

硫缺陷型 In_2S_3 光催化剂高效分解水制氢研究

王凤娇^{1,2}, 闫良霖³, 耿来红⁴, 刘建华^{1*}, 毕迎普¹, 董国俊^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 兰州大学 资源环境学院, 甘肃 兰州 730000; 4. 甘肃省化工研究院有限责任公司, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 缺陷工程被认为是提高光催化剂分解水制氢性能的关键策略之一, 然而有关缺陷诱导半导体材料电子结构演变并增强光生载流子传输机制尚不明确。我们通过简单的一步水热合成法成功构建了富含 S 缺陷的 In_2S_3 半导体光催化剂 ($\text{V}_{\text{S}}-\text{In}_2\text{S}_3$) , 在模拟太阳光辐照下其光催化分解水产氢性能相比传统的 $\text{In}_2\text{S}_3(\text{P}-\text{In}_2\text{S}_3)$ 提升了近一个数量级(达到 $221.18 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。此外, 利用自主研发的原位 X 射线光电子能谱(SI-XPS)结合相关密度泛函理论计算证实: S 缺陷可诱导强还原性的低价态 $\text{In}(\text{In}^{(3-x)+})$ 暴露, 进而增强 In 位点对 H_2O 的吸附和活化能力, 因此, S 缺陷型 In_2S_3 表现出显著增强的光催化析氢活性。此外, 可视化观测到 H_2O 分子在原位光照下脱质子转化为 OH 的分解水制氢过程。该研究为缺陷型光催化剂设计及光催化分解水反应机制和过程研究提供了一定的见解。

关键词: 光催化; S 缺陷; 硫化铟; 电子结构; 析氢反应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.03.003

光催化分解水制氢因其反应清洁、成本低廉、能源再生、安全可靠等优势在新型太阳能利用技术研究中受到了全球的关注。然而, 现阶段光催化技术达到的太阳能转换效率仍低于其商业化应用的最低要求, 因此, 提升半导体光催化材料的催化活性及光转换效率成为科研工作者们共同的祈愿^[1-3]。此外, 光催化反应原位检测技术仍然十分匮乏, 如何正确理解并认识光照激发条件下光生载流子传输和利用的相关机制仍是光催化技术研究中的重点和难题^[4-6]。在过去几十年, 氧化物半导体(TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 等)^[7-9]、硫化物半导体(CdS 、 ZnS 、 Bi_2S_3 等)^[10-12]、量子点(C、P 等)^[13-14]等被广泛用作光催化剂进行分解水制氢、有机污染物降解、二氧化碳还原、氮气固定合成氨等反应。在众多光催化材料中, 具有适合能带结构且毒性较低的硫化铟(In_2S_3)半导体被看作是极具应用前景的光催化材料之一, 然而由于其较高的光生载流子复合、严重的光腐蚀等制约了光催化分解水制氢活性的进一步提升^[15-17]。

为了实现 In_2S_3 半导体光催化剂高效的分解水

活性, 微观形貌结构设计、贵金属助催化剂修饰、元素掺杂、异质结构建等策略被用于提升其光生载流子利用效率和光电转换性能^[18-21]。近期, 缺陷工程在材料科学和能源利用中的成功应用, 使其快速发展成为一种重要的半导体材料改性技术。通过缺陷的构建和调控能够显著拓宽光谱吸收范围、增强光生载流子分离效率、构建丰富的活性位点、提升光转换效率^[22-25]。比如, Liu 等^[26] 通过硼氢化钠热处理法得到了富含氧空位的 SrTiO_3 纳米晶, 通过拓宽其光吸收范围并增强电荷转移能力而实现分解水性能的显著增强; Gao 等^[27] 通过铝热还原法制备了含有表面氧空位的黑色 TiO_2 纳米管阵列, 正是由于表面氧空位诱导的晶体结构应变, 从而促进光生载流子的空间分离和定向传输能力, 同时实现了可见光下优异的光催化制氢性能; Li 及其合作者^[28] 通过在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中制造氮缺陷而降低光生电子和空穴的复合, 使其在可见光下制氢活性提升了约 20 倍。然而, 目前大多数有关 In_2S_3 分解水制氢的研究聚焦于材料微观形貌设计、异质结复合等方面^[29-31], 通过 S 缺

收稿日期: 2024-03-05; 修回日期: 2024-04-03。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 22372181); 中国科学院兰州化学物理研究所自主部署项目(No. 2022000126)(The National Natural Science Foundation of China (No. 22372181); Self-deployment Program of the Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS (2022000126)).

作者简介: 王凤娇(1998-), 女, 硕士研究生, 主要从事半导体光催化材料制备及电荷转移机理研究。E-mail: wangfengjiao21@mails.ucas.ac.cn(Wang Feng-jiao (1998-), female, master degree candidate, engaged in research of semiconductor photocatalyst preparation and charge transfer mechanism. E-mail: wangfengjiao21@mails.ucas.ac.cn).

* 通信联系人, E-mail: jhliu@licp.ac.cn; dongguojun@licp.ac.cn.

陷设计提升 In_2S_3 分解水制氢活性的研究报道甚少, 并且 S 缺陷促进光生载流子传输和利用的相关机制尚不明确。

我们通过调控前驱体用量一步水热合成了具有立方相结构的 $\text{In}_2\text{S}_3(\text{P}-\text{In}_2\text{S}_3)$ 和富含 S 缺陷的 $\text{In}_2\text{S}_3(\text{V}_\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3)$ 。在模拟太阳光辐照下分析其光催化分解水制氢性能发现, 相比于 $\text{P}-\text{In}_2\text{S}_3$ ($24.71 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), $\text{V}_\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 表现出近一个数量级提升的性能 ($221.18 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。进一步通过吸附水的原位 X-射线光电子能谱(SI-XPS)、紫外可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)、荧光光谱(PL)等结合电荷密度差分和吸附能(E_{Abs})相关理论计算证实: S 缺陷的产生不仅能有效拓宽 In_2S_3 的光谱吸收范围而且可显著降低光生载流子的复合率, 更重要的是 S 缺陷通过诱导大量低价态 In 暴露而提升吸附和活化 H_2O 分子的能力, 进而实现了高效的光催化分解水制氢活性。同时, 该研究工作中可视化原位观测到光照激发下吸附的 H_2O 分子脱质子析氢的反应变化, 这将为光催化 H_2O 分解反应过程研究提供有力的实验证据。

