

“双碳”目标下 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 光催化还原 CO_2 的密度泛函理论研究

吴宇晗 张栋栋 尹宏宇 陈正男 赵文 匙玉华*

(中国石油大学(华东)材料科学与工程学院 青岛 266580)

摘要 CO_2 光催化还原转化为可利用的化工产品能够有效地缓解温室效应和资源短缺两大问题, 有助于实现“碳达峰”和“碳中和”的伟大目标。然而由于量子效率和产物选择性等问题的影响, 目前仍然无法将其大规模应用于工业生产。其中光催化剂具有关键作用。金属硫化物因具有良好的光吸收能力和带边电位, 被认为是一类具有巨大应用前景的光催化剂。本工作以 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 为基础, 在表面引入了不同浓度的空位缺陷, 分析了其稳定构型、电子结构以及吸收光谱。计算 CO_2 还原路径发现, 空位浓度可以有效调控还原产物的选择性, 具有单空位和双空位表面的催化剂分别将 CO_2 还原为 HCOOH 和 HCHO , 进一步揭示了空位浓度对催化性能的影响机理。这项作为实验设计和制备高效的光催化剂提供了一定的理论指导。

关键词 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$; 光催化; 空位浓度; CO_2 还原; 选择性

Density Functional Theory Study of Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ Photocatalytic Reduction of CO_2 under “Double Carbon” Target

Wu, Yuhan Zhang, Dongdong Yin, Hongyu Chen, Zhengnan Zhao, Wen Chi, Yuhua*

(School of Materials Science and Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract Photocatalytic reduction of CO_2 into usable chemical products can effectively alleviate the two major problems of greenhouse effect and resource shortage, and help to achieve the great goals of “carbon peak” and “carbon neutrality”. However, due to the influence of quantum efficiency and low product selectivity, it is still not possible to apply it to large-scale industrial production. Among them, the photocatalyst plays a key role. Metal sulfides are considered to be a class of promising photocatalysts due to their good light absorption ability and reduction potential. Based on the research of two-dimensional (2D) In_2S_3 , a 2D $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) Janus structure is designed using density functional theory (DFT). $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ not only possesses suitable band edge positions and moderate bandgap for photocatalytic CO_2 reduction, but also has excellent visible light absorption. Moreover, the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ are contributed by the bottom and top atoms, respectively, so that the reduction and oxidation reactions are spatially separated and the photocatalytic efficiency is improved. In particular, due to the intrinsic polarization, the direction of the built-in electric field generated by $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ is just opposite to the direction of electronic transition, which can improve the carrier mobility. On this basis, different concentrations of vacancy defects are introduced on the surface, and its stable configuration, electronic structure and absorption spectrum are analyzed. Calculation of the CO_2 reduction pathways reveal that the vacancy concentration can effectively regulate the selectivity of reduction products, and the catalysts with single-vacancy and double-vacancy surfaces reduced CO_2 to HCOOH and HCHO , respectively. The mechanism of the effect of vacancy concentration on the catalytic performance is further revealed. $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ show more excellent photocatalytic performance in the process of reducing CO_2 to HCOOH and HCHO , respectively. This work provides some theoretical guidance for experimental design and preparation of highly efficient photocatalysts.

Keywords Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$; photocatalysis; vacancy concentration; CO_2 reduction; selectivity

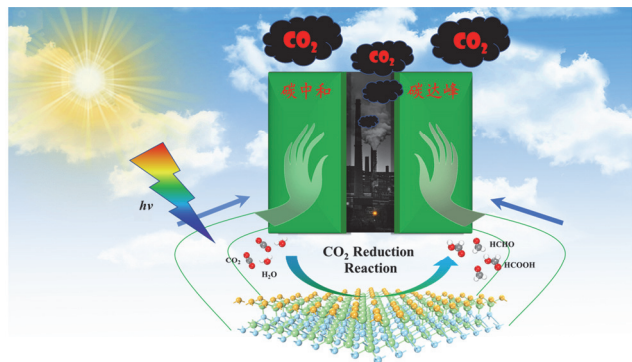
1 引言

经济的高速发展导致传统化石能源过度消耗, 使得大气中 CO_2 含量逐年递增, 令人类不得不面对诸如温室效应等严重的环境问题和能源短缺问题^[1-3]。为了保障当今经济和社会可持续发展, 我国提出了“碳达峰”和“碳中和”的“双碳”目标, 力争在 2030 年前 CO_2 排放达到峰值, 努力争取 2060 年前实现碳中和^[4-5]。通过发展可持续新能源, 如风能、水电能、核能等, 可以缓解

传统能源的过度消耗所带来的问题^[6-7], 但是受到多种因素的限制, 这些新能源只能满足能源需求中的少部分, 目前还无法完全替代传统能源。而通过传统方法对 CO_2 进行捕获和封存, 其速度也远低于目前大气中 CO_2 的增长速度^[8-11]。相比于以上方法, 光催化技术以清洁无污染的太阳能为直接能量来源^[12], 可以将 CO_2 转化为有价值的化工产品和燃料(如图式 1 所示), 反应条件温和, 是可以助力实现“双碳”目标的重要策略。

* E-mail: chiyuhua@upc.edu.cn

Received April 21, 2023; published June 25, 2023.



图式 1 光催化还原 CO_2 助力实现“双碳”目标

Scheme 1 Photocatalytic reduction of CO_2 to help achieve the goal of “double carbon”

然而, CO_2 还原存在光催化效率低和产物选择性差等问题, 致使其一直无法在工业生产中得到广泛应用. 这主要是由于单一的催化剂存在光吸收能力较弱、光生电子和空穴的复合率高等问题, 影响了它的催化效率. 对于传统半导体光催化剂材料(如: TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 BiOX 、 CdS 、 MoS_2 和 Ag_3VO_4 等), 尽管具有一定的光催化性能, 但催化效率低, 难以应用于实际生产^[13-14]. 如 TiO_2 光催化剂, 虽然具有无毒、成本低和化学稳定性高等优点, 但其带隙太宽(3.2 eV), 只能对紫外光产生光学响应, 而且光生电子-空穴对复合率较高, 影响了其光催化效率. 为了攻克这些问题, 研究人员对 TiO_2 进行了大量的改性研究. 2022 年, Zhang 等^[15]利用一步水热法制备了表面带有 Ti^{3+} 缺陷的 Ti/TiO_2 光催化剂, 表面的 Ti^{3+} 缺陷为催化剂提供了更多的反应活性位点, 缺陷的引入使得 Ti/TiO_2 的带隙从 3.2 eV 缩减到 1.9 eV. 与纯的 TiO_2 相比, 其在可见光范围内表现出更强的光吸收能力. 该研究表明, 空位缺陷可以有效提高催化剂的催化性能. 因此, 如何选择合适的策略对半导体光催化剂进行改性以提高其光催化性能, 是我们所面临的主要问题与挑战^[16].

