

Síntesis de estructuras porosas de ZnIn_2S_4 vía microondas con potencial aplicación en fotocatalisis

Antonio Zamora^a, Thelma Serrano^a, Idalia Gómez^{a*}

^a Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Av. Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. México

*Email: idaliagomezmx@yahoo.com.mx

Recibido 07 de abril de 2014, Aceptado 30 de abril de 2014

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de estructuras porosas de ZnIn_2S_4 por dos rutas de síntesis diferentes: una síntesis vía microondas en sistema cerrado y una síntesis vía microondas en sistema abierto utilizando un sustrato de estructura carbonácea tipo grafitico (ECTG). Se utilizaron difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia UV-Vis y análisis de adsorción de nitrógeno para caracterizar los productos. Se realizó también la fotodegradación de naranja de metilo bajo irradiación de luz visible como reacción de prueba para investigar la actividad fotocatalítica de los productos sintetizados. Los resultados de fotodegradación muestran una mayor actividad fotocatalítica para el ZnIn_2S_4 sintetizado vía microondas en sistema cerrado, lo que puede ser atribuido a que el ZnIn_2S_4 sintetizado vía microondas en sistema abierto contiene fases adicionales que disminuyen su capacidad de absorber la luz en el espectro visible.

Palabras clave: microondas, ZnIn_2S_4 , porosas, fotocatalisis.

Abstract

This paper presents the results of the microwave synthesis of ZnIn_2S_4 porous structures by two different synthesis routes: a microwave synthesis in closed system and a microwave synthesis in open system using graphitic type carbon structure substrate. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy and nitrogen absorption analysis were used to characterize the products. The degradation of methyl orange under visible light irradiation has been used as probe reaction to investigate the photocatalytic activity of the synthesized products. Photodegradation results show better photocatalytic activity for the ZnIn_2S_4 synthesized via microwave in closed system, which can be attributed to the additional phases ZnIn_2S_4 synthesized via microwave in closed system has, and that phases diminish its light absorption ability in the light spectra.

Keywords: microwave synthesis, ZnIn_2S_4 , porous, photocatalysis.

1. Introducción

En la actualidad, la preocupación por la contaminación en el medio ambiente y sus repercusiones, tanto actuales como futuras, ha llevado a la comunidad científica a realizar grandes avances en la investigación y posterior aplicación de diferentes métodos de descontaminación, buscando que estos sean cada vez más prácticos y eficientes.

La fotocatalisis se ha convertido en un método prometedor para degradación de contaminantes y generación de hidrógeno ya que es amigable con el medio ambiente y tiene propiedades reciclables[1].

Los calcogenuros terciarios AB_mC_n (A= Cu, Ag, Zn, Cd; B=Al, Ga, In; C=S, Se, Te) han sido estudiados por sus características optoelectrónicas y catalíticas[2], entre ellos el ZnIn_2S_4 en su estructura hexagonal, la cual es termodinámicamente estable y presenta

características de fotoluminiscencia y fotoconductividad[3], este conjunto de propiedades hacen al ZnIn_2S_4 atractivo para su uso en fotocatalisis, almacenamiento de carga y termoelectricidad[4].

Ahora bien, se ha sintetizado ZnIn_2S_4 en forma de nanocristales[5], nanoliones[6], nanoalambres[7] y microesferas[2-4,8-10], entre otras; sin embargo las estructuras en las que predominan los poros, como en las microesferas, son las preferidas por su potencial fotocatalítico debido a su mayor área superficial, característica deseable para la fotocatalisis[8].

A la fecha, se ha reportado en la literatura diferentes estructuras de ZnIn_2S_4 sintetizadas por una variedad de métodos tales como hidrotermal[3,9], solvotermal[4], microondas-solvotermal[2] y microondas-hidrotermal[10]. Entre estas, la síntesis asistida por microondas ha ganado popularidad en los últimos años ya que provee un calentamiento rápido y homogéneo en



toda la muestra, obteniendo partículas con una distribución uniforme de tamaño y con propiedades fotocatalíticas en el espectro de la luz visible debido a los defectos producidos por el tratamiento con dicha técnica[11].

Los procesos de síntesis hidrotérmal asistidos por microondas, son sistemas de alta presión y calentamiento rápido, sin embargo existen formas alternas de generar rampas de calentamiento rápidas e inducir microestructuras porosas, tal es el caso del uso de un lecho grafitico. Un ejemplo es el caso de Ebadzadeh y colaboradores[12], quienes obtienen carburo de silicio mediante la colocación de esferas de silicio en un sustrato ECTG bajo irradiación de microondas. Esto es posible ya que el grafito es un fuerte absorbedor de la energía de microondas, por lo que su calentamiento le transfiere calor al sistema por conducción, a la vez, el grafito alcanza temperaturas de transformación (formación de CO y CO₂) generando la salida de gases a alta velocidad, por lo que los reactivos en contacto tendrán un efecto de mayor porosidad.

