

石墨烯/BiOI纳米复合物电子结构和光学性质的第一性原理模拟计算

王逸飞 李晓薇

First-principle calculation on electronic structures and optical properties of hybrid graphene and BiOI nanosheets

Wang Yi-Fei Li Xiao-Wei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 116301 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172220

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172220>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I11>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算](#)

First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

物理学报.2018, 67(7): 076301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172491>

[扭转形变对石墨烯吸附O原子电学和光学性质影响的电子理论研究](#)

Electron-theoretical study on the influences of torsional deformation on electrical and optical properties of O atom absorbed graphene

物理学报.2017, 66(24): 246301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.246301>

[单层GaSe表面Fe原子吸附体系电子自旋性质调控](#)

Modification of spin electronic properties of  $Fe_n$ /GaSe monolayer adsorption system

物理学报.2017, 66(16): 166301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166301>

[Rh\(111\)表面NO分子对多层膜的原子结构](#)

Structure of NO dimer multilayer on Rh(111)

物理学报.2017, 66(2): 026301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026301>

[Au\(111\)表面甲基联二苯丙硫醇盐单层膜的原子结构](#)

Structure of BP3S monolayer on Au(111)

物理学报.2016, 65(21): 216301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.216301>

# 石墨烯/BiOI纳米复合物电子结构和光学性质的第一性原理模拟计算\*

王逸飞 李晓薇†

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 非金属矿物和固废资源材料化利用北京市重点实验室, 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

(2017年10月12日收到; 2018年2月28日收到修改稿)

光催化材料在解决能源短缺和环境污染等问题方面具有广泛的应用前景, 本文通过构建 BiOI 纳米薄膜并将其与石墨烯复合起来, 得到具有较高的比表面积和良好的光催化活性的纳米复合物光催化材料. 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法分别计算了单层和双层 BiOI 纳米片及其与石墨烯复合结构的电子结构和光学性质, 并考虑了 BiOI 中的 Bi, O, I 三种空位缺陷对电子结构和光学特性的影响. 计算结果表明, 由于 BiOI 和石墨烯之间的相互作用, 在石墨烯和 BiOI 界面处自发发生电荷转移, 形成电子-空穴对, 且石墨烯衬底可有效提高 BiOI 对可见光的光吸收, 提高其光催化活性. 对空位缺陷的计算表明, Bi 空位缺陷可促进石墨烯和 BiOI 之间的电荷转移, 形成更多的层间电子-空穴对; 相反, O 和 I 空位缺陷则抑制层间电荷转移, 减少电子-空穴对的生成.

**关键词:** 光催化, 密度泛函理论, 电荷转移, 电子-空穴对**PACS:** 63.20.dk, 73.20.At, 65.40.gh**DOI:** 10.7498/aps.67.20172220

## 1 引言

进入 21 世纪以来, 随着社会经济的快速发展, 环境污染问题日益严重. 据报道, 我国平均每年排放染料废水约 300—400 万吨. 由于染料废水具有成分复杂、毒性强、色度深、有机物和无机盐的浓度高、可生化性差等缺点, 采用传统的物理、生化或化学氧化法处理此类废水普遍存在处理周期长、降解速率低等问题<sup>[1,2]</sup>. 利用具有成本低、环境友好等特点的光催化材料是解决能源危机和环境污染问题的有效途径之一. 作为新材料的代表之一, 光催化剂诞生于 20 世纪 70 年代, 目前已应用于环境净化、自清洁材料、光解水制氢、太阳能电池、癌症医疗等多个前沿领域. 光催化技术在常温、常压下就可以进行, 能够彻底破坏有机或无机污染物, 并使

之完全、快速氧化为  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等无害物质, 避免了二次污染, 从而达到净化环境的目的, 光催化技术在解决能源短缺和环境污染等问题方面具有广泛的应用前景<sup>[3-5]</sup>. 开发能够被可见光激发的光催化材料正日益引起人们的重视.

近年来, 一类新型的光催化材料 Bi 基光催化材料备受关注, 其固有的层状结构和电子特征赋予了它良好的光催化活性. 这些层状结构能够自建内部静电场, 有利于光电子和空穴的分离与迁移, 且 Bi 基材料具有适当大小的禁带宽度, 使得此类光催化剂能够很好地吸收可见光<sup>[6-8]</sup>. 魏平玉等<sup>[9]</sup>研究表明, 卤氧化铋  $\text{BiOX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 具有较高的光催化活性和稳定性, 其光催化活性高于  $\text{TiO}_2$ . 在  $\text{BiOX}$  中, BiOI 在可见光范围内显示出最好的吸收特性, 并且在可见光照射下对有机污染物降解有着最佳的光催化活性. Wang 等<sup>[10]</sup>采用第一

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11404294)、中央高校基本科研业务费(批准号: 2652017333)和中国地质大学(北京)大学生创新性实验计划(批准号: 2016AB024)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [lixiaowei@cugb.edu.cn](mailto:lixiaowei@cugb.edu.cn)

性原理计算研究表明, BiOI 具有有利的带隙、轻电子有效质量和优异的光学性质. 由于弱的层间相互作用, BiOI 的电子性质是稳定的, 并且几乎不依赖于 BiOI 纳米片层的厚度. Zhao 和 Dai<sup>[11]</sup> 研究表明, 由于量子限制效应, BiOI 电子结构会随层厚减小而变化, 可以明显提高光生载流子的迁移率. 此外, 量子限制效应还导致内建电场明显增强, 可进一步提高 BiOI 超薄膜的光催化效率.

