

# Al 原子的替位掺杂与表面吸附对 $\text{BiVO}_4$ (010) 晶面光电催化分解水析氧性能的影响\*

李秋红 马小雪 潘靖†

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2022 年 9 月 21 日收到; 2022 年 10 月 13 日收到修改稿)

太阳能光电催化分解水制氢气和氧气是获得可再生能源的可行方案之一, 利用密度泛函理论计算, 对比了替位掺杂和表面吸附过渡金属 Al 原子对  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶面析氧 (OER) 性能的影响. 结果表明, 两种方式都能有效调控  $\text{BiVO}_4$  的电子结构进而调节其 OER 性能, 而表面吸附因能改善  $\text{BiVO}_4$  的导电性和光吸收, 降低电子-空穴复合, 增强 OER 过程中活性位点与含氧中间体之间的相互作用, 降低决速步的过电势, 被认为是提高 (010) 晶面析氧性能的有效手段. 本工作为设计高效的二维半导体析氧反应的光催化剂提供了重要参考.

**关键词:** 分解水, 替位掺杂, 表面吸附, 析氧反应,  $\text{BiVO}_4$

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Nr, 71.35.Aa, 88.85.mh

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221842

## 1 引言

太阳能光电催化 (PEC) 分解水制取氢气和氧气作为一项新型技术, 是实现清洁可再生能源的有效手段<sup>[1-3]</sup>. 寻找和设计高效稳定的光电催化剂是实现光催化分解水工业应用的关键, 理想的光电催化剂须满足: 具有匹配的带边位置即价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 跨过水的氧化还原势, 理想的禁带宽度同时能很好地吸收可见光, 良好的载流子迁移效率, 较低的空穴复合率, 高稳定性等等<sup>[4-8]</sup>. 其中, n 型半导体材料单斜钒酸铋 ( $\text{ms-BiVO}_4$ ) 禁带宽度为 2.4 eV, 光吸收范围 300—550 nm, 能有效吸收可见光; 同时具有较好的抗氧化性, 在自然界中普遍存在. 更值得关注的是  $\text{BiVO}_4$  的导带边跨过了析氧反应 (OER) 的过电势, 是最具潜力的析氧反应催化剂候选材料之一<sup>[9-11]</sup>. 众所周知,  $\text{BiVO}_4$  具有多个暴露晶面, 其中 (010) 是公认的析

氧反应较好的晶面<sup>[12,13]</sup>. 然而, 单斜钒酸铋仍然面临着电子空穴复合率较高, 载流子迁移率较差的问题; 同时, 在可见光区域的光吸收仍有待进一步提高. 为了改善  $\text{ms-BiVO}_4$  析氧性能, 研究者进行了很多尝试, 其中, 单斜钒酸铋中掺杂 Se, W, S, F, Mo, Ir 等金属或非金属是可行方案之一<sup>[14-17]</sup>, 比如 Ullah 等<sup>[17]</sup> 在单斜钒酸铋中掺入非金属 Se 原子, 能有效提高载流子迁移率; Maheskumar 等<sup>[18]</sup> 利用 S 掺杂从结构、光学、电子方面提高钒酸铋的光催化性能; Zhao 等<sup>[19]</sup> 引入金属 W 掺杂, 在原活性位点 Bi 的基础上增加了新的活性位点 V, 并使 W 成为新的水吸附位点, 增加了活性位点数量. 值得注意的是过渡金属铝具有良好的导电性, Ma 等<sup>[20]</sup> 发现 Al 掺杂能有效改变  $\text{NiMoO}_4$  的电子结构, 进而改善其析氢析氧性能. 本工作分别采用 Al 原子掺杂和表面 Al 原子吸附两种方式调节  $\text{ms-BiVO}_4$  (010) 面的结构, 并从电子结构、导电性、光吸收、析氧过程中含氧中间体的吸附能以及决速步过电

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12074332, 21903014) 资助的课题.

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

势出发, 对比两种方式对钒酸铋析氧性能的影响, 计算结果表明: Al 原子的替位掺杂和表面吸附均能改变  $\text{BiVO}_4$  的电子结构, 降低禁带宽度, 增强对可见光的光吸收, 但替位掺杂未能有效改善 (010) 面析氧性能. 而 Al 原子的表面吸附, 能有效降低光生空穴的有效质量, 促进了光生空穴迁移; 电子和空穴有效质量比的计算发现表面吸附降低了电子-空穴复合率; 吸附能的计算发现 Al 的介入增强了析氧过程中含氧中间体与表面的相互作用, 有效降低决速步的过电势, 提升了表面的析氧活性.

## 2 理论和计算方法

本次工作中所有的计算都是在密度泛函理论 (DFT) 框架下 [21,22], 应用计算软件 VASP 进行的. 以平面投影缀加波 (PAW) 赝势描述离子实和价

电子之间的相互作用 [23,24]. 分别采用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 方案处理电子间相互作用的交换关联能. 其中, 平面波截断能为 400 eV. 几何优化和态密度在对布里渊区的积分计算采用  $K$  点网格分别为  $7 \times 7 \times 1$  和  $11 \times 11 \times 1$  的 Monkhorst-Park 方案. 结构优化中, 原子位置、晶格常数都进行了优化, 能量收敛标准为  $1.0 \times 10^{-5}$  eV, 原子力收敛标准为 0.01 eV/Å.

如图 1(a) 所示, 单斜  $\text{BiVO}_4$  采用空间群  $I2/a$  体系, 包括 V, Bi, O 三种原子, 由  $\text{VO}_4$  四面体和  $\text{BiO}_8$  十二面体共同构成. 这里, 以单斜钒酸铋 (010) 晶面为研究对象, 为避免周期性作用, 在 (010) 表面增加 20 Å 的真空层. 如图 1(c) 所示, 选取两层  $1 \times 1$  的超胞, 共 48 个原子, 包含 8 个 Bi 原子, 8 个 V 原子, 32 个 O 原子. 其中表面 Bi 是析氧反应的活性位点 [25], 为了更好地考察 Al 掺杂和吸附