En este trabajo se propone la síntesis de estructuras porosas de ZnIn₂S₄ vía microondas en sistema abierto utilizando sustrato ECTG, estableciendo sus condiciones de reacción mediante el estudio de variables de tiempo de calentamiento y relación molar de precursores; esto con la finalidad de simplificar la vía de síntesis reduciendo tiempos de reacción y quitando el sistema a presión.

2. Parte experimental

2.1 Reactivos

Se utilizaron Zn(OAc)₂·2H₂O [J.T. Baker 99.99%], InCl₃ [Stream Chemicals 99.99%] y tioacetamida [Sigma-Aldrich 98%] como precursores de Zn, In y S respectivamente; etanol, agua destilada y naranja de metilo.

2.2 Síntesis

Para la síntesis en sistema cerrado, Chen y colaboradores[10] reportaron la síntesis de ZnIn₂S₄ vía microondas en sistema a presión, esa metodología fue la que se siguió, el único cambio fue sustituir ZnCl₂ por Zn(OAc)₂·2H₂O. Primeramente se preparan soluciones de los precursores, siendo estos Zn(OAc)₂·2H₂O, InCl₃ y tioacetamida, en relación molar 1:2:6 respectivamente. Se toman 5 mL de cada precursor y se transfieren a un vaso de precipitados de 50 mL, se verifica que el pH se encuentre en un valor de 2.7 y la solución se vierte al tubo de teflón para el sistema a presión. Teniendo la solución dentro del tubo y estando este cerrado, se transfiere el sistema a un microondas

convencional con 2.45 GHz y 1,000 W para ser irradiado por 10 min. Posteriormente se deja enfriar el tubo a temperatura ambiente y se recupera el producto lavando con agua destilada y etanol varias veces. Por último se seca el producto en la estufa a 70 °C.

Para la síntesis en sistema abierto usando un sustrato ECTG se preparan soluciones de diferentes concentraciones de los precursores Zn(OAc)₂·2H₂O, InCl₃ y tioacetamida, y se agregan 5 mL de cada uno a un vaso de precipitados de 50 mL. Se realizan reacciones con relaciones molares 1:2:6, 1:3:4 y 1:2:4 respectivamente. Después se incorpora al sistema el sustrato ECTG, procurando siempre que el peso de este sea de aproximadamente 0.03 g. Se introduce el sistema a un microondas convencional de 2.45 GHz de potencia, y se calienta por diferentes tiempos de reacción: 1 min 30 s, 1 min 45 s y 2 min. Posteriormente se deja enfriar el vaso a temperatura ambiente y se recupera el producto lavando varias veces con agua destilada y etanol. Por último se seca el producto a 70 °C en una estufa.

Para probar la actividad fotocatalítica de los productos obtenidos se realizó la fotodegradación de naranja de metilo. Para la fotodegradación, en un vaso de precipitados de 100 mL se colocaron 40 mg de ZnIn₂S₄ en 80 mL de agua con 10 ppm de naranja de metilo. Es importante mencionar que antes de irradiar el sistema la suspensión fue agitada magnéticamente en la oscuridad para asegurar el equilibrio entre adsorción y desorción. La fuente de radiación en el espectro visible consiste de una lámpara de mercurio marca Ecosmart de 300 W. Después de tomar la muestra en cero minutos, enciende la lámpara y el sistema de ventilación para mantener el sistema a temperatura ambiente. Posteriormente, cada 30 minutos se toma muestra para leerla en un espectrofotómetro UV-Vis, esta medición se repitió hasta completar 4 horas.

2.3 Caracterización

Los productos obtenidos por ambos métodos se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis acoplada con reflectancia difusa para hacer el estudio en sólidos en el equipo Shimadzu UV-1800, análisis de isotermas de adsorción de nitrógeno en el equipo Autosorb-1 AS-1C2, microscopía electrónica de barrido en el equipo JEOL 6701 y difracción de rayos X en el equipo Siemens D5000 con radiación monocromática CuKα λ= 1.5418 Å con filtro de Ni. El análisis se realizó en el rango de 2θ de X- X ° con paso de 0.05 °/min. El voltaje de aceleración y la corriente aplicada fueron de 35 kV y 25 mA respectivamente.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de ZnIn_2S_4 vía microondas en sistema cerrado

Se caracterizó el producto por difracción de rayos X en polvos, el patrón de difracción de rayos X se muestra en la Figura 1.