近年来, 2D 材料由于其独特的物理化学性质, 得到了广泛的研究^[17-19]. 金属硫化物作为 2D 材料中重要的一员, 具有良好的光响应能力和较为合适的带边电位用于光催化氧化还原反应. 最近, Huang 等^[20]通过化学气相沉积法合成了一类新型的二维(2D)六方 In_2S_3 材料, 它是一种具有五个单原子层和不对称结构的金属硫化物, 由此产生的内建电场使其具有相对较高的载流子迁移率. 然而, 完美的 2D In_2S_3 存在光生电子-空穴易复合, 量子效率低等问题, 这严重阻碍了 In_2S_3 的实际应用. Lu 等^[21]报道了一种打破平面结构对称的过渡金属双卤化合物 Janus 单层的合成策略, 发现 2D Janus 材料在不改变母体结构的情况下获得了新的物理和化学性质. Vu 等^[22]将 2D In_2S_3 中的 In 原子替换为同族的 Al 原子, 并在此基础上构建了 Janus Al_2XY_2 ($\text{X}/\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{X}\neq\text{Y}$) 单层, 对其电子和传输特性进行了研究. 研究表

明 Janus Al_2XY_2 为间接带隙半导体材料, 并且对于相同的元素 X, 随着 Y 元素从 S 变为 Te, Al_2XY_2 中的内建电场减小. 在 Al_2XY_2 体系中, Al_2SeS_2 表现出高电子迁移率. Hieu 等^[23]在 2D In_2S_3 的基础上构建了 Janus Ga_2SX_2 ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 单层, 发现 Ga_2SO_2 具有金属特性, 而 Ga_2SX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 是间接带隙半导体, 其中 Ga_2STe_2 表现出较高的载流子迁移率. 以上研究表明, 构建 Janus 异质结可以有效改善 2D In_2S_3 量子效率低的问题, 但是目前仍不清楚硫族元素替代硫原子形成 Janus 结构对催化性能的作用机理.

本文通过采用 Se 原子或 Te 原子取代 In_2S_3 顶部表面的 S 原子, 构造了 2D Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 单层结构, 系统地研究了 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的稳定构型、电子结构和光吸收. 在此基础上, 在催化剂表面引入了单空位和双空位缺陷, 研究不同空位浓度对带边电位和吸收光谱的影响. 分析 CO_2 还原的反应路径和自由能变化, 揭示不同浓度的空位缺陷对 CO_2 还原路径和产物选择的影响机理.

2 结果与讨论

2.1 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 完美结构的研究

2.1.1 构建 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的稳定构型

如图 1(a)所示, 2D In_2S_3 是一个五层原子结构, 其中 S 原子和 In 原子交替堆叠. 通过将顶层的 S 原子替换为 Se 或 Te 原子, 构建了 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 结构, 如图 1(b)和 1(c)所示. In_2S_3 、 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 晶胞的声子谱如图 1(d~f)所示, 可以发现几乎没有虚频, 表明它们具有良好的结构稳定性. Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的晶胞由于 Se 和 Te 原子的原子半径较大而使晶格常数增加, 分别为 4.00 Å 和 4.11 Å. 并且下层的 S—In 键长也有不同程度的增加.

2.1.2 电子性质

在稳定结构的基础上, 我们计算了 In_2S_3 、 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的能带结构和分波态密度, 如图 2(a~c)所示. 由于晶体结构的相似性, 以及构成两个表面的 S 原子和 X 原子是同族元素, 最外层电子轨道具有相同的价电子构型, 因此表现出极其相似的性质. 从能带结构中可知, 由于导带底(CBM)上移, 使 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 相比于 In_2S_3 的带隙增大. In_2S_3 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 的 CBM 和 VBM 分别位于 G 点和 G-M 点之间, 因此它们是间接带隙半导体. 而 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的 VBM 由 G-M 点之间变为了 G 点, 因此是直接带隙半导体. 从态密度中可以看出, 相比于 S 和 Se 原子在价带的贡献, Te 原子在价带的贡献向高能方向移动, 使得 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的 VBM 主要由 Te 原子的 p 轨道贡献, 因此使得 VBM 的位置发生变化. 间接带隙半导体 In_2S_3 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 中的电子跃迁前后在 K 空间的位置发生变化, 这样会有很大几率将能量释放给晶格, 以热能的

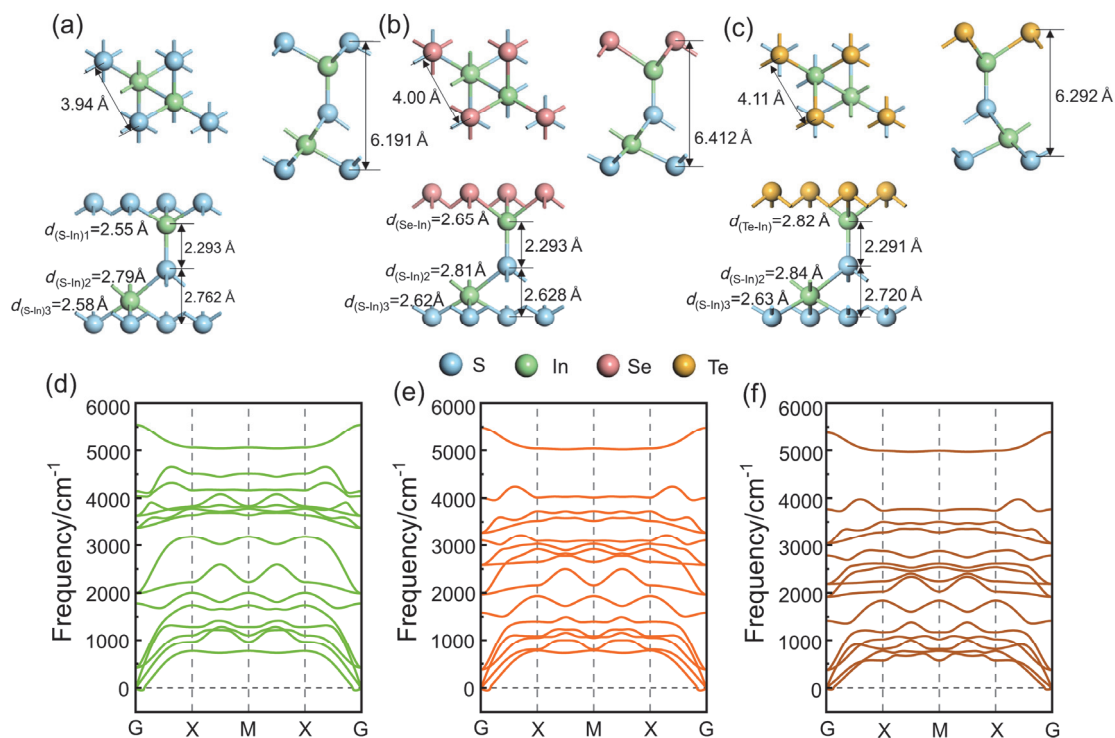


图1 (a~c)分别为 In_2S_3 、 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 晶胞的俯视图、侧视图和主视图; (d~f)分别为 In_2S_3 、 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 晶胞的声子谱
Figure 1 Top view, side view and front view of (a) In_2S_3 , (b) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and (c) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ unit cell. Phonon band structures of (d) In_2S_3 , (e) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and (f) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ monolayer, respectively