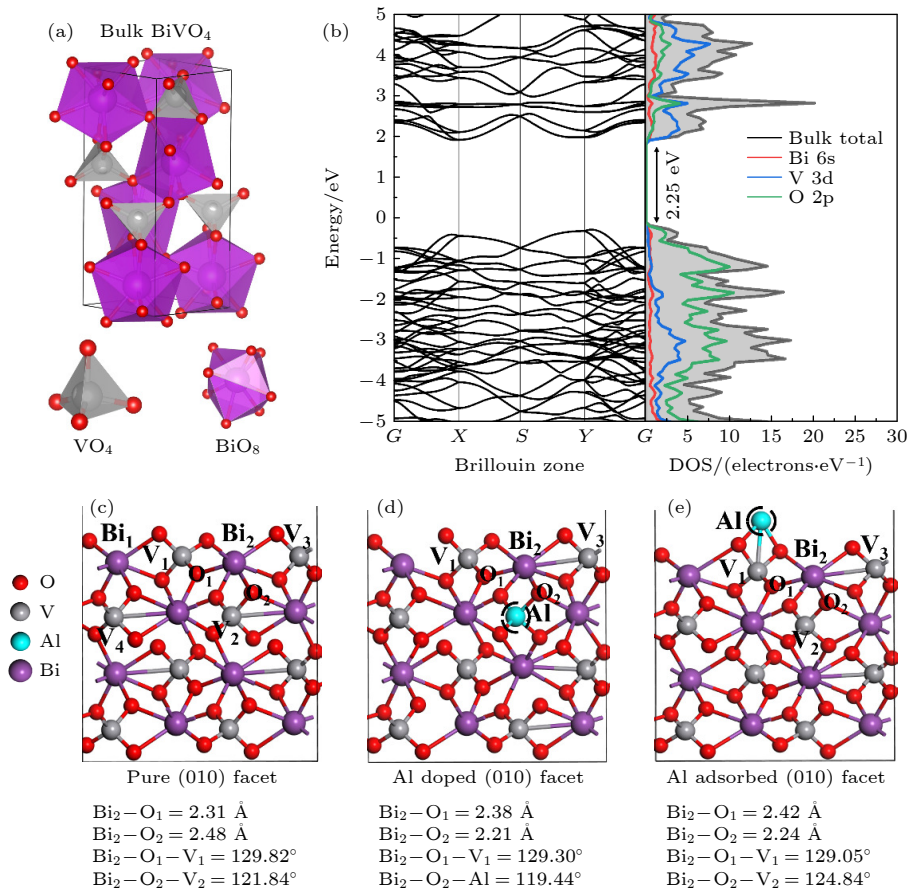


图 1 (a)  $\text{ms-BiVO}_4$  块体结构侧视图; (b) 块体钒酸铋的能带结构与态密度; (c)  $\text{BiVO}_4$  (010) 面结构的侧视图; (d) Al 替代 V 位点的侧视图; (e) Al 原子吸附在  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶面的侧视图;  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶面共 48 个原子, 包括 8 个 Bi (紫色)、8 个 V (灰色) 和 32 个 O (红色) 原子

Fig. 1. (a) The side view of bulk  $\text{ms-BiVO}_4$ ; (b) band structure and PDOS of bulk  $\text{BiVO}_4$ ; the side views of (c) pristine, (d) Al doped and (e) Al adsorbed  $\text{BiVO}_4$  (010) facets. There are 48 atoms in  $\text{BiVO}_4$  (010) facet including 8 Bi (purple), 8 V (gray), and 32 O (red) atoms.

对活性位点的影响, 如图 1(d) 所示给出了 Al 原子替位掺杂 V 的情况, 活性位点周围有 3 个 V 位点与其邻近, 这里将一个 Al 原子分别替换活性位点附近本征的 V 原子; 图 1(e) 给出了 Al 原子表面吸附的情况, Al 吸附在表面 V 的顶位, 并位于两个 O 原子之间.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 Al 原子替位掺杂和表面吸附对 BiVO<sub>4</sub> (010) 晶面结构的影响

为进一步提高 BiVO<sub>4</sub> (010) 面析氧性能, 采取替位掺杂和表面吸附过渡金属 Al 原子这两种方式. 首先, 对单斜钒酸铋块体模型进行了结构优化, GGA-PBE 计算得到的晶格常数分别为  $a = 5.04 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.27 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.89 \text{ \AA}$ , 与实验值  $a = 5.10 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.17 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.70 \text{ \AA}$  基本一致<sup>[26,27]</sup>, 其能带结构和原子的分波态密度如图 1(b) 所示, 其中, 价带顶主要由 O 2p 轨道组成, 导带底主要由 O 2p 和 V 3d 轨道组成, 表明电子跃迁途径主要是从价带顶的 O 2p 轨道跃迁到导带底 V 3d 轨道, 这与文献<sup>[28]</sup>报道结果基本一致, 计算得到其禁带宽度为 2.25 eV, 与 GGA+U, HSE06 方法所得值 2.147, 2.8 eV 相比, 更接近于实验值 2.45 eV<sup>[13,25,29]</sup>, 证明 GGA-PBE 方法对于计算钒酸铋结构具有较好的可靠性.

BiVO<sub>4</sub> (010) 表面 Bi 是析氧反应活性位点<sup>[25]</sup>, 如图 1(c) 所示, 表面包括 Bi<sub>1</sub> 和 Bi<sub>2</sub> 两个潜在的水吸附位点, 这里选取体系中心的 Bi<sub>2</sub> 作为活性位点, 因为有相对更多的 V 位点与其相邻, 可作为掺杂位点被 Al 替代. 从结构分析, 发现 Bi<sub>2</sub> 与邻近的 O 的键长以及周围原子形成的键角各不相同, 其中 Bi<sub>2</sub>—O<sub>1</sub> 键长 2.31 Å, Bi<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> 键长 2.48 Å, Bi<sub>2</sub>—O<sub>1</sub>—V<sub>1</sub> 键角 129.82°, Bi<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—V<sub>2</sub> 键角 121.84°, 说明其结构具有不对称性. 而掺杂和表面修饰将进一步破坏其对称性, 使结构发生变化, 进而改变其电子结构, 对体系的催化活性产生影响. 为了更好地考察替位掺杂与表面吸附对 BiVO<sub>4</sub> (010) 晶面 OER 性能的直接影响, 本文给出了 Al 原子近邻掺杂和近邻吸附的情况. 如图 1(c) 所示, 分别考察 V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub> 作为掺杂位点的情况, 结果发现当 V<sub>1</sub>, V<sub>3</sub> 被 Al 原子替位掺杂时, 优化过程中表面层发生断裂, 结构难以保持稳定. 分析认为: 根据鲍