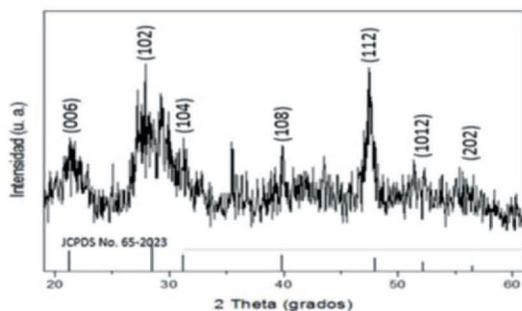


Figura 1. DRX de ZnIn_2S_4 obtenido vía microondas en sistema a presión.

En dicho patrón se denotan los planos cristalográficos (006), (102), (104), (108), (112), (1012) y (202), los cuales corresponden a la estructura hexagonal de ZnIn_2S_4 (JCPDS No. 65-2023). Concuera además el patrón obtenido con un par de trabajos reportados[4, 10].

Se le realizaron también estudios de análisis microestructural por medio de la microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. En la Figura 2 se presenta una micrografía obtenida en modo de electrones secundarios. En esta, se denota la presencia de microesferas con tamaños iguales o menores a $1 \mu\text{m}$. La morfología de las microesferas es de tipo coral, con amplias y notorias porosidades, lo cual es similar a lo obtenido por Chen y colaboradores en 2012, aunque los tamaños de las microesferas obtenidas en ese trabajo son mayores, con diámetros de 3 a $5 \mu\text{m}$.

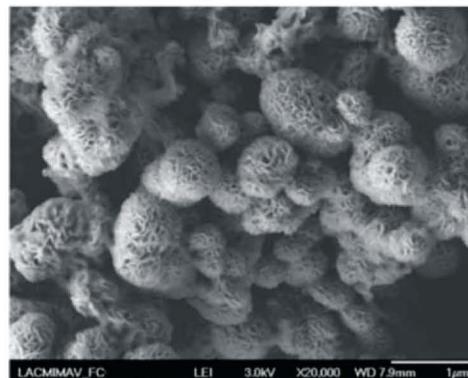


Figura 2. Micrografía de ZnIn_2S_4 obtenido vía microondas en sistema a presión.

Se hizo uso del equipo de espectroscopia UV-Vis acoplado con reflectancia difusa para corroborar que el ZnIn_2S_4 sintetizado sea activo en el espectro visible. En la Figura 3 se muestra el espectro de absorción.

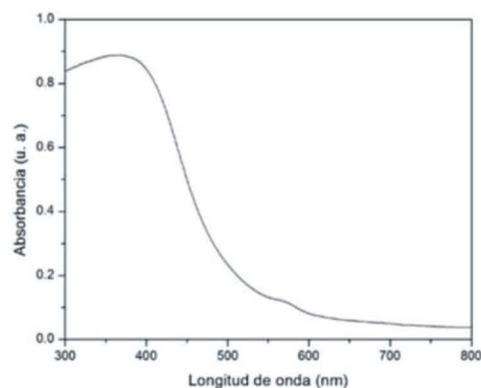


Figura 3. Espectro de reflectancia difusa de ZnIn_2S_4 sintetizado vía microondas en sistema cerrado.

La longitud de onda de máxima absorción se determina en la intersección del eje de longitud de onda de una línea tangente trazada desde el espectro de absorción. De este modo se obtuvo una longitud de onda de máxima absorción de aproximadamente 510 nm , lo cual corresponde a una banda prohibida de 2.4 eV . [2,3] El espectro también se observa un ligero salto, el cual se encuentra a una longitud de onda máxima de 635 nm que corresponde a una banda prohibida de 2 eV , puede adjudicarse a una fase de In_2S_3 en el producto [13,14].

En la Figura 4 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, esta isoterma es característica del tipo V según la IUPAC. Con ella se puede afirmar que la muestra es porosa, pero el área superficial es pequeña, esto se infiere ya que la isoterma es estrecha. Utilizando la técnica de BET multipuntos se determinó que el área superficial del producto es de $17.47 \text{ m}^2/\text{g}$.

