

硼掺杂纤维红磷烯的电子结构 及其高效光催化析氢性能*

卢一林^{1)†} 董盛杰^{2)‡} 崔方超³⁾ 陈东明¹⁾ 毛卓⁴⁾

1) (渤海大学物理科学与技术学院, 锦州 121007)

2) (广东白云学院电气与信息工程学院, 广州 510450)

3) (渤海大学食品科学与工程学院, 锦州 121007)

4) (中国医学科学院北京协和医学院, 天津 300192)

(2025 年 4 月 24 日收到; 2025 年 5 月 27 日收到修改稿)

在能源危机与环境污染的双重挑战下, 光催化分解水制氢技术因其绿色可持续特性成为清洁能源领域的研究热点. 纤维红磷 (FRP) 作为一种新型准一维半导体材料, 凭借其适中的带隙、高载流子迁移率及优异的空气稳定性, 展现出显著的光催化析氢潜力. 基于第一性原理计算, 本文系统探究了一系列非金属元素 X ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Si}, \text{S}, \text{As}$ 和 Se) 掺杂对单层 FRP 电子结构及催化性能的调控机制. 结果表明, 杂质 X 能有效提升单层 FRP 的析氢反应 (HER) 活性. 其中, 4 种掺杂体系 (S 掺杂位点 1、B 掺杂位点 1/2/5) 表现出优异的 HER 催化活性. 尤其是 B 掺杂位点 2 体系, 具有最理想的氢吸附自由能, 其过电位与贵金属 Pt 催化剂相当. 电子结构分析发现, HER 催化活性的增强与吸附位点 $X p_z$ 带中心的下移密切相关, 氢吸附自由能与 $X p_z$ 带中心呈现正相关性, 表明 $X p_z$ 带中心可作为调控 HER 活性的关键电子描述符. 杂化泛函计算进一步证实, B 掺杂体系的带边位置能够横跨水的氧化还原电势两侧, 且光吸收范围覆盖可见光区域, 表明了该体系在光催化全解水应用中的热力学可行性与光谱响应优势. 该研究为基于非金属掺杂策略设计高效非金属基光催化材料提供了重要理论指导.

关键词: 纤维红磷烯, 掺杂, 光催化, 第一性原理

PACS: 73.20.At, 68.35.Dv, 78.20.Ci, 63.20.dk

CSTR: 32037.14.aps.74.20250540

DOI: 10.7498/aps.74.20250540

1 引言

在能源危机与环境污染的双重挑战下, 氢能凭借其高热值与零碳排放的显著优势, 正逐步成为极具发展潜力的清洁能源载体. 而光催化分解水技术通过半导体材料将太阳能直接转化为化学能, 为实现“人工光合作用”提供了理想途径. 自 1972 年

TiO_2 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, 光催化制氢依赖于宽光吸收、高性能以及高稳定性的析氢反应 (HER) 催化剂. 目前传统的宽禁带半导体 (如 TiO_2 , SrTiO_3), 虽然通过掺杂改性, 光吸收边红移, 但可见光催化活性不够理想^[2,3]. 而一些窄禁带半导体容易发生光腐蚀 (如 CdS) 并不适用于光催化水解反应. 因此, 探索高效、稳定

* 渤海大学海洋研究院开放课题 (批准号: BDHYYJY2023015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yilinlu@tju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: shengjiedong@tju.edu.cn

且经济的可见光响应的光催化材料是光催化制氢实用化的关键课题之一。

近年来, 基于环境友好的非金属及地球储量丰富元素构建的无金属半导体材料体系, 例如红磷 (RP)、黑磷 (BP) 等磷基材料以及共轭有机聚合物在光催化领域受到了广泛关注^[4-7]. 相较于 BP 同素异形体, RP 更易于制备, 成本更低且化学性质更稳定^[8]. 目前已知的红磷存在 5 种不同的形式, 即 I 型 (无定形红磷)、II 型、III 型、IV 型 (纤维红磷, FRP) 和 V 型 (紫磷, VP)^[9-12]. 其中, FRP 和 VP 具有相似的几何结构, 即均由两条磷原子链通过弱的范德瓦耳斯作用力结合组成. VP 的两条磷原子链相互垂直形成了层状的二维结构, 而 FRP 的两条磷原子链互相平行则形成了准一维结构^[13-15]. FRP 这种独特的准一维结构赋予了其奇异的物理化学性质而备受关注. 2014 年, Shen 等^[16] 开发了一种无需催化剂制备单晶 FRP 的高效低成本方法, 并发现制备的 FRP 是一种有潜力的光催化材料. 2023 年, Sun 等^[17] 对 FRP 单晶的合成方法进行了改善, 通过化学气相输运法成功实现了在衬底上直接生长具有 (001) 择优取向的高质量 FRP 薄片, 解决了当前块体单晶重复性差、形貌不可控以及溶剂污染等问题. 此外, FRP 具有优异的空气稳定性^[18], 且具有适当的带隙 (实验值 2.05 eV)^[19]、相对较高的载流子迁移率 ($\sim 499.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[20] 以及适合的带边位置 (满足光解水产氢、产氧的热力学要求)^[21] 使其成为理想的光催化析氢材料的候选者. Hu 等^[22] 发现准一维 FRP 的析氢活性高于大多数的磷光催化剂 (I 型 RP、块体 FRP、块体 BP 等)、单质介孔硅以及 TiO_2 等光催化剂. Wang 等^[23] 通过简易的静电自组装的方法构造了二维 (2D)/一维 (1D) 聚合物氮化碳 (PCN)/FRP 异质结. 在可见光照射下, PCN/FRP 异质结展现出良好的析氢活性 ($13.2 \mu\text{mol/h}$), 大致是原始 PCN 的 26.4 倍和 FRP 的 2.7 倍. 然而, 现有研究多聚焦于 FRP 本征特性与复合结构优化, 对其缺陷与活性位点构效关系却鲜有研究. 特别是缺陷工程对表面反应动力学的调控、析氢活性位点的影响机制等问题尚未得到系统探究与阐明, 制约了 FRP 基催化剂的高效设计与性能突破.

二维材料的核心竞争优势源于其高度可调的物理化学性质^[24-28]. 理论研究表明, 单层 FeClF 材料在电荷掺杂与应变工程调控下展现出独特的电

子结构响应: 当施加 -6% 双轴压缩应变时, 该体系可表现为自旋无能隙半导体, 而电荷掺杂可使其呈现出半金属性^[26]. 在双层 FeClF 体系中, 电场可以调节不同堆叠序的双层 FeClF 的谷自旋特性, 在特定堆叠模式下其谷劈裂值达到 108 meV, 展现出室温反常谷霍尔效应和谷操控的应用潜力^[27]. 此外, 近年来针对 BP 和 VP 的掺杂改性研究取得突破性进展^[29-36]. Liu 等^[29] 通过制备 Sn 掺杂 BP 催化剂, 发现 Sn 位点对水分子的选择性吸附使氮还原反应的氨产率提升近一个数量级; 在单层 VP 体系中, Bi 元素的引入可显著调节光吸收带边位置, 使其可见光催化效率提升并展现出在光解水领域的潜在应用价值^[31]. 值得关注的是, 非金属元素掺杂策略不仅可将 VP 转变为具有双极磁性的半导体材料^[32], 更能显著增强其析氢反应活性, 其中 N 和 Si 共掺杂体系的交换电流密度可达 $1.52 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ^[33]. 相较于 BP 和 VP 掺杂体系中取得的丰硕成果, FRP 掺杂的研究仍处于探索阶段. 现有文献尚未系统揭示不同掺杂位点对 FRP 电子结构的调控规律, 这导致对其催化性能优化缺乏理论指导. 基于此, 本研究采用第一性原理计算方法, 聚焦 B, C, N, O, Si, S, As, Se 这 8 种非金属原子对单层 FRP 的掺杂效应, 评估其成为 HER 电催化剂的性能潜力. 通过研究掺杂体系的电子结构、磁学特性及光响应行为, 本文系统探究了掺杂调控催化活性的构性关系及其机制, 这将为设计高效无金属 HER 电催化剂提供理论指导, 对推动清洁能源技术发展具有科学意义.

2 计算方法

本研究的全部计算工作均基于维也纳第一性原理计算软件包 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 完成^[37,38]. 计算采用投影缀加波 (projector-augmented wave, PAW) 赝势描述电子-离子相互作用^[39], 电子交换关联能选用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函^[40]. 所有体系的平面波截断能设置为 500 eV, 二维布里渊区的采样使用 Monkhorst-Pack 方案生成的 $4\times 4\times 1$ k 点网格, 体系总能量和原子力的收敛标准分别设为 1×10^{-5} eV 和 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$, 以使体系能量和构型在平面波基组水平上收敛^[41]. 为准确描述层间范德瓦耳斯相互作用, 引入 Grim-

me 的 DFT-D3 方法进行修正^[42]. 沿垂直方向设置 15 Å 真空层以消除周期性导致的相邻层之间的相互作用. 针对 PBE 泛函低估带隙问题, 在带边位置及光学性质计算中, 采用 HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) 杂化泛函以提高计算精度^[43].

