

硫化铟锡($\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$)的能带调控及其可见光催化生成 H_2O_2 性能

周 彤, 赵 亮, 薛世翔, 吴 攀, 杨鑫鑫, 谭自强, 雷琬莹

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 双氧水(H_2O_2)是一种重要的化学品, 可以作为氧化剂或者燃料使用。基于半导体的光催化技术能够利用可再生的太阳能, 以水和氧气为原料生产双氧水, 是一种极具应用前景的工艺。因此, 开发高效的半导体材料成为了急需突破的目标。通过调整原料的摩尔比, 利用水热法制备出一系列硫化铟锡($\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$)样品, 其中, In_4SnS_8 纳米材料表现优异的光催化性能, 在可见光下生成 H_2O_2 的速率为 $1.936 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 较单独 In_2S_3 和 SnS_2 分别提高了 5.2 倍和 71.7 倍。能带结构分析说明 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的禁带宽度和能带位置可以由 In/Sn 摩尔比例控制, In_4SnS_8 纳米材料具有合适的带宽(2.16 eV), 其导带和价带分别位于 -0.39 eV 和 1.77 eV, 可以有效利用可见光并且能够同时满足双氧水生成过程的氧气还原路径和水氧化路径。此外, In_4SnS_8 纳米材料的多级次纳米花状形貌可以提供更多的反应活性位点, 达到提升光催化性能的目的。

关键词: 双金属硫化物; 能带调控; 纳米材料; 光催化; 双氧水生成
中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)01-0109-13
网络出版时间: 2023-11-15



能源危机、环境污染和全球变暖问题是 21 世纪来全人类面临的巨大挑战^[1-2]。为了实现生态的可持续发展, 迫切需要开发清洁的可再生能源^[3-4]。过氧化氢(H_2O_2)是一种重要的化学品, 具有高的能量密度(271 kJ/L), 并且可以作为零碳燃料^[5-6]; 此外, 强氧化性使 H_2O_2 可以作为一种清洁氧化剂, 应用于漂白、废水净化、有机合成等领域^[7-9]。商业化生产 H_2O_2 的技术主要为蒽醌工艺和直接 H_2 和 O_2 合成法。然而蒽醌工艺过程复杂, 能耗过高且伴随着大量毒副产品; 直接合成法存在很大的安全隐患^[10-11]。因此, 寻求环境友好、安全性高、无二次污染以及成本低的方式生成 H_2O_2 成为研究的重点。太阳能作为一种可再生能源, 具有清洁、环保、不受地域限制的特点, 因此, 以太阳能为驱动力的光催化技术被认为是一种具有应用前景的技术, 此过程可以在室温下将太阳能有效转化为化学能, 并且反应过程绿色无污染^[12-14]。目前广泛研究的光催化材料包括金属氧化物^[15-16]、氮化碳^[17]、金属有机框架(MOFs)^[18]等。然而, 这些光催化剂表现出的活性有限, 主要原因是: 太阳能利用率低、载流子易复合、

活性位点少和氧化还原能力弱^[19-20]。因此, 设计高效稳定的光催化体系是光催化领域的核心问题。

金属硫化物是由硫负离子和一种或多种金属阳离子组合形成的化合物, 根据金属离子的种类可以分为单金属硫化物(CdS 、 In_2S_3 等)^[21], 双金属硫化物(ZnIn_2S_4 、 CdIn_2S_4 等)^[22-23]或三金属硫化物($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 等)^[24]。金属硫化物具有合适的能带结构, 可以吸收可见光, 并且有不错的氧化还原能力; 而且结构对称性高, 光生载流子迁移率快。然而其性能距离实际应用仍有很大提升空间^[25-26]。在光催化反应中, 半导体材料的能带结构起着至关重要的作用。首先, 禁带宽度决定了材料对光的吸收和利用能力; 其次, 导带(CB)和价带(VB)的位置分别影响着半导体的还原性能和氧化性能, 直接决定了材料能否满足目标反应所需的电位^[27], 尤其在 H_2O_2 生成反应中, 需要通过氧气还原路径(ORR)或者水氧化路径(WOR)来实现光反应的进行, ORR 反应需要跨越的最大电位为 -0.33 V [vs. (标准氢电极) NHE], WOR 反应发生的最大电位为 +1.78 V (vs. NHE)^[28]; 同时, 半导体能带的大小决定了载流子的

收稿日期: 2023-06-08。 修订日期: 2023-07-19。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51902443); 陕西省教育厅重点科研项目(22JY039)。

第一作者: 周 彤(1998—), 男, 硕士。

通信作者: 雷琬莹(1991—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-06-08. Revised date: 2023-07-19.

First author: ZHOU Tong (1998—), male, Master.

E-mail: zhoutong@xauat.edu.cn

Correspondent author: LEI Wanying (1991—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: leiwy@xauat.edu.cn

分离效率,过窄的带隙会造成载流子利用率低的难题^[29]。因此,将半导体催化剂的能带结构调整到合适的位置是提高光催化反应的有效策略。通过改变金属硫化物中金属的比例可以调节其能带结构。

基于此,本工作设计了一系列具有不同金属摩尔比的 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 双金属硫化物,主要通过控制前驱体中 In 与 Sn 的含量,调控其能带结构,使其对太阳能的利用和氧化还原能力这 2 种对立因素达到平衡关系。其中, In_4SnS_8 纳米材料的 CB 和 VB 分别能够满足光催化生产 H_2O_2 的 ORR 电位和 WOR 电位,2 种路径共同发生,协同促进了 H_2O_2 的生成。在可见光照射下, In_4SnS_8 纳米材料光催化生成 H_2O_2 的产率可以达到 $1.936 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,为单金属硫化物 In_2S_3 的 5.2 倍, SnS_2 的 71.7 倍。

1 实验

1.1 试剂

四水合三氯化铟($\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, 质量分数)、五水合四氯化锡($\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、L-半胱氨酸(L-Cysteine, 99.99%)、异丙醇(IPA, 分析纯)、邻苯二甲酸氢钾($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$, 分析纯)、碘化钾(KI, 分析纯)均购自上海麦克林生化科技有限公司,过氧化氢(H_2O_2 , 分析纯)购自国药集团化学试剂陕西有限公司。

1.2 催化剂的制备

采用水热法制备 In_2S_3 、 SnS_2 和一系列 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 样品。具体步骤为:首先,将一定量的 $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 先后加入 40 mL 去离子水中搅拌 10 min 使其完全溶解,随后,在上述溶液中加入一定量的 L-半胱氨酸并搅拌 15 min 得到无色透明溶液。之后,将上述溶液转移至 50 mL 特氟隆内衬高压釜中,并在电热鼓风干燥箱中于 180°C 水热反应 24 h,反应后的悬浮液使用去离子水反复洗涤,并于 60°C 真空干燥 12 h 收集产物。制备不同催化剂时 $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 L-半胱氨酸的用量如表 1 所示。

表 1 制备 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 催化剂的前驱体用量

Table 1 Mass of precursor for preparation of $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ catalysts

Sample	$m(\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{L-Cysteine})/\text{g}$
In_2S_3	0.230		0.20
$\text{In}_9\text{SnS}_{16}$	0.260	0.035	0.20
In_4SnS_8	0.230	0.070	0.20
$\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$	0.176	0.140	0.20
$\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$	0.115	0.210	0.20
SnS_2		0.035	0.48

1.3 表征

利用荷兰 X'Pert³ MRD X 射线衍射仪(XRD)获取样品的晶相结构,仪器配备 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA)。Raman 光谱在法国 LabRAM HR Evolution 上测试,激发源为 532 nm 的激光。运用场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征(美国 ZEISS 公司的 Gemini SEM 500),电压为 5~10 kV。进一步的精细结构表征利用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)探测(日本 JEM-2100),电压为 200 kV。利用全自动比表面积及孔隙度分析仪(BET, 美国麦克 ASAP2460)表征材料的比表面积和孔径。X 射线光电子能谱仪(XPS)由美国 Thermo Fisher Scientific 生产。通过 XPS 获取样品电子结构和化学价态,在 12 kV 的单色 $\text{Al K}\alpha$ 激发下,结合能由 284.8 eV 的 C 1s 校准。漫反射紫外-可见光光谱(UV-Vis DRS)在日本 Shimadzu UV-1800 分光光度计上获得,使用 BaSO_4 作为参考标准材料。稳态光致发光(PL)和时间分辨 PL(TR-PL)在美国 Horiba Fluorolog 荧光光谱仪上测量,激发波长为 375 nm。

1.4 光催化性能测试

H_2O_2 的生成实验操作为:通过搅拌和超声处理,将 30 mg 制备好的催化剂均匀分散在 50 mL 的 IPA 水溶液中(45 mL 的去离子水和 5 mL 的 IPA, IPA 作为电子供体),并置于带橡胶瓶塞的三颈圆底烧瓶中。然后向上述反应器中持续通入 1 h 氧气,流速为 200 mL/min,使分散液中的氧气达到饱和。暗反应 40 min 使催化剂和氧气达到吸附-脱附平衡后,在室温使用 300 W 氙灯($\lambda\geq 420 \text{ nm}$, $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$)测评光催化反应,光源置于反应器上方 10 cm。反应过程中以 20 min 间隔从反应池中提取 1 mL 的悬浮液,然后在 13 000 r/min 离心 10 min 去除光催化剂粉末。 H_2O_2 的浓度用碘量法测定的具体操作为:将 1 mL 0.1 mol/L $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 溶液和 1 mL 0.4 mol/L KI 溶液分别加入到 1.0 mL 收集的上清液,并在黑暗中静置 30 min,发生的反应为 $2\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$,生成的 I_3^- 在 350 nm 处有紫外吸收峰。通过紫外-可见光谱测量 I_3^- 的吸光度,估计 H_2O_2 的浓度。