石墨烯是由单层碳原子六方最紧密堆积而成的理想二维晶体, 禁带宽度为零, 具有很高的比表面积, 对有机物有良好的吸附效果<sup>[12]</sup>. 大量研究表明, 石墨烯独特的电子传输特性能够有效地降低空穴和电子复合概率, 提高复合催化材料的光催化活性和光稳定性. 例如: Du 等<sup>[13]</sup> 研究表明, 石墨烯与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合后, 因石墨烯和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间的相互作用, 不仅降低了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的带隙, 而且使得纳米复合材料具有更稳定的电子-空穴对, 从而提高 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性. 除了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 外, Gao 等<sup>[14]</sup> 研究表明, 石墨烯和 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜复合后, 因二者之间的电荷转移, 使得光吸收发生明显的红移, 并增强其在可见光区域的吸收强度, 同样也可以提高 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的光催化活性.

本文基于石墨烯可以有效提高 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的光催化活性, 通过构建 BiOI 纳米薄膜并将其与石墨烯复合起来, 进而得到具有较高的比表面积和良好的光催化活性的纳米复合物光催化材料, 并采用第一性原理计算方法研究了它们的电子结构和光吸收特性.

## 2 计算方法与结构模型

### 2.1 计算方法

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波赝势方法, 利用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 软件包进行计算<sup>[15,16]</sup>. 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行处理<sup>[17]</sup>. 平面波截断能设置为 500 eV, Brillouin 区的 *K* 点采用 Monkhorst-Park 方法<sup>[18]</sup>. 结构优化和态密度的计算分别采用 4 × 4 × 1 和 8 × 8 × 1 的 *K* 点. 结构优化采用共轭梯度优化法. 各个离子之间相互作用的收敛标准设置为 0.02 eV/Å, 能量收敛标准为 1 × 10<sup>-5</sup> eV. 此外, 为了准确地描述层间弱的相

互作用, 计算中加入了 Grimme 形式的 DFT-D2 方法对层间的范德瓦耳斯力进行矫正<sup>[19]</sup>.

### 2.2 结构模型

BiOI 为 PbFCI 型层状结构, 属于四方晶系. BiOI 特殊的层状结构和层间弱的范德瓦耳斯力使其比较容易分离成二维薄膜结构. Zhang 等<sup>[20]</sup> 研究表明, 以 I 为终结原子的 {001} 面具有较小的解离能. 因此, 本文以 BiOI 的 {001} 面且终结原子为 I 原子的二维薄膜为研究对象, 厚度取 1 到 2 层. 图 1 (a)–(c) 所示的结构为二维 BiOI 薄膜的俯视图和侧视图. 为了和石墨烯晶格相匹配, 二维 BiOI 薄膜 (晶格常数为  $a = b = 4.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.39 \text{ \AA}$ ) 的晶胞取 3 × 3 × 1. 虽然 BiOI 和石墨烯晶格匹配时, 位置关系存在多种可能, 但彼此能量差异较小, 小于 0.1 eV, 光学和电学性质一致. 本文后面的计算采用图 1 (d) 和图 1 (e) 的结构, 用 BiOI-G 进行标记. 单层 BiOI 和石墨烯复合后, 每个晶胞含 114 个原子, 其中 C 原子 60 个, O, I 和 Bi 各 18 个. 此外, 本文还考虑了 BiOI 可能存在的 3 种空位缺陷, 包括 O, I 和 Bi 缺陷, 并详细研究了缺陷对二维 BiOI 和 BiOI-G 电子结构和光吸收性质的影响. 3 种缺陷结构模型对应图 1 中的红、绿、蓝圈的位置. 为了比较不同缺陷结构形成的难易程度, 本文按 (1) 式计算了各空位缺陷的形成能:

$$E_f = E_v + E_a - E_{\text{BiOI}}, \quad (1)$$

式中  $E_f$  为空位缺陷形成能;  $E_v, E_a$  分别为缺陷 BiOI 结构以及缺陷原子 (或离子) 的能量;  $E_{\text{BiOI}}$  为无缺陷 BiOI 结构的能量, 计算结果如表 1 所列.

对于带电缺陷情况, 本文考虑了 O<sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, Bi<sup>3+</sup> 带电离子. 从表 1 可知, I 缺陷的形成能最小, 而 Bi 缺陷的形成能最大, 尤其是带电的 Bi 缺陷对应的形成能最大, 最不容易形成. 对比各不带电和带电缺陷的形成能可知, 除了带电 O 缺陷比其不带电缺陷具有较小的形成能外, 不带电的 I 和 Bi 缺陷都具有较小的缺陷形成能. 为了保持缺陷结构的电中性, 在后面的计算中只考虑了不带电缺陷的 BiOI.

表 1 空位缺陷的形成能  
Table 1. Formation energy of vacancy defects.