1 实验部分

1.1 主要试剂

实验用水为 $18.25 \text{ M}\Omega$ 的去离子水; 材料制备所用的硝酸铟($\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot4.5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、硫代乙酰胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, 分析纯)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯)、氯铂酸(H_2PtCl_6 , 分析纯)、硫酸钠(Na_2SO_4 , 分析纯)、丙酮(CH_3COCH_3 , 分析纯)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99.5%)、盐酸(HCl , 37%)和硝酸(HNO_3 , 68%)购自国药集团化学试剂有限公司; 三乙醇胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, 分析纯)购自烟台市双双化工有限公司。

1.2 主要仪器

多晶粉末 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab-SE; 日本株式会社理学), X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi; 赛默飞公司), 场发射透射电子显微镜(TEM, TECNAI G2 TF20; 美国 FEI 公司), 紫外-可见漫反射吸收光谱仪(UV-Vis DRS, UV-2550; 日本岛津公司), 气相色谱仪(GC, Agilent 7890A; 安捷伦科技有限公司), 在线光解水反应系统(Labsolar 6A; 北京泊菲莱科技有限公司), 电化学工作站(CHI 660D; 上海辰华仪器有限公司), 氖灯光源(MICROSOLAR300; 北京泊菲莱科技有限公司), Molecular 型超纯水机(1810C; 上海摩勒科学仪器有限公司), 高速离心机(TG16-WS; 湖南湘仪离心机仪器有限公司), 接触角

测量仪(OCA20; 德国德飞公司)。

1.3 催化剂制备

$\text{P}-\text{In}_2\text{S}_3$: 称取 764 mg $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 451 mg $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 置入烧杯, 再加入 60 mL 去离子水后搅拌 1 h , 并将上述混合溶液转移至 100 mL 的反应釜中, 在 90°C 温度条件下反应 12 h ; 待反应釜自然冷却至室温后取出反应后溶液, 进一步通过离心分离, 用去离子水和无水乙醇分别洗涤 $3\sim5$ 次, 并在 60°C 真空干燥 12 h 后得到浅橘黄色硫化铟粉末样品 $\text{P}-\text{In}_2\text{S}_3$ 。

$\text{V}_\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$: 称取 764 mg $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot4.5\text{H}_2\text{O}$ 和 150 mg $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 置入烧杯, 后续实验操作过程与制备 $\text{P}-\text{In}_2\text{S}_3$ 光催化剂一致, 最后得到富含 S 缺陷的橘黄色硫化铟粉末样品 $\text{V}_\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ 。

1.4 催化剂表征

透射电子显微镜(TEM)表征样品的形貌、尺寸和元素分布, 工作电压为 200 kV ; 紫外-可见漫反射吸收光谱仪(UV-Vis DRS)测试样品的光谱吸收特性, 利用 Kubelka-Munk 公式将测试的反射光谱转换为吸收光谱; 荧光光谱仪(PL)测试样品的荧光特性, 激发波长为 355 nm ; X-射线多晶粉末衍射仪(XRD)分析样品的物相和晶体结构, 工作电压为 40 kV , 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$, 扫描范围为 $10^\circ\sim60^\circ$; 接触角测量仪测试样品的亲水性, 采用静态下水平法测试, 液滴使用去离子水, 体积为 $10 \mu\text{L}$; X-射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂元素的化学价态和价键变化, $\text{Mg K}\alpha$ 作为 X 射线发射源, 所有元素的结合能以 $\text{C } 1\text{s}(284.8 \text{ eV})$ 为基准进行校正。XPS 装配氙灯作为激发光源进行相关原位光照的 XPS 实验测试。吸附水的原位 XPS 实验中, 首先对样品进行 H_2O 的吸附, 使其达到吸附平衡后进行多余水分去除, 待基本排除物理吸附干扰后将样品置于 XPS 的真空腔体, 在光、暗转换的条件下进行相应测试。

1.5 催化剂性能测试

光催化析氢活性测试: 采用北京泊菲莱公司生产的在线光解水反应系统(Labsolar 6A, 配置体积为 100 mL 的自制光催化反应器)进行光催化析氢活性评价。首先称取 50 mg 催化剂粉末样品($\text{P}-\text{In}_2\text{S}_3$ 或 $\text{V}_\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$)于 50 mL 三乙醇胺水溶液(体积分数为 10%)中超声分散 10 min , 随后将 0.39 mL 浓度为 $19.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 水溶液加入上述催化剂分散液, 并密封反应器进行光催化分解水制氢反应。利用冷循环水系统控制反应温度为 7°C , 辐照光源

为 300 W 氙灯, 设置参数间隔 30 min 取 1 次样进行氢气含量分析。光催化制氢反应进行 1 h 为 1 次循环, 在第 1 次循环结束后, 利用真空系统抽干反应体系中的所有气体, 再进行下 1 个循环的光照分解水制氢实验, 依次循环 4 次评价催化剂的稳定性。气体分析系统为安捷伦气相色谱 GC7890, 以高纯氩气作为载气, 通过热导检测器 (TCD) 进行氢气的定量分析。

光电化学性能测试: 利用上海辰华电化学工作站 (CHI 660D) 进行光电化学测试, 其中催化剂样品电极、金属铂片和饱和 Ag/AgCl 电极分别作为工作电极、对电极和参比电极。电解液为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 水溶液 ($\text{pH}=6.8$), 辐照光源为 300 W 氙灯。催化剂样品电极制备: 将 2 mg 催化剂样品分散到 1 mL 异丙醇水溶液中 (体积分数为 25%) 并加入 20 μL 蔗糖, 经 30 min 超声处理后得到催化剂悬浮液。量取 50 μL 上述悬浮液涂覆至清洁的导电玻璃 (FTO) 表面 (催化剂的包覆面积为 1 cm^2), 待悬浮液中溶剂自然挥发后得到催化剂样品电极。