为了探索光反应路径,在系统中通入 N_2 来分析 H_2O_2 的生成量。为了进一步分析 ORR 反应路径,分别在体系中引入 5 mmol/L 甲醇和 2 mmol/L 对苯醌(p-BQ)作为空穴(h^+)和超氧化物(O_2^-)的捕获剂。除了在光激发前加入捕获剂外,其他参数与上述 H_2O_2 生成反应中的参数相似。

H_2O_2 的降解实验操作为:在超声处理下,将

30 mg 的催化剂均匀地分散在 50 mL 配制好的 200 $\mu\text{mol/L}$ H_2O_2 溶液中。在光照之前, 向反应混合物中通入氮气 1 h, 以除去溶液中的溶解氧。其他步骤与 H_2O_2 生成实验一致。

1.5 光电化学测量

使用 DH7000 电化学工作站(东华股份有限公司)进行光电化学测量。采用三电极体系: Pt 作为对电极、Ag/AgCl 为参比电极和工作电极, 在 0.5 mol/L 的硫酸钠溶液中进行测量。工作电极的制备方法为: 5 mg 的催化剂在超声处理下分散在由 0.75 mL 乙醇、0.25 mL 去离子水和 50 μL Nafion 组成的混合溶液中。将 200 μL 的悬浮液滴在 20 mm $\times$ 10 mm 的掺

氟氧化锡(FTO)衬底上, 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的真空中干燥 12 h。Mott-Schottky(MS)曲线分别在 1 000、3 000 kHz 和 5 000 kHz 的频率测试, 起止电位为 $-1\sim 1$ V。瞬时光电流利用 300 W Xe 灯($\lambda\geq 420$ nm)收集。电化学阻抗谱(EIS)在 0.01~100.00 kHz 的频率范围内记录, 交变电流(AC)为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

单独的 In_2S_3 呈现出规则的三维实心球状结构, 其直径约为 4~7 μm (图 1a), 由 HRTEM (图 1d)可以明显观察到样品的晶格条纹, 晶面间距为 0.32 nm,

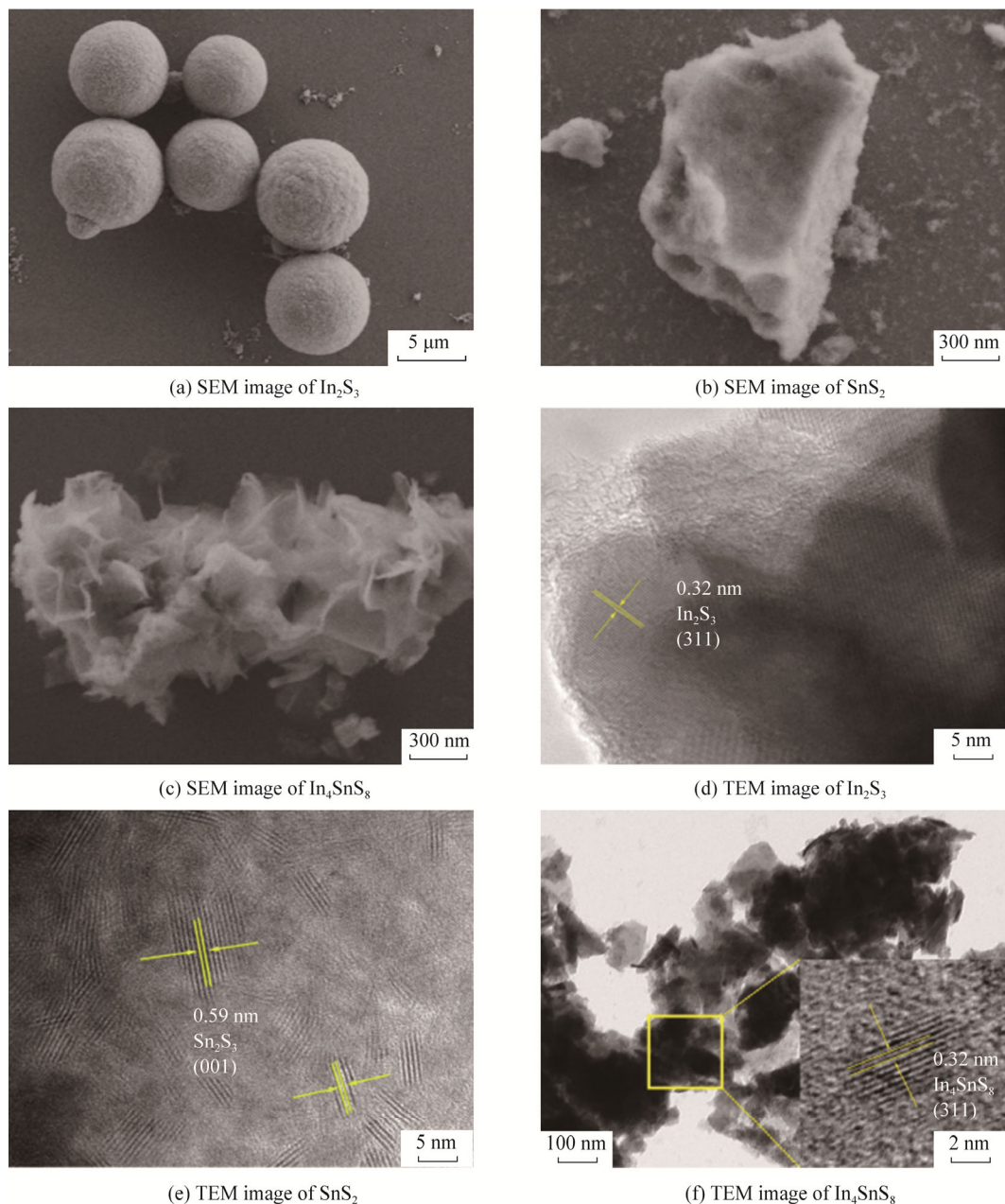


图 1 In_2S_3 、 SnS_2 和 In_4SnS_8 纳米材料的显微照片

Fig. 1 Micrographs of In_2S_3 , SnS_2 and In_4SnS_8 nanomaterials

对应于 In_2S_3 的(311)晶面^[30]。图 1b 为制备的 SnS_2 的形貌为板状二维结构, 表面较光滑, 其平面尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$, HRTEM (图 1e)观测到样品的晶面间距为 $0.59\ \text{nm}$, 这对应于 SnS_2 的(001)晶面^[31]; 所制备的双金属 In_4SnS_8 纳米材料(图 1c)在微观上呈现出纳米花状结构, 其多级结构是由厚度为 $5\sim 10\ \text{nm}$ 的超薄二维纳米片纵横交错交织构成, 图 1f 的 TEM 照片进一步证实了其结构, 另外, 这种三维花状结构有大量的空心区域, 具有更大的比表面积, 有利于暴露更多的活性位点。HRTEM 显示间距为 $0.32\ \text{nm}$ 的晶格条纹, 可以对应于 In_4SnS_8 的(311)晶面^[32]。

为了进一步验证所制备材料的比表面积, 利用 BET 分析 In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的比表面积和孔径分布, 如图 2 所示。所有材料均表现出 IV 型等温线。表 2 总结了各催化剂的比表面积数据及孔径分布, In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的孔径主要分布在 $1\sim 7\ \text{nm}$ 范围内。 SnS_2 块状材料的比表面积仅为 $30.411\ \text{m}^2/\text{g}$, In_2S_3 微米球状材料的比表面积为 $70.631\ \text{m}^2/\text{g}$ 。当形成双金属硫化物后, 催化剂材料的比表面积有了显著提升, In_4SnS_8 的比表面积最大, 可以达到 $648.056\ \text{m}^2/\text{g}$, 有助于提高光催化反应的反应速率。

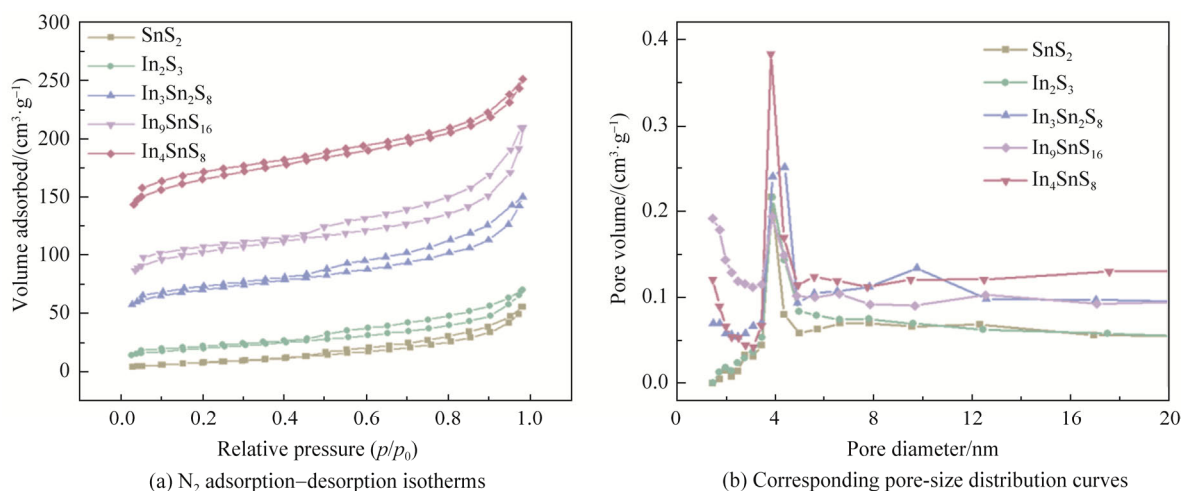


图 2 In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore-size distribution of In_2S_3 , SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$