3 结果与讨论

3.1 单层 FRP 的结构及 HER 性能

单层 FRP 通过机械或液相剥离体相材料获得, 其晶体结构呈现独特的准一维双管链状特征. 如图 1(a) 所示, 单层结构中磷原子平行排列成双股链, 单胞内共包含 42 个原子. 相邻层间通过范德瓦耳斯力沿 [001] 方向堆叠, 形成层状结构. 经几何优化后的单层 FRP 晶格参数 ($a = 12.37 \text{ \AA}$, $b = 13.03 \text{ \AA}$) 与文献^[19,44] 值高度吻合, 验证了计算模型的可靠性. 图 1(b), (d) 为单层 FRP 的能带结构和态密度 (DOS), 结果表明单层 FRP 具有

典型的间接带隙特征. 价带顶 (VBM) 准确定位于 X 对称点, 主要由 P 原子的 p_x 轨道所贡献; 导带底 (CBM) 则分布于 $M-T$ 区间, 主要由 P 原子 $s-p$ 轨道杂化构成. 值得注意的是, 基于 PBE 泛函计算得到的带隙值为 1.70 eV, 与同类计算方法的研究结果高度一致^[21,45]. 然而, 该理论值与实验测量值 (2.05 eV)^[19] 存在显著差异, 这源于密度泛函理论框架下 GGA-PBE 对电子交换关联作用处理不足, 导致对半导体带隙的系统性低估.

为评估本征单层 FRP 的 HER 催化活性, 考察了 9 种可能的氢吸附构型, 包括 6 个顶部吸附位点 (1—6)、1 个空心位点 (7) 和 2 个桥位点 (8 和 9). 如图 1(c) 所示, 根据 (1) 式计算了 HER 过程中吉布斯自由能 (ΔG_{H^*}) 的变化:

$$\Delta G_{\text{H}^*} = \Delta E_{\text{H}^*} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S, \quad (1)$$

其中 ΔE_{H^*} 为 H 吸附能, 其计算公式为

$$\Delta E_{\text{H}^*} = E(\text{host} + \text{H}) - E(\text{host}) - E(\text{H}_2)/2, \quad (2)$$

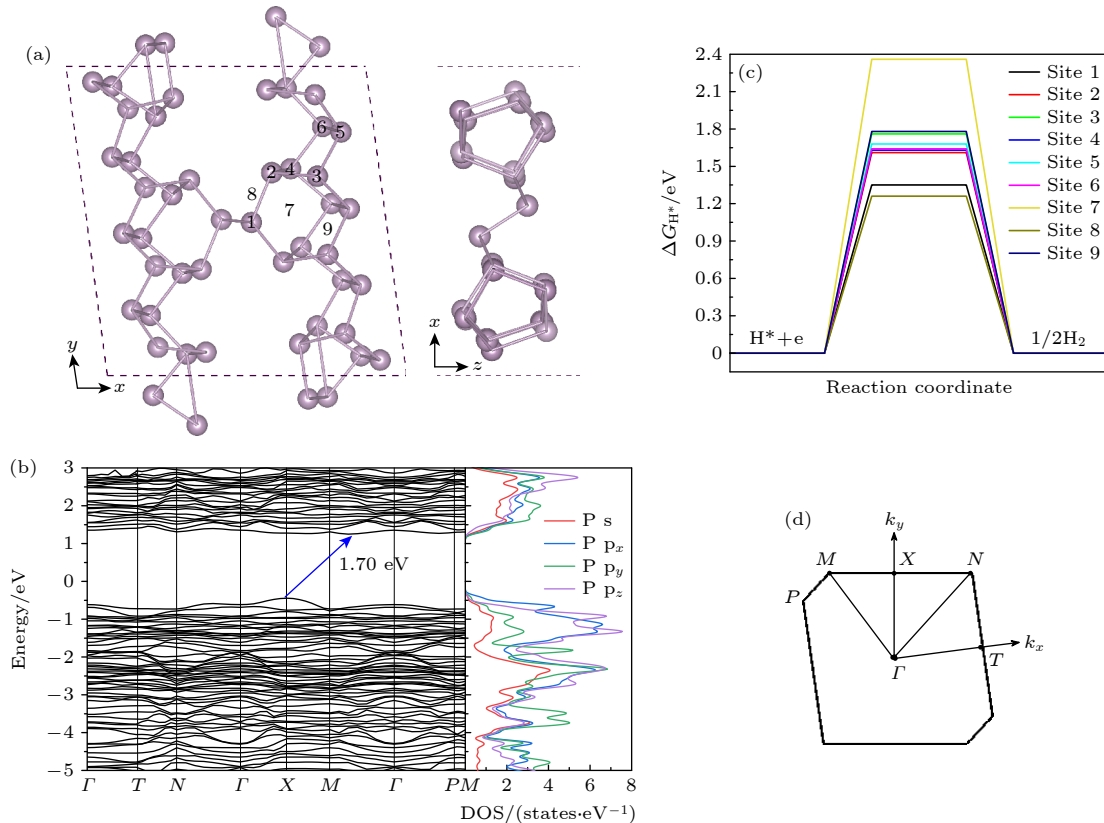


图 1 GGA-PBE 泛函计算得到的单层 FRP 的 (a) 优化结构俯视图和侧视图, 其中数字 1—6 表示 H 吸附的顶位, 7 表示 H 吸附的空心位, 8 和 9 为 H 吸附的桥位; (b) 能带结构和态密度; (c) 析氢反应的吉布斯自由能图; (d) 第一布里渊区

Fig. 1. (a) Top and side views of the optimized structure, where the numbers 1–6 represent the top sites for hydrogen adsorption, 7 represents the hollow site for hydrogen adsorption, and 8 and 9 are the bridge sites for hydrogen adsorption; (b) band structure and density of states; (c) Gibbs free energy illustration of hydrogen evolution reaction (HER); (d) the first Brillouin zone of FRP monolayer at the GGA-PBE level.

其中, $E(\text{host}+\text{H})$, $E(\text{host})$ 和 $E(\text{H}_2)$ 分别表示单层 FRP 吸附一个氢原子的总能量、单层 FRP 总能量以及气相 H_2 分子的能量. ΔE_{ZPE} 表示 FRP 吸附一个 H 原子 ($E_{\text{ZPE}}^{\text{H}^*}$) 和气相 H_2 ($E_{\text{ZPE}}^{\text{H}_2}/2$) 之间的零点能差. $T\Delta S$ 代表 298 K 时吸附一个 H 原子 (S^{H^*}) 与气相 H_2 ($S^{\text{H}_2}/2$) 之间的熵差. 计算结果表明, 所有吸附构型均呈现热力学非自发特性, 其 ΔG_{H^*} 均显著偏离理想催化剂的零值基准. 具体而言, 空心位点 7 表现出最强的氢吸附抑制效应 ($\Delta G_{\text{H}^*} = 2.36$ eV), 而桥位点 8 虽为最优吸附位点, 其 ΔG_{H^*} 仍高达 1.26 eV. 这种较大的 ΔG_{H^*} 差异表明 FRP 表面存在显著的非均匀吸附特性, 同时整体过高的 ΔG_{H^*} 表明 FRP 表面对氢的吸附作用较弱, 不利于 HER 动力学过程. 与典型二维催化剂类似^[46-48], FRP 表面暴露出较为有限的活性位点, 且本征催化活性 ($\Delta G_{\text{H}^*} > 1.26$ eV) 远低于 Pt 基催化剂 ($\Delta G_{\text{H}^*} = -0.09$ eV)^[49].

3.2 掺杂体系的结构稳定性及 HER 活性

为了提升本征单层 FRP 的 HER 催化活性, 本研究通过引入一个非金属原子 X ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Si}, \text{S}, \text{As}$ 和 Se) 对顶部吸附位点 (1—6) 进行替位掺杂, 以调控掺杂位点周围的电子结构及成键强度. 首先通过计算缺陷形成能 (E_f) 和氢吸附能 (ΔE_{H^*}) 来评估掺杂体系的稳定性. E_f 的计算公式如下所示:

$$E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{FRP}} + \mu_{\text{P}} - \mu_X, \quad (3)$$

其中, E_{doped} , E_{FRP} , μ_{P} 和 μ_X 分别为掺杂体系的总能量、单层 FRP 的总能量、P 原子的化学势和掺杂原子 X 的化学势. 如图 2(a) 所示, 不同掺杂体系的 E_f 呈现显著差异: C 掺杂体系的 E_f 最高 (1.97—2.55 eV), 表明其结构稳定性最差; B, Si, S 和 Se 掺杂体系的 E_f 近似, 在 0.68—1.41 eV 区间. N 和 As 掺杂体系的 E_f 均小于 1 eV (N: 0.35—0.87 eV; As: 0.28—0.37 eV), 表明 N 和 As 相比更容易掺杂进单层 FRP; 而 O 掺杂体系的 E_f 均为负值 (-1.41—-0.88 eV), 表明其极易形成稳定掺杂结构. 这种掺杂体系稳定性排序与文献报道的单层 VP 材料规律类似, 均是 C 掺杂时 E_f 最高, O 掺杂时 E_f 最低^[32].

图 2(b) 给出了氢吸附在 X 原子顶部位点的 ΔE_{H^*} . 其中, B, O 和 S 掺杂体系的 ΔE_{H^*} 对吸附

位点敏感且波动显著, 其最大值/最小值分别为 0.62 eV(位点 6)/-0.77 eV(位点 3)、0.94 eV(位点 4)/-0.86 eV(位点 6) 和 1.06 eV(位点 2)/-0.69 eV(位点 4). 相比之下, C, N, Si, As 和 Se 掺杂体系的 ΔE_{H^*} 对吸附位点敏感性较低. 其中, As 掺杂体系的 ΔE_{H^*} 整体偏高 (1.12—1.42 eV), 不利于氢吸附; C 和 Si 掺杂体系虽具有最低的 ΔE_{H^*} (C: -1.87—-1.17 eV, Si: -1.24—-0.84 eV), 但其较大的负值将严重阻碍 H_2 脱附过程. 结合 E_f 分析可知, C 和 Si 掺杂体系不仅因高缺陷形成能导致合成困难, 其过强的氢吸附特性也会显著降低 HER 动力学性能. 基于结构稳定性与 H 吸附稳定性的综合评估, 本文后续研究工作将不再讨论 C 和 Si 掺杂体系.