林标度, V 的电负性为 1.6, Al 的电负性为 1.5, 由于电负性的变化使得 Al 替代 V<sub>1</sub> 后对周围原子的吸引能力变弱, 同时 V<sub>1</sub> 原子半径为 1.92 Å, Al 的原子半径为 1.82 Å, 在优化过程中掺杂元素 Al 与周围原子重新成键, 键长、键角发生改变, 体系趋于能量最低状态时构型发生改变, 难以保持稳定, 因此这两种掺杂被自然淘汰. 图 1(d) 展示了 V<sub>2</sub> 原子作为替代位点被 Al 原子掺杂的结构优化模型, 其中, Bi<sub>2</sub>—O<sub>1</sub> 键长变为 2.38 Å, Bi<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> 键长 2.21 Å, Bi<sub>2</sub>—O<sub>1</sub>—V<sub>1</sub> 键角 129.30°, Bi<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Al 键角 119.44°. 对于表面吸附而言, 在 Bi<sub>2</sub> 近邻处引入了 Al 原子吸附, 由于表面 V 和 O 的共同作用, Al 被吸附到了 V 顶位, 形成了 Al—O 离子键, 键长 1.90 Å, Al 与 V 之间形成了金属键, 键长 2.67 Å. 而 Bi<sub>2</sub> 与周围的 O 原子的键长以及键角进一步变化, Bi<sub>2</sub>—O<sub>1</sub> 为 2.42 Å, Bi<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> 为 2.24 Å, Bi<sub>2</sub>—O<sub>1</sub>—V<sub>1</sub> 为 129.05°, Bi<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—V<sub>2</sub> 为 124.84°. 为了考察掺杂和表面修饰难易程度以及体系的稳定性, 计算了体系的形成能<sup>[30]</sup>:

$$E_{\text{form}} = E(\text{Al-BiVO}_4) - E(\text{BiVO}_4) - E(\text{Al}) + E(\text{V}), \quad (1)$$

其中,  $E(\text{Al-BiVO}_4)$  为铝修饰后体系的总能量、 $E(\text{BiVO}_4)$  为钒酸铋 (010) 面的总能量、 $E(\text{Al})$  为铝的单质块体能量、 $E(\text{V})$  为钒单质块体的能量, 计算得到 Al 掺杂 V<sub>2</sub> 位点体系的形成能  $E_{\text{form}}$  为 -6.32 eV, Al 替换 V<sub>4</sub> 后体系形成能为 -6.3 eV, 但由于 V<sub>4</sub> 位置的掺杂离活性位点较远, 对活性位点的催化活性影响较小, 因此在后面的讨论中, 被省略. Al 原子表面吸附体系形成能  $E_{\text{form}}$  为 -2.92 eV, 形成能为负值, 表明无论是替位掺杂还是表面吸附在 (010) 晶面都容易实现, 并且体系保持稳定.

#### 3.2 Al 原子替位掺杂和表面吸附对 BiVO<sub>4</sub> (010) 晶面电子结构和导电性的影响

结构的变化必然引起 BiVO<sub>4</sub> 电子结构的变化, 图 2(a) 给出了 BiVO<sub>4</sub> (010) 晶面的总态密度与分波态密度, 其禁带宽度  $E_g$  为 2.22 eV, 导带底由 V 3d, O 2p 以及 Bi 6p 轨道组成, 价带顶主要由 O 2p 轨道组成, 与插图中给出的电荷密度一致, 导带底电荷集中在 V 原子周围, 价带顶电荷集中在 O 原子周围. Al 的替位掺杂使 BiVO<sub>4</sub> 电子结构发生了改变, 如图 2(b) 所示, 价带处 O 的 2p 轨道向费米能级移动, 减小了 BiVO<sub>4</sub> 的禁带宽度,  $E_g$  降



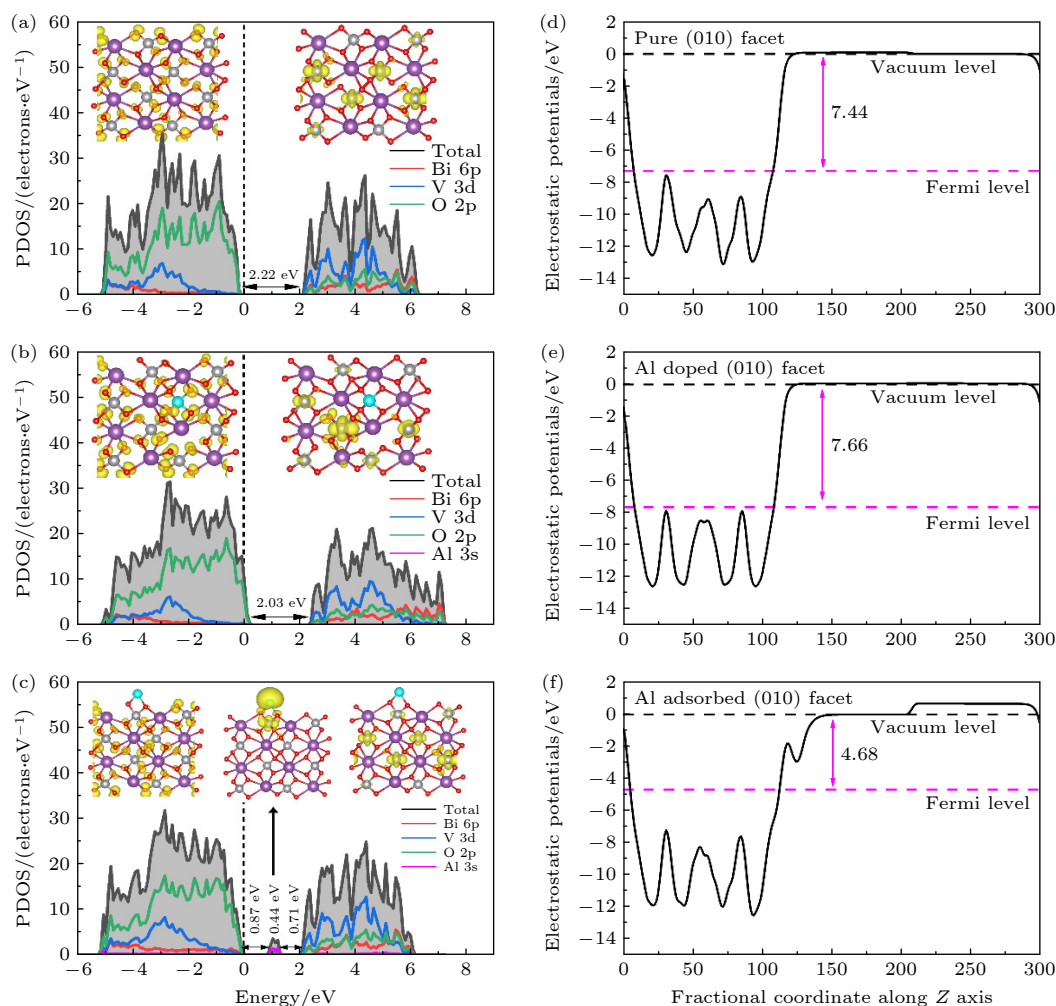


图2 (a) 原始的、(b) Al 替位掺杂和 (c) 表面吸附的  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶面总态密度和分波态密度; 插图是导带底和价带顶处电荷密度图, 费米能级设置为零; (d) 原始的、(e) Al 替位掺杂和 (f) 表面吸附  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶表面沿  $z$  轴的平均静电势

Fig. 2. The total and partial density of states of (a) pure, (b) Al substitutional doped and (c) surface adsorbed  $\text{BiVO}_4$  (010) surfaces; the inset is the charge density of VBM and CBM, the Fermi level is set to zero. Average electrostatic potentials along the  $z$  axis of (d) pure, (e) Al substitutional doped and (f) surface adsorbed  $\text{BiVO}_4$  (010) surfaces.