表 2 N_2 吸附/脱附实验的物理数据

Table 2 Physical properties of In_2S_3 , SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ acquired by N_2 adsorption-desorption experiment

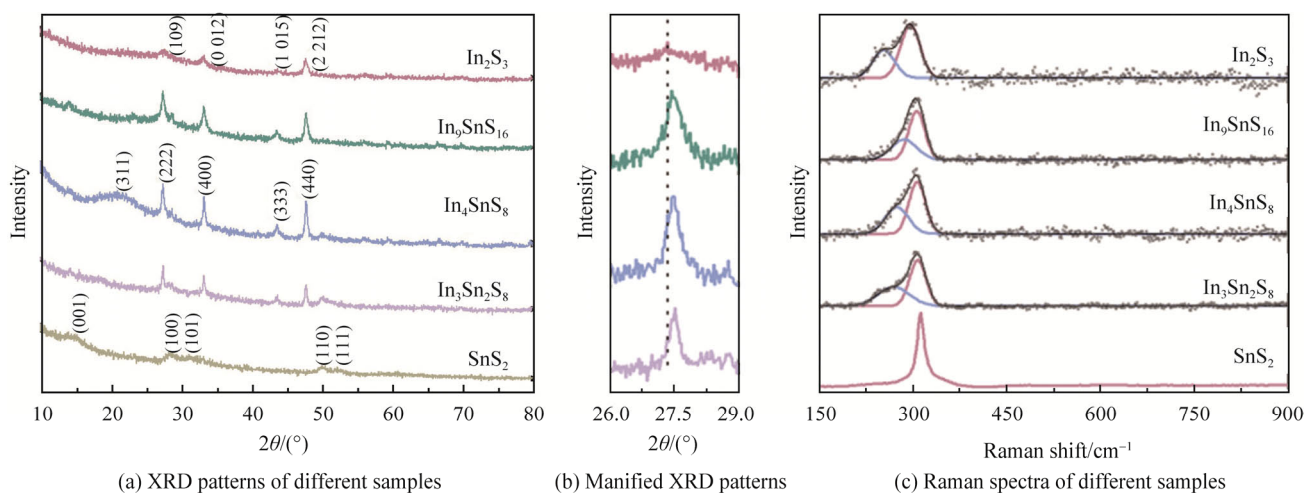
Sample	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
SnS_2	30.411	3.817
In_2S_3	70.631	3.854
$\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$	259.656	3.849
$\text{In}_9\text{SnS}_{16}$	383.250	3.789
In_4SnS_8	648.056	1.425

2.2 物相结构分析

通过 XRD 分析材料的晶相结构(图 3a), In_2S_3 材料是典型的四方结构(JCPDS 25-0390), 位于 27.7° 、 33.4° 、 43.8° 和 47.8° 处的强衍射峰分别对应于 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 的(109)、(0012)、(1015)和(2212)晶面^[33]; SnS_2 材料在 15.04° 、 28.33° 、 31.19° 、 50.05° 和 52.26° 的衍射峰与六方相(JCPDS 23-0677)的(001)、(100)、(101)、(110)和(111)晶面对应^[34]; 而 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 双金属硫化物的 XRD 谱与 In_2S_3 具有很高的相似性, 表明 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 材料的晶格排列继承了 In_2S_3 的结构,

双金属硫化物的形成可能是 In_2S_3 中的部分 In 原子被 Sn 原子取代而成^[35]。另外, 仔细观察位于 27.5° 附近处的衍射峰可以发现(图 3b), 相比于 In_2S_3 , $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的衍射峰向更大的 2θ 方向发生了微小的位移, 这可能是由于 Sn 原子的原子半径小于 In 原子, 导致 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 材料与 In_2S_3 的晶格参数不同。其中, In_4SnS_8 的衍射峰对应于其立方结构(JCPDS 42-1305)^[36], 较高的峰强和较窄的半峰宽揭示了其较高的结晶度。

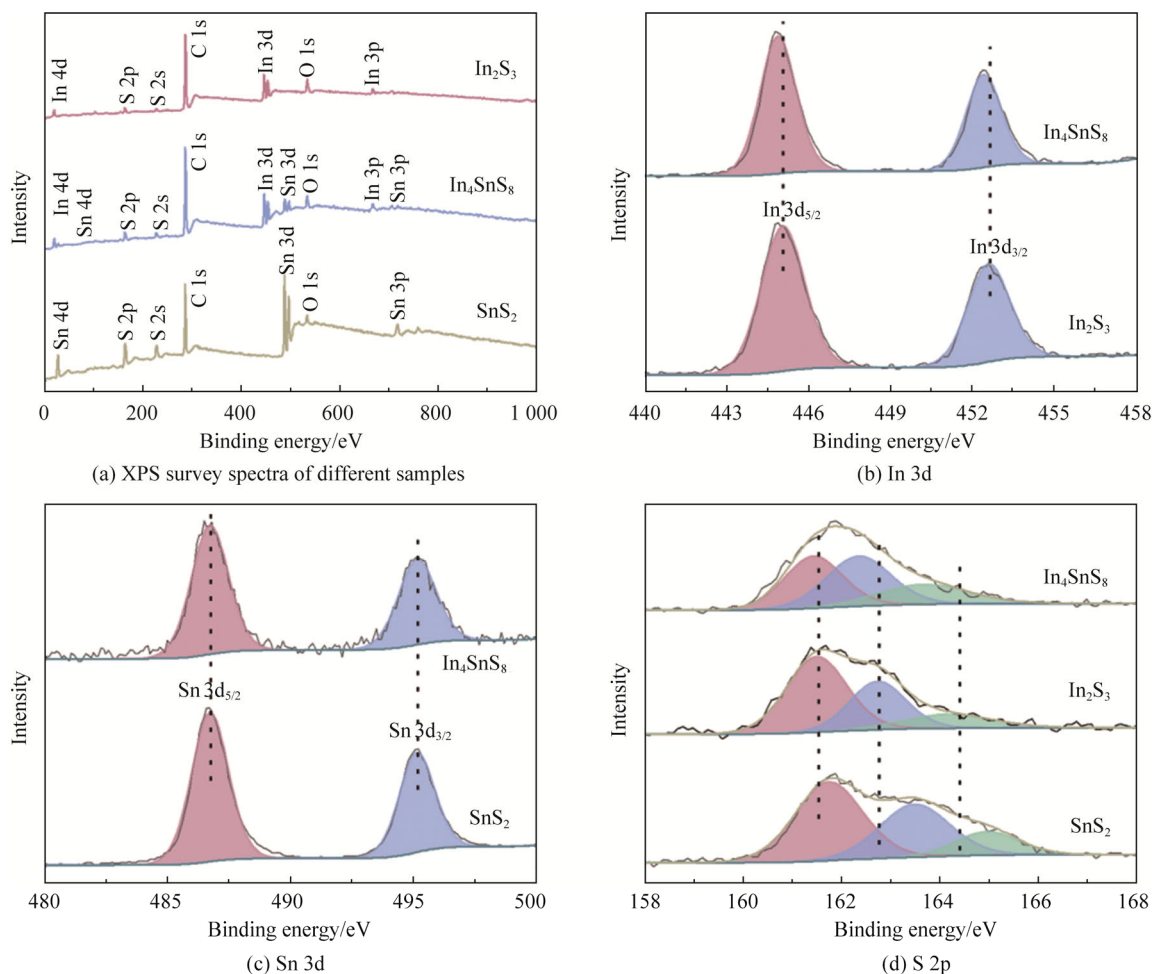
利用 Raman 光谱进一步表征所制备材料的物相结构。图 3c 为 In_2S_3 材料的光谱由 2 个特征峰组成, 分别位于 $253.6\ \text{cm}^{-1}$ 和 $296.1\ \text{cm}^{-1}$, 与 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 的 Raman 光谱一致^[37]; SnS_2 的特征峰出现在 $313.7\ \text{cm}^{-1}$ 处, 为 SnS_2 的 A_{1g} 模式^[38]; 对于 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 来说, Raman 峰相较于单独 In_2S_3 有明显的位移, 其中样品 In_4SnS_8 的特征峰位于 $274.8\ \text{cm}^{-1}$ 和 $307.1\ \text{cm}^{-1}$, 这可能是因为 Sn 原子取代 In 原子后, 使得材料中 In—S 键变短导致的^[39]。

图 3 In_2S_3 、 SnS_2 与 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的晶相结构Fig. 3 Crystal structures of In_2S_3 , SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$

2.3 化学态分析

通过 XPS 分析 In_2S_3 、 SnS_2 和 In_4SnS_8 的电子结构和化学价态。图 4a 为 In_2S_3 、 SnS_2 和 In_4SnS_8 的 XPS 全谱, 显示了材料的元素组成。 In_2S_3 中 In 3d

的高分辨 XPS 谱(图 4b)由 2 个特征峰组成, 分别位于 445.06 eV 和 452.59 eV, 对应于 In 3d_{5/2} 和 In 3d_{3/2} 轨道^[40], 而在 In_4SnS_8 材料中, 这 2 个峰的位置分别为 444.88 eV 和 452.41 eV, 相较于 In_2S_3 向低结合