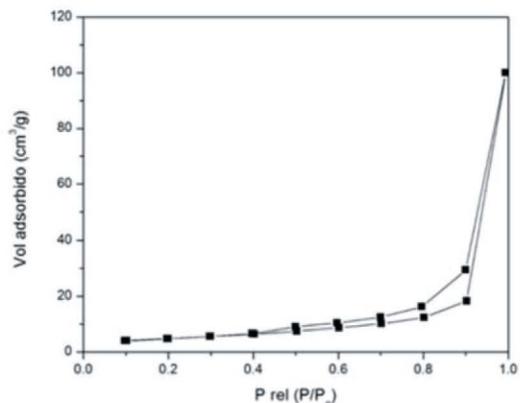


Figura 4. Isotherma adsorción-desorción de nitrógeno para ZnIn₂S₄ sintetizado vía microondas en sistema a presión.

3.2 Caracterización de ZnIn₂S₄ vía microondas en sistema abierto

Se inició el estudio observando su comportamiento en diferentes tiempos de reacción, para esto las demás variables como relación molar (1:2:6 para precursores de Zn, In y S respectivamente) y valor de pH (2.7) no se modificaron. Como la microestructura porosa del compuesto es importante para su aplicación como fotocatalizador, se utilizó microscopía electrónica de barrido para analizar de la relación tiempo de reacción y microestructura. En la Figura 5 se muestran imágenes de la síntesis con un tiempo de reacción de 1 min 30 s, en donde se puede observar una morfología indefinida presentando mayormente fases orgánicas, lo que indica que la reacción no tiene el tiempo necesario para llevarse a cabo.

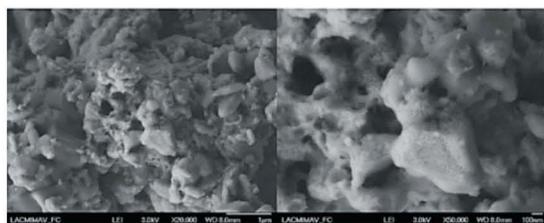


Figura 5. Micrografías a 20,000 y 50,000 aumentos respectivamente, de ZnIn₂S₄ obtenido vía microondas en sistema abierto con tiempo de reacción de 1 min 30 s.

Posteriormente en la Figura 6, se muestran micrografías de la síntesis vía microondas en sistema abierto con las condiciones ya mencionadas pero ahora con 1 min 45 s de tiempo de reacción. En esta se observan dos micrografías donde en la primera con un aumento de 5,000 aún se denota material con morfología indefinida pero empiezan a aparecer estructuras porosas. Ahora bien, en la segunda micrografía a 50,000 aumentos se pueden distinguir estas estructuras porosas que

comienzan a crecer pero no tienen definida esa forma esférica que las caracteriza.

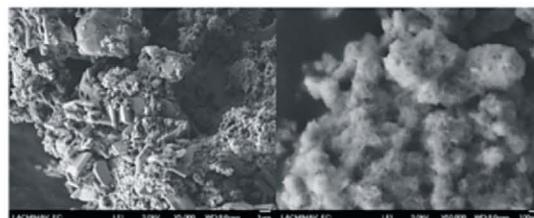


Figura 6. Micrografías a 5,000 y 50,000 aumentos respectivamente, de ZnIn₂S₄ obtenido vía microondas en sistema abierto con tiempo de reacción de 1 min 45 s.

Finalmente se realizó una síntesis de ZnIn₂S₄ con un tiempo de reacción de 2 min, en donde, a comparación de los dos tiempos anteriores, el material sintetizado muestra una morfología más definida, teniendo una forma esférica y porosidades múltiples en su microestructura, la cual presenta diámetros de aproximadamente 1 μm. Esto queda demostrado en la Figura 7, y por estas razones este fue el tiempo de reacción con el que se siguió trabajando en el sistema.



Figura 7. Micrografías a 20,000 y 40,000 aumentos respectivamente, de ZnIn₂S₄ obtenido vía microondas en sistema abierto con tiempo de reacción de 2 min.

Habiendo encontrado un tiempo de reacción adecuado para la obtención de la morfología requerida para la aplicación del ZnIn₂S₄ como fotocatalizador, el próximo paso fue variar las relaciones molares de los precursores. Se trabajó con tres relaciones diferentes, una de ellas con exceso de azufre (la cual se utilizó anteriormente), otra con exceso de indio y una tercera en relación estequiométrica.

En la Figura 8 se muestran varias microscopías de la síntesis realizada con relación estequiométrica del producto ZnIn₂S₄. En esta se pueden observar esferas porosas de aproximadamente 1 μm o un poco menores.