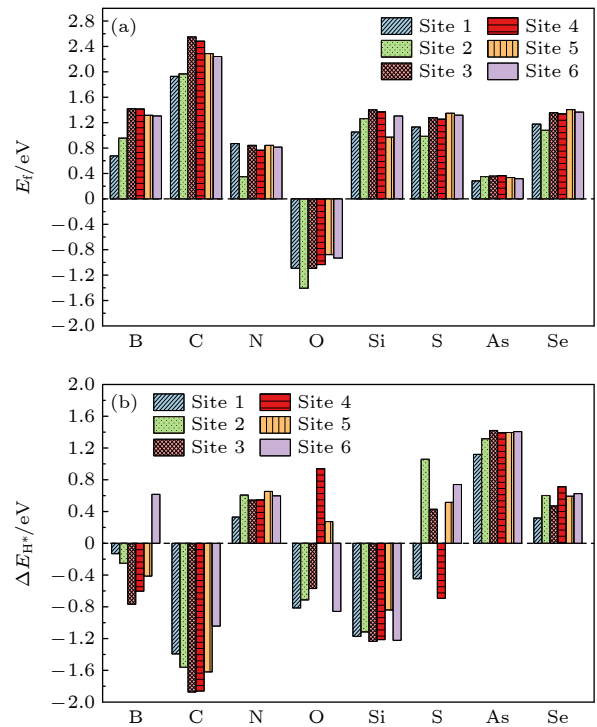


图 2 GGA-PBE 泛函计算得到的 X 掺杂单层 FRP 的 (a) 缺陷形成能和 (b) 氢吸附能

Fig. 2. At the GGA-PBE level, the calculated (a) defect formation energies and (b) hydrogen adsorption energies of X -doped FRP monolayer.

图 3 为掺杂 FRP 体系在不同位点下的 ΔG_{H^*} 变化图. 研究结果表明, As 掺杂体系的 ΔG_{H^*} 值最高 (均高于本征 FRP 的 1.26 eV), 证实其不具备成为析氢催化剂的潜力. N 和 Se 掺杂体系的 ΔG_{H^*} 表现出较低的位点敏感性, 其 ΔG_{H^*} 分别稳定在 0.703—1.021 eV 和 0.576—0.989 eV 区间, 虽然比本征体系有所改善, 但与理想催化剂活性

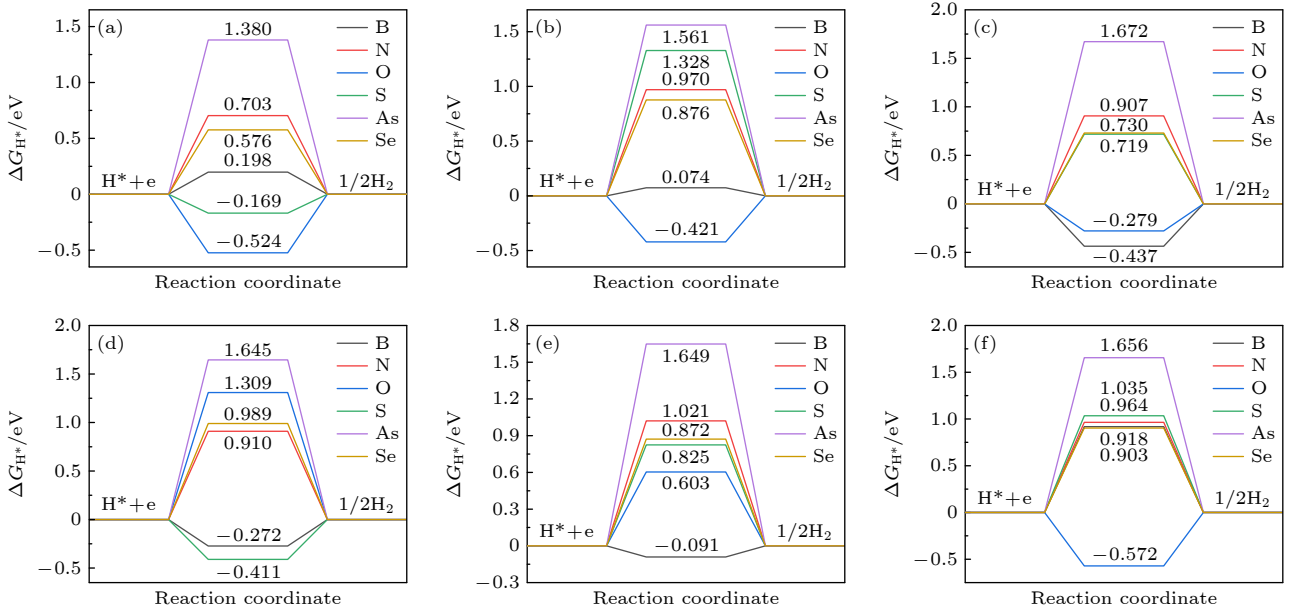


图3 GGA-PBE 泛函计算得到的掺杂体系在不同掺杂位点下的 ΔG_{H^*} 计算结果 (a) 位点 1; (b) 位点 2; (c) 位点 3; (d) 位点 4; (e) 位点 5; (f) 位点 6

Fig. 3. At the GGA-PBE level, the calculated ΔG_{H^*} results of the doped systems at different doping sites: (a) Site 1; (b) site 2; (c) site 3; (d) site 4; (e) site 5; (f) site 6.

($\Delta G_{H^*} = 0.00$ eV) 的标准还有较大差距. 相比之下, O, S 和 B 掺杂体系的 ΔG_{H^*} 值在不同吸附位点呈现显著差异, 其中 O 掺杂位点 4 (1.309 eV) 与位点 6 (-0.572 eV)、S 掺杂位点 2 (1.328 eV) 与位点 1 (-0.169 eV) 和 B 掺杂位点 2 (-0.437 eV) 与位点 6 (0.918 eV) 分别构成了各体系 ΔG_{H^*} 的最高点. 值得注意的是, B 掺杂位点 1, 2, 5 及 S 掺杂位点 1 的 ΔG_{H^*} 绝对值均低于 0.20 eV, 这些位点通过局域电子结构调控打破了 FRP 表面的化学惰性, 显著增强了 H 与吸附位点之间的相互作用. 特别是 B 掺杂位点 2 的 ΔG_{H^*} (0.074 eV) 最接近理想值, 其催化性能与基准 Pt 催化剂相当, 展现出优异的 HER 催化潜力.

通常来说, 催化剂吸附位点的 p 带中心位置可有效表征电子结构对 ΔG_{H^*} 的调控作用^[50,51]. 对于非金属元素 X 掺杂 FRP 体系, 当氢原子吸附在非金属原子 X 上时, 其 X 的 p 轨道与 H 的 s 轨道将发生相互作用. 通过计算表明, 掺杂原子 X 的 p_z 带中心 (ε_{p_z}) 与 ΔG_{H^*} 呈现显著的相关性. ε_{p_z} 的计算公式为

$$\varepsilon_{p_z} = \frac{\int_{-\infty}^0 E \cdot D(E) dE}{\int_{-\infty}^0 D(E) dE}, \quad (4)$$

其中, $D(E)$ 表示 X 原子 p_z 轨道在能量 E 处的态密度^[52,53]. 如图 4 所示, 6 个掺杂位点的 $X \varepsilon_{p_z}$ 均与 ΔG_{H^*} 之间存在显著的正相关线性关系, 与文献^[33,51] 报道的 $\varepsilon_{p_z} - \Delta G_{H^*}$ 负相关线性关系不同, ε_{p_z} 越靠近费米能级, ΔG_{H^*} 值越大. 定量分析指出, 位点 1 和位点 6 的所有掺杂体系均表现出强正相关性 ($R^2 \geq 0.90$), 而位点 4 和位点 5 虽存在个别数据点偏离拟合直线 (如位点 4 的 O 掺杂), 但整体仍保持显著相关性 ($R^2 > 0.75$). 这种普适性规律表明, $X p_z$ 带中心模型可作为 FRP 表面 H 吸附强度的有效描述符, 能够较准确地预测掺杂体系的 HER 催化活性. 该模型为理性设计高性能 FRP 基 HER 催化剂提供了重要理论指导.

