

可见光响应型 $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$ 光催化剂的光催化制氢

张广山¹, 王 鹏^{1,2}, 郑 彤¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨)

摘要: 为实现可见光下分解水制氢, 用沉淀煅烧法合成系列 $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$ 光催化剂. 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、紫外可见吸收光谱 (UV-Vis)、电位粒径仪 (DLS)、X 射线能谱 (EDS)、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 等方法研究了光催化剂的能带结构, 评价其光催化性能. 结果表明, 随着组成配比 x 值的增加, 光催化剂的光吸收从紫外光向可见光扩展, 禁带宽度逐渐变小. 通过计算发现, 光催化剂的导带电位逐渐接近氢的氧化还原电位. 合成的 $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$ ($x = 0.05 \sim 0.30$) 在可见光下都能光催化产氢, 并且 $(\text{CuAg})_{0.15} \text{In}_{0.3} \text{Zn}_{1.4} \text{S}_2$ (即 $x = 0.15$) 具有最高的光催化制氢活性. 调节组成配比可调控光催化剂的能带结构, 有助于获得具有高活性和稳定性的可见光响应型光催化剂.

关键词: 光催化剂; $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$; 可见光; 制氢; 水分解; 禁带宽度

中图分类号: O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2014)06-0034-05

Photocatalytic hydrogen production of visible-light-responsive $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$ photocatalysts

ZHANG Guangshan¹, WANG Peng^{1,2}, ZHENG Tong¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To fulfill photocatalytic H_2 production under visible light irradiation, $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$ photocatalysts were synthesized using the precipitation and calcination. X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible absorption spectra (UV-Vis), dynamic light scattering (DLS), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were employed to investigate band structures of the photocatalysts and evaluate photocatalytic activities. The results show that the absorption edges shift to longer wavelengths up to visible-light region and band gaps decrease with the increase of x . In addition, the conduction band potentials are close to the redox potential of H^+/H_2 with the increase of x . The prepared $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$ ($x = 0.05 - 0.30$) photocatalysts exhibit the activities of H_2 production under visible light irradiation, and $(\text{CuAg})_{0.15} \text{In}_{0.3} \text{Zn}_{1.4} \text{S}_2$ ($x = 0.15$) shows the highest photocatalytic activity. The band structures of $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$ were manipulated by adjusting the composition ratio, which will help design visible-light-response photocatalysts with the high activity and stability.

Keywords: photocatalyst; $(\text{CuAg})_x \text{In}_{2x} \text{Zn}_{2(1-2x)} \text{S}_2$; visible light; hydrogen production; water splitting; band gap

相比氧化物半导体光催化剂, 硫化物半导体

的禁带宽度较小, 有较好的可见光响应和稳定性^[1-2]. 通过调节多金属硫化物的组成配比可使催化剂具有较窄的禁带宽度和适宜的导带电位^[3], 进而能充分吸收可见光并提高其光催化产氢活性^[3-7]. Xu 等^[5] 调节 $(\text{CuIn})_x \text{Zn}_{2(1-x)} \text{S}_2$ 中 x 值 (0.05 ~ 0.50) 使其禁带宽度从 2.59 eV 降到 1.64 eV, 拓宽了其吸收可见光范围.

收稿日期: 2013-08-10.

基金项目: 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金 (51121062).

作者简介: 张广山 (1979—), 男, 博士;

王 鹏 (1957—), 男, 教授, 博士生导师;

郑 彤 (1967—), 男, 副教授, 博士生导师.

通信作者: 王 鹏, pwang73@hit.edu.cn.

$(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 作为一种新型的可见光响应型光催化剂,能吸收可见光到 $650\text{ nm}^{[7]}$,并且由于组分元素的高自然丰度和低毒性而备受关注.最近,本课题组合成了 $(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ (即 x 值为 0.15) 光催化剂,初步探讨了该光催化剂的稳定性和初始 pH 对光催化性能的影响^[8-9].但是, x 值对 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 催化剂能带结构和产氢活性的影响没有进行系统分析.

本文用沉淀煅烧法合成了系列 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂,考察了组成配比 x 值对该类型光催化剂的光学性质和能带结构的影响.同时,以 KI 为电子给体,比较了该光催化剂在可见光下分解水产氢活性.