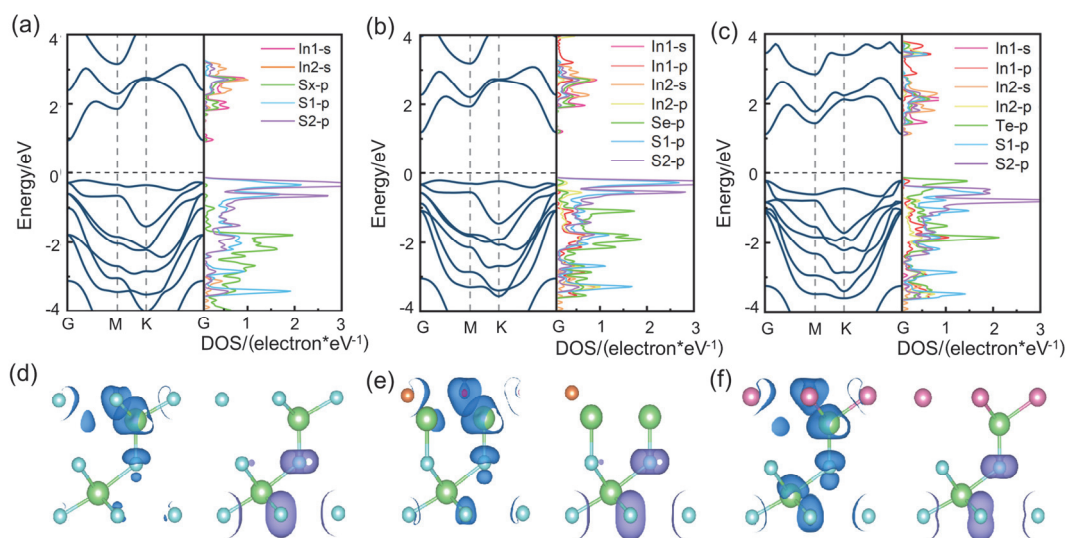


图2 (a) In_2S_3 、(b) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和(c) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 晶胞的PBE泛函作用下的能带结构和分波态密度(PDOS). 在 In_2S_3 的PDOS中, 顶层的S原子用Sx表示, S₁和S₂分别代表中间的S原子和底部的S原子, In₁和In₂分别代表上层和下层In原子. (d) In_2S_3 、(e) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和(f) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 晶胞的CBM(左)和VBM(右)的局域电荷密度侧视图

Figure 2 Band structure and projected density of states (PDOS) under PBE functional of (a) In_2S_3 , (b) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and (c) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ unit cell. In the PDOS of In_2S_3 , the S atom in the top layer is denoted by Sx. S₁ and S₂ represent the middle S atom and the bottom S atom respectively, and In₁ and In₂ represent the upper and lower In atoms respectively. Side view of the local charge density of the CBM (left) and VBM (right) of the unit cells of (d) In_2S_3 , (e) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$, and (f) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$

形式将能量释放. 而直接带隙半导体 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 中的电子跃迁前后只有能量变化, 而无位置变化, 因此大部分能量将以光子的形式释放出来, 提高光催化效率.

我们分别计算了 In_2S_3 、 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的 CBM 和 VBM 附近的局域电荷密度, 如图 2(d~f)所示. VBM 附近态的电荷密度主要位于底部两层 S 原子周围, 而

CBM 附近态电荷密度主要位于 In 原子和 X 原子的上两层. 结合 PDOS 可以发现, 价带主要由下两层 S 原子的 p 轨道组成, 而导带主要由上两层 In1 原子的 s 轨道和 X 原子的 p 轨道组成, 部分由 In2 原子的 s 轨道和 S2 原子的 p 轨道贡献. 由于 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的导带和价带分别由顶部原子和底部原子贡献, 因此在光催化氧化还原反应过程中, 光生电子将从底部原子激发到顶部原子, 从而导致电子聚集在顶层, 而空穴会在底层积聚, 这不仅使电子空穴存在于同一材料的不同区域, 有效地抑制了载流子的复合, 而且空间上分离的氧化和还原反应可以提高光催化反应效率.

由于 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 是一种具有不对称晶体结构的 2D 材料, 由此产生的偶极化在垂直方向上产生自上而下的内建电场. 而光生电子的跃迁方向是自下而上的, 与内建电场的方向正好完全相反. 因此, 内建电场不仅可以作为光生电子跃迁的驱动力, 而且可以抑制载流子的复合. 除此之外, 由于偶极化, 2D $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 分别在两个表面上产生不同的真空能级. 因此, 在计算带边电位时, 上下表面之间的真空能级差($\Delta\phi$)将导致 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的带边电位偏移^[24], 如图 3 所示. 由于不对称性增强, Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的 $\Delta\phi$ 比 In_2S_3 更大, 表明它将产生更强大的内建电场. 这将更有利于光生电子的传输. 综合考虑到两个表面的氧化还原电位, 发现 In_2S_3 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 都满足 CO_2 还原的基本电位要求. 通过比较它们 CBM 的带边电位, 可以得出还原能力从强到弱依次为 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$, $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 In_2S_3 .

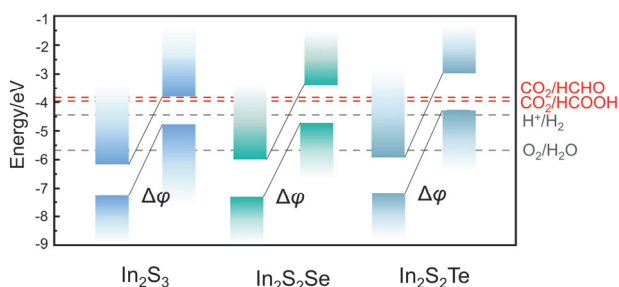


图3 In_2S_3 、 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 晶胞相对于两个表面真空能级的带边电位: 灰色虚线是氢电极电位和氧电极电位, 红色虚线分别表示 CO_2 还原到 HCCOH 和 HCHO 的电极电位

Figure 3 Band edge positions of In_2S_3 , $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ unit cell relative to the vacuum level of two surfaces. The gray dashed lines are the standard redox potential levels of water-splitting. The red dashed lines are reduction potential of CO_2 reduction to HCCOH (up) and HCHO (down), respectively

2.1.3 光学性质

如图 4 所示, 我们计算了 In_2S_3 , $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的吸收光谱. 与 In_2S_3 相比, $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的光吸收区域发生红移, 在紫外和可见光区域表现出更优异的光吸收性能. 同时可以发现 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的光吸收效率并没有因为带隙的增加而降低, 这主要是由于内建电场的存在. 由于

CBM 和 VBM 分别由顶面原子和底面原子贡献, 当价带电子被太阳光激发时, 内建电场不仅有利于光生电子和空穴的分离, 而且降低了激子结合能, 同时还可成为电子跃迁的驱动力. 此外, 从图 2 中的 PDOS 可以看出, 与 In_2S_3 中 Sx 对 VBM 的贡献相比, Se 和 Te 对 VBM 的贡献在 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 中增加, 这增加了 VBM 状态的电子密度, 从而增加了电子的激发概率. 因此, $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 显示出良好的光吸收特性.