低至 2.03 eV, 禁带宽度的降低表明电子跃迁所需要的最小能量下降, 更有利于电子从 O 2p 轨道向 V 3d 轨道跃迁, 有利于光吸收的增强; 同时电荷也发生了转移, 电荷密度图表明 Al 掺杂减少了表面的电荷分布. 图 2(c) 发现 Al 原子吸附降低了  $\text{BiVO}_4$  禁带宽度,  $E_g$  降为 2.02 eV, 同时, 在导带与价带之间的 0.71—0.87 eV 处出现了局域的电子态, 这主要来自于 Al 3s, V 3d 和少数 O 2p 之间的杂化; 禁带宽度的降低有利于热激发, 杂质能级的出现有利于电导率的增强, 同时会成为电子-空穴的复合中心, 但对于浅能级而言, 更易于载流子的产生. 对光催化而言, 宽禁带 (带隙为 2.02 eV) 中的杂质能级 (其价带顶到杂质能级的间隙为 0.87 eV, 杂质能级到导带底的间隙为 0.71 eV) 能

扩展光的吸收范围, 以增加光生载流子, 进而增大光的利用效率. 因此, 虽然其可能成为复合中心, 但总体上还是增大光催化效能. 其对于电荷的跃迁起到了很好的辅助作用: 光生电荷从价带顶跃迁到杂质能级, 再从杂质能级跃迁到导带底<sup>[31]</sup>, 与图 2(a), (b) 中未修饰以及 Al 替位掺杂的情况相比, 电荷跃迁变得更加容易, 这在一定程度上更有利于光子的吸收, 加速光生电荷的跃迁. 此外, 从电荷密度图可以清楚地看到杂质能级处, 电荷集中在表面的 Al 以及近邻的 O, V 原子周围, 表面电荷逐渐增强.

图 2(d)—(f) 给出了体系的功函数, 所谓功函数是指载流子从固体内部逸出到真空层所需要的最小能量, 具体表现为真空能级与费米能级之差<sup>[32]</sup>,

计算得到  $\text{BiVO}_4$  (010) 面的功函数  $W_\perp$  为 7.44 eV, Al 替位掺杂增大了功函数, 变为 7.66 eV, 而 Al 的表面吸附降低功函数为 4.68 eV. 这与电荷密度分布情况一致: 从图 2(c) 可以看出, 杂质能级处的电荷集中在表面 Al 以及周围原子之上, 表面电荷增多, 是功函数降低的原因; 对于原始的  $\text{BiVO}_4$  (010) 面而言, 导带底处, 电荷集中在 V 原子周围 (参见图 2(a) 中的插图), Al 替代内部的  $\text{V}_2$  原子后, 电荷重新分布, 但新引入的 Al 原子并未带来新的电荷分布, 而对电子跃迁提供主要贡献的 V 原子浓度降低 (参见图 2(b) 中的插图), 这在一定程度上降低了导带处电荷贡献, 是导致功函数升高的原因.

为了更好地描述电子迁移率, 计算了电子 ( $m_e^*$ ) 和空穴 ( $m_h^*$ ) 的有效质量, 它们是影响光生载流子分离和扩散速率的重要因素, 利用有效质量计算公式  $m^* = \hbar^2(d^2E/dk^2)^{-1}$ , 其中  $m^*$  是电荷的有效质量, 单位是自由电子质量 ( $m_e$ ),  $\hbar$  为约化普朗克常数,  $E$  是在同一波段 (VBM 或 CBM) 波矢  $k$  处电荷的能量 [17,33], 分别在导带底和价带顶对抛物线进行二阶求导, 计算了沿  $K$  点的光生电子 ( $m_e^*$ ) 和空穴 ( $m_h^*$ ) 的有效质量, 载流子的迁移率越高, 所对应的有效质量越小, 原始的  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶面电子的有效质量为  $1.55m_e$ , 空穴的有效质量为  $1.49m_e$ , 具体数值参见表 1, 值得关注的是在引入 Al 原子表面吸附后, 空穴的有效质量降低至  $0.41m_e$ , 相较于原始状态, Al 的表面吸附提升了  $\text{BiVO}_4$  光生空穴的迁移速率. 光催化的过程, 光吸收在体相中进行, 由于载流子的迁移率的提高, 有利于体内光激发的光生电荷迁移到表面, 同时, 有利于表面处的光生电荷迁移到活性位点, 因此对光催化起到促进作用.

在半导体光电催化材料中, 电子和空穴有效质量比决定了光生载流子的分离速率, 有效质量比由

以下公式定义:

$$D = m_e^*/m_h^*. \quad (2)$$

1 和  $D$  值之间的差值越大, 光生电子与空穴的扩散速率差异越大, 这意味着光催化剂的电子-空穴的复合速率越低 [16], 原始的 (010) 晶面的有效质量比为 1.04, 表明光生电子和空穴容易复合, Al 替位掺杂降低了 (010) 面的有效质量比, 为 0.19, 而 Al 原子表面吸附极大的提高了有效质量比, 为 4.63, 这表明 Al 原子的表面吸附很大程度上降低了光生电子-空穴的复合速率.

