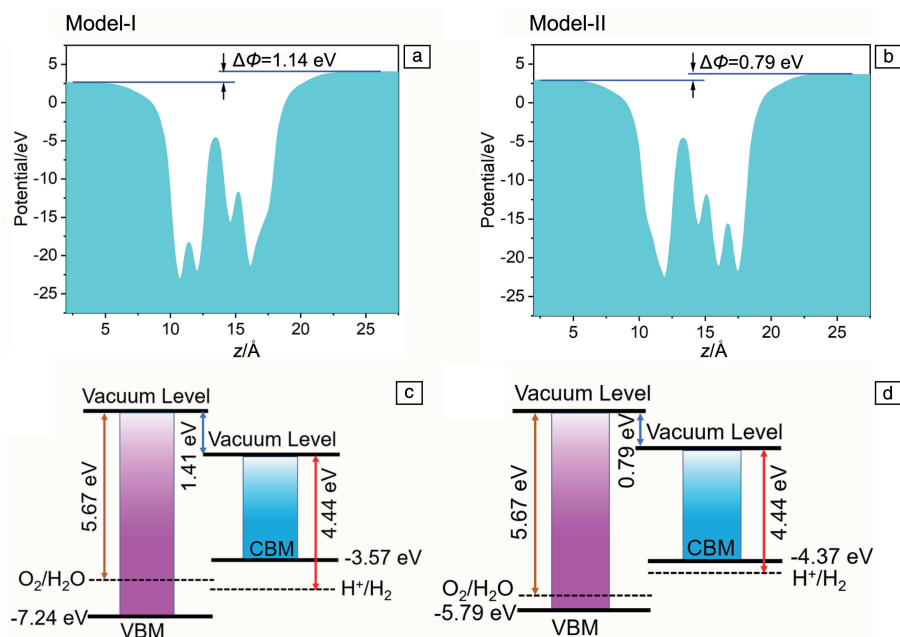


图 4 Model-I (a) 和 Model-II (b) 构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的静电势, Model-I (c) 和 Model-II (d) 构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的带边位置

Fig. 4 Electrostatic potentials and band edge positions of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  with Model-I (a, c) and Model-II (b, e)

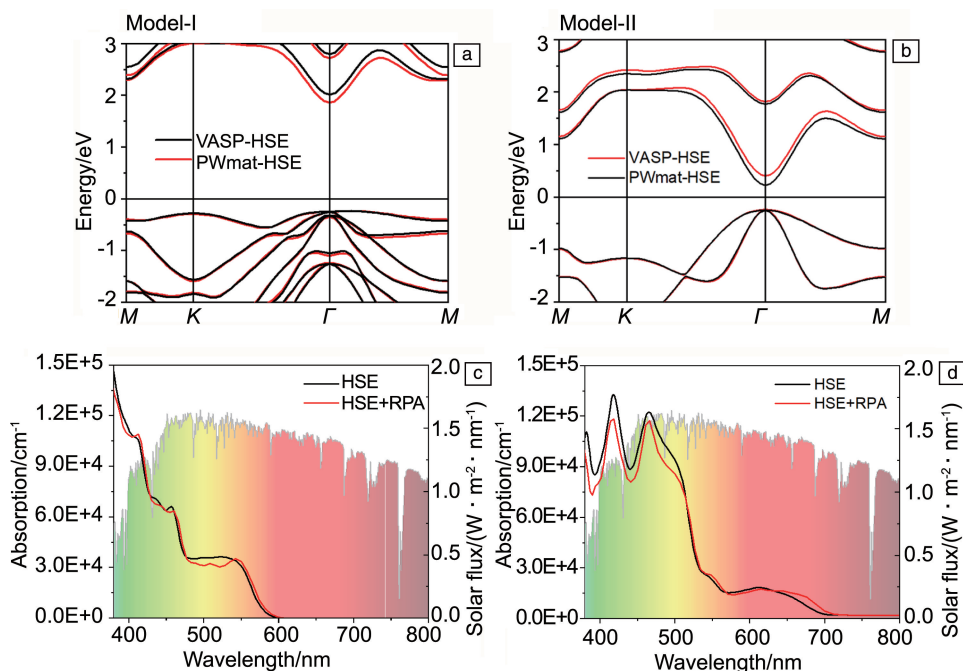


图 5 使用 PWmat 和 VASP 软件包计算得到的 Model-I (a) 和 Model-II (b) 构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的能带结构, 使用 PWmat 软件包基于 HSE 和 HSE+PRA 方法计算得到的 Model-I (c) 和 Model-II (d) 构型二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的光吸收系数