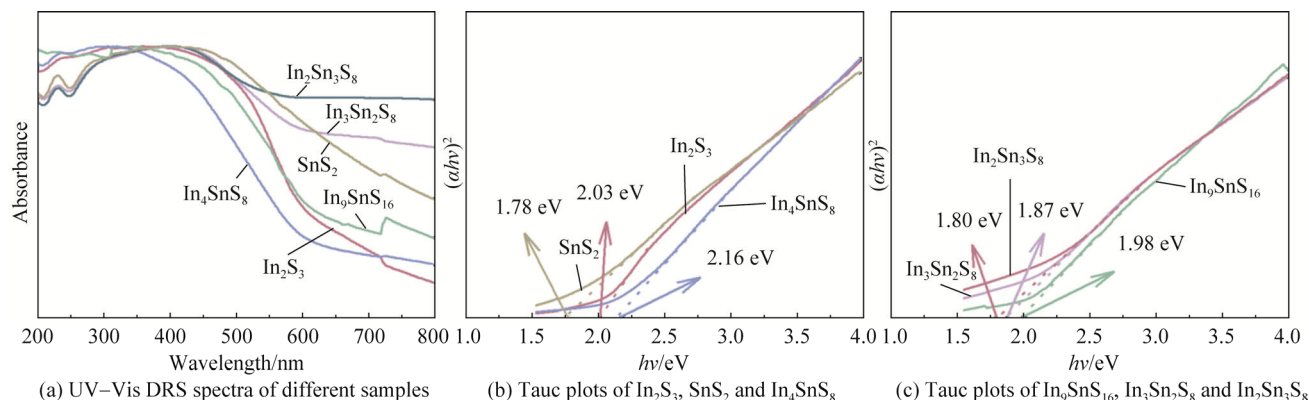
图 4 In_2S_3 、 SnS_2 和 In_4SnS_8 的 XPS 谱Fig. 4 XPS spectra of In_2S_3 , SnS_2 and In_4SnS_8

能方向位移了 0.18 eV, 表明双金属硫化物中 In 元素周围的电子云密度显著增加, 这可能是因为立方相的 In_4SnS_8 纳米材料中含有较多的八面体结构单元(六配位 $[\text{InS}_6]$), 这种结构比四方相 In_2S_3 中的四面体结构单元(四配位 $[\text{InS}_4]$)含有更多的非金属元素, 因此可以减小 In 元素的结合能^[41]。Sn 3d 的高分辨 XPS 谱如图 4c 所示, 单独 SnS_2 的峰位处于 486.72 eV 和 495.13 eV, 分别对应于 Sn 3d_{5/2} 和 Sn 3d_{3/2}^[42], In_4SnS_8 中 Sn 3d 的峰位未发生改变, 说明两者拥有相同的 Sn 配位结构, 即 $[\text{SnS}_6]$ 八面体配位。图 4d 为 In_2S_3 、 SnS_2 和 In_4SnS_8 材料的 S 2p XPS 谱, 其特征峰的结合能由大到小为 SnS_2 、 In_2S_3 、 In_4SnS_8 , In_4SnS_8 中 S 的结合能是最低的, 表明双金属硫化物的硫元素周围的电子云密度是增加的, 主要是因为 $[\text{InS}_4]$ 四面体数量的减少。上述结果说明, 当 Sn 原子取代 In_2S_3 中的部分 In 原子形成双金属硫化物后,

其组成原子周围的电子云密度有所增加, 证明了双金属硫化物中原子不同的配位结构。

2.4 能带结构分析

半导体材料的禁带宽度和能带位置决定了其对太阳光的利用率和氧化还原能力^[43]。图 5a 为 In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的 UV-Vis DRS 谱。 In_2S_3 的吸收边位于 600 nm 左右; SnS_2 在 800 nm 以内都具有太阳光响应性; 而在 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 双金属硫化物中, 随着 Sn 元素的引入, 其对可见光的吸收能力有了明显的增强。样品的禁带宽度由 Tauc 图推测得到, 如图 5b 和图 5c 所示。 In_2S_3 、 $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$ 、 In_4SnS_8 、 $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$ 、 $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ 和 SnS_2 的带宽分别是 2.03、1.98、2.16、1.87、1.80 eV 和 1.78 eV, 其中, In_4SnS_8 的能带宽度大于其余材料, 较大的带隙虽然在一定程度上减弱了半导体对太阳能的吸收, 但其 CB 和 VB 的位置具有优于其他材料的氧化还原能力。



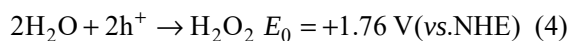
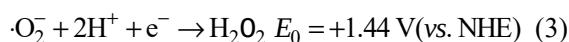
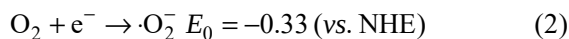
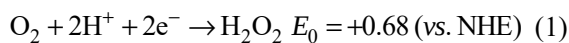
UV-Vis DRS is ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra.

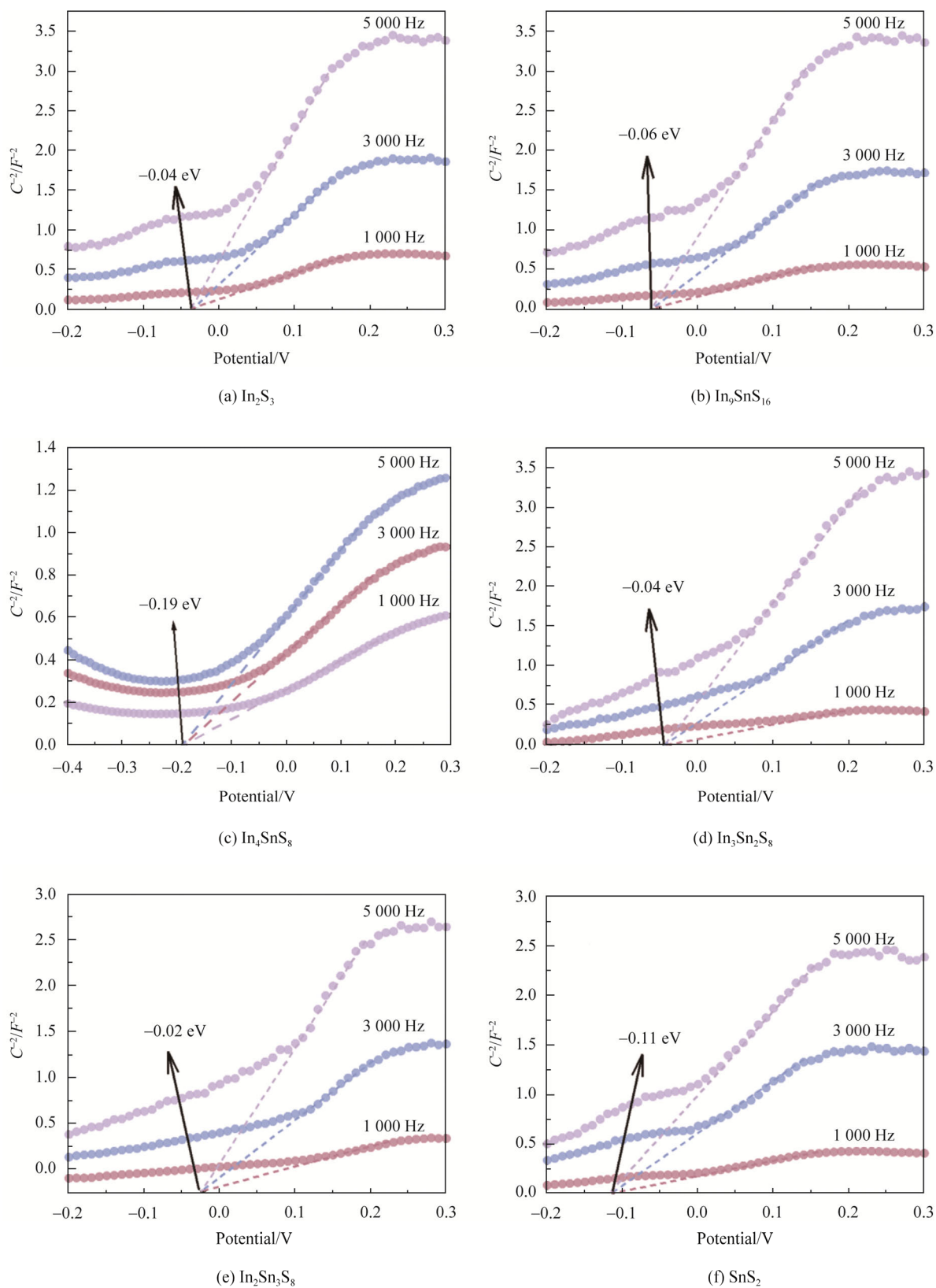
图 5 In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的禁带结构
Fig. 5 Band energy of In_2S_3 , SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$

利用 MS 曲线进一步分析催化剂的能带位置(图 6a~图 6f), 所制备材料的 MS 曲线的斜率均为正值, 表明他们都为 n 型半导体。一般来说, MS 曲线的平滑位置外推至 x 轴的交点可以代表半导体材料的平带电位^[44], 因此, In_2S_3 、 $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$ 、 In_4SnS_8 、 $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$ 、 $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ 和 SnS_2 的平带电位分别为 -0.04、-0.06、-0.19、-0.04、-0.02 eV 和 -0.11 eV, 可以看出 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的平带电位随 Sn 的增加先提高再降低, 其中 In_4SnS_8 的平带电位最高。一般来说, n 型半导体的导带位置比其平带电位高 0.2 eV^[45], 因此, In_2S_3 、 $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$ 、 In_4SnS_8 、 $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$ 、 $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ 和 SnS_2 的 CB 位置分别为 -0.24、-0.26、-0.39、-0.24、-0.22 eV 和 -0.31 eV。根据材料的禁带宽度, 可推算出上述材料的 VB 位置分别位于 1.79、1.72、1.77、1.63、1.58 eV 和