缺陷类型	O	I	Bi	O <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	Bi <sup>3+</sup>
$E_f/\text{eV}$	5.89	1.63	8.30	3.15	2.21	39.52

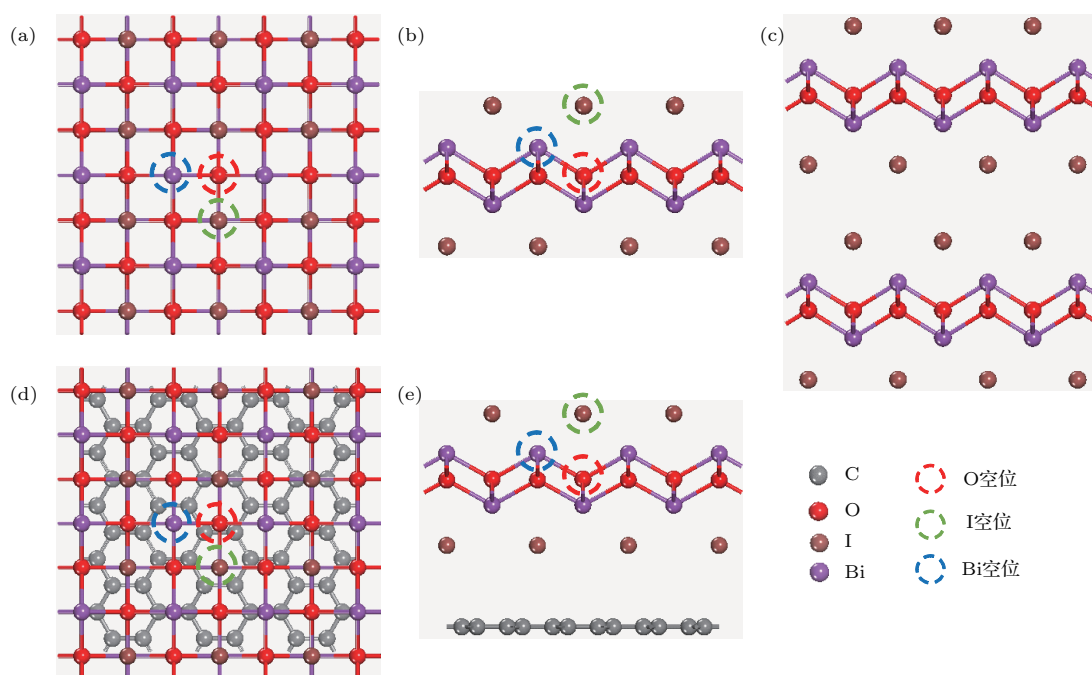


图1 BiOI和BiOI-G的几何结构 (a) BiOI俯视图; (b), (c)单层和双层BiOI侧视图; (d), (e)单层BiOI-G俯视图和侧视图(红、绿、蓝圈位置分别表示O、I和Bi空位缺陷)

Fig. 1. Geometric structures of BiOI and BiOI-G: (a) Top view of BiOI; (b) and (c) side view of single and double layer BiOI; (d) top view and (e) side view of single layer BiOI-G (red, green and blue circle positions represent O, I, and Bi vacancy defects, respectively).

BiOI与石墨烯复合后,考虑到结构的对称性,O缺陷对应一种结构,Bi和I缺陷都存在两种结构,一种是缺陷位于BiOI层靠近石墨烯的一侧,另一种则是位于与石墨烯相反的一侧.对两种模型的计算结果表明,两种缺陷位置均是位于外侧时具有更低的能量,即结构更稳定.因此后面的计算选取的都是能量最低的结构.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 电子能带

带隙是半导体的重要特征参数,与晶体结构和原子的键合性质有关.图2(a)所示为单层BiOI的电子能带图,带隙 $E_g$ 为1.48 eV,较采用杂化泛函(HSE)方法计算的2.45 eV有所降低.当石墨烯与BiOI复合后,BiOI的能带结构发生改变,价带和导带均向能量较低处移动.与BiOI的电子能带图对比可知,复合结构在费米面附近出现了相对离域的电子能带分布,说明其具有金属性.而石墨烯的电子能带对应的狄拉克点则远离了费米面,向导带方向移动.由此可以说明,因为石墨烯和BiOI之间的范德瓦耳斯相互作用,导致电子在BiOI和石墨烯

层间发生转移.石墨烯失去电子,导致石墨烯空位掺杂,原来的价带将部分成为导带.而BiOI获得电子,情况与石墨烯相反.因此,石墨烯和BiOI之间形成了电子-空穴对,电子位于BiOI,而空穴位于石墨烯中.

当BiOI有空位缺陷时,能带结构和缺陷位置有关.如图2(b)—(d)所示,O缺陷对应的是间接带隙的半导体,带隙大小约为1.02 eV,小于无缺陷结构的带隙,而I缺陷对应的价带和导带相对于无缺陷结构均向下移动,相反Bi缺陷对应的能带向上移动.从图中可以看出I和Bi缺陷对应的能带都有部分穿过费米面,从而表现出金属性.因此,缺陷对BiOI的电子结构有着重要的影响.

含有缺陷的BiOI和石墨烯复合后,其电子能带的变化仍和缺陷位置有关.从图2(f)—(h)可以看出,Bi缺陷对应的石墨烯狄拉克点上移最多,O缺陷次之,而I缺陷对应的电子能带移动最少.此外,含缺陷的BiOI与石墨烯复合后,BiOI对应的能带移动也存在着区别.含有O缺陷时,复合物中BiOI对应的能带下移.含有I缺陷时,BiOI对应的电子能带则有少许的上移.而Bi缺陷对应的BiOI的能带则几乎没有发生移动.