1.6 密度泛函理论计算

采用 Materials Studio 软件中 CASTEP 模块, 基于广义梯度近似 (GGA-PBE) 交换关联泛函对 In_2S_3 体系进行计算。其中平面波截断能设置为 450 eV, Monkhorst-Pack 网格为 $2\times 2\times 1$, 自洽收敛精度为 $2.0\times 10^{-5} \text{ eV (atom}^{-1}\text{)}$, 最大作用力的收敛标准为 $0.5 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-1}$ 。同时, 为了尽量减少周期性图像之间的相互作用, 在 Z 轴方向上构建了 2 nm 高度的真空层。吸附能计算公式如下:

$$E_{\text{Abs}} = E_{\text{In}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{In}_2\text{S}_3} - E_{\text{H}_2\text{O}}$$

$E_{\text{In}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}}$ 是指 H_2O 吸附在 In_2S_3 后体系 $\text{In}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}$ 的能量, $E_{\text{In}_2\text{S}_3}$ 是指 In_2S_3 的能量, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 是指 H_2O 的能量。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

图 1(a) 为所制备 $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$ 样品的透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图像, 可以看出其具有二维纳米片形貌 (与 P- In_2S_3 ,

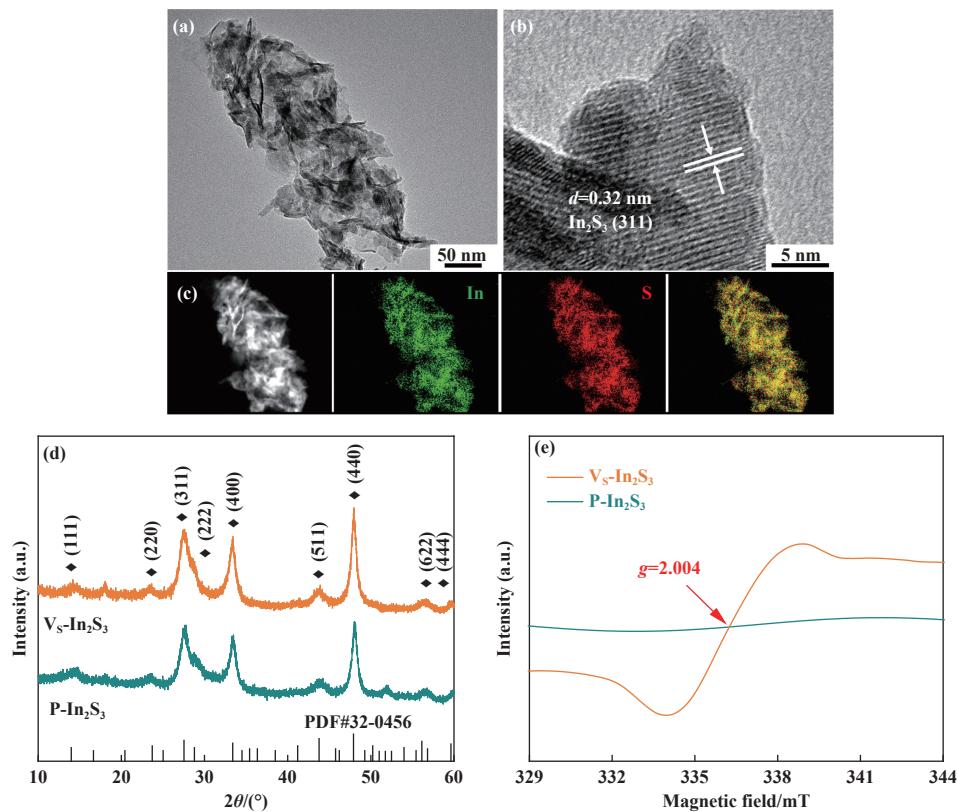


图 1 In_2S_3 光催化剂的形貌、元素分布、物相表征: $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$ 的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 图像; $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$ 的元素面分布图 (c); P- In_2S_3 和 $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$ 的 XRD 图像 (d) 和 EPR 谱图 (e)

Fig.1 Morphology, elemental mapping and phase characterization of $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$ catalyst: TEM (a) and HRTEM (b) images of $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$; (c) elemental mapping of $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$; XRD patterns (d) and EPR spectra (e) for P- In_2S_3 and $\text{V}_{\text{s}}\text{-In}_2\text{S}_3$ samples

样品保持相近的形貌特征), 进一步由图1(b)中高分辨透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 图像可知晶面间距为 0.32 nm, 这与立方相晶体结构硫化铟 (311) 晶面间距相一致^[32]. 经图1(c)中对所制备 V_S-In₂S₃ 样品的元素面分布分析证实 In 和 S 元素在整个检测区域分布均匀. 此外, 通过 X-射线多晶粉末衍射 (XRD) 结果 (图1(d)) 可知所制备 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 具有相同晶体结构, 其中 47.9°、27.5°和 33.4°分别对应立方相硫化铟 (PDF#32-0456) 的 (440)、(311) 和 (400) 晶面^[33]. 进一步由图1(e)中电子顺磁共振谱 (EPR) 结果可知 g 因子在 2.004 为 S 空位的特征位置, 说明所制备 V_S-In₂S₃ 样品中含有大量的 S 缺陷^[34]. 从以上分析结果可知: 我们成功制备了具有二维纳米片形貌特征和立方相晶体结构的硫化铟光催化剂 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃.

2.2 光催化析氢性能及光谱分析

在模拟太阳光辐照下, 对所制备 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 样品的光催化分解水制氢活性进行评价. 如

图2(a)所示, V_S-In₂S₃ 样品展现出比 P-In₂S₃ 样品显著提升的光催化析氢性能, 经 300 min 光催化测试后, V_S-In₂S₃ 的析氢量约为 1105.91 μmol·g⁻¹, 远高于相同测试条件下 P-In₂S₃ 样品的 H₂ 产量 (~123.57 μmol·g⁻¹). 从图2(b)中可以清楚地看到 V_S-In₂S₃ 的光催化析氢速率为~221.18 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 相比于 P-In₂S₃ 的析氢速率 (~24.71 μmol·g⁻¹·h⁻¹) 提升了近一个数量级. 此外, 通过 4 次循环的光催化析氢实验说明所制备硫化铟半导体材料的光催化析氢稳定性, 由图2(c)可知 P-In₂S₃ 呈现出逐渐降低的析氢活性, 而 V_S-In₂S₃ 自第 2 次循环试验后基本保持一致的光催化析氢性能. 通过以上光催化析氢性能测试可以说明: 在 In₂S₃ 中构建 S 缺陷可显著提升其光催化分解水析氢的活性, 并且富含 S 缺陷的 In₂S₃ 光催化剂具有良好的光催化稳定性.