1 实验

1.1 催化剂制备

将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 AgNO_3 按一定比例溶解于 200 mL 去离子水中,在不断剧烈搅拌条件下用 N_2 进行吹脱,以去除水中的氧气.10 min 后加入适量 CuCl ,关闭氮气.同时,在剧烈搅拌条件下通入 15 h 的 H_2S 气体.待得到絮凝状黄色沉淀物,用超声波破碎仪(QSonica LLC, Q125)进行超声,功率 125 W 和 30 min.超声后的沉淀物用 $0.1\ \mu\text{m}$ 膜进行真空抽滤,用去离子水进行反复冲洗,所得产物在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 1 h.最后,将黄色产物装入管式炉中,在 H_2S 气氛下于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h,冷却后得到光催化剂.

光催化反应前,加入适当的 RuCl_3 溶液,用 300 W 氙灯(PE300BF, PerkinElmer)辐照 20 min 使 Ru 负载在光催化剂上.

1.2 催化剂表征

XRD 分析在 Philips 公司 X'pert 型 X 射线衍射仪(Cu K_α , $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$)上进行,样品的平均粒径采用 Scherrer 公式^[8]计算.比表面积采用氮气吸附法在 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动氮吸附仪上测定.紫外可见吸收光谱在 Bechman 公司的 DU7400 型光谱仪上测定,波长范围 200~800 nm.对各种颗粒配成 0.01 mol/L 的水溶液,并用 HCl 和 NaOH 调节一系列的 pH,然后在 Zetasizer 电位粒径仪(DLS)上测量 Zeta 电位.光催化剂的元素分析在电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Perkin Elmer Optima NexIonTM 300D)和离子色谱(IC, Dionex AS50)上进行.

1.3 光催化反应

光催化反应在 780 mL 密闭不锈钢反应器内进行,该反应器的截面积和高度分别是 $71\ \text{cm}^2$ 和

11 cm.反应器的上面有石英盖允许光通过,外部使用循环水控温系统($25\text{ }^\circ\text{C}$).实验中,将 0.3 g 光催化剂分散在 300 mL 的 0.2 mol/L KI 溶液中,用 HCl 调节 pH 为 2.0,进行磁力搅拌,保持光催化剂的悬浮状态.反应前用 N_2 吹脱反应液 30 min 以排除反应体系中的溶解氧.用 300 W 氙灯辐照,在光源和反应器之间加上高性能热镜片($400\sim 690\ \text{nm}$, Edmund Optics).生成的氢气通过 Agilent 公司的气相色谱仪(GC-6890, HP-MS5 柱, TCD 检测器, N_2 载气)进行分析.

在同样的光催化反应条件下,利用 300 W 氙灯加上滤波片得到波长在 $(420 \pm 5)\ \text{nm}$ 的可见光(入射光子数由 Spectral Evolution 公司光辐射计测量),其表观量子效率为^[8]

$$Y_q = \frac{\text{参与反应的电子数} / \text{入射光子数} \times 100\%}{\text{产生 } \text{H}_2 \text{ 的分子数} \times 2 / \text{入射光子数} \times 100\%}. \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 光催化剂表征及分析

由 ICP-MS 和 IC 测试结果可得到合成的 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂的各元素比例,结果见表 1.可以看出,在不同 x 值时光催化剂元素比例均接近理论计算值,表明用沉淀煅烧法合成该系列光催化剂是可行的.

表 1 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂各元素比例

x 值	Cu	Ag	In	Zn	S
0.05	0.051	0.051	0.103	1.78	2
0.15	0.150	0.150	0.290	1.39	2
0.25	0.250	0.250	0.490	0.99	2
0.30	0.310	0.300	0.610	0.79	2
0.50	0.490	0.490	1.020	0	2

图 1 为不同组成配比时 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂的 XRD 谱.尽管 x 值不同,这些光催化剂的衍射峰位置相似,说明 x 值对催化剂的晶体结构影响很小. 2θ 在 28.5° 和 47° 处出现明显的衍射峰,对应于 ZnS 的(111)和(220)晶面.随着 Zn 含量的减少,光催化剂的衍射峰位置向低角度移动,该结果与以前的报道一致^[5-7].这可能是由于 Ag^+ 离子的半径($0.114\ \text{nm}$)和 In^{3+} 离子的半径($0.076\ \text{nm}$)比 Zn^{2+} 离子的半径($0.074\ \text{nm}$)大,而 Cu^+ 离子的半径与 Zn^{2+} 的半径相当^[6,10].选取(111)晶面,根据 Scherrer 公式计算催化剂的粒径,这些光催化剂的粒径范围在 $27\sim 45\ \text{nm}$,属于纳米结构的光催化剂.采用氮气吸附法测定催化

剂的比表面积,范围在 5.7~7.8 m²/g.