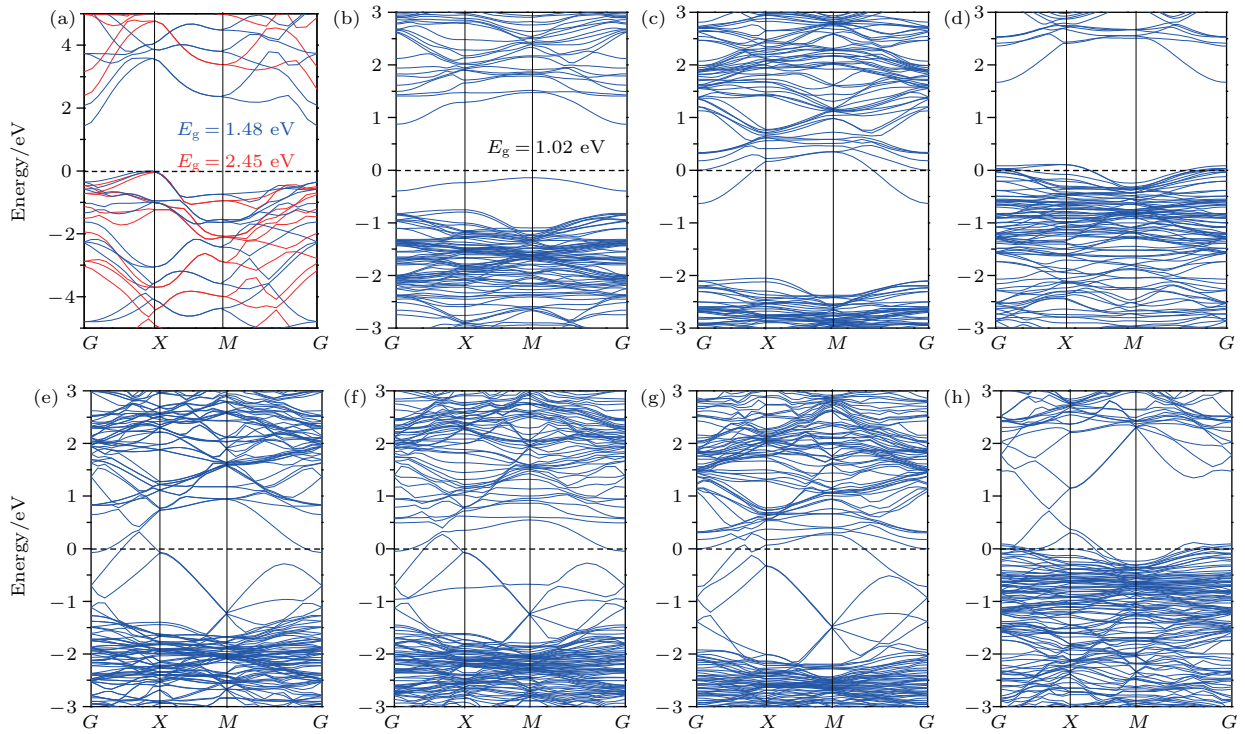


图2 电子能带结构 (a) 单层 BiOI 和 (e) BiOI-G; (b) O 缺陷, (c) I 缺陷, (d) Bi 缺陷的单层 BiOI; (f) O 缺陷, (g) I 缺陷, (h) Bi 缺陷的单层 BiOI-G (红色部分采用 HSE 计算)

Fig. 2. Electronic band structures of (a) single-layer BiOI and (e) BiOI-G, (b)–(d) BiOI and (f)–(h) BiOI-G with O, I, Bi vacancy, respectively (The red lines represent HSE results).

### 3.2 分波态密度

为了进一步分析 BiOI 与石墨烯复合前后电子结构的变化以及缺陷对其电子密度分布的影响, 本文进一步计算了各结构的分波态密度 (PDOS), 计算结果如图 3 所示. 计算表明, 对于无缺陷结构, 费米面附近的态密度主要由 p 轨道的电子占据, 而 s 和 d 轨道的电子占据较小. 与石墨烯复合后, 对比图 3(a) 和图 3(e) 可知, BiOI 的态密度向能量低的方向移动, 而石墨烯中 C 原子的态密度则向能量较高处移动. 即由于石墨烯的存在, BiOI 对应的价带顶远离了费米面, 而导带底则靠近了费米面. 这主要是由于石墨烯和 BiOI 之间的范德瓦耳斯力使得二者的电荷发生了重构.

当 BiOI 存在空位缺陷时, 态密度的变化和缺陷位置有关. 和石墨烯复合前, 如图 3(b) 所示, O 缺陷结构对应的 O, I 和 Bi 的态密度都向能量较低处移动, 且在价带顶出现的缺陷能级主要由 Bi 贡献, 从而导致较低的带隙. 当存在 I 缺陷时, BiOI 对应费米面附近的价带和导带的 PDOS 向左有较大的移动, 表现出金属性, 通过分析分波态密度可知, 其金属性主要来自于 Bi 6p 态的电子贡献. 与

O 和 I 缺陷相反, 当存在 Bi 缺陷时, 如图 3(d) 所示, PDOS 向右偏移, 这与图 2 所示的能带结构的变化一致, 并且在费米能级附近的态密度也有所增加, 其表现出金属性.

当含有缺陷的 BiOI 和石墨烯复合后, 对应的态密度变化和无缺陷结构并不完全一样, 其态密度变化和缺陷有关. 因此, 不同的缺陷会导致 BiOI 和石墨烯层间不同的电荷转移. 对比图 3(f)–(h) 可知, O 缺陷的 BiOI 和石墨烯复合后 PDOS 向左移动, 这一结构和无缺陷结构相似. 不同的是 I 和 Bi 缺陷 BiOI 和石墨烯复合前后的态密度变化并不明显. 由于 Bi 缺陷对应的石墨烯的态密度向右移动较多, 因此 Bi 缺陷对应的电荷重构会多于 I 缺陷. 为了更深入地分析 Bi 缺陷对应的电荷转移机制, 图 3(d) 和图 3(h) 用虚线给出了 I 的 s, p, d 轨道的态密度分布. 对比图 3(d) 和图 3(h) 可以看出, 复合前在费米面附近的态密度由 I 的 d 轨道占据, 而复合后, 费米面附近的态密度则由 I 的 s 轨道占据, 且 I 的 d 轨道态密度向左移动, 而复合前后 I 的 p 轨道的位置变化较小. 因此, Bi 缺陷的 BiOI 和石墨烯复合后仍然存在电荷转移.