Fig. 5 The band structure of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  with Model-I (a) and Model-II (b) by using PWmat and VASP codes, the optical absorption coefficient of 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  with Model-I (c) and Model-II (d) by using HSE and HSE+PRA methods and PWmat codes

### 3.4 光催化性质

通过计算 HER 和 OER 过程中产生的中间体的吉布斯自由能 ( $\Delta G$ ) 来判断这 2 个反应在二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  表面的反应活性。 $\Delta G$  可以通过式(2)计算<sup>[45]</sup>:

$$\Delta G = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S \quad (2)$$

其中  $\Delta E$  为每一步的总能量差,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$  和  $\Delta S$  分别为每一步的吸附态和气相之间的零点振动能差和熵差,  $T$  代表温度 (298.15 K)。

HER 的反应过程可以分为 2 步, 存在一种中间体  $\text{H}^*$ , 反应方程如式(3)和式(4)所示。



其中  $*$  表示反应活性位点。从前文投影能带图可知, Model-I 的导带底是由上层的 Se 原子和下层的 Te 原子共同贡献的, 因此 HER 可能发生在其上下 2 个表面。而 Model-II 的导带底主要是由下表面的 Se 原子贡献, 因此 HER 只发生在其下表面。图 6a 为二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  HER 的  $\Delta G$  相图。由图中可知, 对于 Model-I, 在 Te 原子表面的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  为 1.95 eV, 而在 Se 原子表面的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  为 0.95 eV。值得一提的是, 在 Model-I 二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的 Se 原子表面的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  比二维 Janus  $\text{WS}_2\text{Te}$  表面 HER 的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  (2.5 eV)<sup>[24]</sup> 要低的多, 而与二维 Janus  $\text{Pd}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  的 (0.77 eV)<sup>[46]</sup> 接近。当在光照的条件下, 电子受到激发从价带跃迁到导带中, 冷却到导带底参与水分解的还原反应。此时, 光生电子可以提供的外部电势为 0.87 eV。当 HER 发生在 Te 表面时, 在施加了 0.87 eV 外部电势后, 其  $\Delta G_{\text{H}^*}$  变为 1.08 eV, 相对大的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  表明 HER 在 Te 表面不能够自发进行。然而当 HER 发生在 Se 原子表面的时候, 在施加 0.87 eV 的外部电势后, 其  $\Delta G_{\text{H}^*}$  为 0.08 eV, 非常接近 0, 说明 HER 可以在 Se 原子表面自发进行。而 Model-II 的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  为 1.29 eV, 即使施加了光生电子提供的外部电势 (0.07 eV) 后,  $\Delta G_{\text{H}^*}$  仍然相对较大, 表明 Model-II 对于 HER 是惰性的。

OER 过程会产生 3 个中间体, 分别为  $\text{OH}^*$ 、 $\text{O}^*$ 、 $\text{OOH}^*$ , 反应方程如式(5)~式(8)所示:



反应总共分为 4 步, 每一步都有一个电子转移。由于 Model-I 的价带顶主要由 Se 原子贡献, 而 Model-II 的价带顶是由 Te 原子贡献。因此, Model-I 的 OER 将发生在 Se 原子表面, 而 Model-II 的 OER 将发生在 Te 原子表面。图 6b 为二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  OER 产生中间体的  $\Delta G$  阶梯图。从图中可以知道, 在没有光照的条件下, Model-I 和