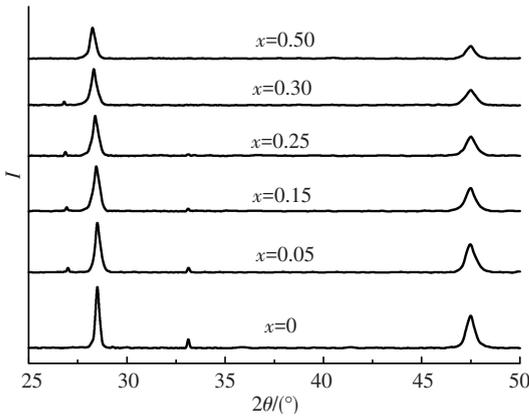
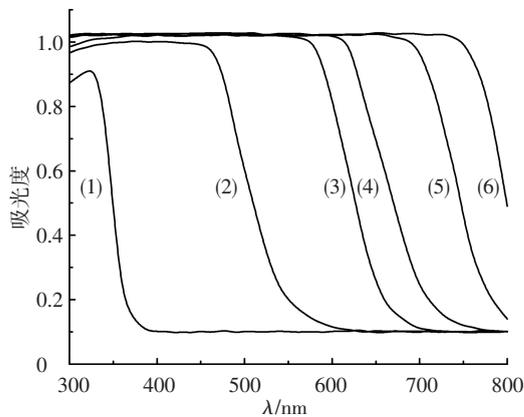


图 1 (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂(*x*=0~0.5)光催化剂的 XRD 谱

图 2 为不同组成配比 *x* 值的 (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 紫外可见吸收光谱.可以看出,ZnS(*x*=0)只能吸收紫外光,含有 Cu、Ag 和 In 的多金属硫化物都能吸收可见光.随着 *x* 值的增大,该类型光催化剂的吸收峰波长发生明显红移,使其吸收边由紫外区红移到整个可见光区, Tsuji 等得到相似的结果^[7].这主要由于 *x* 值的不断增大,光催化剂的 Cu、Ag 和 In 的比例逐渐增大,生成新的杂化能级,使得吸收边红移.



(1) ZnS; (2) (CuAg)_{0.05}In_{0.1}Zn_{1.8}S₂; (3) (CuAg)_{0.15}In_{0.3}Zn_{1.4}S₂; (4) (CuAg)_{0.25}In_{0.5}ZnS₂; (5) (CuAg)_{0.3}In_{0.6}Zn_{0.8}S₂; (6) (CuAg)_{0.5}InS₂

图 2 (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 光催化剂的紫外可见吸收光谱

表 3 (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 的电负性、禁带宽度、导带和价带电位

<i>x</i> 值	电负性	禁带宽度	相对于 NHE 的 E_{CB}	相对于 AVS 的 E_{CB}	相对于 NHE 的 E_{VB}	相对于 AVS 的 E_{VB}
0	5.15	3.47	-1.09	-3.41	2.38	-6.88
0.05	5.11	2.36	-0.57	-3.93	1.79	-6.29
0.15	5.04	1.93	-0.43	-4.07	1.50	-6.00
0.25	4.96	1.78	-0.43	-4.07	1.35	-5.85
0.30	4.93	1.62	-0.38	-4.12	1.24	-5.74
0.50	4.79	1.51	-0.47	-4.03	1.04	-5.54

在光催化分解水制氢体系中,溶液 pH 会影响半导体光催化剂的导带和价带电位.在水溶液中光催化剂的导带和价带电位可以用能斯特方程计算^[12],即

$$E_{CB,pH} = E_{CB} + 0.059 \times (P_{ZC} - pH), \quad (6)$$

根据 Kubelka-Munk 函数,可由 $(\alpha h\nu)^2$ 对激发光能量 ($h\nu$) 作图,*X* 轴外推到零值即可得到禁带宽度^[2,9].这里 α 为吸光系数, h 为普朗克常数, ν 为光频率.表 2 列出 (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 光催化剂的禁带宽度和光吸收边缘.随着 Zn 含量的减少,光催化剂的禁带宽度由最大的 ZnS 为 3.47 eV,逐渐减小到 (CuAg)_{0.5}InS₂ 的 1.51 eV.由此表明,该半导体材料的光吸收性质可进行微观调节,进而能有效吸收可见光进行光催化反应.