### 3.3 Al 原子替位掺杂和表面吸附对 $\text{BiVO}_4$ (010) 晶面光吸收的影响

图 3(a) 给出了光吸收谱图, 原始的  $\text{BiVO}_4$  (010) 面的吸收峰位于 207.7 nm 处, Al 替位掺杂和表面吸附使  $\text{BiVO}_4$  吸收峰红移, 分别位于 208.5 nm 和 210.5 nm 处, 在 300—550 nm 处, Al 替位掺杂和表面吸附的  $\text{BiVO}_4$  光吸收明显增加; 同时发现, Al 原子表面吸附体系光吸收曲线在 362 nm 处出现一个小的吸收峰, 进一步增强了可见光区域的光吸收. 为了清晰地表征禁带宽度的变化, 可以利用改进的 Tauc 方程  $[F(R)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g)$  进行描述 [29,34], 其中  $F(R)$  表示 Kubelka-Munk 函数,  $h\nu$  表示光子能量,  $E_g$  为禁带宽度,  $A$  表示比例常数, 指数  $n$  表示跃迁的性质 ( $n = 2$  为直接半导体,  $n = 1/2$  为间接半导体). 图 3(b) 中, 切线截距即为钒酸铋禁带宽度, 原始的  $\text{BiVO}_4$  (010) 面和 Al 原子替位掺杂的禁带宽度分别为 2.22 eV 和 2.03 eV, 与之相比, Al 原子表面吸附使 (010) 面具有两个小吸收峰, 切线与横轴相交获得两个截距能量, 第 1 个峰的截距能量为 2.02 eV 与禁带宽度有关, 第 2 个峰的截距能量为 2.46 eV, 二者之间的差值为 0.44 eV, 与局域态的能量范围有关 (参见图 2(c)). 实际上, 光吸收谱与导带和价带之间的电子跃迁密

表 1 原始的及 Al 原子替位掺杂和表面吸附的钒酸铋 (010) 晶面的形成能、禁带宽度、功函数、电子有效质量、空穴有效质量、电子-空穴有效质量比、决速步过电势

Table 1. The formation energy, band gap, the work function, effective mass of electron, effective mass of hole and relative ratio of the effective masses, the potential of the rate determining step of pure, Al substitutional doped and surface adsorbed  $\text{BiVO}_4$  (010) surfaces.

System	$E_{\text{form}}/\text{eV}$	$E_g/\text{eV}$	$W_\perp/\text{eV}$	$m_e^*/m_e$	$m_h^*/m_e$	$D$	$U_{\text{pds}}/\text{V}$
Pure (010) facet		2.22	7.44	1.55	1.49	1.04	1.31
Al doped (010) facet	-6.32	2.03	7.66	1.53	7.97	0.19	1.38
Al adsorbed (010) facet	-2.92	2.02	4.68	1.90	0.41	4.63	1.07

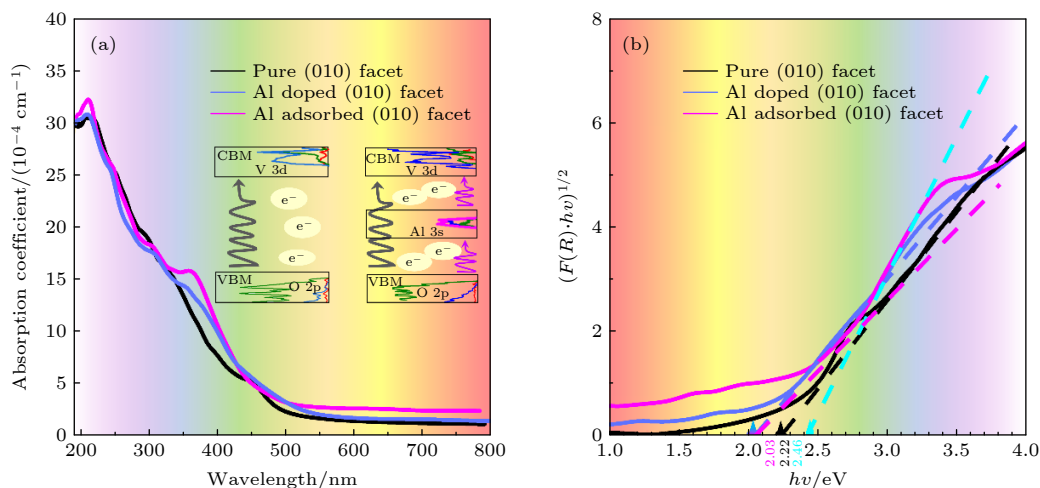


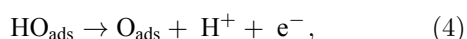
图 3 原始的、Al 替位掺杂和表面吸附  $\text{BiVO}_4$  的 (010) 晶面的 (a) 光吸收谱图; (b)  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  与光子能量关系图像

Fig. 3. (a) The calculated absorption coefficient and (b) the  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$  with the change of photon energy in pure, Al substitutional doped and surface adsorbed  $\text{BiVO}_4$  (010) surfaces.

切相关, 对于原始的 (010) 面和 Al 替位掺杂的 (010) 面而言, 光生电子从价带顶 O 的 2p 轨道跃迁到导带底 V 3d, Bi 6p 和 O 2p 轨道 (见图 2(a) 和 (b)); 而对 Al 吸附的 (010) 面, 增加了中间态 Al 的 3s 轨道, 由于局域电子态的存在, 电子跃迁不仅包括价带顶到导带底的跃迁, 还包括从局域态即 Al 3s, V 3d, O 2p 轨道到导带底的跃迁 (见图 2(c))<sup>[31]</sup>. 这表明局域电子态不仅有利于光子的吸收, 而且提高了光生电子的跃迁效率.

### 3.4 Al 原子替位掺杂和表面吸附对 $\text{BiVO}_4$ (010) 晶面 OER 性能的影响

析氧反应 (OER) 包含了 4 个质子耦合电子转移步, 相较于析氢反应 (HER) 两步电子的转移, 其动力学过程更为缓慢. 对于原始的钒酸铋 (010) 表面 OER 反应而言, 第一步, 水吸附在表面层, 在光生空穴的作用下, 所吸附的  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  失去一个  $\text{H}^+$ , 形成  $\text{HO}_{\text{ads}}$ , 吸附在 (010) 表面; 第二步,  $\text{HO}_{\text{ads}}$  失去一个  $\text{H}^+$  形成  $\text{O}_{\text{ads}}$ , 吸附在表面; 第三步, 另一个  $\text{H}_2\text{O}$  吸附于表面, 在光生空穴的作用失去一个  $\text{H}^+$ , 形成  $\text{HOO}_{\text{ads}}$  吸附; 最终, 在偏电压的作用, 两个具有亲电性的氧原子成键, 从表面脱离, 形成  $\text{O}_2$ , 整个析氧反应过程如 (3)—(6) 式:



过程中, 通过析氧反应中间体  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ ,  $\text{HO}_{\text{ads}}$ ,  $\text{O}_{\text{ads}}$  和  $\text{HOO}_{\text{ads}}$  吸附能来考察动力学过程的难易程度, 根据公式  $E_{\text{ads}} = E_{\text{molecule+surface}} - E_{\text{molecule}} - E_{\text{surface}}$  (其中  $E_{\text{molecule+surface}}$ ,  $E_{\text{molecule}}$ ,  $E_{\text{surface}}$  分别表示吸附后体系的总能量, 吸附物的能量, 初始的 (010) 面的能量) 计算各中间态的吸附能, 如图 4 所示给出了 OER 的吸附过程, 对于 Al 替位掺杂而言, 水吸附于活性位点  $\text{Bi}_2$  的顶位, 吸附能相较于原始 (010) 面的  $-0.64$  eV 变为  $-0.70$  eV, 体系结构更加稳定, 吸附能负值越负说明水越容易吸附; 对于 Al 表面吸附的 (010) 表面而言, 水分子更加倾向于吸附在表面的 Al 与 Bi 的桥位上, 其中, Bi—O 键长为  $3.12$  Å, 大于 Al—O 键长 ( $2.03$  Å), 由于 Al 原子吸附使  $\text{BiVO}_4$  电荷重排, 更多的电荷集中到了表面的 Al 原子周围, 水吸附的吸附能为  $-0.75$  eV; 相较于替位掺杂, 表面吸附更容易进行水吸附. 据此可推测, Al 原子本身是否具有吸附含氧中间体的能力. 进一步以 Al 作为活性位点, 进行了水吸附, 结果发现, 水吸附在 Al 的顶位, 其中 Al—O 键长为  $2.01$  Å, 水的吸附能进一步下降为  $-0.78$  eV.

同样的变化也发生在含氧中间体的其他吸附过程中, 在原始的  $\text{BiVO}_4$  体系中  $\text{HO}_{\text{ads}}$ ,  $\text{O}_{\text{ads}}$  和  $\text{HOO}_{\text{ads}}$  吸附能分别为  $-0.79$ ,  $2.12$  以及  $-0.24$  eV, Al 的替位掺杂使其降为  $-1.54$ ,  $-0.1$  和  $-0.18$  eV. 与其相比, Al 表面吸附更有利于中间过程的进行, 而相对于以 Bi 为活性位点而言, 以 Al 原子作为活性



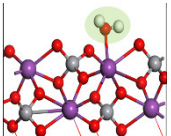
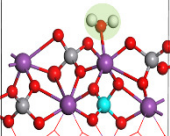
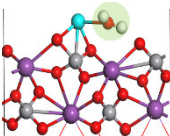
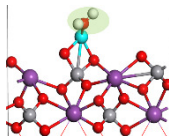
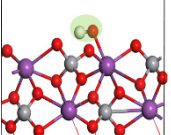
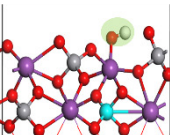
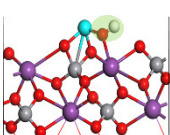
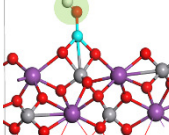
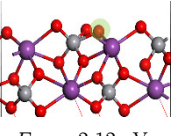
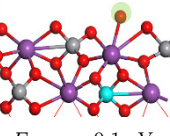
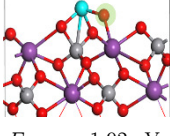
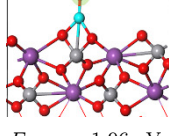
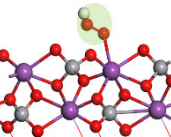
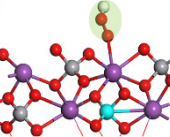
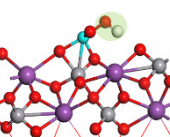
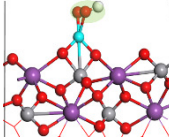
	Pure (010) facet	Al doped (010) facet	Al adsorbed (010) facet	
	Bi site	Bi site	Bi site	Al site
@H <sub>2</sub> O <sub>ads</sub>	 $E_{\text{ads}} = -0.64 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.52 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.97 \text{ \AA};$ $\text{H}_2\text{-O}: 0.99 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -0.70 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.55 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.97 \text{ \AA};$ $\text{H}_2\text{-O}: 0.99 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -0.75 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 3.12 \text{ \AA};$ $\text{Al-O}: 2.03 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 1.00 \text{ \AA};$ $\text{H}_2\text{-O}: 1.07 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -0.78 \text{ eV};$ $\text{Al-O}: 2.01 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.98 \text{ \AA};$ $\text{H}_2\text{-O}: 1.00 \text{ \AA}$
@HO <sub>ads</sub>	 $E_{\text{ads}} = -0.79 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.33 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.99 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -1.54 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.07 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 1.00 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -4.22 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.32 \text{ \AA};$ $\text{Al-O}: 1.87 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.97 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -4.71 \text{ eV};$ $\text{Al-O}: 1.68 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.97 \text{ \AA}$
@O <sub>ads</sub>	 $E_{\text{ads}} = 2.12 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.29 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -0.1 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.32 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -1.92 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.16 \text{ \AA};$ $\text{Al-O}: 1.70 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -1.96 \text{ eV};$ $\text{Al-O}: 1.64 \text{ \AA}$
@HOO <sub>ads</sub>	 $E_{\text{ads}} = -0.24 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.67 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.99 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -0.18 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.72 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.99 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -2.90 \text{ eV};$ $\text{Bi}_2\text{-O}: 2.85 \text{ \AA};$ $\text{Al-O}: 1.79 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 1.05 \text{ \AA}$	 $E_{\text{ads}} = -3.14 \text{ eV};$ $\text{Al-O}: 1.79 \text{ \AA};$ $\text{H}_1\text{-O}: 0.98 \text{ \AA}$

图4 OER四电子步过程中含氧中间体H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>, HO<sub>ads</sub>, O<sub>ads</sub>和HOO<sub>ads</sub>吸附在原始的、Al替位掺杂和表面吸附的BiVO<sub>4</sub>(010)表面以Bi或Al为活性位点的吸附结构和吸附能。“-”和“@”符号分别表示(010)面上的键和吸附状态、吸附能与键长的统一单位为eV和Å

Fig. 4. The adsorbed structure and adsorbed energies of the oxygenated intermediates of H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>, HO<sub>ads</sub>, O<sub>ads</sub> and HOO<sub>ads</sub> adsorbed on pure, Al substitutional doped and surface adsorbed BiVO<sub>4</sub>(010) surfaces during the four steps of OER, where Bi and Al respectively act as active site. The “-”, and “@” signs stand for bond, and adsorption state on the surface, the unity units of adsorption energy and bond length are eV and Å, respectively.