3.3 掺杂体系的电子结构

为深入探究 HER 催化活性的调控机制, 以位点 1 为模型系统分析了掺杂体系的能带结构与态密度 (图 5 和图 6). 能带分析表明, Se 掺杂时杂质带横跨费米能级使体系由本征半导体 (带隙值 1.70 eV) 转变为金属特性, 而 B, N, O, S 和 As 掺杂体系仍保持半导体特性. 其中 B, N 和 As 掺杂体系呈现对称的自旋能带结构, 表现为非磁性半导体: B 掺杂时导带底附近出现一条分立且平坦的杂质带, 表明自旋向上和自旋向下均有 1 个未被占据

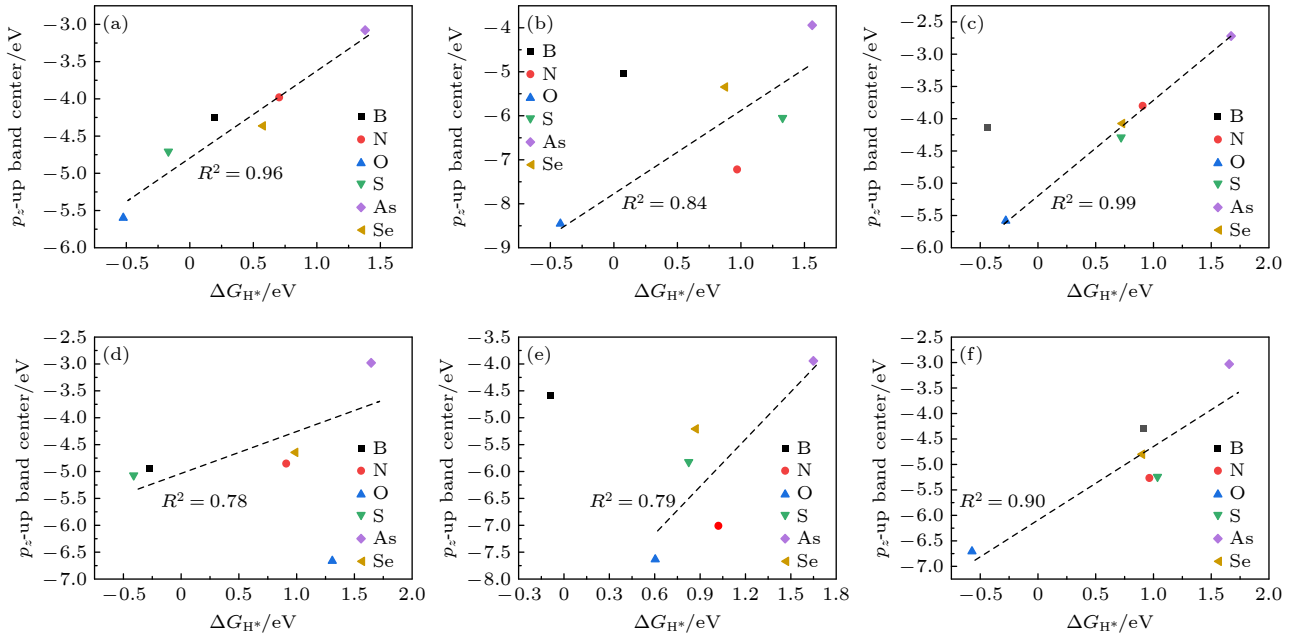


图4 GGA-PBE 泛函计算得到的掺杂体系在不同掺杂位点下的 ΔG_{H^*} 与 $X p_z$ 带中心的相关性 (a) 位点 1; (b) 位点 2; (c) 位点 3; (d) 位点 4; (e) 位点 5; (f) 位点 6

Fig. 4. At the GGA-PBE level, the ΔG_{H^*} as a function of the $X p_z$ band center at different doping sites: (a) Site 1; (b) site 2; (c) site 3; (d) site 4; (e) site 5; (f) site 6.

的 p 轨道, 且该杂质带的局域性较强导电性较差, 其间接带隙 ($X \rightarrow \Gamma$) 相应地缩小至 1.44 eV; N 与 As 掺杂时, 所有的 p 轨道均被占据, 分别保持 1.60 eV ($\Gamma \rightarrow \Gamma/M$) 和 1.74 eV ($X \rightarrow \Gamma/M$) 的间接带隙. 由于 O 比 P 原子多了一个价电子, O 掺杂 FRP 后将出现一条部分填充的跨越费米能级的杂质带, 这条主要由 O 的 $2p$ 轨道贡献的杂质带表现出较大的局域性, 因而发生了自旋劈裂. 在自旋向上通道中, 杂质带位于 VBM 与费米能级之间; 在自旋向下通道中, 杂质带位于费米能级与 CBM 之间. 由于 S 和 Se 与 O 是同族元素, 价电子组态相同, 因此 S 和 Se 掺杂 FRP 也会产生类似的杂质带. 由于 S 的 $3p$ 轨道的局域性稍弱于 O 的 $2p$ 轨道, 因此 S 掺杂 FRP 产生的杂质带的平坦程度弱于 O 掺杂 FRP, 继而杂质带自旋劈裂的带隙也小于 O 掺杂 FRP. 由于 Se 的 $4p$ 轨道的局域性更弱, 因此 Se 掺杂 FRP 产生的杂质带的平坦程度更弱, 在费米能级引起的堆积效应不明显, 不会发生自旋劈裂. 值得一提的是, O 和 S 掺杂 FRP 形成的独特的电子结构符合双极磁性半导体的特征, 近年来在自旋电子学领域受到了广泛关注 [32].

从图 6 可以看出, B 掺杂时, 缺陷导致的两个未占据的 $2p$ 轨道杂质峰分别占据多数自旋和少数自旋通道, 形成了低自旋态而非高自旋态. 未占据

态主要是由 B p_x 和 p_z 轨道组成, 并在 1.1 eV 能量附近与宿主 P 原子的 p 轨道发生相互作用. N 和 As 掺杂时, 杂质峰从导带向低能区移动至价带内, 其中 N 掺杂体系的 VBM 由 N p_z 与 P p_x 轨道杂化主导, 而 As 掺杂体系的 VBM 则由 As p_y 与 P p_x 轨道杂化主导. O 和 S 掺杂因多填充 1 个 p 电子, 在费米能级附近诱导自旋劈裂, 分别形成了强烈的 $O p_y$ 与 $P p_x/p_z$ 键合 (O 掺杂) 和 $S p_x/p_y$ 与 $P p_x/p_z$ 键合 (S 掺杂). 值得注意的是, Se 掺杂引入的 $4p$ 价电子, 虽产生未配对电子, 但不发生斯通纳劈裂, 导致杂质带贯穿费米能级, 体系呈现金属特性. 另外, 由于 O 与 S 掺杂体系的自旋极化效应导致 p_z 带中心位置出现自旋劈裂, 接下来对此进行简单说明. 计算表明, 位点 1 中 O 掺杂体系多数自旋通道 $\varepsilon_{p_z}(\uparrow)$ 为 -5.598 eV, 少数自旋通道 $\varepsilon_{p_z}(\downarrow)$ 为 -5.590 eV ($\Delta \varepsilon_{p_z} = 0.008$ eV); S 掺杂体系对应 $\varepsilon_{p_z}(\uparrow)$ 和 $\varepsilon_{p_z}(\downarrow)$ 分别为 -4.707 eV 和 -4.721 eV ($\Delta \varepsilon_{p_z} = 0.014$ eV). 可以看出, 上述 $\varepsilon_{p_z}(\uparrow)$ 和 $\varepsilon_{p_z}(\downarrow)$ 仅有微弱差别, 其差值 (< 0.015 eV) 可忽略不计. 因此, 自旋极化劈裂对 $\varepsilon_{p_z} - \Delta G_{H^*}$ 线性关系的整体趋势影响可忽略, 验证了图 4 中简化模型的合理性.

当一个氢原子吸附在 X 原子上, H s 轨道与 X p_z 轨道会发生相互作用, 形成完全占据的成键 σ 轨道 (低能区) 和部分占据的反键 σ^* 轨道 (费米