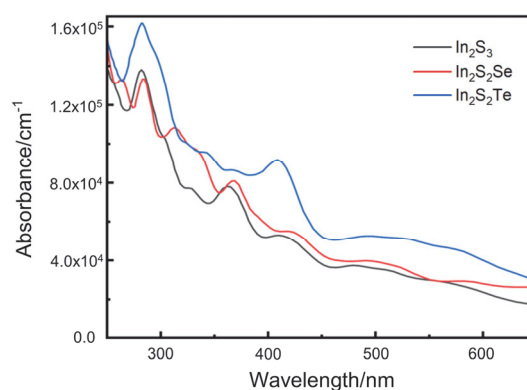


图4 In_2S_3 、 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 晶胞的吸收光谱图
Figure 4 Absorption spectra of In_2S_3 , $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ unit cell

综上所述, Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 增强了 In_2S_3 的偶极化, 从而产生了更强的内建电场, 这不仅有利于光生电子的迁移, 同时抑制了载流子的复合. 在计算带边电位时, 发现 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的 CBM 的带边电位上移, 增强了 In_2S_3 的还原能力. 特别的是, 虽然 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的带隙比 In_2S_3 的带隙更宽, 但 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的光吸收能力并未降低, 在紫外和可见光区显示出更优异的光吸收性能.

2.2 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 缺陷结构的研究

为了研究催化剂表面结构对催化性能的影响, 我们在 $4 \times 4 \times 1$ $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 超胞的顶面上引入了单空位和双空位缺陷, 计算空位形成能. 空位位点如图 5(a)所示, 对于周期性结构, 1~9 空位位点是相同的, 因此单空位选择 5 位点. 通过比较双空位形成能, 如图 5(b)所示, 筛选出双空位的稳定构型为 53 位点.

2.2.1 电子性质

为了研究缺陷态 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的电子性质, 计算了完美、单空位和双空位结构的能带结构和 PDOS, 如图 6 所示. 通过比较能带结构, 可以发现空位缺陷在导带和价带之间产生带隙带. 结合 PDOS 分析, 带隙能带的贡献主要来自 In 原子的 s 轨道和顶层 X 原子的 p 轨道. 在载流子迁移过程中, 带隙带作为势阱来捕获部分光生电子, 因此电子会在空位缺陷的位置发生积累, 成为反应的活性位点. 此外, 带隙带还可以抑制电子-空穴复合, 增强载流子迁移率. 同时随着空位浓度的增加, CBM 向高能方向移动, 而对 VBM 的影响相对较小, 提高了还原能力.

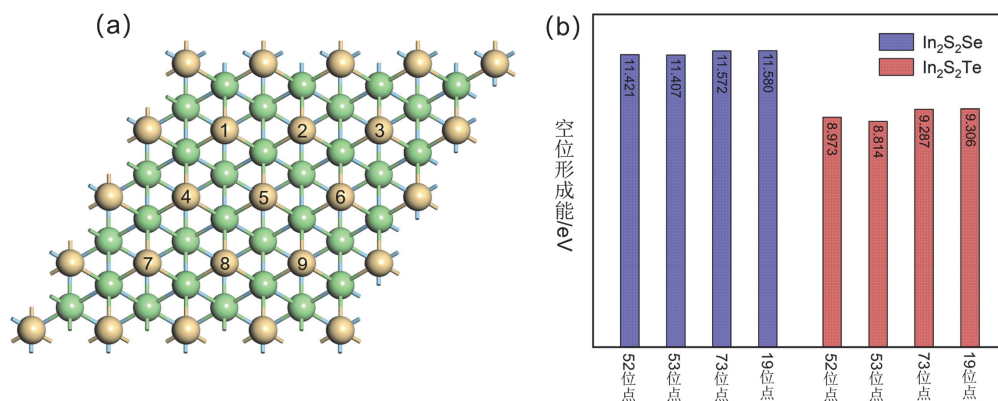


图5 (a) $4 \times 4 \times 1$ Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 超胞顶端空位示意图. (b) $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面上双空位的空位形成能

Figure 5 (a) Schematic diagram of apical vacancy sites of $4 \times 4 \times 1$ Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) supercells. (b) Vacancy formation energies of double vacancies on the $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ surface

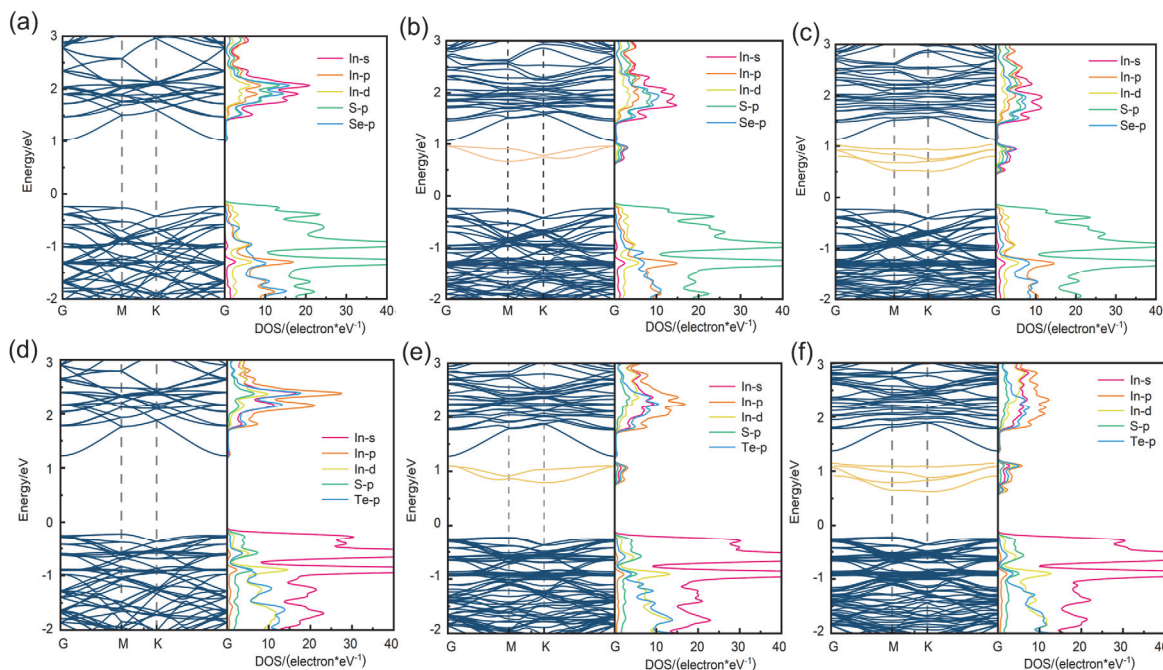


图6 (a~c) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和(d~f) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 单层完美、单和双空位结构的能带结构和 PDOS