位点进行HO<sub>ads</sub>, O<sub>ads</sub>和HOO<sub>ads</sub>吸附时,吸附物中的Al—O键长大大降低,由Bi为活性位点时的1.87, 1.70, 1.79Å变为1.68, 1.64和1.79Å,键长变短意味着电荷从吸附位点向各吸附态转移变得更容易,活性位点与O之间的相互作用增强,吸附能也由-4.22, -1.92, -2.90 eV降为-4.71, -1.96和-3.14 eV. Al的表面修饰使BiVO<sub>4</sub>展现出了更好的OER性能,不仅体现在与中间含氧体的相互作用,同时可发现,过程中由于表面吸附原子Al的

引入,使Bi位点的活性得到极大提升.

图5所示为计算的BiVO<sub>4</sub>(010)表面OER过程自由能.自由能被定义为: $\Delta G = \Delta E + \Delta \text{ZPE} - T\Delta S$ ,其中 $\Delta E$ 指每个电子转移步的反应能, $\Delta \text{ZPE}$ 为零点能量的变化量, $\Delta S$ 为熵贡献的变化量.一个水分解反应 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2$ 的进行需要2.46 V的电压,最小自由能应使两个水分子在4.92 V的电压下分解,将最高自由能变化量 $\Delta G_{\text{max}}$ 对应的反应步骤定义为决速步(the rate determi-

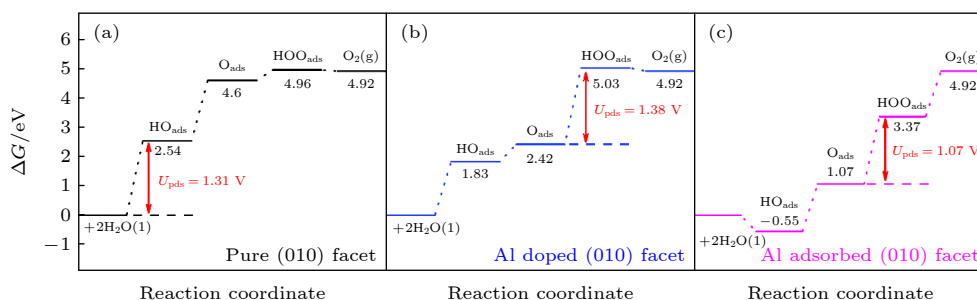


图5 OER四个电子步在  $U = 0$ ,  $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$  下自由能台阶图 (a) 原始  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶面; (b) Al 替位掺杂 (010) 晶面; (c) 表面吸附 (010) 晶面,  $U_{\text{pds}}$  表示决速步的过电势

Fig. 5. Free energy profiles of OER on (a) pure  $\text{BiVO}_4$  (010) facet; (b) Al doped (010) facet and (c) Al adsorbed (010) facet at  $U = 0$ ,  $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .  $U_{\text{pds}}$  represents the potential of the rate determining step.

ning step), 过电势  $U_{\text{pds}}$  为  $(\Delta G_{\text{max}} - 1.23) \text{ V}$ . 对于原始 (010) 面而言, 决速步为第一步, 即吸附  $\text{H}_2\text{O}$  形成  $\text{HO}_{\text{ads}}$ , 吸附位点为 Bi, 过电势  $U_{\text{pds}} = 1.31 \text{ V}$ ; 引入 Al 替位掺杂和表面吸附后,  $\text{O}_{\text{ads}}$  和  $\text{HOO}_{\text{ads}}$  吸附变得更加容易, 具有了更负的吸附能 (参见图 4), 但这在一定程度上可能不利于 OER 中间体的转化, 使决速步从第一步变为第三步, 即  $\text{HOO}_{\text{ads}}$  形成过程, 其中 Al 的替位掺杂, 过电势为  $1.38 \text{ V}$ ; 而在 Al 表面吸附的  $\text{BiVO}_4$  中, 由于表面 Al 原子在 OER 过程中对活性位点 Bi 的正向促进 (具体参见图 4), 使 Bi 位点活性得到提升, 在双位点的共同作用下, 过电势降低为  $1.07 \text{ V}$ , 有利于 OER 反应的发生.

## 4 结 论

利用密度泛函理论 (DFT) 深入研究 Al 原子替位掺杂与表面吸附对  $\text{BiVO}_4$  (010) 晶面光电催化分解水析氧性能的影响. 结果表明, Al 原子替位掺杂和表面吸附能有效调控  $\text{BiVO}_4$  的电子结构, 从而调节其表面的催化活性, 而 Al 原子表面吸附展现出更优的 OER 催化性能, 是提高 (010) 晶面析氧反应的有效手段, 主要表现在: 1) 诱导的局域电子态以及禁带宽度的降低有利于电子跃迁, 提高了可见光区域的光吸收和导电性; 2) 具有更低的空穴有效质量, 能有效增强从阳极表面到电解质表面的转移能力, 其中电子和空穴的有效质量比与 1 差值增大, 有效降低了电子-空穴的复合率; 3) 增强了活性位点与含氧中间体之间的相互作用, 有效降低决速步的过电势. 引入表面吸附过渡金属 Al 是提高  $\text{BiVO}_4$  的光电催化分解水析氧性能的有效

效手段, 并且对于设计高效的二维半导体光催化剂提供了重要的参考.

## 参考文献

- [1] Pavone M, Caspary Toroker M 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2042
- [2] Tahir M B, Nawaz T, Nabi G, Sagir M, Rafique M, Ahmed A, Muhammad S 2020 *Int. J. Hydrogen Energy* **45** 22833
- [3] Mushtaq M A, Arif M, Fang X, Yasin G, Ye W, Basharat M, Zhou B, Yang S, Ji S, Yan D 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 2742
- [4] Han H, Kment S, Karlicky F, Wang L, Naldoni A, Schmuki P, Zboril R 2018 *Small* **14** 1
- [5] Huang H, Shang M, Zou Y, Song W, Zhang Y 2019 *Nanoscale* **11** 21188
- [6] Tian C M, Li W W, Lin Y M, et al. 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 12548
- [7] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253
- [8] Thalluri S M, Bai L, Lv C, Huang Z, Hu X, Liu L 2020 *Adv. Sci.* **7** 1902102
- [9] Pan J, Ma X, Zhang W, Hu J 2021 *RSC Adv.* **12** 540
- [10] Thalluri S M, Suarez C M, Hussain M, Hernandez S, Virga A, Saracco G, Russo N 2013 *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** 17414
- [11] Wang Q, Lin Y, Li P, Ma M, Maheskumar V, Jiang Z, Zhang R 2021 *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 247
- [12] Li P, Chen X, He H, Zhou X, Zhou Y, Zou Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 4
- [13] Irani R, Ahmet I Y, Jang J W, et al. 2020 *Sol. Rrl.* **4** 1900290
- [14] Massaro A, Pecoraro A, Hernández S, Talarico G, Muñoz-García A B, Pavone M 2022 *Mol. Catal.* **517** 112036
- [15] Qi Y, Zhang J, Kong Y, et al. 2022 *Nat. Commun.* **13** 1
- [16] Wen L, Ding K, Huang S, Zhang Y, Li Y, Chen W 2017 *New J. Chem.* **41** 1094
- [17] Ullah H, Tahir A A, Mallick T K 2018 *Appl. Catal. B Environ.* **224** 895
- [18] Maheskumar V, Lin Y M, Jiang Z, Vidhya B, Ghosal A 2022 *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **426** 113757
- [19] Zhao X, Hu J, Yao X, Chen S, Chen Z 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 3410
- [20] Ma L, Liu Z, Chen T, Liu Y, Fang G 2020 *Electrochim. Acta* **355** 136777
- [21] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [22] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865



- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Hu J, Zhao X, Chen W, Su H, Chen Z 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 18702
- [26] Tokunaga S, Kato H, Kudo A 2001 *Chem. Mater.* **13** 4624
- [27] Kahneman D, Tversky A 1979 *Asp. Gen. La Planif. Tribut. En Venez.* **2009** 31
- [28] Zhang X, Huang Y, Ma F, Zhang Z, Wei X 2018 *J. Phys. Chem. Solids* **121** 85
- [29] Anke B, Rohloff M, Willinger M G, Hetaba W, Fischer A, Lerch M 2017 *Solid State Sci.* **63** 1
- [30] Zhao R, Zhang L, Fan G, Chen Y, Huang G, Zhang H, Zhu J, Guan X 2021 *Cem. Concr. Res.* **144** 106420
- [31] Würfel P 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79** 153
- [32] Ma H, Chen X Q, Li R, Wang S, Dong J, Ke W 2017 *Acta Mater.* **130** 137
- [33] Shi J, Zhang W, Gu Q 2022 *Solid State Commun.* **351** 114794
- [34] Bi Y, Yang Y, Shi X L, Feng L, Hou X, Ye X, Zhang L, Suo G, Lu S, Chen Z G 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **83** 102

# Effect of substitution doping and surface adsorption of Al atoms on photocatalytic decomposition of water and oxygen from BiVO<sub>4</sub> (010) crystal surface<sup>\*</sup>

Li Qiu-Hong    Ma Xiao-Xue    Pan Jing<sup>†</sup>

(College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

(Received 21 September 2022; revised manuscript received 13 October 2022)

## Abstract

Using solar photoelectrochemical decomposition of water to produce hydrogen and oxygen is one of the most feasible approaches to obtaining renewable energy. Compared with hydrogen-evolution reaction (HER), the oxygen-evolution reaction (OER) is very complex, there are four sluggish proton-coupled electron transfer processes. It is critical to improve OER performance. The BiVO<sub>4</sub> (010) facet possesses low surface energy, strong visible absorption, and good activity for OER, and is considered as one of the most suitable PEC catalysts. However, its poor electron conductivity, low charge carrier mobility, and high charge recombination rates significantly limit its practical applications. To achieve highly active OER photocatalysts, we modify BiVO<sub>4</sub> (010) facet by substitutial doping with Al atom and surface adsorption with Al atom. According to density functional theory calculations, we compare OER performances of these two modified BiVO<sub>4</sub> (010) facets. The results show that both approaches can effectively regulate the electronic structure of BiVO<sub>4</sub> and then tune OER activity resulting from the change of the structure. Though Al substitutial doping reduces the band gap of the (010) facet and enhances the visible light absorption, the improvement of OER performance is not significant because the doping site is inside and has little influence on the surface active site. Importantly, the surface adsorption of Al atom is considered as an efficient means to improve the OER activity on BiVO<sub>4</sub> (010) facet due to the combined action between surface adsorbed Al and active site Bi atoms. Al adsorbed (010) facet exhibits excellent OER catalytic activity: 1) the induction of localized states and the reduction of band gap are conducive to the electronic transition, optical absorption, thus increasing the electrical conductivity; 2) there is lower hole effective mass, and thus effectively enhancing the ability to transfer from anode surface to electrolyte surface, thereby increasing the difference between the effective mass ratio of electron-hole pairs and 1 and effectively reducing the electron-hole recombination; 3) the interaction between the active sites and oxygen-containing intermediates is reinforced in the OER process, therefore the potential determining step of OER decreases effectively. This work provides an important reference for designing efficient and stable two-dimensional semiconductor-based photocatalysts for OER. We believe that it will arouse great interest of the BiVO<sub>4</sub> community and motivate numerous experimental researches.

**Keywords:** water-splitting, substitutial doping, surface adsorption, oxygen evolution reaction, BiVO<sub>4</sub>

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Nr, 71.35.Aa, 88.85.mh

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221842

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074332, 21903014).

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

Al原子的替位掺杂与表面吸附对BiVO<sub>4</sub> (010) 晶面光电催化分解水析氧性能的影响

李秋红 马小雪 潘靖

Effect of substitution doping and surface adsorption of Al atoms on photocatalytic decomposition of water and oxygen from BiVO<sub>4</sub> (010) crystal surface

Li Qiu-Hong Ma Xiao-Xue Pan Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 027101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221842

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221842>

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

原子替位掺杂对单层Janus WSeTe电子结构的影响

Effects of atomic substitutional doping on electronic structure of monolayer Janus WSeTe

物理学报. 2021, 70(9): 096301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201888>

掺杂、应变对析氢反应催化剂NiP<sub>2</sub>性能的影响

Doping and strain effect on hydrogen evolution reaction catalysts of NiP<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(14): 148802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210298>

电化学析氢反应中单层MoSe<sub>2</sub>氢吸附机理第一性原理研究

Hydrogen adsorption mechanism on single-layer MoSe<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction: First-principles study

物理学报. 2018, 67(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180882>

铟掺杂钨位增强钨酸铋氧空位光催化效率

Enhancing oxygen vacancy photocatalytic efficiency of bismuth tungstate using In-doped W site

物理学报. 2019, 68(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191010>

沸石分子筛对CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>的吸附与分离性能

Molecular simulation for adsorption and separation of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> in zeolites

物理学报. 2021, 70(15): 156801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210101>

表面活性剂对气-液界面纳米颗粒吸附规律的影响

Effect of surfactants on adsorption behavior of nanoparticles at gas-liquid surface

物理学报. 2020, 69(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190756>