要实现在可见光下产氢,光催化材料在热力学上必须能吸收可见光,且导带电位要比氢的氧化还原电位更负^[1,5].对于多金属硫化物光催化剂,调节光催化剂中各元素的组成配比,可以改变半导体禁带宽度,也能改变半导体材料的导带电位 (E_{CB}) 和价带电位 (E_{VB}).在等电点的 E_{CB} 和 E_{VB} 可通过以下公式计算^[10]:

$$E_{CB} = X - E_0 - 0.5E_g, \quad (2)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g, \quad (3)$$

$$X = \{x_{Cu}^x \times x_{Ag}^x \times x_{In}^{2x} \times x_{Zn}^{2(1-2x)} \times x_S^2\}^{1/4}, \quad (4)$$

$$x = 0.5(A + I). \quad (5)$$

式中: E_g 为光催化剂的禁带宽度; E_0 为真空能级 (AVS) 与标准氢电极 (NHE) 的差值 (4.5 eV); X 为半导体电负性,由组成半导体的各原子电负性 (x) 的几何平均值决定; A 为原子的电子亲和能; I 为原子的电离能.在物化手册^[11]中可以查到原子的 A 和 I 值. (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 光催化剂的导带和价带电位见表 3.

表 2 (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 光催化剂禁带宽度和光吸收边缘

<i>x</i> 值	禁带宽度/eV	光吸收边缘/nm
0	3.47	357
0.05	2.36	525
0.15	1.93	642
0.25	1.78	697
0.30	1.62	765
0.50	1.51	821

$E_{VB,pH} = E_{VB} + 0.059 \times (P_{ZC} - pH). \quad (7)$ 其中, P_{ZC} 为半导体材料的等电点,通过 DLS 测试在不同 pH 下 (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 的 Zeta 电位获得(见图 3).pH 采用课题组以前光催化产氢的优化值 (pH 2.0)^[9].在 pH 2.0 时, (CuAg)_xIn_{2x}Zn_{2(1-2x)}S₂ 光催

化剂的导带和价带电位见图4. 对于水还原制氢的半反应, 在氢气分压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, H^+/H_2 的氧化还原电位为 -0.059 pH , 因此, 在 $\text{pH} 2.0$ 时为 -0.12 V . 从图4可见, 随着 x 值的增加, $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂的导带位置逐渐靠近氢的氧化还原电位. 半导体的导带电位比 H^+/H_2 的氧化还原电位越负, 还原水产氢能力越强. 例如, ZnS 的导带电位为 -1.11 eV , 还原能力最强, 但是其禁带宽度 (3.47 eV) 大于 3.0 eV , 不能够吸收可见光; 另外, $(\text{CuAg})_{0.5}\text{InS}_2$ ($E_g = 1.51 \text{ eV}$) 能有效吸收可见光, 但是导带电位接近于 H^+/H_2 的氧化还原电位, 很难还原水产氢. 对于可见光响应型光催化剂, 需要综合考虑吸收可见光能力和还原水产氢能力.