Figure 6 Band structures and PDOS of pure, single and double vacancies structures of (a~c) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and (d~f) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ monolayer

同时, 我们计算了 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 完美、单空位、双空位结构的表面静电势, 由图 7 可以看出, $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的内建电场普遍强于 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 的内建电场, 同时双空位结构的内建电场普遍强于单空位结构与完美结构, 较强的内建电场将更有利于为载流子迁移提供动力, 获得更强的还原能力。

为了探讨空位缺陷对氧化还原能力的影响, 我们计算了完美和缺陷态下 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 相对于真空能级的带边电位, 并与 CO_2 还原电位进行了比较, 如图 8 所示, 所有体系的能带边缘都适合 CO_2 的氧化还原反应。同时, 我们发现引入空位缺陷后, CBM 向高能方向移动, 提高还原能力。随着空位浓度的增加, $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 将具有更强的还原能力。同时, 通过对比 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的带边电位, 发现

$\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的 CBM 较高, 还原能力较强。

2.2.2 光学性质

计算具有完美、单空位和双空位缺陷的 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 吸收光谱, 如图 9 所示, 其中完美、单空位和双空位的 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 分别用 $\text{p-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 、 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 和 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表示。与 $\text{p-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 相比, $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 和 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 的光吸收范围红移, 对可见光和近红外区域的光吸收能力得到提高。并且随着空位浓度的增加, 可以进一步增强光吸收性能。这主要是因为带隙带的存在, 降低了光生电子跃迁所需的能量, 增强了对近红外光的吸收, 增加了电子从价带跃迁到导带的概率。同时, 带隙带还可以用作捕获光生电子的势阱, 抑制载流子的复合, 提高光吸收效率。

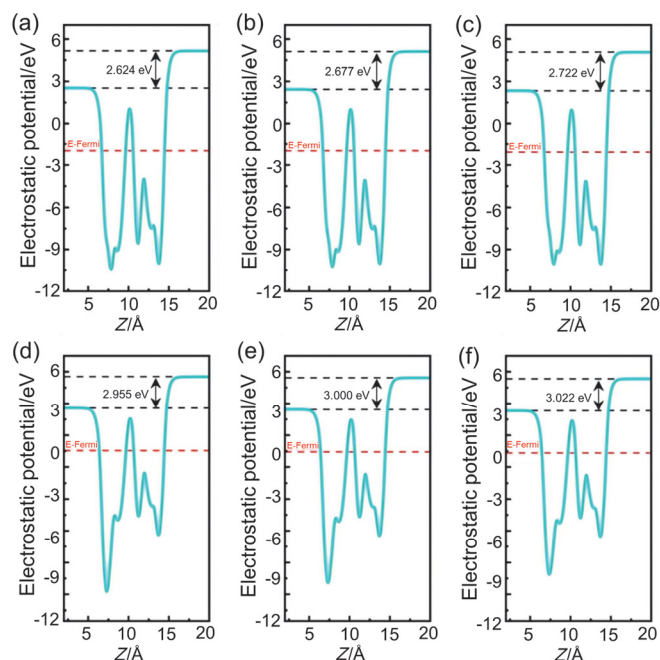


图7 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ (a~c)和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ (d~f)单层完美、单空位和双空位结构的表面静电势, 红色虚线是费米能级

Figure 7 The vacuum energy level difference of pure, monovacancy and double vacancies structures of (a~c) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and (d~f) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ monolayer. The red lines are Fermi levels

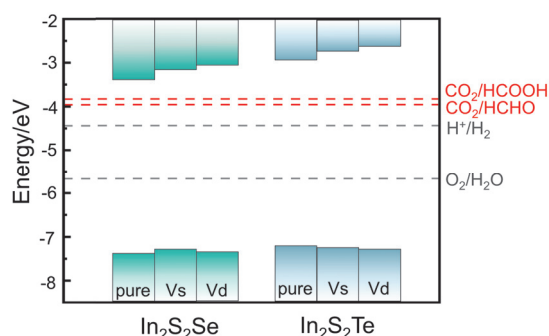


图8 完美(pure)、单空位(Vs)和双空位(Vd)结构的 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 相对于真空能级的带边电位(灰色虚线是氢电极电位和氧电极电位、红色虚线分别表示 CO_2 还原为 HCCOH 和 HCHO 的电极电位)

Figure 8 Band edge positions of pure, single (Vs) and double (Vd) vacancies structure of $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ monolayer relative to the vacuum level. The gray dashed lines are the standard redox potential levels of water-splitting. The red dashed lines are reduction potential of CO_2 reduction to HCCOH (up) and HCHO (down), respectively

综上所述, 在引入空位缺陷后, 相比于完美结构, 会在带隙中产生带隙带. 在载流子迁移的过程中, 带隙带能作为势阱捕获光生电子, 抑制载流子复合, 提高还原能力. 同时带隙带的产生减小了带隙, 有利于对近红外光的吸收, 提高太阳光的利用率.

2.2.3 光催化 CO_2 还原性能

在缺陷态 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面计算 CO_2 的还原路径和反应自由能变化, 发现不同的空位浓度具有不同的 CO_2 还原产物选择性. CO_2 在 Vs- $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面被还原成

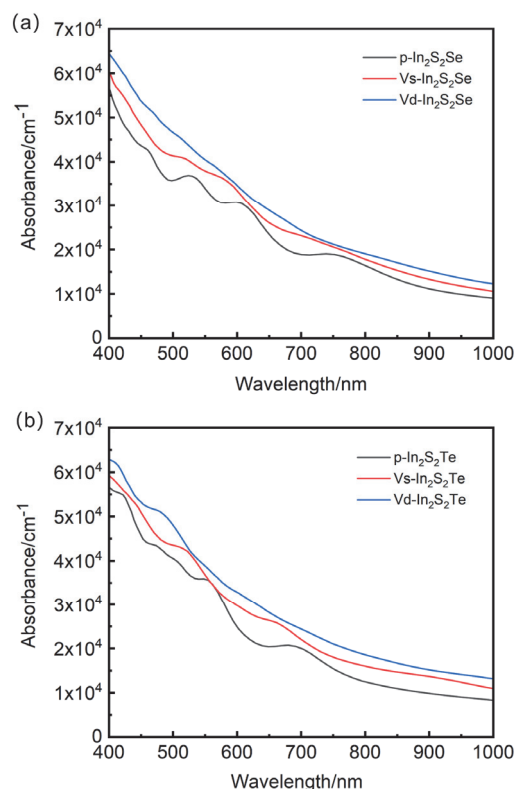


图9 完美、单空位和双空位结构的(a) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和(b) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的吸收光谱

Figure 9 Absorption spectra of (a) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and (b) $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ monolayer with pure, single and double vacancies

HCOOH, 反应路径相同. 而 CO_2 在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面被还原成 HCHO, 反应路径不同. 我们对其中的机理进行了分析.