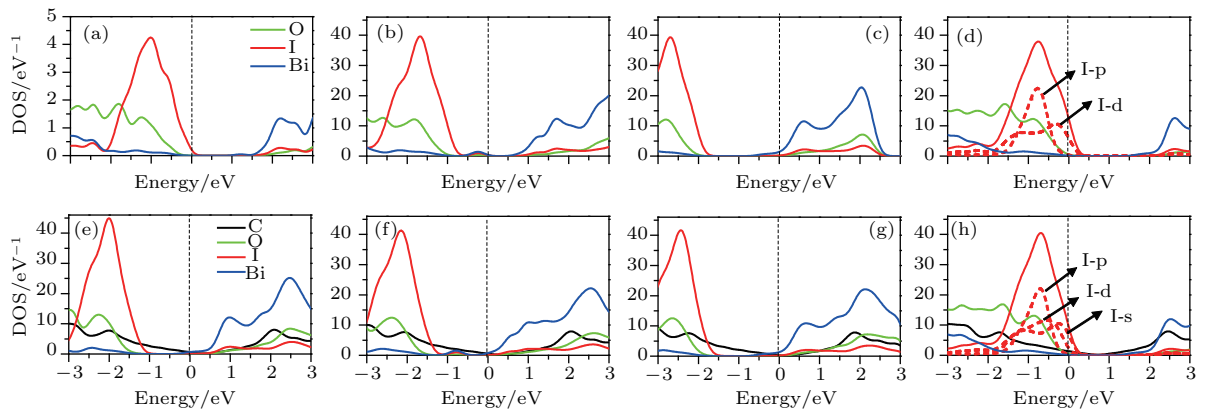


图3 (a) BiOI 和 (e) BiOI-G 的分波态密度 (PDOS) 图; (b) O 缺陷, (c) I 缺陷, (d) Bi 缺陷 BiOI; (f) O 缺陷, (g) I 缺陷, (h) Bi 缺陷 BiOI-G 的分波态密度

Fig. 3. Partial density of electronic states (PDOS) of (a) BiOI and (e) BiOI-G, (b)–(d) BiOI and (f)–(h) BiOI-G with O, I, Bi vacancy, respectively.

### 3.3 差分电荷密度

为了更直观地观察电荷转移情况, 本文计算了复合结构的差分电荷分布. 差分电荷密度的计算公式为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{BiOI-G}} - \rho_{\text{G}} - \rho_{\text{BiOI}}, \quad (2)$$

$\Delta\rho$  为差分电荷密度,  $\rho_{\text{BiOI-G}}$  为复合物 BiOI-G 的电荷密度,  $\rho_{\text{G}}$  和  $\rho_{\text{BiOI}}$  分别为石墨烯和 BiOI 的电

荷密度. 计算结果表明, 电荷由石墨烯向 BiOI 迁移, 且 Bi 缺陷复合结构的电荷迁移最多, 无缺陷复合结构次之, I 缺陷复合结构对应的迁移最少. 在电荷等值面取  $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$  时, 只能看到无缺陷、O 或 Bi 缺陷 BiOI-G 的电荷转移 (如图 4 所示), 而 I 缺陷的电荷转移只有取更小的等值面时才可见, 也就是说 I 缺陷对应的电荷转移很少. 因此, 石墨烯和 BiOI 复合之后, 在界面处可以自发产生电荷转移, 形成电子-空穴对.