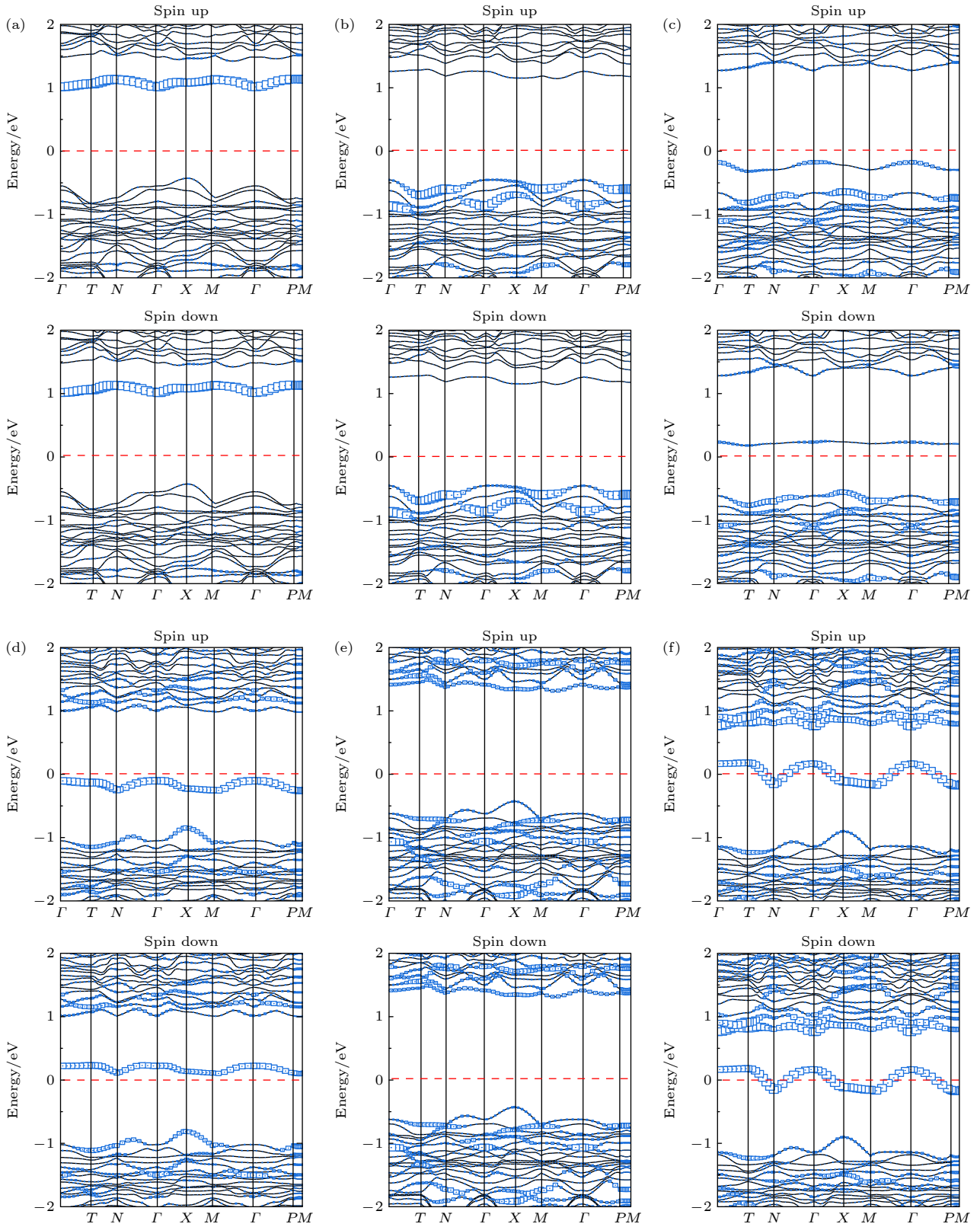


图 5 GGA-PBE 泛函计算得到的掺杂体系在位点 1 下的投影能带结构图 (a) B 掺杂; (b) N 掺杂; (c) O 掺杂; (d) S 掺杂; (e) As 掺杂; (f) Se 掺杂, 其中蓝色方形的大小代表 $X p$ 轨道的权重

Fig. 5. At the GGA-PBE level, orbital-resolved energy band structures of the doped systems at site 1: (a) B doping; (b) N doping; (c) O doping; (d) S doping; (e) As doping; (f) Se doping, the size of the blue square represents the weight of the $X p$ orbital projection.

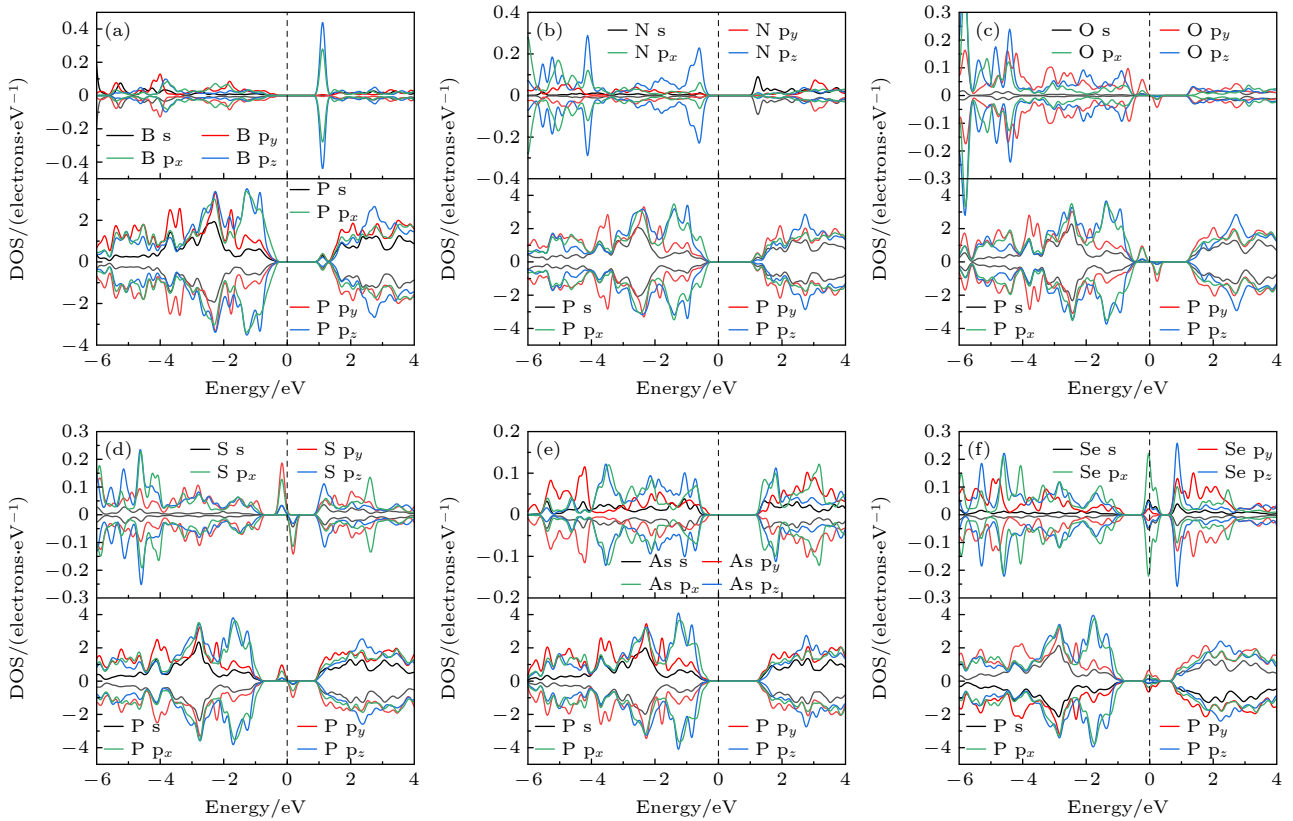


图 6 GGA-PBE 泛函计算得到的掺杂体系在位点 1 下的态密度图 (a) B 掺杂; (b) N 掺杂; (c) O 掺杂; (d) S 掺杂; (e) As 掺杂; (f) Se 掺杂

Fig. 6. At the GGA-PBE level, the density of states of the doped systems for doped system at site 1: (a) B doping; (b) N doping; (c) O doping; (d) S doping; (e) As doping; (d) Se doping.

能级附近). 如图 7 所示, 掺杂体系的吸附强度主要由 σ^* 轨道占据状态主导: $X p_z$ 带中心位置的上移会促使 σ^* 轨道占据率降低, 从而削弱 H 吸附强度并增大 ΔG_{H^*} 值. 特别是 As 掺杂时, As p_z 和 H s 轨道形成了一个完全未占据的 σ^* 轨道, 导致 σ^* 轨道位置远高于费米能级 (位于 4.6 eV 附近), 因此得到了一个比本征 FRP 还要高的 ΔG_{H^*} 值. Se 掺杂时, 相较于 As 掺杂其 σ^* 轨道位置略低, 但仍位于费米能级以上, 因此得到的 ΔG_{H^*} 值虽然低于本征 FRP, 但远没有达到理想值. 相比之下, B, S 和 O 掺杂体系的 σ^* 轨道靠近费米能级, 使这 3 种掺杂体系得到的 ΔG_{H^*} 值较小. 值得注意的是, N 掺杂比较特殊, 其 σ^* 轨道位置较低, 但 ΔG_{H^*} 值较大, 不满足上述规律. 因此, 可以推断出 (排除 N 掺杂), 吸附位点 $X p_z$ 带中心升高时, σ^* 轨道能级上移, 导致 H 吸附强度弱化, 进而可能抑制 FRP 基材料的 HER 催化活性.

为了进一步说明 HER 过程中 ΔG_{H^*} 值显著变化的内在机制, 我们选取了所有掺杂体系中具有代表性的 3 个体系进行对比分析: ΔG_{H^*} 最大值体系

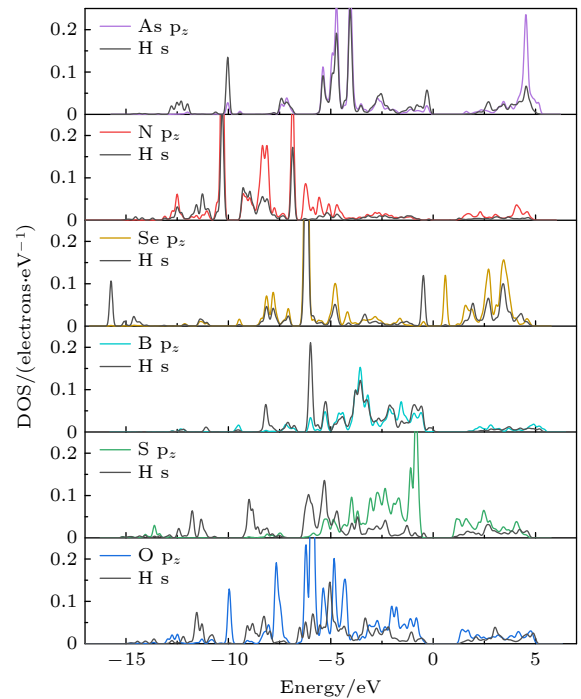


图 7 GGA-PBE 泛函计算得到的氢吸附于活性位点 1 时掺杂体系的投影态密度图

Fig. 7. At the GGA-PBE level, the projected DOS of an H atom adsorbed on the active site 1 of the doped systems.