1.47 eV, 如图 7 所示。

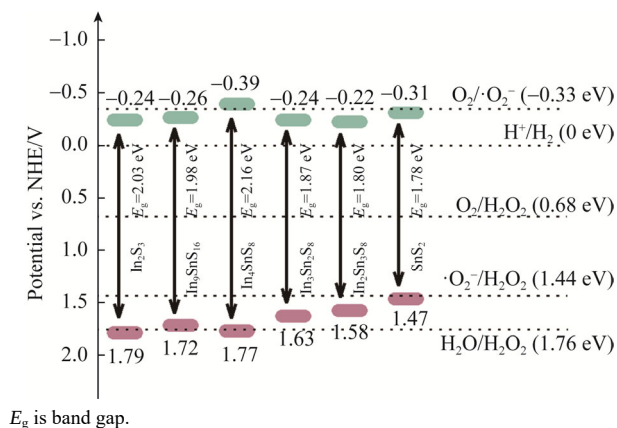
半导体光催化生产 H_2O_2 的过程一般可以分为 2 种途径: ORR 和 WOR, 即 ORR 反应如式(1)~式(3)所示, WOR 如式(4)所示^[46]。实际的反应路线则更加复杂, 一般是由多个步骤组成。而 In_4SnS_8 的 CB 和 VB 可以同时满足这 2 种途径的电位, 为通过双途径生产双氧水提供了可能; 而对于 SnS_2 来说, 其过低的导带和过高的价带均满足不了生产双氧水的条件, 理论上只能通过两电子一步氧还原反应生成双氧水($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, 0.68 eV)。





Potential vs. normal hydrogen electrode (NHE) and tested on pH value of 7.

图 6 In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的 MS 曲线
Fig. 6 Mott-Schottky (MS) plots of In_2S_3 , SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$



E_g is band gap.

图7 In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的能带结构

Fig. 7 Band edge positions of In_2S_3 , SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$

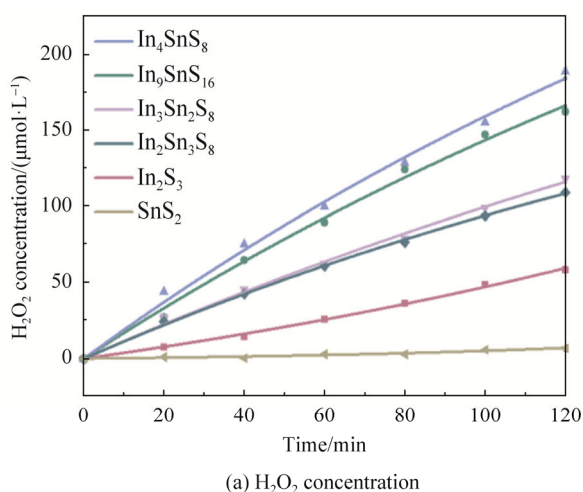
2.5 光催化性能测试

在 IPA 作为电子供体的水溶液体系中测试所制备样品在可见光激发下生成 H_2O_2 的性能。图 8a 为不同催化剂产生的双氧水浓度随时间的变化曲线，相较于单独的 In_2S_3 和 SnS_2 ， $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 表现增强的

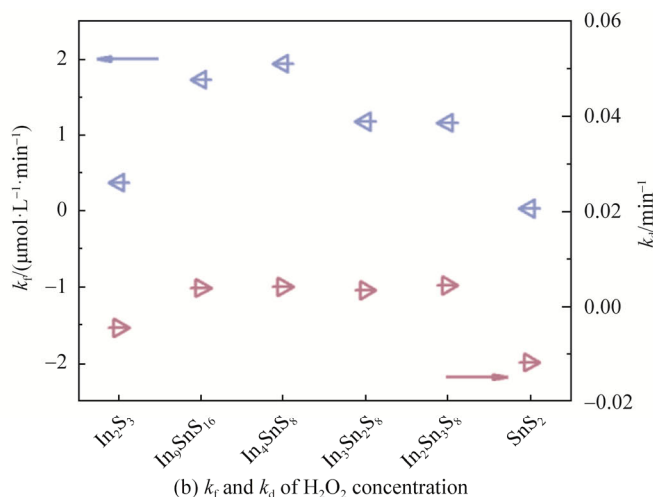
光催化性能，随着 Sn 比例的增加先增加后下降。 In_2S_3 材料在经过 120 min 的辐照后， H_2O_2 的浓度为 $58.49 \mu\text{mol/L}$ ， SnS_2 仅生成 $6.75 \mu\text{mol/L}$ 的 H_2O_2 ，而 In_4SnS_8 纳米材料表现出最高的 H_2O_2 生成浓度，为 $188.96 \mu\text{mol/L}$ ，是单独 In_2S_3 和 SnS_2 的 3.23 倍和 28 倍。对于其他 In/Sn 比的光催化剂来说， H_2O_2 的生成浓度分别为 $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$ ($162.40 \mu\text{mol/L}$)、 $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$ ($118.38 \mu\text{mol/L}$)、 $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ ($109.46 \mu\text{mol/L}$)。光催化 H_2O_2 的生成过程是由 2 个竞争性反应组成的，即 H_2O_2 的形成和自分解^[47]。因此，研究 H_2O_2 的形成 (k_f) 和分解 (k_d) 动力学，阐明 H_2O_2 累积浓度尤为重要， k_f 和 k_d 分别符合各自的零阶和一阶动力学，基于以下动力学模型[式(5)]:

$$C = \frac{k_f}{k_d}(1 - e^{-k_d t}) \quad (5)$$

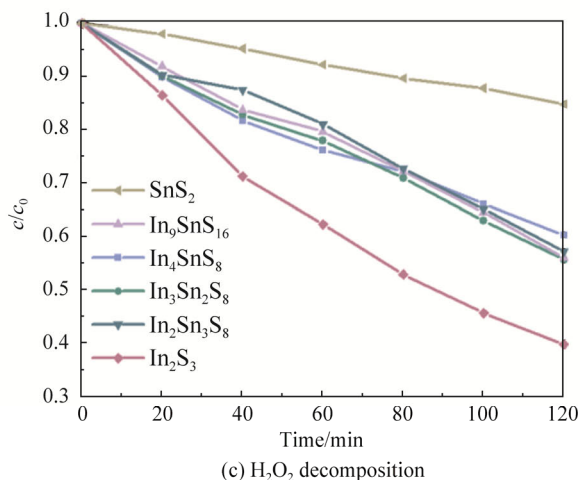
其中: C 为 H_2O_2 的累积量; k_f 和 k_d 由原始数据拟合; t 指的是反应时间。图 8b 为不同催化剂生产 H_2O_2 反应



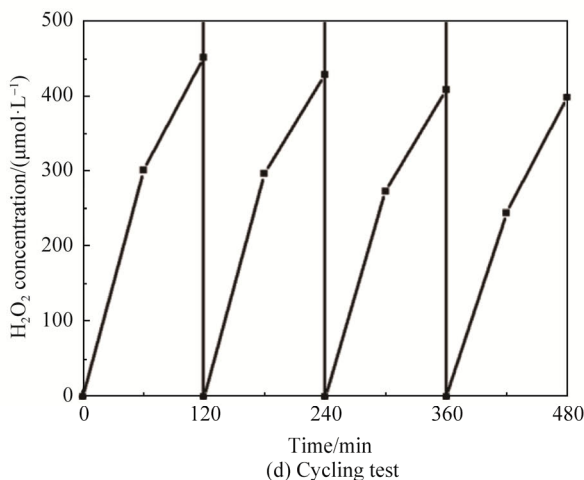
(a) H_2O_2 concentration



(b) k_f and k_d of H_2O_2 concentration



(c) H_2O_2 decomposition



(d) Cycling test

k_f is the H_2O_2 formation rates; k_d is the H_2O_2 decomposition rates.

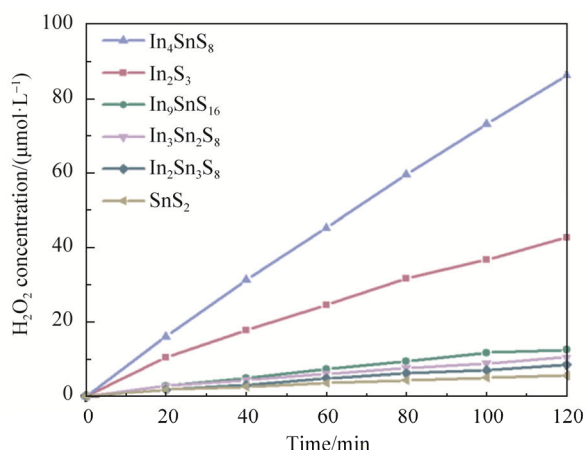
图8 In_2S_3 、 SnS_2 和 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的双氧水生成性能

Fig. 8 H_2O_2 production over In_2S_3 , SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$