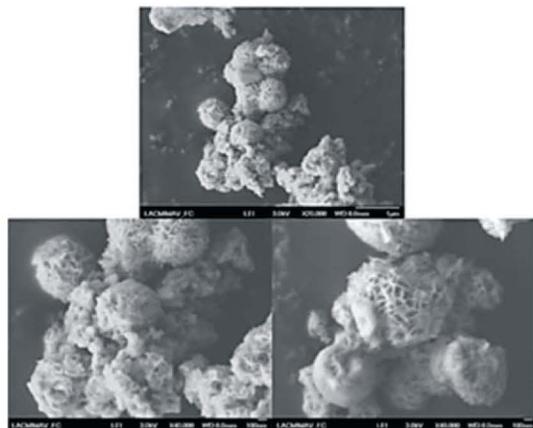


Figura 8. Micrografías varias de ZnIn_2S_4 sintetizado vía microondas en sistema abierto utilizando relación estequiométrica de los precursores.

Si se compara la microestructura de esta síntesis con la de la obtenida por la síntesis con exceso de azufre, se puede notar que utilizando una relación estequiométrica el cambio en el diámetro de las esferas es mínimo, pero los poros existen en menor cantidad y con mayor tamaño. Esto puede encaminar a un ventaja al momento de la fotodegradación, ya que por el mayor tamaño de poro puede absorber una mayor cantidad de luz al tener una mayor área superficial expuesta, lo que significa que un mayor número de electrones se recombinarían y la eficiencia de la fotodegradación mejoraría.

Las micrografías de ZnIn_2S_4 sintetizado con una relación molar 1:3:4 se presentan en la Figura 9. La formación de esferas porosas en esta síntesis casi no se presenta, en la primera imagen se observan algunas estructuras porosas de tamaños menores a $1\mu\text{m}$, pero a su alrededor hay estructuras con forma de roca que probablemente serían InCl_3 que se mantuvo en el sistema o In_2S_3 formado en el transcurso de la reacción. Un mayor número de este tipo de morfología se aprecia en la segunda imagen, confirmando así que hay una gran cantidad de precursor InCl_3 o del subproducto In_2S_3 .

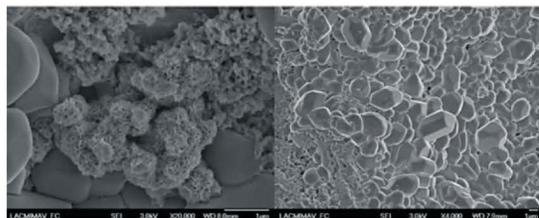


Figura 9. Micrografías de ZnIn_2S_4 sintetizado vía microondas en sistema abierto utilizando una relación molar 1:3:4 de exceso de indio.

Para corroborar los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido de los productos

sintetizados variando relaciones molares, cada uno de ellos fue analizado por difracción de rayos X.

En la Figura 10 se muestra el patrón de difracción de rayos X para el producto obtenido utilizando un exceso de azufre (1:2:6). En él se puede observar que la cristalinidad del producto es muy baja y es complicado determinar picos característicos de planos cristalográficos para obtener una buena determinación del producto. Esto se puede deber a que, por el exceso de tioacetamida, coexista un número importante de materia orgánica con el producto deseado y eso disminuya considerablemente su cristalinidad.

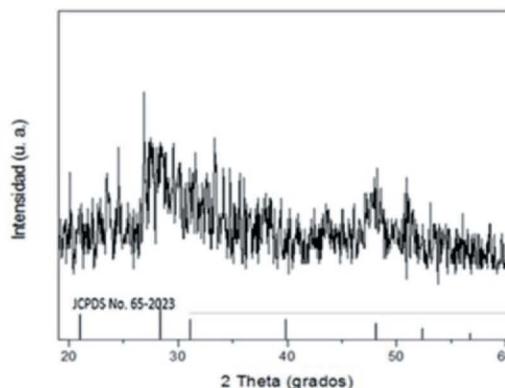


Figura 10. DRX de ZnIn_2S_4 obtenido vía microondas en sistema abierto utilizando una relación molar 1:2:6 de exceso de azufre.

Otro patrón de difracción de rayos X, pero ahora para el producto sintetizado con relación estequiométrica de ZnIn_2S_4 , es presentado en la Figura 11. En dicho patrón se denotan los planos cristalográficos correspondientes a la estructura hexagonal de ZnIn_2S_4 , siendo estos (006), (102), (104), (108), (112), (1012) y (202); concordando los datos obtenidos con la tarjeta JCPDS No. 65-2023 y con un par de trabajos reportados previamente[4, 10].