由图2(d)中光电催化 i-t 曲线可以看出 V_S-In₂S₃ 表现出比 P-In₂S₃ 更高的光电流密度, 说明通过构建 S 缺陷能够有效地提升光生电子和空穴的分离与传输性能^[35]. 此外, 对所制备 P-In₂S₃ 和 V_S-

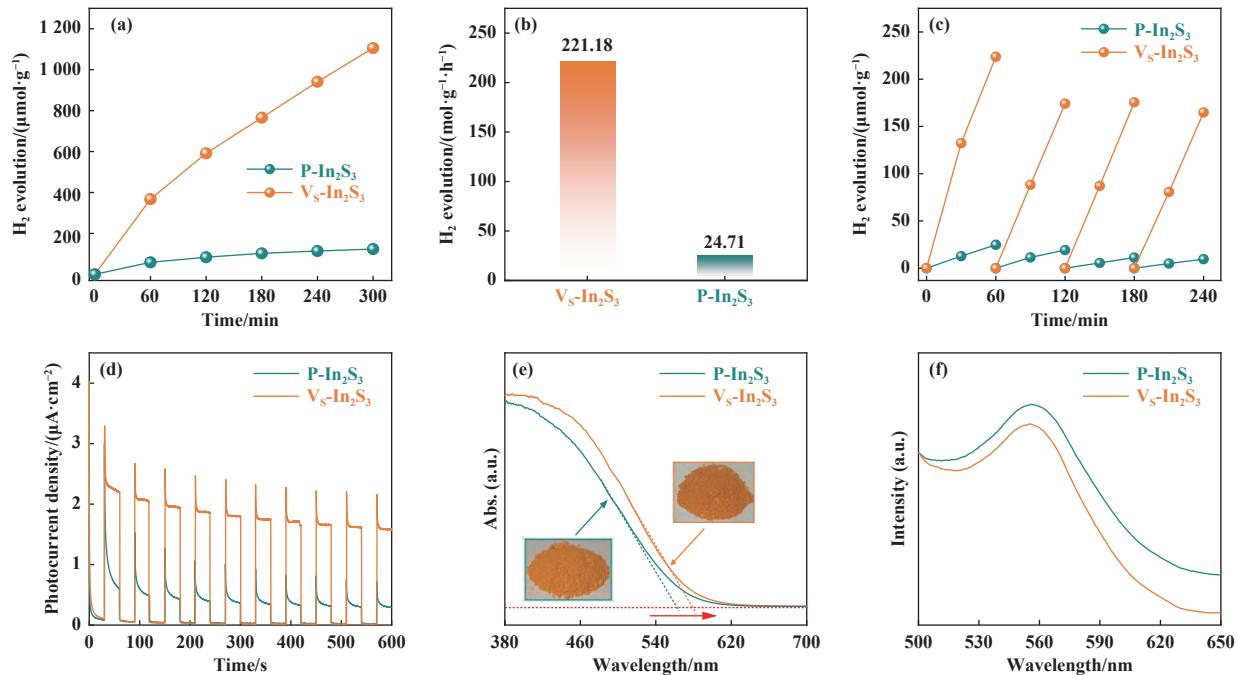


图 2 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 分解水制氢性能和光谱特性:

(a) P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 样品的光催化析氢性能测试; (b) P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 析氢速率对比; (c) P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 循环光催化析氢性能测试; (d) 光照下 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 的电流-时间 (i-t) 曲线; (e) P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 的紫外可见漫反射吸收光谱 (UV-Vis DRS) (e) 和荧光光谱 (PL) (f), 其中 (e) 的插图为 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 的光学照片

Fig.2 Photocatalytic H₂ evolution performances and spectral properties of P-In₂S₃ and V_S-In₂S₃:

(a) photocatalytic H₂ evolution tests of P-In₂S₃ and V_S-In₂S₃; (b) Comparative presentation of the H₂ evolution rates; (c) Cycling photocatalytic test of P-In₂S₃ and V_S-In₂S₃ under light irradiation; (d) i-t curves of P-In₂S₃ and V_S-In₂S₃ at 0.2 V (vs. Ag/AgCl) under light irradiation; (e) UV-Vis DRS and (f) PL spectra of P-In₂S₃ and V_S-In₂S₃

In_2S_3 样品的光谱吸收能力和荧光光谱进行测试, 由图 2(e) 中 UV-Vis 光谱结果可知, 相比于 P-In₂S₃ ($E_g \approx 2.20$ eV) 样品 560 nm 的吸收带边, S 缺陷使 V_S-In₂S₃ (580 nm, $E_g \approx 2.13$ eV) 的光谱吸收带边发生了明显的红移现象, 说明通过构造 S 缺陷能够有效拓宽 In₂S₃ 半导体材料的光谱吸收范围; 图 2(f) 中, 553.6 nm 处可对应于 In₂S₃ 材料的荧光特征峰, V_S-In₂S₃ 显示出比 P-In₂S₃ 更低的荧光峰强度, 说明 S 缺陷可显著降低 In₂S₃ 光催化剂光生电子和空穴的复合率^[36-37]。综合上述光催化、光电催化和光谱分析结果可以得出: 通过合理构建 S 缺陷能够实现

In₂S₃ 光催化分解水活性的大幅度提升, 并且 V_S-In₂S₃ 光催化剂展现出拓宽的光谱吸收范围与增强的光生载流子分离和传输性能。

2.3 原位 XPS 分析

为了研究光催化分解水反应过程中 S 缺陷对 In₂S₃ 电子结构的具体调控机制, 我们通过自主研发的原位光照 XPS 对 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 样品在基态和光照条件下吸附水前后的元素化合价态进行表征。如图 3(a)/(d) 所示, 结合能位置在 453.75 和 446.15 eV 分别对应 In 3d_{3/2} 和 3d_{5/2}^[38]; 如图 3(b)/(e) 所示, 结合能位置在 164.37 和 163.21 eV 分别对