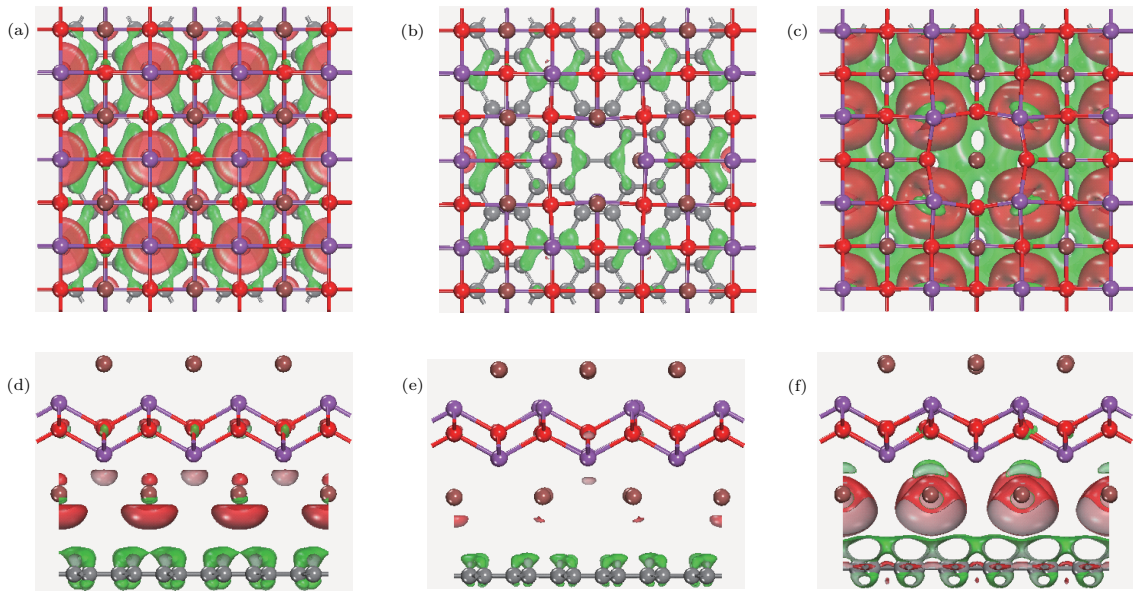


图4 石墨烯和 BiOI 界面处的差分电荷密度 (a)–(c) 无缺陷, O 缺陷, Bi 缺陷的 BiOI-G 的俯视图; (d)–(f) 无缺陷, O 缺陷, Bi 缺陷的 BiOI-G 的侧视图 (红色和绿色区域分别表示电子的累积与缺失. 电荷等值面为  $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$ )

Fig. 4. Charge density difference between graphene and BiOI: (a)–(c) Top view of perfect, O, Bi vacancy-defected BiOI-G, respectively; (d)–(f) side view of perfect, O, Bi vacancy-defected BiOI-G, respectively (red and green areas represent electrons accumulation and depletion, respectively. The isovalue is  $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ).

### 3.4 功函数

功函数能够反映出界面电荷迁移的难易程度, 可用来进一步分析 BiOI 和石墨烯层间电荷转移的机制. 功函数 ( $\phi$ ) 计算公式为<sup>[21]</sup>

$$\phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}, \quad (3)$$

其中  $E_{\text{vac}}$  和  $E_{\text{F}}$  分别表示真空中靠近表面的电子能量和费米能. 图 5 (a)—(d) 给出了 BiOI 以及含有 O, I, Bi 三种缺陷的 BiOI 的功函数, 分别是 6.24, 5.41, 4.45 和 6.50 eV. 图 5 (e)—(h) 分别为 BiOI 和 O, I, Bi 缺陷的 BiOI 分别与石墨烯复合后的功函

数, 大小分别为 4.91, 4.79, 4.39 和 5.93 eV. 通过对比, 可以看出 O 和 I 缺陷会降低 BiOI 的功函数, 相反 Bi 缺陷却使其功函数增大. 但与石墨烯复合后, 对应的功函数均降低, 分别降低了 1.33, 0.62, 0.06, 0.57 eV. 但 Bi 缺陷结构仍然具有较大的功函数. 通过对石墨烯的计算可得石墨烯的功函数为 4.69 eV, 小于 BiOI 和 O, Bi 缺陷 BiOI 的功函数, 但和 I 缺陷 BiOI 的功函数比较接近. 因此, BiOI 和 O, Bi 缺陷 BiOI 相对于石墨烯具有较高的功函数, 导致电子更容易从石墨烯迁移到 BiOI 和含有 O, Bi 缺陷的 BiOI 中, 而对于 I 缺陷的 BiOI, 二者的功函数比较接近, 对应界面处的电荷转移也比较少.

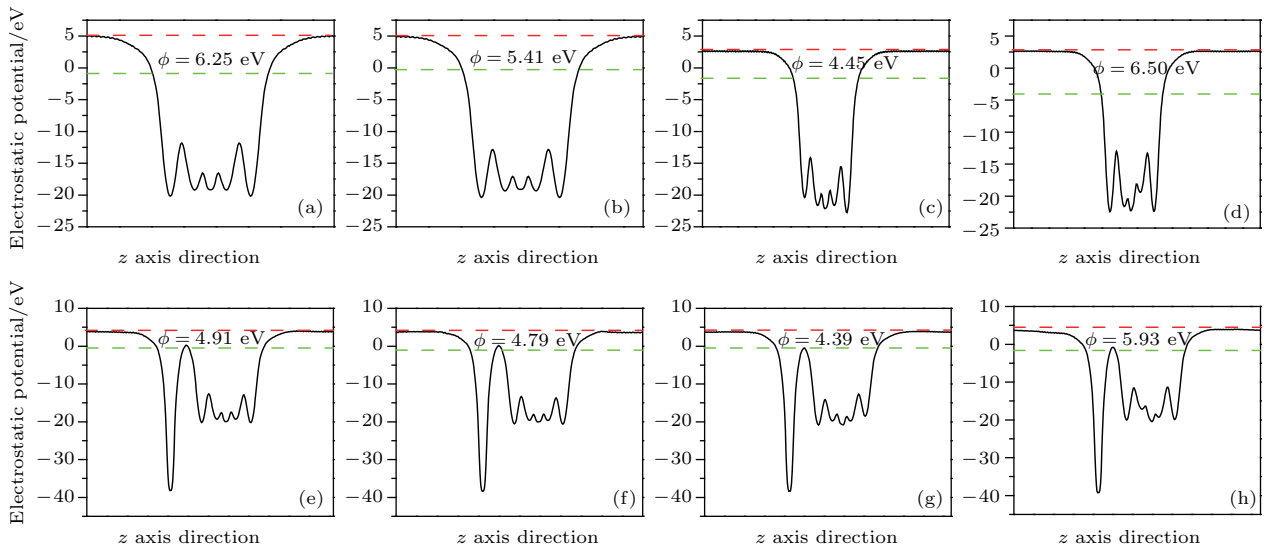


图 5 BiOI 和 BiOI-G 的功函数 (a) BiOI; (b)—(d) 含有 O, I, Bi 缺陷的 BiOI; (e) BiOI-G; (f)—(h) 含有 O, I, Bi 缺陷的 BiOI-G

Fig. 5. The work functions of BiOI and BiOI-G: (a) BiOI; (b)—(d) defected BiOI with O, I, Bi vacancy, respectively; (e) BiOI-G; (f)—(h) defected BiOI-G with O, I, Bi vacancy, respectively.