Se debe mencionar que es muy probable tener impureza del precursor InCl_3 por los picos de difracción localizados a 29 y 36 grados en 2Θ aproximadamente, los cuales coinciden con la tarjeta JCPDS No. 01-0170.

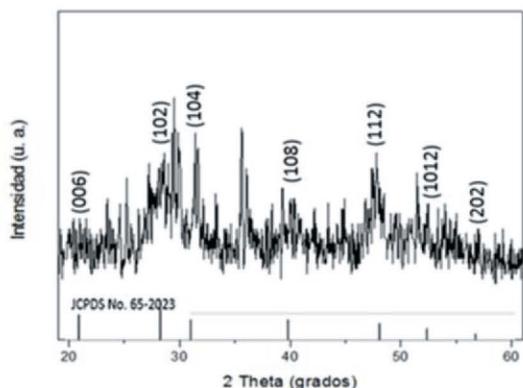


Figura 11. DRX de ZnIn₂S₄ obtenido vía microondas en sistema abierto utilizando relación molar estequiométrica del producto.

Finalmente, se presenta el patrón de difracción de rayos X para el producto sintetizado con exceso de indio en su relación molar, siendo esta 1:3:4, en la Figura 12. Este patrón es muy parecido al obtenido utilizando una relación estequiométrica, ambos son más definidos que el del producto ZnIn₂S₄ sintetizado con exceso de azufre, por lo que los productos son más cristalinos que el del primer patrón mostrado en este apartado. La diferencia entre los patrones de ZnIn₂S₄ sintetizados con relación molar 1:2:4 y 1:3:4 es que los picos de difracción en 29 y 36 grados en 2 θ son más definidos en el que tiene exceso de indio, situación lógica ya que teniendo un exceso de indio en el sistema, una mayor cantidad del mismo puede quedar sin reaccionar.

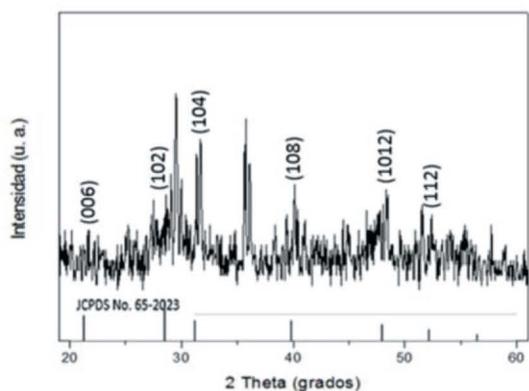


Figura 12. DRX de ZnIn₂S₄ obtenido vía microondas en sistema abierto utilizando relación molar 1:3:4 de exceso de indio.

Una vez más, los planos cristalográficos correspondientes al ZnIn₂S₄ en forma hexagonal están presentes en el patrón de difracción del producto, concordando los datos obtenidos con la tarjeta JCPDS No. 65-2023 y con trabajos reportados previamente[4, 10].

Dados los resultados variando tiempo de reacción y relación molar de precursores en este complejo sistema, se decidió continuar la investigación con el producto que más se acerca al ZnIn₂S₄ hexagonal con estructuras porosas que buscamos, el cual se considera que es el obtenido utilizando un tiempo de reacción igual a 2 min y una relación estequiométrica entre precursores. A este producto se le realizaron más análisis y fue usado para la fotodegradación de naranja de metilo.

A continuación se presenta el espectro obtenido en el equipo de espectroscopia UV-Vis acoplado con reflectancia difusa para leer absorbancia en polvos realizado para dicha muestra en la Figura 13.

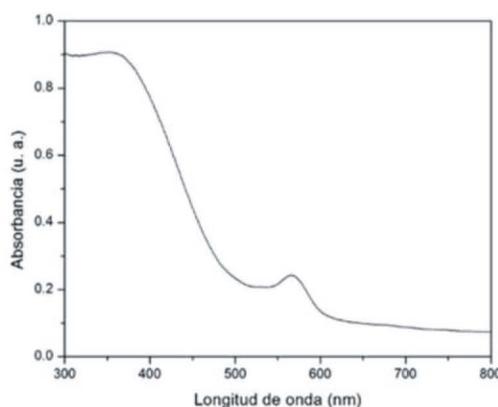


Figura 13. Espectro de reflectancia difusa de ZnIn₂S₄ sintetizado vía microondas en sistema abierto.