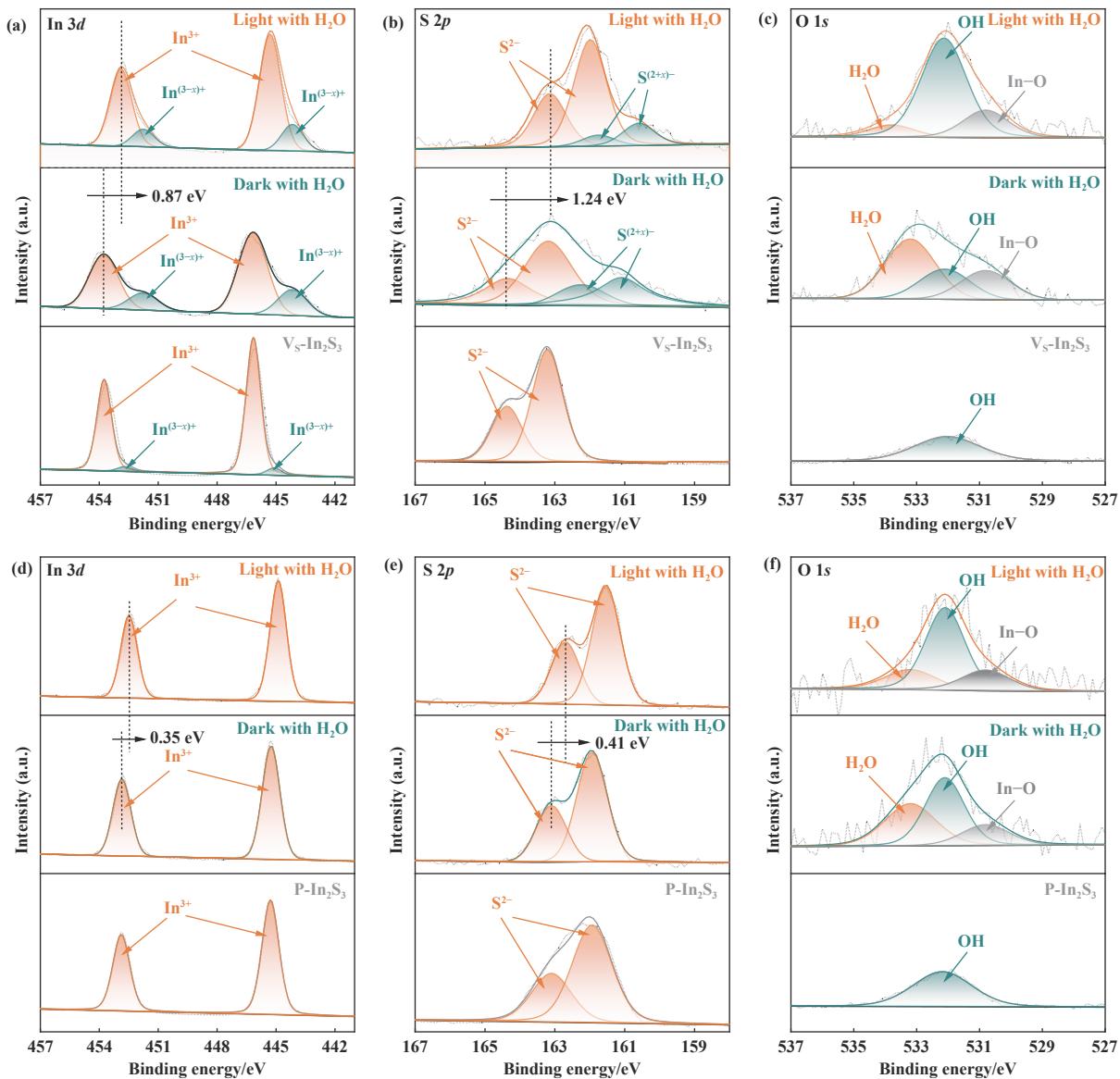


图 3 原位光照 X-射线光电子能谱分析: V_S-In₂S₃ 样品 In 3d (a)、S 2p (b) 和 O 1s (c) 的精细谱;

P-In₂S₃ 样品 In 3d (d)、S 2p (e) 和 O 1s (f) 的精细谱

Fig.3 The analysis of *in situ* illumination X-ray photoelectron spectroscopy: Fine spectra of In 3d (a), S 2p (b) and O 1s (c) for V_S-In₂S₃; Fine spectra of In 3d (d), S 2p (e) and O 1s (f) for P-In₂S₃

应 $S\ 2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ ^[39]。相比较 $P-In_2S_3$, $V_s-In_2S_3$ 样品中 $In\ 3d$ 在 452.8 和 445.2 eV 附近出现了低价态 In , 再次证实 S 缺陷的存在并说明 In 原子周围电子分布发生明显的变化。 $P-In_2S_3$ 和 $V_s-In_2S_3$ 吸附水后(标为: Dark with H_2O), 从图 3(c)/(f) 的 O 1s 精细谱中看到明显的 H_2O 峰在 533.2 eV 位置出现, 说明成功地将 H_2O 吸附在两种催化剂表面^[40]。相比较未吸附水的 $P-In_2S_3$ 和 $V_s-In_2S_3$, 吸附水将会使 In^{3+} 和 S^{2-} 均向低结合能方向发生轻微的偏移, 这可归因于大量的 H_2O 分子吸附在催化剂表面后会向催化剂整体转移电子^[41]。值得注意的是 $V_s-In_2S_3$ 中 $In\ 3d$ 和 $S\ 2p$ 出现了大量低价态 $In^{(3-x)+}$ 和 $S^{(2+x)-}$, 这可能是由于 In_2S_3 中的 S 缺陷能够促进 H_2O 向其转移电子的性能。同时, 在模拟太阳光照射条件下原位检测吸附水后 $P-In_2S_3$ 和 $V_s-In_2S_3$ 样品的 $In\ 3d$ 、 $S\ 2p$ 和 O 1s 精细谱(标为: Light with H_2O)。通过图 3(a)与(d)、(b)与(e)分别对比可知, $In\ 3d$ 和 $S\ 2p$ 的特征峰均向更低的结合能位置发生移动, 说明光照激发下吸附的 H_2O 分子可被高效活化。相比较 $P-In_2S_3$ 样品, $V_s-In_2S_3$ 样品中 In 和 S 元素的结合能位移更大, 这是由于 S 缺陷诱导 In_2S_3 中大量低价态 In 出现