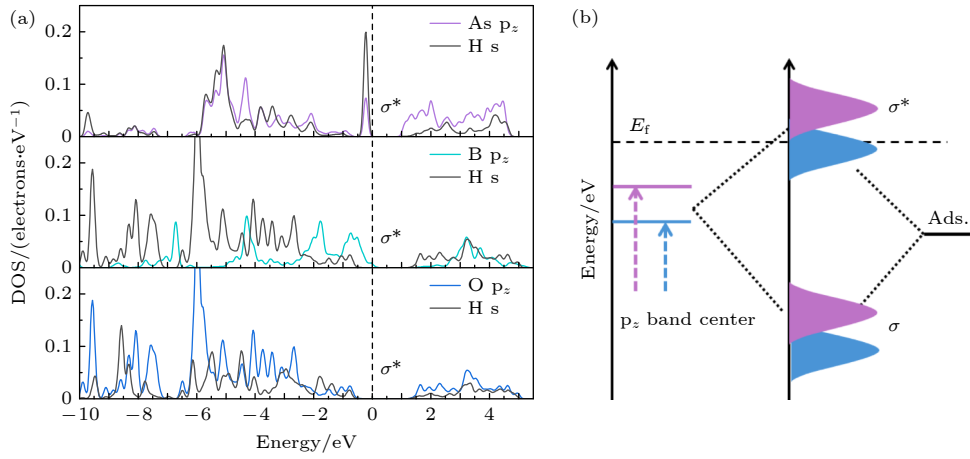


图 8 (a) GGA-PBE 泛函计算得到的氢分别吸附于活性位点 3、位点 2 和位点 6 时掺杂体系的投影态密度图; (b) 掺杂体系与吸附物 H (Ads.) 之间成键的示意图

Fig. 8. (a) At the GGA-PBE level, the projected DOS of an H atom adsorbed on the active site 3, site 2, and site 6 of the doped systems; (b) schematic illustration of bond formation between the doped systems and the adsorbate H (Ads.).

(As 掺杂位点 3, @As3)、最小值体系 (O 掺杂位点 6, @O6) 及最接近理想吸附能体系 (B 掺杂位点 2, @B2). 如图 8(a) 所示, 对于 @As3 体系, As p_z 和 H s 轨道形成的 σ* 轨道紧邻费米能级的价带顶附近. 对于 @B2 体系, σ* 轨道向低能级移动到费米能级以下 (~ -0.5 eV). 对于 @O6 体系, σ* 轨道继续向低能级移动并完全进入到价带中. 这种 σ* 轨道的移动规律与前面的分析一致, 即 X p_z 和 H s 轨道形成的 σ* 轨道位置是影响氢吸附能力的主要因素. 图 8(b) 表明, 当掺杂原子 (如 As) 具有较高位置的 p_z 带中心时, 形成的 σ* 轨道位置更高, 导致 H 原子与掺杂体系之间的吸附作用减弱, 进而得到了较大的 ΔG_{H*} 值; 反之, 当掺杂原子 (如 O) 的 p_z 带中心位置较低时, σ* 轨道显著下移, 增强吸附强度, 从而获得较小的 ΔG_{H*} 值. 因此, p_z 带中心模型与 ΔG_{H*} 之间的定量构效关系为理解非金属掺杂 FRP 纳米片的 HER 活性差异提供了理论依据.

3.4 过电位及光催化性质

过电位是评估催化剂性能的重要指标之一, 因此我们进一步计算了过电位 (η) 随 ΔG_{H*} 变化的火山图, 并将其与经典催化剂 Pt^[49] 和 MoS₂^[54] 进行对比分析. 理论上过电位定义为电极电位与平衡电位的差值, 计算公式可简化为

$$\eta_{\text{HER}}(\text{V}) = -|\Delta G_{\text{H}^*}|/e, \quad (5)$$

其中, e 表示电子电荷量. 当催化剂体系的过电位趋近于火山曲线顶点 (η → 0 V), 对应的 ΔG_{H*} 接近

0 eV, 表明该体系具有最优的 HER 催化活性. 如图 9 所示, 研究发现 4 组掺杂体系位于火山曲线顶端区域, 具体包括: S 掺杂位点 1 (@S1) 以及 B 掺杂位点 1 (@B1)、位点 2 (@B2) 和位点 5 (@B5). 其中, @S1 (η = -0.169 V) 和 @B1 (η = -0.198 V) 的过电位与 MoS₂ 基准材料 (η = -0.14 V) 相当. @B2 (η = -0.074 V) 和 @B5 (η = -0.091 V) 的过电位值已接近贵金属 Pt 催化剂 (η = -0.09 V), 特别是 @B2 的过电位甚至略低于 Pt, 这一特征充分预示了该掺杂位点在氢吸附/脱附动力学过程中有望展现出卓越的催化性能. 通过上述对火山图顶端 4 组

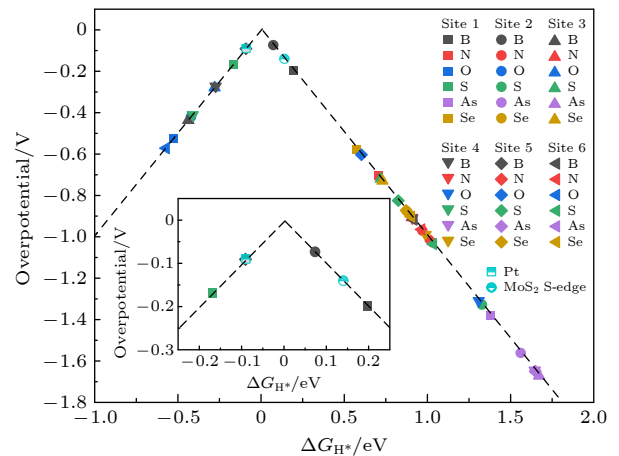


图 9 GGA-PBE 泛函计算得到的过电位随 ΔG_{H*} 变化的火山曲线图, 插图为 -0.25—0.25 eV 区间内过电势与 ΔG_{H*} 关系放大图

Fig. 9. At the GGA-PBE level, the volcano curves of overpotential as functions of ΔG_{H*} for all the doped systems, the inset represents the magnification of overpotential as functions of ΔG_{H*} in the range of -0.25–0.25 eV.

掺杂体系的分析可知, B 掺杂体系具有显著优势——在位于火山顶的 4 个活性位点中, B 掺杂以 3/4 的比例占据多数席位. 这表明, B 元素通过其独特的电子结构调控能力, 在优化单层 FRP 材料的 HER 催化活性方面发挥着关键作用.

为了进一步研究火山顶部 4 种掺杂体系的催化性能, 我们计算了其导带和价带的带边位置并将其与单层磷烯 (FRP, VP 和 BP) 及常见催化材料的带边位置进行对比分析. 鉴于标准 GGA-PBE 泛函存在带隙值低估倾向并可能引发带边位置偏移, 为满足光催化材料能带结构的高精度计算需求, 特别采用 HSE06 杂化泛函进行计算, 以准确预测半导体材料的氧化还原电位的分布特征. 如图 10 所示, @S1 体系的杂质带低于 H^+/H_2 还原电位, 会捕获光生电子, 阻碍了氧化还原反应进程, 导致其无法满足光催化制氢的热力学要求. 与之相似, 单层 BP、单层 SnS_2 和 $BiVO_4(001)$ 表面的导带底均低于 H^+/H_2 还原电位, 致使这些材料体系缺乏驱动水还原反应的能力, 因而无法实现有效的光催化析氢. 与之不同, B 掺杂体系 (@B1, @B2 和 @B5) 的 VBM 都低于 O_2/H_2O 氧化电位, CBM 都高于 H^+/H_2 还原电位, 带边位置横跨在水的氧化还原电位两侧, 表明其具有完整的光催化全解水的能力. 其中, @B2 体系的 CBM 位置与单层 FRP 及单层 $g-C_3N_4$ 相当, 且较单层 VP 和单层 MoS_2 分别提升了 0.28 eV 和 0.34 eV, 使其成为 B 掺杂体系中还原能力最强的一个. 值得注意的是, @B1 体系的 CBM 虽较 @B2 下移 0.26 eV, 但仍与单层 VP、单层 MoS_2 保持相近的能级位置, 表明其仍具备中等强度的还原潜力. 相比之下, @B5 体系的 CBM 仅略高于 H^+/H_2 的电位 (约 +0.16 eV), 预计仅能维持基础水平的还原反应.

优异的光吸收特性是实现高效光催化制氢的关键因素之一. 鉴于此, 对火山顶部 4 种掺杂体系在可见光范围内的光吸收效率进行了研究. 如图 11 所示, 当波长小于 450 nm 时, 所有体系均展现出相近的光吸收强度. 随着波长向长波方向延伸, 各体系呈现显著差异: @S1 体系在 450—800 nm 范围保持稳定的宽谱吸收特性, 最高吸收系数达 $4.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 这得益于其杂质能级诱导的子带隙吸收机制; @B5 体系在 450—580 nm 能够维持较高光响应, 但在 $>700 \text{ nm}$ 近红外区域吸收能力减弱接近于 0; 而 @B1 和 @B2 体系在波长大于 450 nm

时吸收强度急剧衰减, 吸收系数降至 10^3 cm^{-1} 量级以下. 尽管 @B1 和 @B2 体系在光吸收范围上存在局限, 但其综合性能优势显著: 较低的缺陷形成能 ($<1.0 \text{ eV}$)、近热中性氢吸附自由能 ($|\Delta G_{H^*}| < 0.2 \text{ eV}$) 以及跨越全解水氧化还原电位的带边位置, 共同构筑了高效的光催化析氢性能. 其中, @B2 体系展现出与商业 Pt 催化剂相当的 ΔG_{H^*} 值 (0.07 eV vs Pt 的 -0.09 eV), 展现出可与贵金属基催化剂相媲美的本征催化活性, 这为开发低成本、高性能非金属光催化剂提供了重要理论依据.