总之, Bi 空位缺陷增大了 BiOI 的功函数, 拉大了 BiOI 的和石墨烯之间功函数的差距, 促使 BiOI 和石墨烯界面处可以自发地产生更多的电荷转移, 即产生更多的电子空穴对. 而 O 和 I 空位缺陷则降低了 BiOI 的功函数, 尤其是 I 空位缺陷, 导致 BiOI 的功函数和石墨烯的接近, 从而抑制了层间的电荷转移.

### 3.5 光学性质

为描述 BiOI 的光学特性, 采用 (4) 式<sup>[22]</sup> 计算各结构的光吸收谱:

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

其中  $\varepsilon_1$  是介电函数的实部,  $\varepsilon_2$  是介电函数的虚部,  $\omega$  是光子的频率.

图 6 所示为计算得到的各结构的光吸收谱. 从图 6 (a) 可以看出 BiOI 可以吸收部分可见光, O 缺陷可以使其吸收更多的可见光, 而 I 和 Bi 缺陷则削弱了 BiOI 对可见光的吸收. 由于 GGA-PBE 方法会低估材料的带隙, 故在图 6 中的吸收谱对可见光的吸收较多. 若采用 HSE06 杂化泛函计算, 则对应吸收边的波长会降低约 200 nm<sup>[10]</sup>. 对比 BiOI 与石墨烯复合前后的光学特性可知, 复合后光在  $x, y$  极化方向的光吸收性质发生了改变, 表现出光吸收的各向异性, 这主要是因为 BiOI 和石墨烯复合后, 为了使二者的晶格相匹配, 二者的晶格常数发生



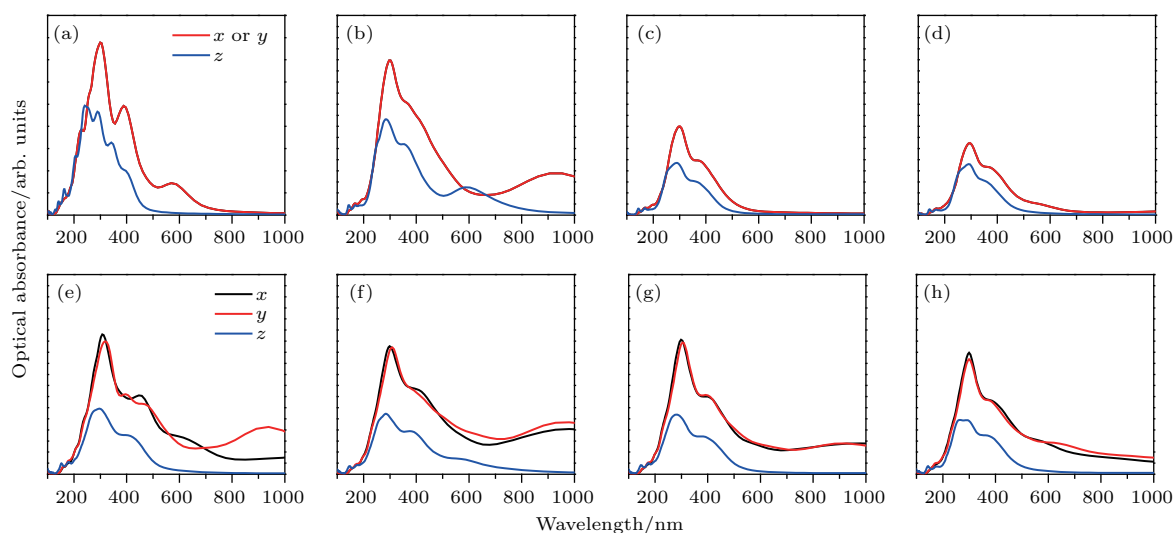


图6 BiOI和BiOI-G的光吸收谱( $x, y, z$ 分别代表不同的极化方向) (a)无缺陷BiOI; (b)–(d) O, I, Bi缺陷的BiOI; (e)无缺陷的BiOI-G; (f)–(h) O, I, Bi缺陷的BiOI-G

Fig. 6. Optical absorption spectra of BiOI and BiOI-G ( $x, y, z$  represent different polarization directions, respectively): (a) Perfect BiOI; (b)–(d) defected BiOI with O, I, Bi vacancy, respectively; (e) perfect BiOI-G; (f)–(h) defected BiOI-G with O, I, Bi vacancy, respectively.

了变化,复合后 $x$ 和 $y$ 方向的晶格常数不再严格相等,结构出现了各向异性,因此光吸收谱也表现出了各向异性.图6(e)–(h)表明,由于石墨烯衬底的作用,使得复合结构的光吸收发生明显的红移,并增强其在可见光区域的吸收范围.当BiOI存在空位缺陷时,O空位缺陷对应的复合结构在可见光具有相对较强的光吸收峰,表明石墨烯和缺陷的存在对提高BiOI对可见光的吸收性能有重要的影响,可提高其光催化活性.

## 4 结 论

石墨烯衬底可有效调节BiOI-G复合物中的电荷重构,使其界面自发地发生电荷转移,在界面处形成电子-空穴对,可以有效提高BiOI薄膜的光催化效率.