使其对 H_2O 的活化能力得到显著增强。进一步通过 In 和 S 元素的精细谱拟合发现, 光照激发下低价态 $In^{(3-x)+}$ 的峰面积有所降低, 这是由于光照和基态条件下吸附的 H_2O 都会向 In_2S_3 传输电子, 而光照条件下低价态 In 位的电子被用于还原 H_2O 进行析氢反应。经拟合 O 1s 精细谱可知, 原位光照条件下 $P-In_2S_3$ 和 $V_s-In_2S_3$ 样品中 H_2O 特征峰面积明显下降而 OH 特征峰面积显著提升, 这可视化证实了 H_2O 分子在光照条件下脱质子析氢的反应过程。同时, 值得注意的是 $V_s-In_2S_3$ 表现出更加显著的 H_2O 和 OH 峰面积变化, 再次说明通过构建 S 缺陷可有效提升 In_2S_3 半导体材料的光催化分解水制氢活性。

2.4 理论计算

为了进一步说明 In_2S_3 中构建 S 缺陷可增强其光催化分解水制氢活性的作用, 我们采用密度泛函理论(DFT)对 $P-In_2S_3$ 和 $V_s-In_2S_3$ 吸附水后电荷密度差分及相应的吸附能进行了模拟计算。图 4(a)和(b)展示了 In_2S_3 和 S 缺陷型 In_2S_3 电荷差分密度情况, 绿色和紫色区域分别代表了得电子和失电子, 可以清楚地看到吸附水后 In 位电荷的重新分布和转移。进一步对其密立根电荷布居数分析可知,

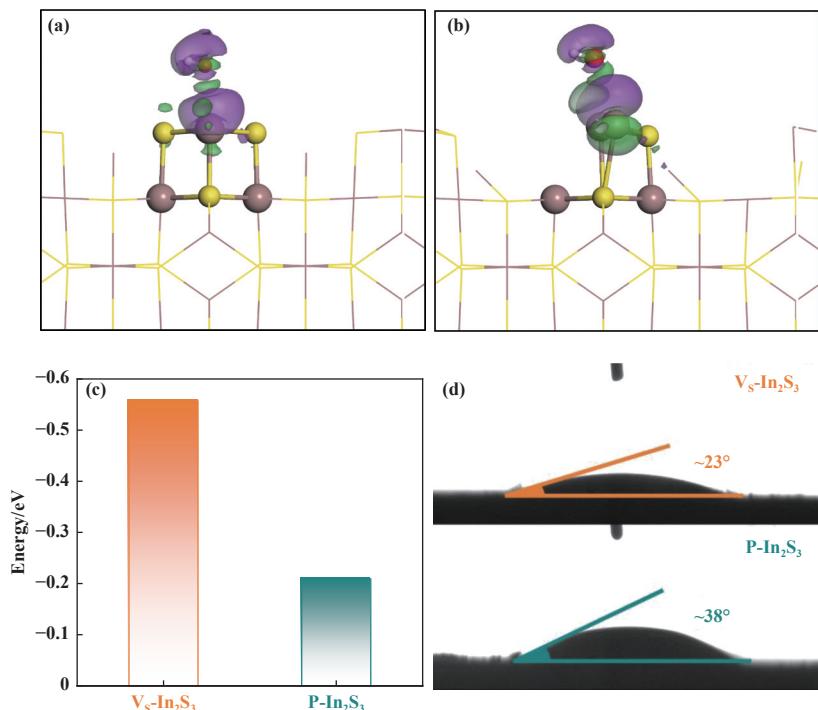


图 4 差分电荷密度和吸附水性能研究: $P-In_2S_3$ (a) 和 $V_s-In_2S_3$ (b) 样品吸附水后的差分电荷密度图, 计算的 $P-In_2S_3$ 和 $V_s-In_2S_3$ 样品吸附 H_2O 的能量对比 (c), $P-In_2S_3$ 和 $V_s-In_2S_3$ 样品接触角测试 (d)

Fig.4 Charge density difference and absorption properties of H_2O : Charge density difference of sample $P-In_2S_3$ (a) and $V_s-In_2S_3$ (b), (c) calculated adsorption energy of $P-In_2S_3$ and $V_s-In_2S_3$, (d) the tested contact angle of $P-In_2S_3$ and $V_s-In_2S_3$

相比较未吸附水的 In₂S₃ 或 S 缺陷型 In₂S₃ 模型, 吸附水的 In₂S₃ 或 S 缺陷型 In₂S₃ 均表现降低的电子总数, 说明吸附在表面的 H₂O 向 P-In₂S₃ 和 V_S-In₂S₃ 转移电子。如图 4(c) 所示, 依据两个模型 In 位吸附水后结构的总能计算出 S 缺陷型 In₂S₃ 表现出 0.56 eV 的水吸附能, 而 In₂S₃ 仅有 0.21 eV 的水吸附能, 说明 S 缺陷可有效提升 In₂S₃ 对 H₂O 的吸附和活化能力^[42]。同时, 将所制备样品压片后测试了相应的接触角, 如图 4(d) 所示, 发现 V_S-In₂S₃ 具有更小的 H₂O 接触角, 证实产生的 S 缺陷有助于促进 H₂O 分子的吸附^[43]。以上实验结果与吸附水的原位 XPS 分析结果相一致, 证实 S 缺陷可有效促进 H₂O 与 In₂S₃ 之间的电荷传输作用并促进 H₂O 的吸附和活化性能, 进而实现显著增强的光催化分解水制氢性能。

3 结论

我们构建了具有立方相结构的 In₂S₃(P-In₂S₃) 和富含 S 空位的 In₂S₃(V_S-In₂S₃) 两种光催化剂, 在模拟太阳光辐照下对其分解水制氢性能评价可知, 在 In₂S₃ 中引入 S 缺陷后可将其析氢活性提升近一个数量级。此外, 通过相关光谱和能谱表征技术说明 S 缺陷能够增强 In₂S₃ 半导体材料的光捕获能力并提升光生载流子分离与传输性能, 进而获得优异的光催化析氢活性。更重要的是, 利用吸附水的原位 XPS 技术结合密度泛函理论计算证实: S 缺陷通过诱导大量低价态 In 暴露并增强 In₂S₃ 与 H₂O 之间电子传输性能, 进而提升 In₂S₃ 对 H₂O 分子吸附和活化性能并实现高效的光催化分解水制氢活性。与此同时, 该研究工作中可视化观测到光激发下吸附的 H₂O 分子向 In、S 原子传输电子并脱质子的过程, 为光催化 H₂O 分解反应过程研究提供有力的实验证据。