(1) CO_2 还原为 HCOOH

CO_2 还原为 HCOOH 是一个两电子转移过程. 如图 10(b, c)所示, $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 具有相同反应路径, 中间体均为 CHOO^* . 但它们的催化能力不同, 反应的吉布斯自由能变化如图 10(a)所示, 第一步加氢反应都为自由能升高的吸热反应, 第二步加氢反应都为自由能降低的放热反应, 因此决速步骤为第一步加氢反应.

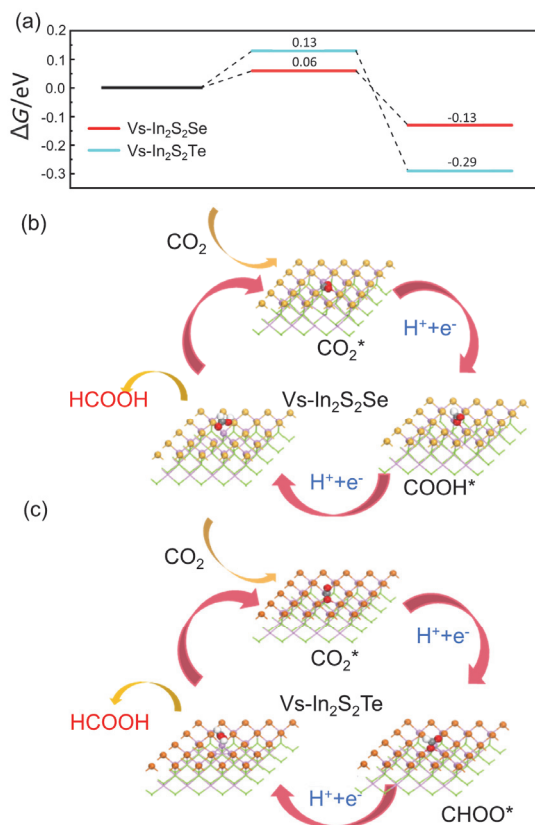


图 10 CO_2 在 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面被还原为 HCOOH 的(a)吉布斯自由能变化(ΔG)和(b, c)反应路径

Figure 10 (a) The Gibbs free energy changes (ΔG) and (b, c) the reaction paths of CO_2 photoreduction to HCOOH for single structures of $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ monolayer, respectively

在第一步加氢反应中, 催化反应在 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 表面 (0.06 eV) 比 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面 (0.13 eV) 更容易进行. 这主要是因为 Te 原子在 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 中对导带的贡献低于 Se 原子, 降低了 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的还原能力; 另一部分原因在于 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的部分 VBM 由 Te 原子贡献, 带隙带主要由顶部的 In 原子贡献, 在电子从 VBM 向带隙带的跃迁过程中, 一些电子从 Te 原子向 In 原子的跃迁方向与内建电场方向相同, 受到内建电场的抑制, 降低了 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的催化性能. 因此, 相比于 $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Te}$, $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 具有更加优异的光催化性能.

(2) CO_2 还原为 HCHO

CO_2 还原为 HCHO 是一个四电子转移过程(如图 11(b, c)所示), 比 CO_2 还原为 HCOOH 的动力学要求更高. 双空位进一步提高了带边电位, 改变了 CO_2 在 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面的吸附和活化, 因此使 CO_2 在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面选择性地还原为 HCHO. 尽管还原产物一样, 但是 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 对 CO_2 还原为 HCHO 的反应路径不同, 主要区别在于第二次加氢反应, 在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 表面, CHOO^* 反应生成 CH_2OO^* , 而在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面, CHOO^* 反应生成 CH_2O 和 O^* . 反应的自由能变化如图 11(a), 可以发现在 CO_2 还原为 HCHO 四步加氢反应中, 第一步为自由能下降的放热反应, 第三、四步反应都为自由能升高的吸热反应. 两个催化剂相比, 第三步加氢反应和第四步加氢反应的自由能变化相差较小, 其差值分别为 0.05 eV 和 0.01 eV. 因此, 第二步加氢反应是决定哪种光催化剂具有优异光催化性能的关键步骤. 在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面, 第二步加氢反应为自由能降低的放热反应 (-0.01 eV), 但是在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 表面, 第二步加氢反应为自由能升高的吸热反应 (0.08 eV), 因此对第二步加氢反应的机理进行了详细分析.

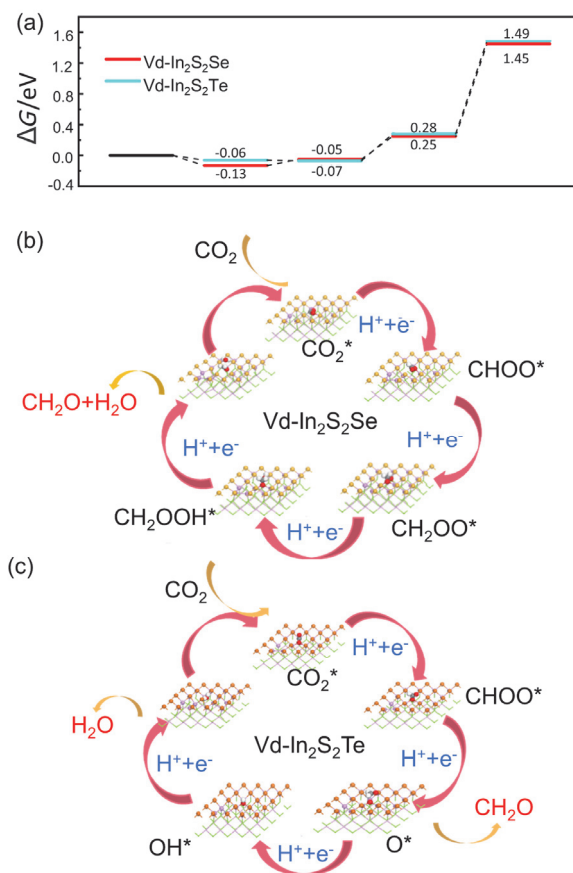


图 11 CO_2 在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面被还原为 HCHO 的(a)吉布斯自由能变化(ΔG)和(b, c)反应路径

Figure 11 (a) The Gibbs free energy changes (ΔG) and (b, c) the reaction paths of CO_2 photoreduction to CH_2O for double vacancies structures of $\text{In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and $\text{In}_2\text{S}_2\text{Te}$ monolayer, respectively

第二步加氢反应是具有相同还原产物但反应途径不同的决定步骤,同时也是判断 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 催化反应能力的关键步骤. 在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 的表面上, CHOO^* 分别被还原为 CH_2OO^* 与 CH_2O 分子和 O^* . 第二步加氢反应倾向于在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面 (-0.01 eV) 进行. 第一步加氢反应后的反应中间结构如图 12 所示. 在第二步加氢反应中,还原路径的不同主要由于 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{X}$ 表面上 $\text{C}-\text{O}_1$ 相互作用的差异造成. $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 表面的 $\text{C}-\text{O}_1$ 键长 (1.290 Å) 比 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面的 $\text{C}-\text{O}_1$ 键长 (1.353 Å) 短,说明 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 表面的 C 和 O_1 之间存在较强的相互作用. 因此,反应过程中 $\text{C}-\text{O}_1$ 键不易断裂,影响了反应路径的选择性. 这主要是因为不同表面对 CHOO^* 的活化效果不同. 由图 12 可知, $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面的 O_1-In_5 键长相近,但 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 表面的 O_1-In_4 键长 (2.243 Å) 比 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面的 O_1-In_4 键长 (2.417 Å) 短,这将增强 CHOO^* 与 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 表面的相互作用. 结果使 O_1 原子积累了更多的电子,增强了 $\text{C}-\text{O}_1$ 之间的相互作用. 因此, CO_2 还原为 HCHO 更倾向于在 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 表面进行.