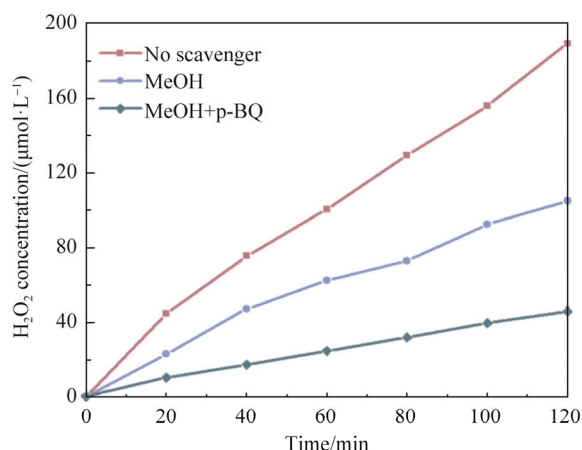
中拟合的 k_f 与 k_d 图。 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 表现较高的 k_f 值, 其中样品 In_4SnS_8 具有最大的 k_f 值($1.936 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), 分别是 In_2S_3 ($0.372 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 和 SnS_2 ($0.027 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 的 5.2 倍和 71.7 倍; 同时所有样品的 H_2O_2 分解速率 k_d 值接近, 约为 $0.01 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 说明双金属硫化物的形成提高了 H_2O_2 的生成速率, 对降解速率的改变较小。图 8c 反映了催化剂降解 H_2O_2 的性能, 其中 In_2S_3 在 120 min 内光降解了 60.3% 的 H_2O_2 , 高的降解率也是造成其生成 H_2O_2 浓度偏低的原因之一; SnS_2 在 120 min 光照后仅分解 15.2% 的 H_2O_2 , 与其前文拟合的最低 k_d 值一致, 低生成率和低降解率说明 SnS_2 的光催化性能偏低; 而对于双金属 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$, 其降解率相似, 约为 50%, 低于单独 In_2S_3 的降解率, 对于 H_2O_2 的累积具有正向作用。图 8d 为 In_4SnS_8 催化剂的稳定性数据, 4 次循环实验后, In_4SnS_8 纳米材料仍表现较高的生产 H_2O_2 性能, 证明该催化剂具有优异稳定性。

通过控制实验探究催化剂生成 H_2O_2 的机制。当反应在 N_2 气氛下进行(图 9a), $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$ 、 $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$ 、

$\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ 生产 H_2O_2 的能力相比于 O_2 条件时下降明显, 这是因为在体系中通入 N_2 后, ORR 途径被阻断, 而上述 3 种材料的 VB 位置并不能满足 WOR 途径所需的电位, 因此, $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$ 、 $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$ 、 $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ 在 N_2 气氛下仅能生成微量的 H_2O_2 , 说明在这 3 个体系中 H_2O_2 的主要途径为 ORR; 对于 In_2S_3 来说, 体系在 N_2 气氛下生产的 H_2O_2 浓度相比于 O_2 条件下降了 26.9%, 证明 In_2S_3 生产 H_2O_2 的主要途径为 WOR, 同时由于 In_2S_3 的 CB 位置不能满足两步单电子 ORR 途径[式(1)和式(2)], 说明 In_2S_3 的 ORR 途径是通过一步两电子过程[式(3)]; In_4SnS_8 材料在 N_2 气氛下的光催化性能与 In_2S_3 表现类似, 表明该催化剂作用下的光催化 H_2O_2 生成反应也是 ORR 与 WOR 共存的过程。通过捕获剂实验进一步探究 In_4SnS_8 的催化路径, 如图 9b 所示, 在通入 h^+ 捕获剂后, 其性能降低了 45%, 验证了 WOR 过程的存在; 当同时加入 h^+ 和 O_2^- 捕获剂, 仍有 H_2O_2 的产生, 表明一步两电子生成 H_2O_2 路径的存在。综上, In_4SnS_8 体系在光催化生成 H_2O_2 的机制同时存在两步单电子 ORR 途径[式(1)和式(2)]、一步两电子 ORR 途径[式(3)]以及 WOR 途径[式(4)]。



(a) H_2O_2 concentration under N_2



(b) H_2O_2 concentration in different scavengers

p-BQ is p-benzoquinone.

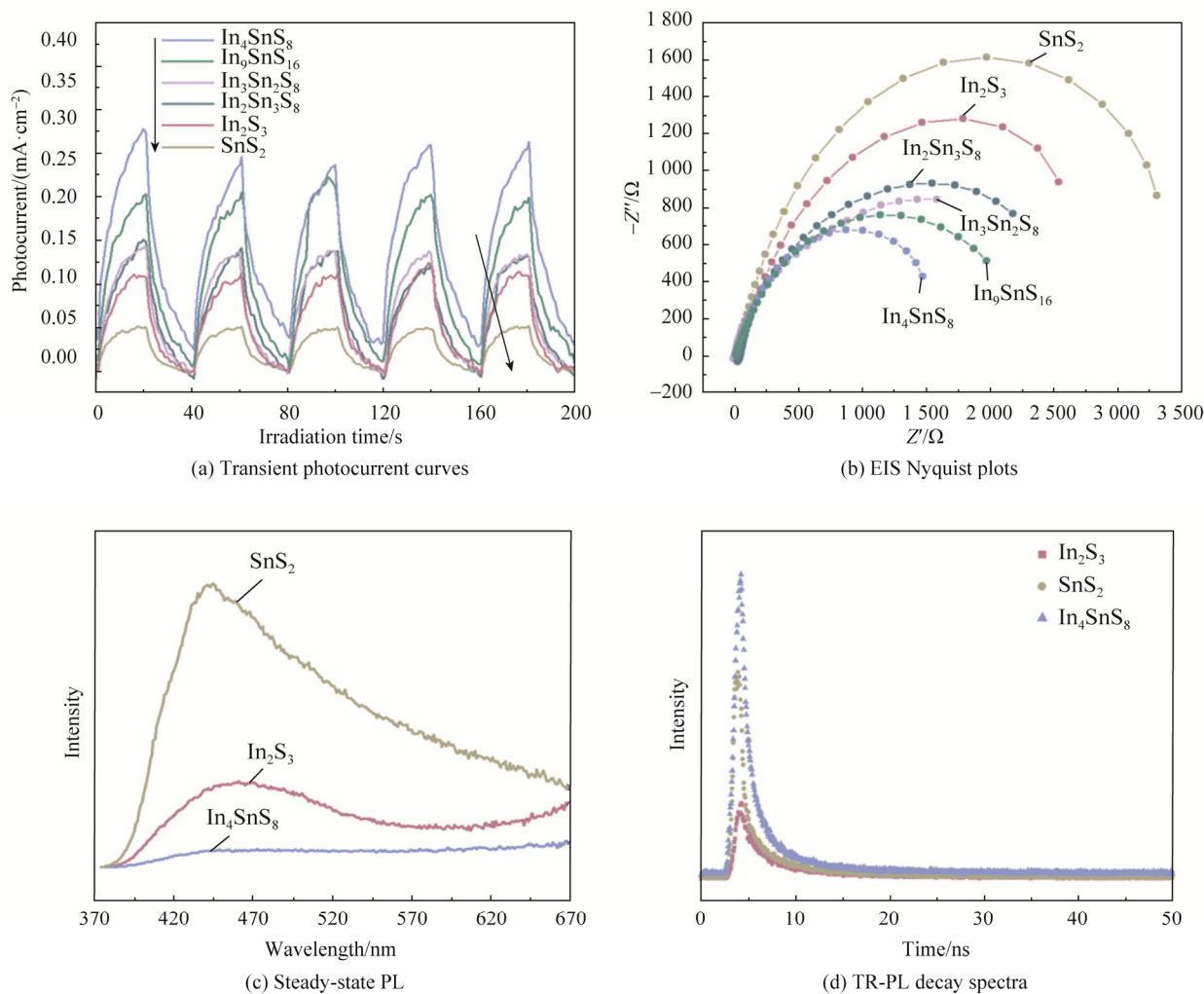
图 9 In_4SnS_8 生成 H_2O_2 的路径分析

Fig. 9 H_2O_2 formation pathway analysis for In_4SnS_8

2.6 光电性能表征

光生电子空穴对的有效分离和转移对反应速率有着重要影响, 因此, 研究半导体的光生载流子的动力学行为对探索光催化机理具有重要意义。图 10a 为催化剂在可见光下的瞬时光电流响应图, 样品均表现出较为稳定和类似的光电流响应曲线, 受到光激发后, 光电流强度立即上升, 表明材料具有优异的光敏性和光响应能力; 停止光照后, 光电流强度缓慢下降至最低值, 说明所制备的催化剂具备一定的储存光生载流子的能力^[48]。较为明显的是,

$\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 相较于单金属硫化物表现增强的光电流强度, 表明其优异的载流子分离效率, 其中, In_4SnS_8 的光电流强度最强, 可以达到 $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 分别是 In_2S_3 和 SnS_2 的 2.4 倍和 5.2 倍。此外, 通过 EIS 测试样品的界面电荷转移电阻(图 10b), 双金属硫化物的圆弧半径明显小于 In_2S_3 和 SnS_2 的半径, 表明其具有更小的电荷转移电阻^[49], 其中, In_4SnS_8 具有最小的圆弧半径, 再次验证了其优异的电子-空穴分离效率, 也是其具有最优异的光催化性能的重要原因。



EIS is electrochemical impedance spectroscopy; PL is photoluminescence; TR-PL is time-resolved photoluminescence.