参考文献:

- [1] Wang Z, Li C, Domen K. Recent developments in heterogeneous photocatalysts for solar-driven overall water splitting[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, **48**(7): 2109–2125.
- [2] Jiang Z, Ye Z, Shangguan W. Recent advances of hydrogen production through particulate semiconductor photocatalytic overall water splitting[J]. *Front Energy*, 2022, **16**(1): 49–63.
- [3] Nishioka S, Osterloh F E, Wang X, et al. Photocatalytic water splitting[J]. *Nat Rev Method Prim*, 2023, **3**(1): 42.
- [4] Pornrungroj C, Mohamad Annar A, Wang Q, et al. Hybrid photothermal-photocatalyst sheets for solar-driven overall water splitting coupled to water purification[J]. *Nat Water*, 2023, **1**(11): 952–960.
- [5] Yu J, Shi L, Li R, et al. Single-crystalline LaTiO₂N nanosheets with regulated defects for photocatalytic overall water splitting under visible light up to 600 nm[J]. *ACS Catal*, 2024, **14**(2): 608–618.
- [6] a. Cheng J, Wu Y, Zhang W, et al. Fully conjugated 2D sp² carbon-linked covalent organic frameworks for photocatalytic overall water splitting[J]. *Adv Mater*, 2024, **36**(6): 2305313.
b. Lan Yu-jie(兰钰婕), Liang Qing(梁卿), Huang Xiao-juan(黄晓卷), et al. Unveiling the activity origin of ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction(探究超薄 Bi₂MoO₆ 纳米片高效光催化 CO₂ 还原活性)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2024, **38**(2): 121–129.
- [7] Zhang B, Sun B, Liu F, et al. TiO₂-based S-scheme photocatalysts for solar energy conversion and environmental remediation[J]. *Sci China Mater*, 2024, **67**(2): 424–443.
- [8] Du Min-xing(杜民兴), Sun Yu-xia(孙玉霞), Yan Chang-zeng(闫长增), et al. One-pot synthesis of WS₂/WO₃ heterojunction for UV-visible-light-driven CO₂ reduction to CO(一锅法制备 1T/2H-WS₂/WO₃ 异质结用于紫外可见光催化的 CO₂ 还原)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(6): 523–527.
- [9] Wang P, Zhang X Y, Shi R, et al. Photocatalytic ethylene production by oxidative dehydrogenation of ethane with dioxygen on ZnO-supported PdZn intermetallic nanoparticles[J]. *Nat Commun*, 2024, **15**(1): 789.
- [10] Liu X, Sayed M, Bie C, et al. Hollow CdS-based photocatalysts[J]. *J Materiomics*, 2021, **7**(3): 419–439.
- [11] Xiao B, Lv T, Zhao J, et al. Synergistic effect of the surface vacancy defects for promoting photocatalytic stability and activity of ZnS nanoparticles[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(21): 13255–13265.
- [12] Ma J, Xu L, Yin Z, et al. “One stone four birds” design atom co-sharing BiOBr/Bi₂S₃ S-scheme heterojunction photothermal synergistic enhanced full-spectrum photocatalytic activity[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2024, **344**: 123601.
- [13] Wang J, Jiang J, Li F, et al. Emerging carbon-based quantum dots for sustainable photocatalysis[J]. *Green Chem*, 2023, **25**(1): 32–58.