En el espectro se pueden observar dos saltos, el más pronunciado tiene una longitud de onda de máxima absorción de aproximadamente 520 nm, lo cual corresponde a una banda prohibida de 2.4 eV. Este valor coincide con los reportados en literatura para la estructura hexagonal de ZnIn₂S₄[2,3]. El salto menor, el cual se encuentra a una longitud de onda máxima de 635 nm que corresponde a una banda prohibida de 2 eV, puede adjudicarse a una fase de In₂S₃ en el producto[13,14].

Se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno en la Figura 14, la cual es característica del tipo V según la IUPAC y afirma que la muestra es porosa. En ella se observa que el área superficial de ZnIn₂S₄ sintetizado vía microondas en sistema abierto es mayor al sintetizado vía microondas en sistema cerrado ya que la isoterma es más ancha. Utilizando la técnica de BET multipuntos se determinó que el área superficial del producto es de 38.28 m²/g.

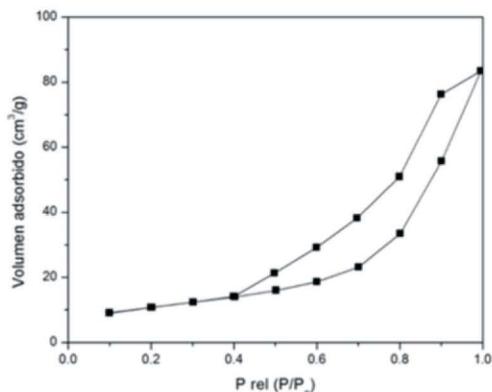


Figura 14. Isoterma adsorción-desorción de nitrógeno para ZnIn_2S_4 sintetizado vía microondas en sistema abierto.

El área superficial del producto sintetizado vía microondas en sistema abierto es un poco más del doble de la del producto sintetizado en sistema cerrado, esto puede deberse al hecho de quitar el sistema a presión ya que con este los “pétalos”, o también llamados nanohojas, que componen el material pueden ser obligados a cerrarse, disminuyendo el tamaño de poro y así su área superficial.

3.3 Fotodegradación de naranja de metilo

Se realizaron fotodegradaciones de naranja de metilo bajo irradiación de luz visible en solución acuosa a los productos de ZnIn_2S_4 obtenidos por ambas rutas de síntesis para probar su actividad fotocatalítica y así saber si son aptos para su potencial aplicación como fotocatalizadores.

En la Figura 15 se muestran los resultados de fotodegradación para ambos productos, se aprecia que la actividad fotocatalítica entre los productos es muy similar, aunque menor para el producto sintetizado vía microondas en sistema abierto, comparando un 77.80% de degradación utilizando el ZnIn_2S_4 sintetizado en sistema cerrado contra el 74.10% de degradación con el ZnIn_2S_4 sintetizado en sistema abierto.

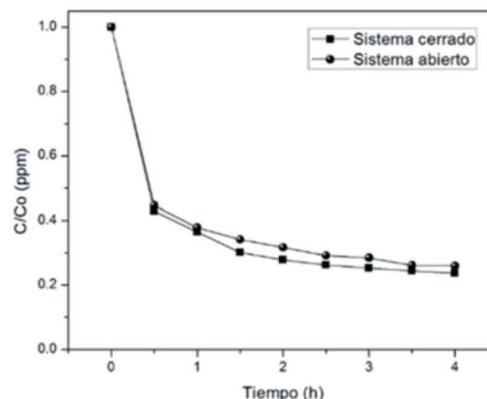


Figura 15. Actividades fotocatalíticas en luz visible de ZnIn_2S_4 sintetizado por vía microondas en sistema a presión y en sistema abierto utilizando naranja de metilo.

La causa de esa diferencia en actividad fotocatalítica puede atribuirse a las fases de InCl_3 y In_2S_3 presentes en el producto sintetizado en sistema abierto, las cuales se mencionaron previamente en la caracterización de los productos. Corroborando la cantidad de fase pura de ZnIn_2S_4 sintetizado vía microondas en sistema abierto con las diferentes caracterizaciones realizadas se podría pensar que su actividad fotocatalítica sería considerablemente menor comparándola con el ZnIn_2S_4 obtenido en sistema a presión, sin embargo, ya que el producto obtenido en sistema abierto tiene un tamaño de poro y un área superficial mayor, características que influyen a tener una mejor actividad fotocatalítica, la diferencia no fue tan marcada, incluso purificando este producto su actividad fotocatalítica debe ser mayor que la del producto obtenido en sistema a presión.