图 10 In_2S_3 、 SnS_2 与 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 的载流子分离效率

Fig. 10 Charge carrier separation efficiency of In_2S_3 、 SnS_2 and $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$

PL 峰的强弱可以说明载流子在半导体内部复合猝灭的程度, 低的 PL 峰强表明半导体中较少的载流子发生猝灭^[50]。图 10c 表明具有最佳光催化性能的 In_4SnS_8 具有最低的 PL 荧光强度, 表明该催化剂材料相比于 In_2S_3 和 SnS_2 , 能够显著抑制光生电子和空穴在半导体内部的复合, 更多的载流子可以参与到氧化还原反应中。进一步通过 TR-PL 分析载流子的寿命, 如图 10d 所示。 In_4SnS_8 的平均载流子寿命为 2.211 ns, 短于 In_2S_3 (4.474 ns) 和 SnS_2 的寿命 (3.386 ns), 再次说明 In_4SnS_8 的载流子可以快速的转移至材料的表面, 而不是在半导体内部发生复合^[51]。上述测试结果一致证明, In_4SnS_8 具有较强的光响应能力和较低的电荷转移电阻, 光生电子空穴对可以快速迁移至表面, 降低了载流子的复合率, 从而提升了整体光催化活性。

3 结论

通过改变 In/Sn 摩尔比制备了 $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ 双金属硫化物, 光催化生成 H_2O_2 性能表明 In_4SnS_8 纳米材料在可见光下表现最优的性能, 其产率可以达到 $1.936 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, 分别是单独 In_2Sn_3 ($0.372 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 和 SnS_2 ($0.027 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) 性能的 5.2 倍和 71.7 倍。能带结构分析表明 In_4SnS_8 的优异性能得益于其合适的禁带宽度 (2.16 eV), 可以有效吸收可见光; 其 CB 和 VB 位于 -0.39 eV 和 1.77 eV , 同时满足 ORR 和 WOR 双路径生成 H_2O_2 的电位; 此外, In_4SnS_8 的多级次纳米花结构有利于暴露更多的活性位点, 提高表面反应速率。瞬时光电流、EIS、PL 和 TR-PL 结果证明了 In_4SnS_8 具有高效的载流子迁移率。本工作为设计高效光催化剂提供了一种新的思路, 有助于提高太阳能到化学能的转化效率。

参考文献:

- TENG Z Y, ZHANG Q T, YANG H B, et al. Atomically dispersed antimony on carbon nitride for the artificial photosynthesis of hydrogen peroxide[J]. *Nat Catal*, 2021, 4(5): 374–384.
- 朱君江, 肖瑶, 颜亚玉, 等. 剥离方式对石墨型氮化碳光催化降解污染物性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 40–48.
ZHU Junjiang, XIAO Yao, YAN Yayu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 40–48.
- AYARE P J, WATSON N, HELTON M R, et al. Molecular Z-scheme for solar fuel production via dual photocatalytic cycles[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(47): 21568–21575.
- LI Y F, WANG S, CHANG W, et al. Co-monomer engineering optimized electron delocalization system in carbon-bridging modified g- C_3N_4 nanosheets with efficient visible-light photocatalytic performance[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 274: 119116.
- SUN X, CHEN X Y, FU C, et al. Molecular oxygen enhances H_2O_2 utilization for the photocatalytic conversion of methane to liquid-phase oxygenates[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 6677.
- KONDO Y, KUWAHARA Y, MORI K, et al. Design of metal-organic framework catalysts for photocatalytic hydrogen peroxide production[J]. *Chem*, 2022, 8(11): 2924–2938.
- ZHANG Y N, PAN C S, BIAN G M, et al. H_2O_2 generation from O_2 and H_2O on a near-infrared absorbing porphyrin supramolecular photocatalyst[J]. *Nat Energy*, 2023, 8(4): 361–371.
- ZHOU L, LEI J Y, WANG F C, et al. Carbon nitride nanotubes with *in situ* grafted hydroxyl groups for highly efficient spontaneous H_2O_2 production[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 288: 119993.
- DU R F, XIAO K, LI B Y, et al. Controlled oxygen doping in highly dispersed Ni-loaded g- C_3N_4 nanotubes for efficient photocatalytic H_2O_2 production[J]. *Chem Eng J*, 2022, 441: 135999.
- ZHAO Y B, ZHANG P, YANG Z C, et al. Mechanistic analysis of multiple processes controlling solar-driven H_2O_2 synthesis using engineered polymeric carbon nitride[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 3701.
- HE Q, VIENGKEO B, ZHAO X, et al. Multiscale structural engineering of carbon nitride for enhanced photocatalytic H_2O_2 production[J]. *Nano Res*, 2023, 16(4): 4524–4530.
- CHENG L, YUE X Y, WANG L X, et al. Dual-single-atom tailoring with bifunctional integration for high-performance CO_2 photoreduction[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(49): 2105135.
- CAO S W, SHEN B J, TONG T, et al. 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/ Bi_2WO_6 nanosheets for improved photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(21): 1800136.
- LEI W Y, ZHOU T, PANG X, et al. Low-dimensional MXenes as noble metal-free co-catalyst for solar-to-fuel production: Progress and prospects[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 114: 143–164.
- PANG X, XUE S X, ZHOU T, et al. 2D/2D nanohybrid of Ti_3C_2 MXene/ WO_3 photocatalytic membranes for efficient water purification[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(3): 3659–3668.
- 柴序, 高生旺, 张宇轩, 等. S 型 Bi OBr/ WO_3 异质结在模拟可见光下高效降解环丙沙星[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(4): 1049–1059.
CHAI Xu, GAO Shengwang, ZHANG Yuxuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(4): 1049–1059.
- ZHU H G, XUE Q, ZHU G Y, et al. Decorating Pt@cyclodextrin nanoclusters on C_3N_4 /MXene for boosting the photocatalytic H_2O_2 production[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(11): 6872–6880.
- YUAN G S, TAN L C, WANG P, et al. MOF-COF composite photocatalysts: design, synthesis, and mechanism[J]. *Cryst Growth Des*, 2022, 22(1): 893–908.
- LIU S Q, QI W L, ADIMI S, et al. Titanium nitride-supported platinum with metal-support interaction for boosting photocatalytic H_2 evolution of indium sulfide[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(6): 7238–7247.
- WU S A, YU H T, CHEN S, et al. Enhanced photocatalytic H_2O_2 production over carbon nitride by doping and defect engineering[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(24): 14380–14389.
- SONI V, RAIKADA P, KUMAR A, et al. Indium sulfide-based photocatalysts for hydrogen production and water cleaning: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2021, 19(2): 1065–1095.
- LI Y X, HAN P, HOU Y L, et al. Oriented $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{S}_{m+3}/\text{In}_2\text{S}_3$ heterojunction with hierarchical structure for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 244: 604–611.
- 刘恩周, 王辰轩, 孙涛, 等. $\text{Zn}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{S}/\text{Mn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}$ 同质异质结光催化产氢性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 4–13.
LIU Enzhou, WANG Chenxuan, SUN Tao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 4–13.
- MUKHERJEE B, ISOTTA E, FANCIULLI C, et al. Topological Anderson insulator in cation-disordered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2595.
- WANG J J, LIN S, TIAN N, et al. Nanostructured metal sulfides: classification, modification strategy, and solar-driven CO_2 reduction application[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(9): 2008008.
- 唐华, 刘玥, 王乐乐, 等. 苯酰亚胺/ $\text{Zn In}_2\text{S}_4$ S 型异质结光催化性能与反应机制[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(1): 14–22.
TANG Hua, LIU Yue, WANG Lele, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(1): 14–22.
- PANG X, XUE S X, ZHOU T, et al. Noble metal-free heterojunction of ultrathin Ti_3C_2 MXene/ WO_3 for boosted visible-light-driven photoreactivity[J]. *Adv Sustain Syst*, 2023, 7(1): 2100507.
- WANG L X, ZHANG J J, ZHANG Y, et al. Inorganic metal-oxide photocatalyst for H_2O_2 production[J]. *Small*, 2022, 18(8): 2104561.
- WANG L X, ZHANG J J, YU H G, et al. Dynamics of photogenerated charge carriers in inorganic/organic S-scheme heterojunctions[J]. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13(21): 4695–4700.
- CHEN X, ZHANG W W, ZHANG L X, et al. Construction of porous tubular $\text{In}_2\text{S}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ with plasma treatment-derived oxygen vacancies for efficient photocatalytic H_2O_2 production in pure water via two-electron reduction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(22): 25868–25878.
- LIU E Z, CHEN J B, MA Y N, et al. Fabrication of 2D $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction with enhanced H_2 evolution during photocatalytic water splitting[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 524: 313–324.
- GAO M, SHEN Z T, YUE G T, et al. One-pot hydrothermal *in situ* growth of $\text{In}_4\text{SnS}_8/\text{MoS}_2$ @CNTs as efficient Pt-free counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 932: 167643.
- MA X H, REN C J, LI H D, et al. A novel noble-metal-free $\text{Mo}_2\text{C-In}_2\text{S}_3$ heterojunction photocatalyst with efficient charge separation for enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 582(Pt B): 488–495.
- SHANG D D, LI D, CHEN B Y, et al. 2D–2D SnS_2 /covalent organic framework heterojunction photocatalysts for highly enhanced solar-driven hydrogen evolution without cocatalysts[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9(42): 14238–14248.