Model-II 的 OER 的决速步骤都是生成  $\text{OOH}^*$  中间体的式 (7), 对应  $\Delta G_{\text{OOH}^*}$  分别为 2.72 和 2.58 eV。在有光照的条件下, Model-I 和 Model-II 的光生空穴分别可以提供 2.8 和 1.35 eV 的外部电势。此时, 当施加 2.8 eV 外部电势后, Model-I 发生 OER 的每一步的中间体的吉布斯自由能都呈现逐步下降趋势, 表明在光照条件下 Model-I 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的 OER 过程可以自发地发生。而对于 Model-II 构型, 在施加 1.32 eV 的外部电势后, 形成  $\text{OOH}^*$  中间体的吉布斯自由能表现出上升趋势。因此, OER 过程在 Model-II 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  上不能自发发生。

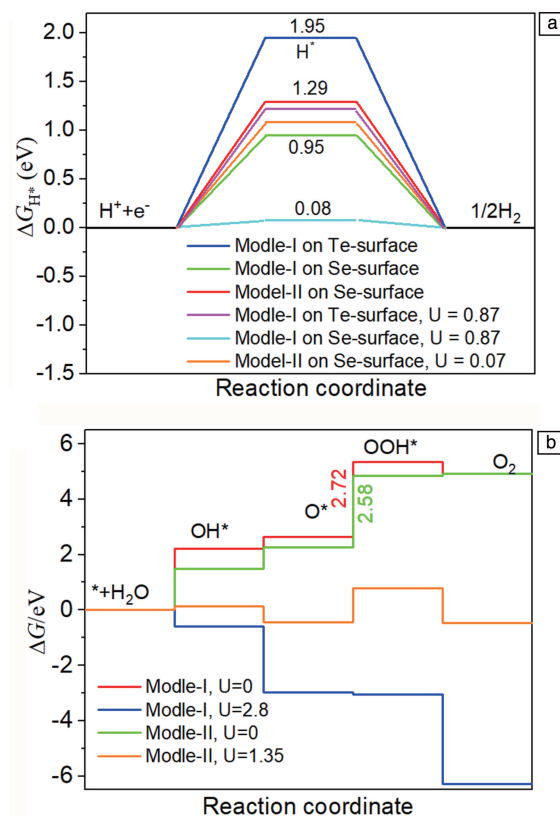


图6 二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  上析氢反应 (a) 与析氧反应 (b) 的吉布斯自由能相图

Fig. 6 The Gibbs free energy diagrams of hydrogen evolution reaction (a) and oxygen evolution reaction (b) on 2D Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$

## 4 结论

本文基于密度泛函理论计算, 系统研究了二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的电子结构、带边位置、光学性质以及光催化水分解性质。根据原子配位的不同, 二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  拥有 Model-I 和 Model-II 2 种不同构型。这 2 种构型都拥有良好的晶格稳定性和热稳定性。其中 Model-I 是一种宽禁带间接带隙半导体, 而 Model-II 是一种窄带隙直接带隙半导体, 带隙值分别为 2.20 和 0.64 eV。Model-I 和

Model-II 这 2 种构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  的带边位置都满足水的氧化还原电位且拥有良好的光吸收能力, 是潜在可用于水分解的光催化剂。此外, 在太阳光照射条件下, 水分解的整个过程可以在 Model-I 构型的二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  表面自发地发生。这些理论计算结果表明二维 Janus  $\text{In}_2\text{SSeTe}$  是一种优异的用于水分解的光催化材料。