综上所述,空位浓度的差异对二氧化碳还原产物的选择性有一定的影响. 单空位和双空位对 HCOOH 和 HCHO 分别具有较高的选择性. 而不同的表面则会影响 CO_2 的还原路径和催化性能. 结果表明, $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和

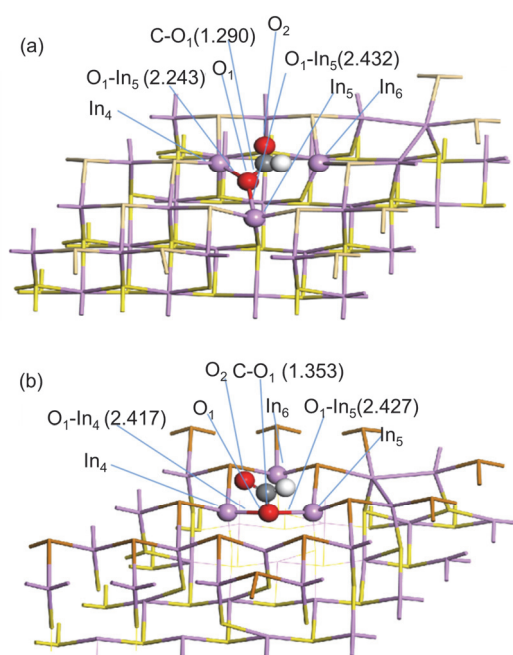


图 12 (a) $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 (b) $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 第一次加氢反应后的反应中间结构. 空位处的三个原子分别用 In_4 、 In_5 和 In_6 来区分. CHOO^* 中的两个 O 原子也分别用 O_1 和 O_2 来区分

Figure 12 Reaction intermediate structures after the first hydrogenation reaction of (a) $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ and (b) $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$. The three In atoms at the vacancy are distinguished by In_4 , In_5 , and In_6 , respectively. The two O atoms in the CHOO^* are also distinguished by O_1 and O_2 , respectively

$\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 在分别将 CO_2 还原为 HCOOH 和 HCHO 的过程中,具有优异的光催化 CO_2 还原性能.

3 结论

综上所述,我们基于密度泛函理论研究了 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 结构,然后在其表面引入不同浓度的空位缺陷,并通过计算 CO_2 还原路径和自由能变化来评估其光催化性能. Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 增强了 In_2S_3 的本征极化,具有更强的内建电场,促进了光生电子的跃迁并抑制了载流子的复合. 而且 $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 在紫外和可见光区域具有更加优异的光响应能力. 进一步在表面引入 X 空位后,不仅提高了光催化剂的还原能力,而且将光吸收范围扩大到近红外区域. 重要的是,空位浓度可以调控还原产物的选择性. 单空位和双空位表面分别催化还原 CO_2 为 HCOOH 和 HCHO . 其中, $\text{Vs-In}_2\text{S}_2\text{Se}$ 和 $\text{Vd-In}_2\text{S}_2\text{Te}$ 在分别将 CO_2 还原为 HCOOH 和 HCHO 的过程中,具有优异的光催化 CO_2 还原性能. 研究结果表明了 Janus $\text{In}_2\text{S}_2\text{X}$ 在光催化领域具有巨大的潜力,为实验合成高效的光催化剂提供了理论依据.

4 计算方法

所有基于密度泛函理论(DFT)的计算均通过 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^[25-26] 进行. 在所有计算中均使用 projector-augmented wave (PAW)^[27-28] 赝势,平面波截断能设置为 450 eV. 使用具有 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似 generalized gradient approximation (GGA) 来处理交换关联势^[29-30]. 沿 z 方向采用了 15 Å 的真空区域,其厚度足以忽略周期层之间的相互作用. 采用具有 $15 \times 15 \times 1$ k 点的 Monkhorst-Pack 网格^[31] 进行原胞的几何优化和性质计算,直到每个离子上的力小于 0.01 eV/Å,能量收敛阈值达到 10^{-6} eV. $4 \times 4 \times 1$ 超胞计算中采用 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点进行二维布里渊区采样. 选择 DFT-D3 方法来描述层间范德华相互作用^[32]. 我们通过计算吉布斯自由能评估了光催化 CO_2 还原性能,并通过 VASPsol 软件包考虑了溶剂效应^[33-34].

CO_2 吸附能(E_A)的计算方法如下:

$$E_A = E_T - E_{\text{slab}} - E_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

其中 E_T 、 E_{slab} 和 E_{CO_2} 分别是 CO_2 吸附体系的总能量、催化剂表面和 CO_2 分子的能量.

缺陷形成能(E_D)的公式如下^[35]:

$$E_D = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} + \sum n_i \mu_i \quad (2)$$

这里, E_{defect} 和 E_{perfect} 分别是缺陷模型和完美模型的总能量. n_i 是添加到完美模型或从完美模型中移除的原子数, μ_i 是元素种类 i 的相应化学势.

光吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以根据介电函数计算^[36]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega))^{1/2}} \quad (3)$$

$\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 是复介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 的实部和虚部。由于介电函数的张量特性, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 在三个极化矢量(x 、 y 和 z 方向)上取平均值^[37]。

吸附的自由能变化(ΔG)可用来评价催化剂的催化性能,其计算公式如下^[38-40]:

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

其中 ΔE , ΔE_{ZPE} 和 ΔS 分别是产物和反应物之间的能量、零点能量和熵的变化。并且 ΔS 和 ΔE_{ZPE} 根据反应中间体的振动频率计算,与反应底物无关。 T 是室温(298.15 K), U 是应用的过电位, e 是元电荷^[41]。在这项工作中, $U=0$ 相比于可逆氢电极电位。 ΔG_{pH} 是溶液中 H^+ 浓度的自由能校正,其计算公式为 $\Delta G_{\text{pH}} = -kT_{\text{m}} \ln[\text{H}^+] = kT_{\text{m}} \ln 10 \times \text{pH}$ ^[42],其中 k 是玻尔兹曼常数, T_{m} 是介质的温度(298.15 K)。