- [14] Jia G, Sun M, Wang Y, *et al.* Enabling efficient photocatalytic hydrogen evolution *via in situ* loading of Ni single atomic sites on red phosphorus quantum dots[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, **33**(10): 2212051.
- [15] Mishra S R, Gadore V, Ahmaruzzaman M. Recent advances in In_2S_3 -based nanocomposites for gas and electrochemical sensors: Mechanisms and developments[J]. *Mater Lett*, 2024, **359**: 135946.
- [16] Liu Y X, Chen C L, He Y Q, *et al.* Rich indium-vacancies In_2S_3 with atomic *p-n* homojunction for boosting photocatalytic multifunctional properties[J]. *Small*, 2022, **18**(34): 2201556.
- [17] Yan T, Tian J, Guan W, *et al.* Ultra-low loading of Ag_3PO_4 on hierarchical In_2S_3 microspheres to improve the photocatalytic performance: The cocatalytic effect of Ag and Ag_3PO_4 [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **202**: 84–94.
- [18] Zhang H B, Zhou S, Li D, *et al.* Dissociation-assembly-carbonization: A strategy for constructing indium sulfide photocatalysts with increased reactive sites and spatial charge separation[J]. *ACS Catal*, 2023, **13**(22): 14657–14669.
- [19] Zhang Y, Li Y, Xin X, *et al.* Internal quantum efficiency higher than 100% achieved by combining doping and quantum effects for photocatalytic overall water splitting[J]. *Nat Energy*, 2023, **8**(5): 504–514.
- [20] Tang Li-ping(唐立平), Zhang Hui-ming(张会明), Guo Wen-jie(郭文杰), *et al.* Preparation of K and Mn-modified $g\text{-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst by a facile one-pot calcination method for enhanced photocatalytic CO_2 reduction(一步热聚合法制备K、Mn共掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂应用于 CO_2 还原)[J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2023, **37**(1): 43–52.
- [21] Khanchandani S, Kundu S, Patra A, *et al.* Band gap tuning of $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3$ core/shell nanorod arrays for enhanced visible-light-driven photocatalysis[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(11): 5558–5567.
- [22] Zafar Z, Yi S, Li J, *et al.* Recent development in defects engineered photocatalysts: An overview of the experimental and theoretical strategies[J]. *Energy Environ Mater*, 2022, **5**(1): 68–114.
- [23] Chen H, Xu R, Chen D, *et al.* Subsurface Mo vacancy in bismuth molybdate promotes photocatalytic oxidation of lactate to pyruvate[J]. *ACS Catal*, 2024, **14**(3): 1977–1986.
- [24] Lian Z, Wu F, Zi J, *et al.* Infrared light-induced anomalous defect-mediated plasmonic hot electron transfer for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, **145**(28): 15482–15487.
- [25] Hou S, Gao X, Lv X, *et al.* Decade milestone advancement of defect-engineered $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for solar catalytic applications[J]. *Nano-Micro Lett*, 2024, **16**(1): 70.
- [26] Liu J, Wei Z, Shangguan W. Enhanced photocatalytic water splitting with surface defective SrTiO_3 nanocrystals[J]. *Front Energy*, 2021, **15**(3): 700–709.
- [27] He J, Hu L, Shao C, *et al.* Photocatalytic H_2O overall splitting into H_2 bubbles by single atomic sulfur vacancy CdS with spin polarization electric field[J]. *ACS Nano*, 2021, **15**(11): 18006–18013.
- [28] Li W, Wei Z, Zhu K, *et al.* Nitrogen-defect induced trap states steering electron-hole migration in graphite carbon nitride[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2022, **306**: 121142.
- [29] Guo S, Luo H, Duan X, *et al.* Plasma-wind-assisted In_2S_3 preparation with an amorphous surface structure for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Nanomaterials*, 2022, **12**(10): 1761.
- [30] Yang Y, Yan G, Liu C, *et al.* Directional spatial charge separation in well-designed S-scheme $\text{In}_2\text{S}_3\text{-ZnIn}_2\text{S}_4\text{/Au}$ heterojunction toward highly efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, **51**: 315–326.
- [31] Ma X, Li W, Li H, *et al.* Fabrication of novel and noble-metal-free $\text{MoP}/\text{In}_2\text{S}_3$ Schottky heterojunction photocatalyst with efficient charge separation for enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2022, **617**: 284–292.
- [32] Steigmann G A, Sutherland H H, Goodyear J. The crystal structure of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ [J]. *Acta Crystallogr A*, 1965, **19**(6): 967–971.
- [33] Pistor P, Alvarez J M M, Leon M, *et al.* Structure re-investigation of α -, β -and $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ [J]. *Acta Crystallogr B*, 2016, **72**(3): 410–415.
- [34] Zhang Y, Miao N, Xin X, *et al.* Boosting the photocatalytic performance *via* defect-dependent interfacial interactions from electrostatic adsorption to chemical bridging[J]. *Nano Energy*, 2022, **104**: 107865.
- [35] Yan K, Wu D, Wang T, *et al.* Highly selective ethylene production from solar-driven CO_2 reduction on the $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{In}_2\text{S}_3$ catalyst with $\text{In-S}_x\text{-Bi}$ active sites[J]. *ACS Catal*, 2023, **13**(4): 2302–2312.
- [36] Ding C, Lu Y, Guo J, *et al.* Internal electric field-mediated sulfur vacancies-modified- $\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ thin-film heterojunctions as a photocatalyst for peroxymonosulfate activation: Density functional theory calculations, levofloxacin hydrochloride degradation pathways and toxicity of intermediates[J]. *Chem Eng J*, 2022, **450**: 138271.

- [37] Wang C, Liu N, Liu X, et al. Sulfur vacancy-enhanced $\text{In}_2\text{S}_{3-x}$ hollow microtubes for photocatalytic Cr(VI) and tetracycline removal[J]. *J Environ Manage*, 2024, **353**: 120173.
- [38] Chen J, Liu W, Gao W. Tuning photocatalytic activity of In_2S_3 broadband spectrum photocatalyst based on morphology[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **368**: 288–297.
- [39] Gao W, Liu W, Leng Y, et al. In_2S_3 nanomaterial as a broadband spectrum photocatalyst to display significant activity[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, **176**: 83–90.
- [40] Chen L, Yan W, Lan Y, et al. Unveiling the charge migration-induced surface reconstruction of Cu_2MoS_4 catalyst for boosted CO_2 reduction into olefiant gas[J]. *Chem Eng J*, 2023, **478**: 147371.
- [41] Yan L, Dong G, Huang X, et al. Unraveling oxygen vacancy changes of WO_3 photoanodes for promoting oxygen evolution reaction[J]. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, **345**: 123682.
- [42] Chen R, Meng L, Wang C, et al. Nonstoichiometric In-S group yielding efficient carrier transfer pathway in In_2S_3 photoanode for solar water oxidation[J]. *SusMat*, 2024, **4**(1): 154–165.
- [43] Extrand C W. A thermodynamic model for contact angle hysteresis[J]. *J Colloid Interf Sci*, 1998, **207**(1): 11–19.

Sulfur-deficient In_2S_3 Photocatalyst for High-efficiency Hydrogen Evolution via Water Splitting

WANG Feng-jiao^{1,2}, YAN Liang-lin³, GENG Lai-hong⁴, LIU Jian-hua^{1*}, BI Ying-pu¹, DONG Guo-jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 4. Gansu Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Lanzhou 730000, China)

Abstract: Defect engineering is considered as one of the key strategies to enhance the photocatalyst performance for water splitting hydrogen production. However, it is still unclear how defects induce changes in the electronic structure of semiconductor materials and enhance the photogenerated carrier transfer. In this study, we successfully synthesized In_2S_3 photocatalyst with abundant sulfur defects ($\text{V}_\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$) by a simple one-step hydrothermal method. It exhibits a photocatalytic hydrogen production performance of $221.18 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, and nearly one order magnitude higher than that of In_2S_3 (P-In₂S₃). Furthermore, employing self-developed *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy (SI-XPS) combined with density functional theory (DFT) calculations confirmed that sulfur defects induce the exposure of highly reducible low-valence state In ($\text{In}^{(3-x)+}$), thereby enhancing the adsorption and activation capability of In sites towards H_2O . Consequently, sulfur-defective In_2S_3 exhibits significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity. Additionally, the proton reduction of H_2O molecules to OH has been visualized during the water splitting hydrogen production process under illumination conditions. This work provides new insights into defect-engineered photocatalyst design and the mechanism of photocatalytic water splitting reaction processes.

Key words: photocatalysis; sulfur defects; In_2S_3 ; electronic structure; H_2 evolution