## 参考文献 References

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Science[J], 2004, 306(5696): 666–669.
- [2] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* Nature Materials[J], 2009, 8(1): 76–80.
- [3] LI R, YU X, WEN C, *et al.* Chinese Journal of Structure Chemistry[J], 2021, 39(7): 1243–1251.
- [4] ZHU X, ZHANG T, SUN Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(17): 1605776.
- [5] LU Q, YU Y, MA Q, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(10): 1917–1933.
- [6] LI M, CUI Z, LI E. Ceramics International[J], 2019, 45(11): 14449–14456.
- [7] YI J, LI H, GONG Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 243: 330–336.
- [8] PARZINGER E, MILLER B, BLASCHKE B, *et al.* ACS Nano[J], 2015, 9(11): 11302–11309.
- [9] PENG Q, XIONG R, SA B, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2017, 7(13): 2744–2752.
- [10] LIN J, ZHANG B, ZHENG T. Journal of Physical Chemistry C[J], 2019, 123(45): 27697–27703.
- [11] WEN C, ZHANG Z, GUO Z, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter[J], 2020, 32(6): 065501.
- [12] ZHONG Q, LI Y, ZHANG G. Chemical Engineering Journal[J], 2021, 409: 128099.
- [13] GUO Z, ZHOU J, ZHU L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(29): 11446–11452.
- [14] HONG L F, GUO R T, YUAN Y, *et al.* Materials Today Energy[J], 2020, 18: 100521.
- [15] ZHANG Y, SA B, MIAO N, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, 9(17): 10882–10892.
- [16] WANG H, JIANG S, CHEN S, *et al.* Chemical Science[J], 2017, 8(5): 4087–4092.
- [17] SU T, SHAO Q, QIN Z, *et al.* ACS Catalysis[J], 2018, 8(3): 2253–2276.
- [18] ZHAO P, MA Y, LV X, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 51: 533–538.
- [19] FU C F, SUN J, LUO Q, *et al.* Nano Letter[J], 2018, 18(10): 6312–6317.
- [20] JU L, SHANG J, TANG X, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2020, 142(3): 1492–1500.
- [21] SUN M, SCHWINGENSCHLÖGL U. Chemistry of Materials[J], 2020, 32(11): 4795–4800.
- [22] ZHOU Y, ZHOU L, HE J. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2022, 14(1): 1643–1651.
- [23] JI Y, YANG M, LIN H, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2018, 122(5): 3123–3129.
- [24] JAMDAGNI P, PANDEY R, TANKESHWAR K. Nanotechnology[J], 2021, 33(2): 025703.
- [25] GAO X, SHEN Y, LIU J, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2021, 9(42): 15026–15033.
- [26] WANG P, LIU H, ZONG Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13(29): 34178–34187.
- [27] HAFNER J. Journal of Computational Chemistry[J], 2008, 29(13): 2044–2078.
- [28] WANG G, PENG L, LI K, *et al.* Computational Materials Science[J], 2021, 186: 110064.
- [29] BLOCH P E. Physical Review B Condensed Matter[J], 1994, 50(24): 17953–17979.
- [30] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Physical Review Letters[J], 1996, 77(18): 3865–3868.
- [31] PERDEW J, BURKE K, ERNZERHOF M J P R L. Physical Review Letters[J], 1998, 80(4): 891.
- [32] TOGO A, OBA F, TANAKA I. Physical Review B[J], 2008, 78(13): 134106.
- [33] NOSÉ S. Journal of Chemical Physics[J], 1984, 81(1): 511–519.
- [34] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Journal of Chemical Physics[J], 2003, 118(18): 8207–8215.
- [35] BANERJEE S, JIANG X, WANG L W. Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2018, 20(14): 9471–9479.
- [36] WENG M, LI S, ZHENG J, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2018, 9(2): 281–285.
- [37] XIONG R, LI W, ZHANG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2022, 10(29): 10480–10490.
- [38] LU J, WEI A, ZHAO Y, *et al.* ACS Photonics[J], 2018, 5(12): 4912–4919.
- [39] TAO X, GU Y. Nano Letter[J], 2013, 13(8): 3501–3505.
- [40] MIAO N, XU B, BRISTOWE N C, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(32): 11125–11131.
- [41] SA B, LI Y L, QI J, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2014, 118(46): 26560–26568.
- [42] YU Y, ZHOU J, GUO Z, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13(24): 28090–28097.
- [43] BERNARDI M, PALUMMO M, GROSSMAN J C. Physical Review Letters[J], 2012, 108(22): 226805.
- [44] MORTAZAVI B, SHAHROKHI M, ZHUANG X, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2022, 10(1): 329–336.
- [45] NØRSKOV J K, ROSSMEISL J, LOGADOTTIR A, *et al.* Journal of Physical Chemistry B[J], 2004, 108(46): 17886–17892.
- [46] LUO Y, SUN M, YU J, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2021, 33(11): 4128–4134.

(编辑 费蒙飞)