Bi空位缺陷可促进石墨烯与BiOI之间的电荷迁移,使界面处产生更多的电子-空穴对,提高纳米复合材料的催化活性,而I和O空位缺陷则会抑制界面处电子-空穴对的形成.

石墨烯衬底不仅可以提高BiOI薄膜对可见光的吸收范围,而且当和O空位缺陷同时存在时可提高BiOI薄膜的光吸收强度.

总之,石墨烯可以进一步提高BiOI的光催化活性和效率,且具有更好的光稳定性,而空位缺陷则可有效地调节BiOI的电子结构和光催化活性.

## 参考文献

- [1] Rauf M A, Ashraf S S 2009 *Chem. Eng. J.* **151** 10
- [2] Akpan U G, Hameed B H 2009 *J. Hazard. Mater.* **170** 520
- [3] Chen Y, Wang J Y, Li W Z, Ju M T 2016 *J. Mater. Eng.* **44** 103 (in Chinese) [陈昱, 王京钰, 李维尊, 鞠美庭 2016 材料工程 **44** 103]
- [4] Wang Z Y, Huang B B, Dai Y 2017 *Mater. China* **36** 7 (in Chinese) [王泽岩, 黄柏标, 戴瑛 2017 中国材料进展 **36** 7]
- [5] Jin T, Dai Y 2017 *Acta Phys. Chem. Sin.* **33** 295 (in Chinese) [荆涛, 戴瑛 2017 物理化学学报 **33** 295]
- [6] Huang H W, Han X, Li X W, Wang S H, Chu P K, Zhang Y H 2015 *Acs Appl. Mater. Interfaces* **7** 482
- [7] Jiang J, Zhang X, Sun P B, Zhang L Z 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 20555
- [8] Huang H W, He Y, Lin Z S, Kang L, Zhang Y H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 22986
- [9] Wei Y P, Yang Q L, Guo L 2009 *Prog. Chem.* **21** 1734 (in Chinese) [魏平玉, 杨青林, 郭林 2009 化学进展 **21** 1734]
- [10] Wang J J, Zhang M, Meng J, Li Q X, Yang J L 2017 *RSC Adv.* **7** 24446
- [11] Zhao Z Y, Dai W W 2015 *Inorg. Chem.* **54** 10732
- [12] Chen J H, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer M S 2008 *Nat Nanotechnol.* **3** 206
- [13] Du A J, Sanvito S, Li Z, Wang D W, Jiao Y, Liao T, Sun Q, Yun H N, Zhu Z H, Amal R, Smith S C 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4393
- [14] Gao H T, Li X H, Lü J, Liu G J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 16022
- [15] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 169
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758



- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Monkhorst H J, Pack D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [19] Grimme S 2006 *J. Comp. Chem.* **27** 1787
- [20] Zhang H, Liu L, Zhou Z 2012 *RSC Adv.* **2** 9224
- [21] Garg R, Dutta N K, Choudhury N R 2014 *Nanomaterials* **4** 267
- [22] Gajdos M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112

# First-principle calculation on electronic structures and optical properties of hybrid graphene and BiOI nanosheets\*

Wang Yi-Fei Li Xiao-Wei<sup>†</sup>

(National Laboratory of Mineral Materials, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

( Received 12 October 2017; revised manuscript received 28 February 2018 )

## Abstract

Photocatalytic technology has wide potential applications in the fields of energy generation and pollutant purification due to its advantages of low cost and environmental friendliness. Besides traditional photocatalysts of TiO<sub>2</sub> and ZnO, the developing of new photocatalyst with novel properties of strong oxidation, reduction ability, and visible light response has received more attention. Bismuth compounds, such as BiOX ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), exhibit highly efficient photocatalytic activity because of its layered structure and electronic characteristics. The special layered structure, resulting in built-in-field, is favorable for the separation and migration of photogenerated electrons and holes. Among BiOX compounds, BiOI has the best optical absorption characteristics in the range of visible light, and also has the best photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants under visible light irradiation. Graphene is an ideal two-dimensional crystal with zero band gap and a high specific surface area. Many researches have shown that graphene can effectively reduce recombination probability of hole and electron because of its unique electron transport property, and it can improve the photocatalytic activity and light stability of the composite catalytic materials.

In this paper, by constructing BiOI nanosheets and hybrid graphene/BiOI, the nanocomposite photocatalytic materials each with a high specific surface area and good photocatalytic activity are obtained. First-principle calculation based on density functional theory is used to investigate the electronic and optical properties of single/double layer BiOI nanosheets and their nanocomposites with graphene. Three kinds of vacancy defects, such as Bi, O and I in BiOI, are also considered. The calculated results show that the spontaneous charge transfer from graphene to BiOI takes place, forming electron-hole puddle because of the interface interaction between graphene and BiOI. Additionally, the hybrid graphene/BiOI complex displays an enhanced optical absorption behavior in the visible light region, improving its photocatalytic activity. The calculated results about the vacancy defects show that the Bi vacancy enhances the charge transfer between BiOI and graphene and forms more electron-hole puddles. In contrast, O and I defects restrain the charge separation between two layers and reduce the formation of electron-hole puddles.

**Keywords:** photocatalytic, density functional theory, charge transfer, electron-hole puddles

**PACS:** 63.20.dk, 73.20.At, 65.40.gh

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172220

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404294), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grand No. 2652017333), and the Students Innovative Experimental Project of China University of Geosciences (Beijing) (Grant No. 2016AB024).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [lixiaowei@cugb.edu.cn](mailto:lixiaowei@cugb.edu.cn)