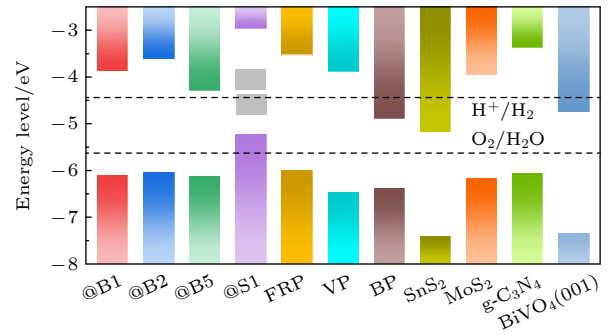


图 10 HSE06 杂化泛函计算得到的火山顶 4 种掺杂体系与单层磷烯 (FRP, VP^[55] 和 BP^[56])、单层二硫化物 (SnS_2 ^[55] 和 MoS_2 ^[57])、单层 $g-C_3N_4$ ^[58] 及 $BiVO_4(001)$ ^[56] 表面的导带和价带的带边位置与水分解氧化还原电位的相对关系, 图中灰色区域表示杂质带

Fig. 10. At the HSE06 level, the conduction and valence band edge positions and the redox potential of water splitting of the four doped systems at the volcano peak, single-layer phosphorene (FRP, VP^[55], and BP^[56]), single-layer disulfides (SnS_2 ^[55] and MoS_2 ^[57]), single-layer $g-C_3N_4$ ^[58], and $BiVO_4(001)$ ^[56] surface. The gray area represents the impurity band.

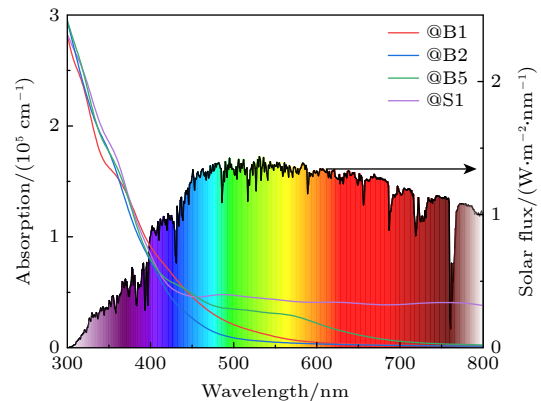


图 11 HSE06 杂化泛函计算得到的火山顶部 4 种掺杂体系的光吸收谱 (左轴). 彩色区域为 AM 1.5G 太阳光谱图 (右轴)^[59]

Fig. 11. At the HSE06 level, optical absorbance spectra of the four doped systems at the volcano peak (left axis). The incident AM 1.5G solar flux spectrum (right axis)^[59].

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了一系列非金属元素 X 掺杂单层 FRP 的电子结构及催化性质. 结果表明, 单层 FRP 的 ΔG_{H^*} 较高 (1.26—2.36 eV), 表明其本征催化活性不足; 而掺杂非金属原子 X 的引入可显著增强 FRP 表面的 HER 活性, 其中 B 掺杂在优化 HER 活性方面表现突出, 其位点 2 的 ΔG_{H^*} 与 Pt 催化剂相当, 优于其他掺杂体系. 电子结构分析显示, O 和 S 掺杂诱导自旋劈裂, 形成双极磁性半导体, 但 HER 活性提升有限. 此外, ΔG_{H^*} 与吸附位点 X p_z 带中心位置具有正相关性 ($R^2 \geq 0.78$), 表明 X p_z 带中心是调控 HER 活性的关键描述符. 进一步研究发现, 所有掺杂体系的 ΔG_{H^*} 与过电位呈现倒 V 型火山曲线关系, 其中 4 个掺杂体系 (S 掺杂位点 1、B 掺杂位点 1/2/5) 的过电位小于 -0.2 V, 尤其是 B 掺杂位点 2 体系的过电位最小 (-0.074 V), 最接近火山曲线顶点. HSE06 杂化泛函计算证实, B 掺杂体系的带边位置能够横跨水的氧化还原电位两侧, 且具有可见光响应的光吸收能力, 表明了该体系在光催化全解水应用中的热力学可行性与光谱响应优势. 本研究阐明了非金属元素掺杂 FRP 时掺杂位点与催化活性的构效关系, 为开发低成本、高性能非金属光催化剂奠定了理论基础.

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Yin W J, Tang H, Wei S H, Al-Jassim W M, Turner J, Yan Y F 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045106
- [3] Wei W, Dai Y, Guo M, Yu L, Huang B B 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15046
- [4] Chen Q, Kuang Q, Xie Z X 2021 *Acta Chim. Sin.* **79** 10 (in Chinese) [陈钱, 匡勤, 谢兆雄 2021 *化学学报* **79** 10]
- [5] Zou J, Liao G D, Jiang J Z, Xiong Z G, Bai S S, Wang H T, Wu P X, Zhang P, Li X 2022 *Chin. J. Struct. Chem.* **41** 2201025
- [6] Zhang Z J, Zhu Y F, Chen X J, Zhang H J, Wang J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1806626
- [7] Wang X, Ma M, Zhao X W, Jiang P, Wang Y, Wang J H, Zhang J Y, Zhang F X 2023 *Small Struct.* **4** 2300123
- [8] Zhu Y K, Ren J, Zhang X L, Yang D J 2020 *Nanoscale* **12** 13297
- [9] Chen Z Y, Zhu Y B, Wang Q M, Liu W Y, Cui Y T, Tao X Y, Zhang D K 2019 *Electrochim. Acta* **295** 230
- [10] Bachhuber F, Appen J, Dronskowski R, Schmidt P, Nilges T, Pfitzner A, Wehrich R 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 11629
- [11] Smith J B, Hagaman D, DiGuseppi D, Schweitzer-Stenner R, Ji H F 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 11829
- [12] Amaral P E M, Nieman G P, Schwenk G R, Jing H, Zhang R, Cerkez E B, Strongin D, Ji H F 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 6766
- [13] Thurn H, Kerbs H 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **5** 1047
- [14] Thurn H, Krebs H 1966 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** 1047
- [15] Tsai H S, Lai C C, Hsiao C H, Medina H, Su T Y, Ouyang H, Chen T H, Liang J H, Chueh Y L 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 13723
- [16] Shen Z R, Hu Z F, Wang W J, Lee S F, Chan D K L, Li Y C, Gu T, Yu J C 2014 *Nanoscale* **6** 14163
- [17] Sun Z J, Chen W J, Zhang B W, Gao L, Tao K Z, Li Q, Sun J L, Yan Q F 2023 *Nat. Commun.* **14** 4398
- [18] He S, Liu D M, Zhang G Q, Chu F H, Xu G L, Li G L, Liu J F, Yang Y H, Zhang Y Z 2024 *ACS Omega* **9** 43368
- [19] Du L J, Zhao Y C, Wu L L, Hu X R, Yao L D, Wang Y D, Bai X Y, Dai Y Y, Qiao J S, Uddin M G, Li X M, Lahtinen J, Bai X D, Zhang G Y, Ji W, Sun Z P 2021 *Nat. Commun.* **12** 4822
- [20] Chu F H, Zhou W C, Zhou R K, Li S Y, Liu D M, Zheng Z L, Li J Z, Zhang Y Z 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 10778
- [21] Lu Y L, Dong S J, Li J S, Wu Y Q, Wang L, Zhao H 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 13713
- [22] Hu Z F, Guo W Q 2021 *Small* **17** 2008004
- [23] Wang X H, An C Y, Zhang S J, Wang S S, Li J Z, Zhu Y K 2024 *Sep. Purif. Technol.* **340** 126733
- [24] Dai S H, Zhou W, Liu Y Y, Lu Y L, Sun L L, Wu P 2018 *Appl. Surf. Sci.* **448** 281
- [25] Han J N, Huang J M, Cao S G, Li Z H, Zhang Z H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 197101 (in Chinese) [韩佳凝, 黄俊铭, 曹胜果, 李占海, 张振华 2023 *物理学报* **72** 197101]
- [26] Zhang L, Liu Y Q, Xu Z Y, Gao G Y 2023 *2D Mater.* **10** 045005
- [27] Zhang L, Liu Y Q, Wu M H, Gao G Y 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2417857
- [28] Huang G Z, Li K W, Luo Y N, Zhang Q, Pan Y L, Gao H 2024 *Acta Chim. Sin.* **82** 314 (in Chinese) [黄广峥, 李坤玮, 罗艳楠, 张强, 潘远龙, 高洪 2024 *化学学报* **82** 314]
- [29] Liu H H, Cao X R, Ding L X, Wang H H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2111161
- [30] Hu H G, Shi Z, Khan K, Cao R, Liang W Y, Tareen A K, Zhang Y, Huang W C, Guo Z N, Luo X L, Zhang H 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 5421
- [31] Lu Y L, Dong S J, He H Y, Li J S, Wang X Y, Zhao H, Wu P 2019 *Comput. Mater. Sci.* **163** 209
- [32] Lu Y L, Dong S J, Cui F C, Zhang K C, Liu C M, Li J S, Mao Z 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 016301 (in Chinese) [卢一林, 董盛杰, 崔方超, 张开成, 刘春梅, 李杰森, 毛卓 2024 *物理学报* **73** 016301]
- [33] Lu Y L, Dong S J, Cui F C, Zhang K C, Liu C M, Li J S, Mao Z 2025 *Int. J. Hydrogen Energy* **101** 222
- [34] Lu Y L, Dong S J, He H Y, Li J S, Wu X Y, Zhao H 2022 *Physica E* **138** 115068
- [35] He Q Y, Wang D D, Qiu H X, Si N, Yuan Q L, Wang R, Liu S Y, Wang Y M 2024 *ACS Nano* **19** 427
- [36] Zhao X W, Gu M Y, Zhai R, Zhang Y H, Jin M T, Wang Y H, Li J F, Cheng Y H, Xiao B, Zhang J Y 2023 *Small* **19** 2302859
- [37] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** R558
- [38] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [39] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [40] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