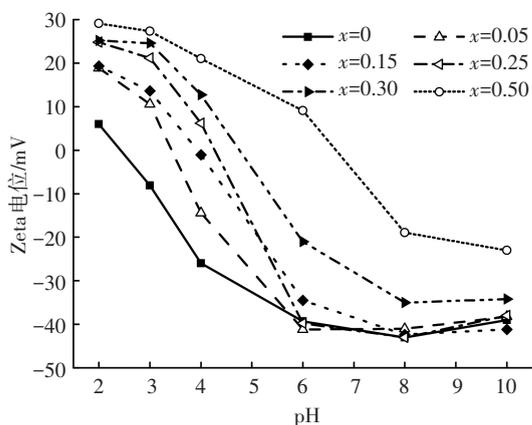


图3 不同 pH 时 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂的 Zeta 电位

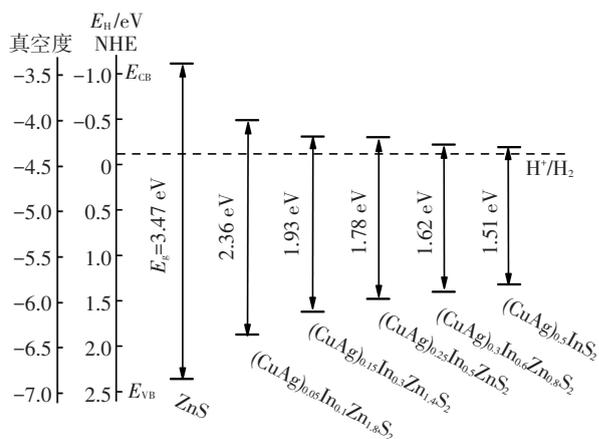
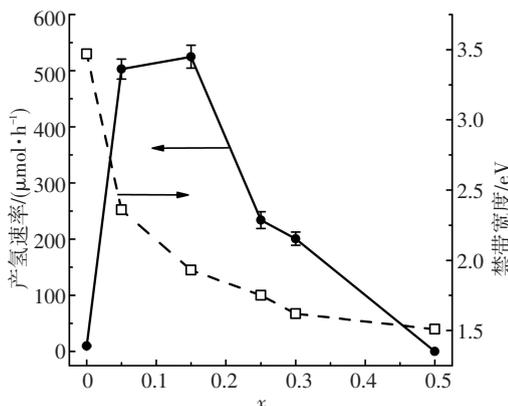


图4 pH 2.0 时 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂的能带结构

2.2 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 的光催化活性评价

采用光催化还原法在光催化剂上负载 Ru 作为助催化剂 (负载量为 0.7% , 质量分数)^[8], 在 KI 溶液中对不同组成配比的 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化产氢能力进行评价, 结果见图5. 可以看出, $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ ($x = 0.025 \sim 0.300$) 在可见光区均有光催化制氢能力, 而 ZnS 和 $(\text{CuAg})_{0.5}\text{InZnS}_2$ 没有或具有较低的光催化活性.

随着 x 从 0 增大到 0.15, 催化剂的光催化活性逐渐增强, 且在 $x = 0.15$ 时达最大值. 原因是增大 x 值可以减小光催化剂的禁带宽度, 提高光催化剂对入射可见光的吸收效率, 进一步增加半导体材料在光激发时产生电子-空穴对的数目, 有利于提高催化剂的光催化性能^[5]. 但是继续增加 x 值时, 光催化剂导带电位也逐渐接近氢的氧化还原电位 (图4), 致使光生电子还原能力不断降低, 从而使产氢速率下降^[1].



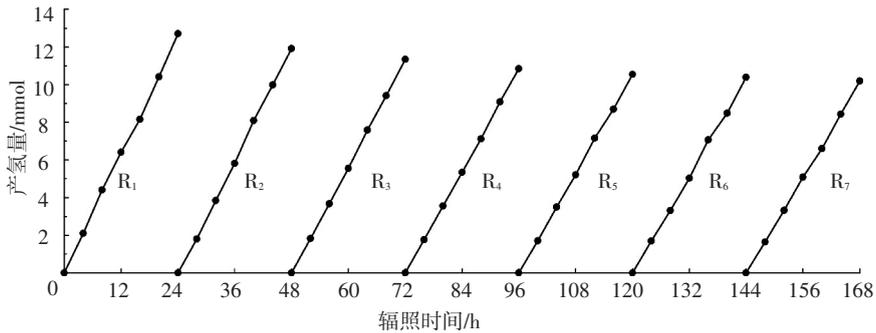
光催化条件: 300 W 氙灯 (400~690 nm); 光催化剂用量, 0.3 g; Ru 助催化剂, 质量分数 0.7%; KI 浓度, 0.2 mol/L; 反应液, 300 mL; 初始 pH, 2.0; 反应时间, 24 h.

图5 组成配比 x 对 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂禁带宽度和产氢速率的影响

对于 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂, 增加 Cu、Ag 和 In 的比例可以减小光催化剂的禁带宽度, 增强其对可见光的吸收能力, 有利于提高光催化活性. 但是在禁带宽度减小的同时, 光催化剂的导带电位逐渐接近氢的氧化还原电位, 不利于发生光催化还原水产氢反应. 因此, $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂有最佳的组成配比 ($x = 0.15$), 即 $(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ 光催化剂具有最高的光催化活性, 产氢速率为 $525 \mu\text{mol/h}$, 量子效率在 $(420 \pm 5) \text{ nm}$ 处为 12.8% .