References

- [1] Zhang, Y.; Wang, S.-X.; Yang, R.; Dai, T.-Y.; Zhang, N.; Xi, P.-X.; Yan, C.-H. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 1455 (in Chinese). (张宇, 王世兴, 杨蕊, 戴腾远, 张楠, 席聘贤, 严纯华, 化学学报, **2020**, *78*, 1455.)
- [2] Zhao, Y.; Wang, Y. B.; Wang, T. H. *Renewable Resources and Circular Economy* **2020**, *13*, 5 (in Chinese). (赵毅, 王永斌, 王添颖, 再生资源与循环经济, **2020**, *13*, 5.)
- [3] Zhou, B.-Q.; Zhai, P.-M. *Acta Meteorologica Sinica* **2021**, *79*, 8 (in Chinese). (周佰铨, 翟盘茂, 气象学报, **2021**, *79*, 8.)
- [4] Li, L.-R.; Liang, J.; Peng, J. *Fine Chemical Industry* **2023**, *40*, 553+696 (in Chinese). (李亮荣, 梁娇, 彭建, 精细化工, **2023**, *40*, 553+696.)
- [5] An, P.; Zhang, Q.-H.; Yang, Z.; Wu, J.-X.; Zhang, J.-Y.; Wang, Y.-J.; Li, Y.-M.; Jiang, G.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1629 (in Chinese). (安攀, 张庆慧, 杨状, 武佳星, 张佳颖, 王雅君, 李宇明, 姜桂元, 化学学报, **2022**, *80*, 1629.)
- [6] Xue, Q.-F.; Sun, C.; Hu, Z.-C.; Huang, F.; Ye, L.-X.; Cao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 179 (in Chinese). (薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 黄飞, 叶轩立, 曹镭, 化学学报, **2015**, *73*, 179.)
- [7] Zhao, J.-X.; Wei, T.-H.; Ke, S.; Li, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 1102 (in Chinese). (赵金晓, 魏彤辉, 柯森, 李毅, 有机化学, **2023**, *43*, 1102.)
- [8] Guo, X.-Y.; Song, Y.-Y.; Qin, C.; Wu, G.-J.; Bu, Y.-H.; Guo, S. L. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)* **2020**, *44*, 70 (in Chinese). (郭辛阳, 宋雨媛, 秦川, 吴广军, 步玉环, 郭胜来, 中国石油大学学报(自然科学版), **2020**, *44*, 70.)
- [9] Zeng, X.-S.; Shan, C.-J.; Sun, M.-D.; Ding, D.-N.; Rong, S.-P. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 4771.
- [10] Ren, S.-R.; Li, D.-X.; Zhang, L.; Hang, H.-D. *Acta Petrolei Sinica* **2014**, *35*, 591 (in Chinese). (任韶然, 李德祥, 张亮, 黄海东, 石油学报, **2014**, *35*, 591.)
- [11] Guo, X.-Y.; Wu, G.-J.; Bu, Y.-H.; Guo, S.-L.; Zhang, R.; Wang, C.-W. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)* **2022**, *46*, 72 (in Chinese). (郭辛阳, 吴广军, 步玉环, 郭胜来, 张锐, 王成文, 中国石油大学学报(自然科学版), **2022**, *46*, 72.)
- [12] Liang, L.; Li, X.; Sun, Y.; Tan, Y.; Jiao, X.; Ju, H.; Qi, Z.; Zhu, J.; Xie, Y. *Joule* **2018**, *2*, 1004.
- [13] Habisreutinger, S. N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372.
- [14] Ozer, M. S.; Eroglu, Z.; Yalin, A. S.; Kiliç, M.; Rothlisberger, U.; Metin, O. *Appl. Catal. B: Environmental* **2022**, *304*, 120957.
- [15] Wang, C.; Zhang, H.; Luo, W.; Sun, T.; Xu, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25381.
- [16] Sun, X.; Zhang, X.; Xie, Y. *Matter* **2020**, *2*, 842.
- [17] Wu, J.-X.; Liu, Z.-F.; Peng, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 944 (in Chinese). (吴金雄, 刘忠范, 彭海琳, 化学学报, **2015**, *73*, 944.)
- [18] Shi, J.-P.; Ma, D.-L.; Zhang, Y.-F.; Liu, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 877 (in Chinese). (史建平, 马冬林, 张艳锋, 刘忠范, 化学学报, **2015**, *73*, 877.)
- [19] Zhou, L.; Zhang, L.-M.; Liao, L.; Yang, M.-M.; Xie, Q.; Peng, H.-L.; Liu, Z.-R.; Liu, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 289 (in Chinese). (周琳, 张黎明, 廖磊, 杨明娟, 谢芹, 彭海琳, 刘忠范, 化学学报, **2014**, *72*, 289.)
- [20] Huang, W.; Gan, L.; Yang, H.; Zhou, N.; Wang, R.; Wu, W.; Li, H.; Ma, Y.; Zeng, H.; Zhai, T. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702448.
- [21] Lu, A.; Zhu, H.; Xiao, J.; Chu, C.; Han, Y.; Chiu, M.; Cheng, C.; Yang, C.; Wei, K.; Yang, Y.; Wang, Y.; Sokaras, D.; Nordlund, D.; Yang, P.; Muller, D.; Chou, M.; Zhang, X.; Li, L. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 744.
- [22] Vu, T. V.; Hieu, N. N. *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *34*, 115601.
- [23] Hieu, N. N.; Phuc, H. V.; Kartamyshev, A. I.; Vu, T. V. *Phys. Rev. B* **2022**, *105*, 075402.
- [24] Fu, C. F.; Sun, J.; Luo, Q.; Li, X.; Hu, W.; Yang, J. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 6312.
- [25] Yu, Z.; Pan, Y.; Shen, Y.; Wang, Z.; Ong, Z.; Xu, T.; Xin, R.; Pan, L.; Wang, B.; Sun, L.; Wang, J.; Zhang, G.; Zhang, Y.; Shi, Y.; Wang, X. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5290.
- [26] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B, Condens. Matter* **1996**, *54*, 11169.
- [27] Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [28] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [29] White, J. A.; Bird, D. M. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 4954.
- [30] Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
- [31] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [32] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [33] Mathew, K.; Kolluru, V. S. C.; Mula, S.; Steinmann, S. N.; Hennig, R. G. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 234101.
- [34] Mathew, K.; Sundararaman, R.; Letchworth-Weaver, K.; Arias, T. A.; Hennig, R. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 084106.
- [35] Zhou, W.; Zou, X.; Najmaei, S.; Liu, Z.; Shi, Y.; Kong, J.; Lou, J.; Ajayan, P.; Yakobson, B.; Idrobo, J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2615.
- [36] Gajdoš, M.; Hummer, K.; Kresse, G.; Furthmüller, J.; Bechstedt, F. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045112.
- [37] Fu, C.-F.; Wu, X.; Yang, J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802106.
- [38] Wirth, J.; Neumann, R.; Antonietti, M.; Saalfrank, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15917.
- [39] Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- [40] Xu, J.; Wan, Q.; Anpo, M.; Lin, S. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 6624.
- [41] Li, X.; Sun, Y.; Xu, J.; Shao, Y.; Wu, J.; Xu, X.; Pan, Y.; Ju, H.; Zhu, J.; Xie, Y. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 690.
- [42] Rossmeisl, J.; Chan, K.; Skulason, E.; Björketun, M.; Tripkovic, V. *Catal. Today* **2016**, *262*, 36.

(Cheng, B.)