4. Conclusiones

Se sintetizaron estructuras porosas de ZnIn_2S_4 por los dos métodos mencionados en el trabajo, con características optoelectrónicas y superficiales idóneas para ser capaces de fotodegradar bajo irradiación de luz visible. Por medio de las fotodegradaciones de naranja de metilo bajo irradiación de luz visible se observa una mejor actividad fotocatalítica para el ZnIn_2S_4 sintetizado en sistema cerrado en comparación con el sintetizado en sistema abierto. Comparando las características de ambos productos obtenidas por DRX, MEB, espectroscopia UV-Vis y adsorción de nitrógeno, es seguro decir que purificando el ZnIn_2S_4 obtenido vía microondas en sistema abierto tendría una mayor actividad fotocatalítica que el sintetizado vía microondas en sistema cerrado.

5. Agradecimientos

A los laboratorios de Materiales I y de Caracterización Microestructural de Materiales Avanzados, ambos de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L. Al Centro de Investigación en Ingeniería Aeronáutica de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la U.A.N.L. A la dirección de la Facultad de Ciencia Químicas y al programa CONACYT por el apoyo económico.

6. Referencias

- H. Li, H. Yu, S. Chen, H. Zhao, Y. Zhang y X. Quan, Fabrication of graphene wrapped ZnIn₂S₄ microspheres heterojunction with enhanced interfacial contact and its improved photocatalytic performance, *Dalton Trans.* 43, 2888-2894 (2014).
- X. Hu, J. Yu, J. Gong y Q. Li, Rapid mass production of hierarchically porous ZnIn₂S₄ submicrospheres via a microwave-solvothermal process, *Cryst. Growth Des.* 7, 2444-2448 (2007).
- Y. Chen, S. Hu, W. Liu, X. Chen, L. Wu, X. Wang, P. Liua y Z. Li, Controlled syntheses of cubic and hexagonal ZnIn₂S₄ nanostructures with different visible-light photocatalytic performance, *Dalton Trans.* 40, 2607-2613 (2011).
- W. Cai, Y. Zhao, J. Hu, J. Zhong y W. Xiangy, Solvothermal synthesis and characterization of zinc indium sulfide microspheres, *J. Mater. Sci. Technol.* 27, 559-562 (2011).
- S. Peng, L. Li, Y. W, L. Jia, L. Tian, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, Q. Yan y S. Mhaisalkar, Size -and shape- controlled synthesis of ZnIn₂S₄ nanocrystals with high photocatalytic performance, *CrystEngComm* 15, 1922-1930 (2013).
- X. Gou, F. Cheng, Y. Shi, L. Zhang, S. Peng, J. Chen y P. Shen. Shape-controlled synthesis of ternary chalcogenide ZnIn₂S₄ and CuIn(S,Se)₂ nano-/microstructures via facile solution route, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7222 (2006).
- L. Shi, P. Yin y Y. Dai, Synthesis and photocatalytic performance of ZnIn₂S₄ nanotubes and nanowires, *Langmuir* 29, 12818-12822 (2013).
- T. Yan, L. Li, G. Li, Y. Wang, W. Hu y X. Guan, Porous SnIn₄S₈ microspheres in a new polymorph that promotes dyes degradation under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 186, 272-279 (2011).
- Z. Xu, Y. Li, S. Peng, G. Lu y S. Li, NaCl-assisted low temperature synthesis of layered Zn-In-S photocatalyst with high visible-light activity for hydrogen evolution, *RSC Adv.* 2, 3458-3466 (2012).
- Z. Chen, D. Li, G. Xiao, Y. He y Y. Xu, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of marigold-like ZnIn₂S₄ microspheres and their visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 186, 247-254 (2012).
- N. Soltani, E. Saion, M. Erfani, A. Bahrami, M. Navaseri, K. Rezaee y M. Hussein, Facile synthesis of ZnS/CdS and CdS/ZnS core-shell nanoparticles using microwave irradiation and their optical properties, *Chalcogenide Lett.* 9, 379-387 (2012).
- T. Ebadzadeh y E. Marzban-Rad, Microwave hybrid synthesis of silicon carbide nanopowders, *Mater. Charact.* 60, 69 (2009).
- Y. Yasaki, N. Sonoyama y T. Sakata, Semiconductor sensitization of colloidal In₂S₃ on wide gap semiconductors, *J. Electroanal. Chem.* 462, 116-122 (1999).
- J. Ning, K. Men, G. Xiao, L. Zhao, L. Wang, B. Liu y B. Zou, Synthesis, optical properties and growth process of In₂S₃ nanoparticles, *J. Colloid Interf. Sci.* 347, 172-176 (2010).