- [35] CHAI Y, CHEN Y M, SHEN J N, et al. Distortion of the coordination structure and high symmetry of the crystal structure in In_4SnS_8 microflowers for enhancing visible-light photocatalytic CO_2 reduction[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(17): 11029–11039.
- [36] ZHANG S L, HONG J A, ZENG X H, et al. Constructing layered nanostructures from non-layered sulfide crystals via surface charge manipulation strategy[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(32): 2101676.
- [37] LIU M L, LI P, WANG S J, et al. Hierarchically porous hydrangea-like $\text{In}_2\text{S}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 587: 876–882.
- [38] RANGAPPA A P, KUMAR D P, GOPANNAGARI M, et al. Highly efficient hydrogen generation in water using 1D CdS nanorods integrated with 2D SnS_2 nanosheets under solar light irradiation[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 508: 144803.
- [39] ZHANG Z Z, WANG M Y, CHI Z X, et al. Internal electric field engineering step-scheme-based heterojunction using lead-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ perovskite-modified In_4SnS_8 for selective photocatalytic CO_2 reduction to CO[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 313: 121426.
- [40] YANG Y, CHENG B, YU J G, et al. $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ S-scheme photocatalyst with enhanced H_2O_2 -production activity[J]. *Nano Res*, 2023, 16(4): 4506–4514.
- [41] LEI Y Q, WANG G H, ZHOU L, et al. Cubic spinel In_4SnS_8 : electrical transport properties and electrochemical hydrogen storage properties[J]. *Dalton Trans*, 2010, 39(30): 7021–7024.
- [42] CHU C C, MIAO W, LI Q J, et al. Highly efficient photocatalytic H_2O_2 production with cyano and SnO_2 co-modified g- C_3N_4 [J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 132531.
- [43] LEI W Y, PANG X, GE G L, et al. Recent progress on black phosphorus quantum dots for full-spectrum solar-to-chemical energy conversion[J]. *Nano Today*, 2021, 39: 101183.
- [44] DONG G J, HUANG X J, BI Y P. Anchoring black phosphorus quantum dots on Fe-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowires for efficient photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(30): e202204271.
- [45] WU C J, LI X Y, LI T R, et al. Natural sunlight photocatalytic synthesis of benzoxazole-bridged covalent organic framework for photocatalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(41): 18750–18755.
- [46] YANG C, WAN S, ZHU B, et al. Calcination-regulated microstructures of donor-acceptor polymers towards enhanced and stable photocatalytic H_2O_2 production in pure water[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(39): e202208438.
- [47] ZHANG Z J, TSUCHIMOCCHI T, INA T, et al. Binary dopant segregation enables hematite-based heterostructures for highly efficient solar H_2O_2 synthesis[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 1499.
- [48] YANG J, ACHARJYA A, YE M Y, et al. Protonated imine-linked covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021, 60(36): 19797–19803.
- [49] HU Y, YU X H, LIU Q Q, et al. Highly metallic Co-doped MoS_2 nanosheets as an efficient cocatalyst to boost photoredox dual reaction for H_2 production and benzyl alcohol oxidation[J]. *Carbon*, 2022, 188: 70–80.
- [50] TANG Y A, JIA X F, GUO Y C, et al. Surface unsaturated sulfur modulates Pt sub-nanoparticles on tandem homojunction CdS for efficient electron extraction[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(14): 2203827.
- [51] LI W, MA T H, DANG Y Y, et al. Ultrafine $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ nanorod type-II heterojunction for hydrogen production under simulated sunlight[J]. *Adv Mater Inter*, 2022, 9(15): 2200119.

Tunable Energy Band of Indium Tin Sulfide ($\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$) and Visible-Light-Driven Photocatalytic H_2O_2 Generation

ZHOU Tong, ZHAO Liang, XUE Shixiang, WU Pan, YANG Xinxin, TAN Ziqiang, LEI Wanying

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction Hydrogen peroxide (H_2O_2) is an important chemical that can be utilized as oxidant and fuel. Photocatalytic technology based on semiconductors can produce H_2O_2 from water and oxygen with sustainable solar energy as a sole energy input, which is a promising approach for industrial application. Nevertheless, the photoactivity of the common catalysts (*i.e.*, graphitic carbon nitride, metal oxide, metal–organic frameworks, *etc.*) is low due to the poor utilization of solar light, easy recombination of electron–hole pairs, small quantity of reactive sites and weak redox ability. Developing efficient photocatalytic systems thus becomes an urgent target. Metal sulfides can be classified to single metal sulfide (*i.e.*, CdS, In_2S_3 , *etc.*), bimetallic sulfide (*i.e.*, ZnIn_2S_4 , CdIn_2S_4 , *etc.*) and trimetallic sulfide (*i.e.*, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). Sulfides exhibits the suitable band structures that can harness visible light and possess the proper redox capability. Meanwhile, the high structural symmetry enables them ultrafast charge carriers transportation. The band structure of the semiconductor is a prerequisite both for optical absorption and redox ability. For photocatalytic H_2O_2 production, oxygen reduction reaction (ORR) and water oxidation reaction (WOR) channels can synergistically achieve the maximum activity. The ORR requires a potential that is more negative than -0.33 V vs. normal hydrogen electrode (NHE). The WOR needs a potential that is more positive than $+1.78$ V vs. NHE. The larger bandgap can induce the limited photon absorption. Thus, modulating the band structure of the metal sulfide through changing the metals ratio is an effective strategy to boost the photoactivity.

Methods $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ samples were prepared through a hydrothermal approach. A certain amount of $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ were dissolved into deionized water and then added L-Cysteine into the solution. Thereafter, the suspension was treated by a hydrothermal method at 180°C for 24 h. In_2S_3 and SnS_2 were prepared by the same procedure without the addition of $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ or $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The XRD patterns were characterized by X'Pert³MRD. The Raman spectra were obtained by LabRAM HR Evolution

with 532 nm laser. The morphology structure was detected by a model Gemini SEM 500 scanning electron microscope and a model JEM-2100 transmission electron microscope. The specific surface area and pore size were analyzed by a model ASAP2460 BET instrument. The XPS spectra were obtained by an X-ray photoemission spectroscopy with Al K_{α} excitation. The ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) was determined by an ultraviolet-visible absorbance spectroscopy. The photoluminescence (PL) and time-resolved photoluminescence (TR-PL) spectra were collected on Horiba Fluorologat 375 nm. The transient photocurrent, electrochemical impedance spectra and Mott-Schottky plots were measured on a model DH7000 electrochemical workstation.

Photocatalytic H_2O_2 production was evaluated in a sealed three-neck round bottom flask with the mixture of deionized water and isopropanol under visible light illumination ($\lambda \geq 420$ nm). After purging with oxygen for 30 min, the reaction system was placed under Xenon lamp and then extracted the suspension at certain time interval. The concentration of H_2O_2 was estimated by iodometry methods. The reaction pathway was investigated by scavengers experiment and changing the gases.

Results and discussion The as-prepared In_4SnS_8 nanomaterials have a typical cubic structure with the flower-like morphology that is composed of ultrathin 2D nanosheets with the thicknesses of 5–10 nm. Apristine In_2S_3 presents a 3D solid sphere with the diameters of 4–7 μm , and SnS_2 has a plate-like structure with a lateral size of ~ 1 μm . The hierarchical structure of In_4SnS_8 endow it with the maximum specific surface area of 648.056 m^2/g , benefiting for the surface photoreaction. Nevertheless, pure In_2S_3 and SnS_2 possess the small specific surface area of 70.631 m^2/g and 30.411 m^2/g . According the UV-Vis DRS, the bandgap of In_2S_3 , $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$, In_4SnS_8 , $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$, $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ and SnS_2 is 2.03, 1.98, 2.16, 1.87, 1.80 and 1.78 eV, respectively. According to Mott-Schottky (MS) plots, their conductive band (CB) potential is calculated to be -0.24, -0.26, -0.39, -0.24, -0.22 and -0.31 eV, respectively. Their corresponding valance band (VB) is thus 1.79, 1.72, 1.77, 1.63, 1.58 and 1.47 eV, respectively. CB and VB both for In_4SnS_8 can meet the requirement of ORR and WOR channels for H_2O_2 evolution. While other photocatalysts can only undergo the single pathway of direct two-electron reduction reaction.

Under visible light illumination, In_4SnS_8 nanomaterials have the maximum photoactivity with a H_2O_2 production rate of 1.936 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, which is 5.2- and 71.7- fold greater than that of pristine In_2S_3 and SnS_2 . They also present a good stability after 4 cycles experiments. The photo-reactivity of $\text{In}_9\text{SnS}_{16}$, $\text{In}_3\text{Sn}_2\text{S}_8$ and $\text{In}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ dramatically decreases in N_2 atmosphere, indicating that ORR is a dominant pathway in the three systems above. For In_2S_3 and In_4SnS_8 , the concentration of H_2O_2 is decreased by 30%–50% in N_2 , implying that WOR pathway is also responsible for H_2O_2 evolution. The trapping agent experiment demonstrates that $2e^-$ WOR, direct one-step two-electron ORR and indirect sequential two-step single-electron ORR all exist in In_4SnS_8 system. Among all the photocatalysts, In_4SnS_8 exhibits the maximum photocurrent of 0.25 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the minimum interfacial electron transfer resistance, the lowest photoluminescence signal and the shortest charge carrier lifetime, indicating that the electron-hole pairs in In_4SnS_8 can efficiently separate and migrate to the surface, then boost the photo-reactivity.

Conclusions A series of $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ materials were prepared through a hydrothermal process. In_4SnS_8 nanomaterials exhibited the superior photocatalytic performance and its visible-light-driven H_2O_2 production rate was 1.936 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, which was 5.2- and 71.7- fold greater than that of pristine In_2S_3 and SnS_2 . The band structure analysis demonstrated that the bandgap and band position of $\text{In}_x\text{Sn}_{5-x}\text{S}_8$ could be controlled by In/Sn molar ratio. In_4SnS_8 had the proper bandgap of 2.16 eV and its CB and VB lied at -0.39 and 1.77 eV, thus satisfying the potential of two independent pathways for H_2O_2 generation, i.e., oxygen reduction reaction and water oxidation reaction. In addition, the hierarchical nanoflower-like structure of bimetallic In_4SnS_8 nanomaterials could also provide the more reactive sites, which were responsible for the improved photocatalytic performance.

Keywords bimetallic sulfide; tunable bandgap; nanomaterials; photocatalytic; hydrogen peroxide evolution