2.3 光催化剂稳定性分析

为考察光催化剂稳定性, 将 $(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ 光催化剂进行连续 7 次的光催化制氢反应, 每 24 h 为一个循环, 初始 pH 均为 2.0. 每次反应结束后将反应体系真空抽滤, 用去离子水反复冲洗和干燥, 再进行下一次新的光催化反应. $(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ 光催化剂的产氢活性连续 7 次随时间的变化见图6. 可以看出, 在前 3 次光催化反应中光催化剂活性有一定的降低, 而在后 4 次的重复使用中活性趋于稳定. 在 7 次循环反应后, 光催化剂的光催化活性降低 19% , 说明该光催化剂在可见光下有较好的光学稳定性.



光催化条件: 300 W 氙灯(400~690 nm); 光催化剂用量, 0.3 g; Ru 助催化剂, 0.7%; KI 浓度, 0.2 mol/L; 反应液, 300 mL; 初始 pH, 2.0; 反应时间, 24 h. R_n 表示反应次数.

图 6 $(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ 光催化剂的稳定性

3 结 论

1) 采用沉淀煅烧法合成了系列 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂.

2) 随 x 值增大, 该类型光催化剂的禁带宽度从 3.47 eV 减到 1.51 eV, 吸光能力向可见光红移.

3) 通过能带理论和能斯特方程, 发现在水溶液中 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂的导带电位随 x 值的增加而逐渐接近氢的氧化还原电位.

4) 在 $(\text{CuAg})_x\text{In}_{2x}\text{Zn}_{2(1-2x)}\text{S}_2$ 光催化剂系列中, $(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ 表现出最高的光催化活性, 产氢速率为 $525 \mu\text{mol/h}$, 量子效率在 $(420 \pm 5) \text{nm}$ 处达 12.8%. 在循环反应 168 h 后, 催化剂的光催化活性降低 19%, 表明该光催化剂在可见光下有很高的光稳定性.

参 考 文 献

[1] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.

[2] CHAI Bo, PENG Tianyou, ZENG Peng, et al. Template-free hydrothermal synthesis of ZnIn_2S_4 floriated microspheres as an efficient photocatalyst for H_2 production under visible-light irradiation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 6149-6155.

[3] XING Chanjuan, ZHANG Yaojun, YAN Wei, et al. Band structure-controlled solid solution of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ photocatalyst for hydrogen production by water splitting [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(14): 2018-2024.

[4] LIU Maochang, WANG Lianzhou, LU Gaoqing, et al. Twins in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solid solution: highly efficient photocatalyst for hydrogen generation from water [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1372-1378.

[5] XU Miao, ZAI Jiantao, YUAN Yanping, et al. Band gap-tunable $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ solid solutions;

preparation and efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light without noble metals [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(45): 23929-23934.

- [6] ZHANG Xianghui, DU Yuanchang, ZHOU Zhaohui, et al. A simplified method for synthesis of band-structure-controlled $(\text{CuIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ solid solution photocatalysts with high activity of photocatalytic H_2 evolution under visible-light irradiation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3313-3321.
- [7] TSUJI I, KATO H, KUDO A. Photocatalytic hydrogen evolution on $\text{ZnS-CuInS}_2\text{-AgInS}_2$ solid solution photocatalysts with wide visible light absorption bands [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(7): 1969-1975.
- [8] ZHANG Guangshan, ZHANG Wen, WANG Peng, et al. Stability of an H_2 -producing photocatalyst ($\text{Ru}/(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$) in aqueous solution under visible light irradiation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1286-1296.
- [9] ZHANG Guangshan, ZHANG Wen, MINAKATA D, et al. The pH effects on H_2 evolution kinetics for visible light water splitting over the $\text{Ru}/(\text{CuAg})_{0.15}\text{In}_{0.3}\text{Zn}_{1.4}\text{S}_2$ photocatalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(27): 11727-11736.
- [10] TSUJI I, KATO H, KOBAYASHI H, et al. Photocatalytic H_2 evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(41): 13406-13413.
- [11] LIDA D R. *Handbook of chemistry and physics* [M]. 87th ed. Florida: CRC Press, 2006.
- [12] BUTLER M A, GINLEY D S. Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1978, 125(2): 228-232.

(编辑 刘 彤)