- [41] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [42] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [43] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [44] Ruck M, Hoppe D, Wahl B, Simon P, Wang Y, Seifert G 2005 *Angew. Chem. Int Ed.* **44** 7616
- [45] Zhang B B, Mao Z, Wu P 2021 *Appl. Surf. Sci.* **565** 150546
- [46] Casolo S, Lovvik O M, Martinazzo R, Tantardini G F 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 10
- [47] Kulish V V, Malyi O I, Persson C, Wu P 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 992
- [48] Eftekhari A 2017 *Int. J. Hydrogen Energy* **42** 11053
- [49] Nørskov J K, Bligaard T, Logadottir A, Kitchin J R, Chen J G, Pandelov S, Stimming U 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** J23
- [50] Zhao Y M, Ma D W, Zhang J, Lu Z S, Wang Y X 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 20432
- [51] Yuan J, Wang C, Liu Y Y, Wu P, Zhou W 2018 *J. Phys. Chem. C* **123** 526
- [52] Zhou S, Yang X W, Pei W, Liu N S, Zhao J J 2018 *Nanoscale* **10** 10876
- [53] Pei W, Zhou S, Bai Y Z, Zhao J J 2018 *Carbon* **133** 260
- [54] Tsai C, Abild-Pedersen F, Nørskov J K 2014 *Nano Lett.* **14** 1381
- [55] Lu Y L, Dong S J, Cui F C, Bo T T, Mao Z 2025 *Acta Chim. Sin.* **83** 377 (in Chinese) [卢一林, 董盛杰, 崔方超, 薄婷婷, 毛卓 2025 *化学学报* **83** 377]
- [56] Chen Y X, Shi T T, Liu P Y, Ma X G, Shui L L, Shang C Q, Chen Z H, Wang X, Kempa K, Zhou G F 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 19167
- [57] Liao J M, Sa B S, Zhou J, Ahuja R, Sun Z M 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17594
- [58] Liu J J, Cheng B, Yu J G 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 31175
- [59] Zhang Y, Qiang Z B, Ding J X, Xie K X, Duan L, Ni L 2024 *CrystEngComm* **26** 2621

Electronic structure and efficient photocatalytic hydrogen evolution performance of boron-doped fibrous red phosphorene*

LU Yilin^{1)†} DONG Shengjie^{2)‡} CUI Fangchao³⁾

CHEN Dongming¹⁾ MAO Zhuo⁴⁾

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

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

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

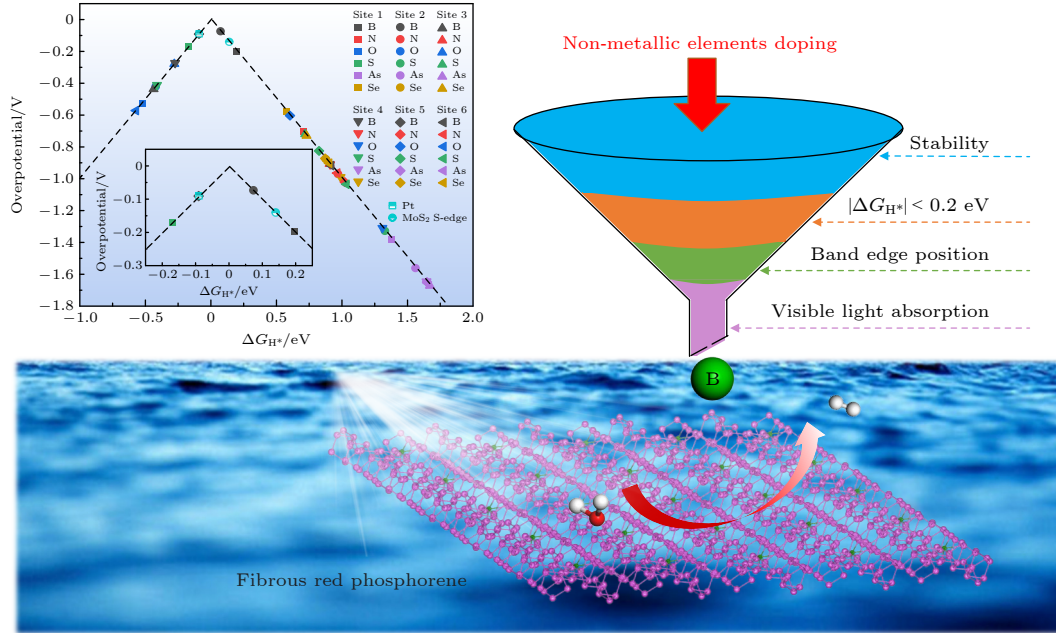
4) (Peking Union Medical College, Chinese Academy of Medical Sciences, Tianjin 300192, China)

(Received 24 April 2025; revised manuscript received 27 May 2025)

Abstract

Under the dual challenges of the energy crisis and environmental pollution, the technology of photocatalytic water splitting for hydrogen production has become a research hotspot for clean energy due to its green and sustainable characteristics. Fibrous red phosphorus (FRP), as a novel quasi-one-dimensional semiconductor material, exhibits remarkable photocatalytic hydrogen evolution potential because of its moderate bandgap, high carrier mobility, and excellent air stability. Based on the first-principles calculations, the regulatory mechanisms of electronic structure and catalytic performance of single-layer FRP doped by a series of non-metallic elements X ($X = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Si}, \text{S}, \text{As}, \text{and Se}$) are systematically investigated in this work. The results show that the element X can effectively enhance the hydrogen evolution reaction (HER) activity of single-layer FRP. Among those doped systems, four specific systems (S-doped at site 1, B-doped at sites 1/2/5) exhibit excellent catalytic activity for HER. Especially, the B-doped system at site 2 has the most ideal free energy of hydrogen adsorption (ΔG_{H^*}), and its overpotential ($\eta = -0.074 \text{ V}$) is comparable to that of the noble metal Pt catalyst. The analysis of the electronic structure indicates that the enhancement of the HER catalytic activity is closely related to the downward shift of the X p_z -band center at the adsorption site. There is a direct proportional relationship between ΔG_{H^*} and the X p_z -band center ($R^2 \geq 0.78$), indicating that the X p_z -band center can serve as a key electronic descriptor for regulating the HER activity. Further verification by

calculations using the HSE06 hybrid functional shows that the band edge positions of the B-doped system can span both sides of the redox potential of water, and the light absorption range covers the visible light region, indicating the thermodynamic feasibility and spectral response advantages of this system in the application of photocatalytic overall water splitting. This study provides important theoretical guidance for designing efficient FRP-based photocatalytic materials based on the non-metallic doping strategy.



Keywords: fibrous red phosphorene, doping, photocatalysis, first principles

PACS: 73.20.At, 68.35.Dv, 78.20.Ci, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.74.20250540

CSTR: 32037.14.aps.74.20250540

* Project supported by the Open Project of the Institute of Ocean, Bohai University, China (Grant No. BDHYYJY2023015).

† Corresponding author. E-mail: yilinlu@tju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: shengjiedong@tju.edu.cn

硼掺杂纤维红磷烯的电子结构及其高效光催化析氢性能

卢一林 董盛杰 崔方超 陈东明 毛卓

Electronic structure and efficient photocatalytic hydrogen evolution performance of boron-doped fibrous red phosphorene

LU Yilin DONG Shengjie CUI Fangchao CHEN Dongming MAO Zhuo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 167301 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250540

CSTR: 32037.14.aps.74.20250540

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250540>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

In掺杂 h -LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h -LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

Ag, Cu掺杂氧化石墨烯吸附NH₃的第一性原理研究

First-principles study of NH₃ adsorption on Ag- and Cu doped graphene oxide

物理学报. 2025, 74(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241737>

超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

第一性原理计算研究Cr掺杂CuZr₂的电子结构、弹性性质和硬度

First-principles study of electronic structure, elastic properties and hardness of Cr-doped CuZr₂

物理学报. 2025, 74(13): 137101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250264>

第一性原理研究硼掺杂氧化石墨烯对过氧化锂氧化反应的催化机理

First-principles study of catalytic mechanism of boron-doped graphene oxide on oxygen evolution reaction of lithium peroxide

物理学报. 2024, 73(9): 098804 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240197>

机器学习加速搜寻新型双钙钛矿氧化物光催化剂

Machine learning accelerated search for new double perovskite oxide photocatalysis

物理学报. 2022, 71(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220601>