

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.08.014

# 0D Cd-In-S 固溶体的制备及其光催化降解性能研究

余昊, 陈艳艳, 王爽, 李智强, 李伸杰, 胡齐

(合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 由于含有 S 3p 轨道, 窄带隙金属硫化物的价带具有更高能级位置, 能利用可见光降解有机污染物。文章通过一步法制备 0D Cd-In-S 三元固溶体, 并考察其在可见光下催化降解甲基橙 (methyl orange, MO) 的性能。通过 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)、紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 等测试手段对固溶体纳米颗粒的结构、形貌和光学性能进行表征。研究发现, 与 CdS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 相比, 合金化后的 Cd-In-S 固溶体具有更为优异的性质, 其中 Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub> 在 60 min 内对 MO 的降解效率可达 93.47%, 远高于纯 CdS 和 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 电化学研究数据表明, 高降解效率来自于适宜的带隙位置和带宽以及更高的光生电子空穴对分离效率。

**关键词:** 纳米晶; 0D Cd-In-S 三元固溶体; 光催化; 甲基橙 (MO); 可见光

**中图分类号:** O611.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2024)08-1100-06

## Preparation and photocatalytic degradation of 0D Cd-In-S solid solution

YU Hao, CHEN Yanyan, WANG Shuang, LI Zhiqiang, LI Shenjie, HU Qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Due to the S 3p orbital, the valence band of metal sulfide with narrow band gap has higher energy level position, which has aroused great interest in the field of degradation of organic pollutants by visible light. In this paper, 0D Cd-In-S ternary solid solution was prepared by one-step preparation method, and its catalytic degradation of methyl orange (MO) under visible light was investigated. The structure, morphology and optical properties of the solid solution nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), and UV-vis spectroscopy. It is found that the alloyed Cd-In-S solid solution has better properties than CdS and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The degradation efficiency of Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub> to MO was up to 93.47% within 60 min, which was much higher than that of CdS and In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The electrochemical data shows that the high degradation efficiency comes from the appropriate band gap position and bandwidth, as well as the higher separation efficiency of photo-generated electron-hole pair.

**Key words:** nanocrystals; 0D Cd-In-S ternary solid solution; photocatalysis; methyl orange (MO); visible light

由于具备 S 3p 轨道, 窄带隙 (如 I-III-VI、II-III-VI 族) 金属硫化物具有更为适宜的带隙, 且具有长期稳定性和高吸光性, 作为光学材料被广泛应用于在发光二极管<sup>[1-2]</sup>、太阳能电池<sup>[3-5]</sup>、薄膜传

感器<sup>[6-7]</sup>、温度传感器<sup>[8-9]</sup>、光学探测器<sup>[10]</sup>等领域。作为三元硫化物中最具代表性的一员, 硫化铟镉 (CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) 具有适宜的理论禁带宽度 (2.1 ~ 2.7 eV), 可作为新型光催化材料用于光分解水

**收稿日期:** 2021-11-18; **修回日期:** 2022-03-11

**基金项目:** 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (51502070); 安徽省自然科学基金资助项目 (1808085ME111) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (JZ2018YYPY0307; JZ2019YYPY0032; JZ2021HG TB0121; JZ2021HG TB0099)

**作者简介:** 余昊 (1997—), 男, 安徽六安人, 合肥工业大学硕士生;

陈艳艳 (1986—), 女, 吉林吉林人, 博士, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: yanyanchen@hfut.edu.cn.

或降解有机污染物,在催化领域展现出良好的应用前景<sup>[11-17]</sup>。众所周知,材料的物理性质和化学性能与其形状、尺寸、结构、组成有很强的相关性。因此,具有花状、棒状、片状等结构的 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 材料被开发出来并被进行系统研究<sup>[18-21]</sup>。目前已被开发应用的制备方式主要有水热法、微波法、溶胶凝胶模板法等。其中,水热法路线简单、成本低廉、可重复性高,是制备一维、二维等大尺寸纳米结构的首选制备方式。但大尺寸下不可避免地产生高表面缺陷引起电子/空穴复合,造成有效载流子浓度下降,光催化效率较低。虽然可以通过制备异质结、表面修饰等方式抑制空穴、电子复合或构建内电场提高载流子移动速度<sup>[22-24]</sup>,但通过两步法制备的结构复杂且效率较低,限制了进一步发展。而多元化合物可以通过改变阳离子比例直接调节带隙位置和结构,步骤简单。开发简单的水热法制备的小尺寸多元零维纳米结构高效率光催化剂很有意义。

本文采用一步水热法通过改变比例制备一系列 0D Cd-In-S 固溶体材料(粒径 < 5 nm),包括 Cd<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>S<sub>1.05</sub>、Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub>、Cd<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>S<sub>1.25</sub> 光催化剂用于甲基橙(methyl orange, MO)染料的完全光降解。但有关 Cd-In-S 光催化剂对 MO 染料的光催化降解报道并不多。相较于纯 CdS 及 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,固溶体可以增加光电流密度,实现光生载流子的有效分离,表现出良好的工业催化前景。

## 1 实验方法

### 1.1 原材料与试剂

二水醋酸镉(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CdO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、四水氯化铟(InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O)、十水硫化钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O)、聚乙烯吡咯烷酮((C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>)、硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O)、3-巯基丙酸(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S)、甲基橙(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S)以及异丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)。购买的所有化学物质均直接使用,未做任何进一步处理。

### 1.2 测试与表征

所有样品均在常温常压下测量。测量设备如下:TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);RF-5301 PC 型荧光光谱仪(岛津(Shimadzu)公司);DX-700B 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(德国布鲁克公司,使用铜靶(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )为辐射源,测试角度为 5°~80°);FEI Tecnai G2F20 型透射电子显微镜(transmission electron microscope,

TEM)(日本),加速电压为 200 kV。

### 1.3 0D Cd-In-S 固溶体的制备

采用水热法合成 0D Cd-In-S 固溶体光催化剂过程如下:以 Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub> 为例,将 0.7 mmol Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 0.3 mmol InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 混合物溶于 12 mL 的水中,连续搅拌 20 min;然后在强磁力搅拌条件下,将 2.3 mL 的 1 mol/L MPA 迅速加入到上述混合溶液中并连续搅拌 30 min;再将 1.15 mL 的 1 mol/L Na<sub>2</sub>S 迅速加入到上述混合溶液继续搅拌 30 min;最后快速加入 2 mL 的 1 mol/L PVP 溶液搅拌 10 min。随后,将上述反应混合物转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,在 180 °C 烘箱中反应 6 h,得到的沉淀物用去离子水和乙醇洗涤几次,经过过滤后在 60 °C 的烘箱中烘干得到样品。

### 1.4 0D Cd-In-S 固溶体的电化学测试

使用华辰电化学工作站与三电极体系测试样品的电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)以及瞬态光电响应。其中:三电极体系中使用 Ag/AgCl 电极为参比电极,铂电极为辅助电极;光电极使用不同样品修饰的掺杂氟的 SnO<sub>2</sub> 导电玻璃(FTO)的方法制备而成。

光电极的制备方法如下:将 FTO 在超声波清洗机中依次使用无水乙醇、去离子水分别洗涤 10 min,将 FTO 置于 120 °C 加热台上加热烘干;分别将 5 mg 光催化剂(即 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cd<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>S<sub>1.05</sub>、Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub>、Cd<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>S<sub>1.25</sub>、CdS)分散到 0.5 mL 去离子水中,再将 0.45 mL 的无水乙醇、0.05 mL 质量分数为 5% 的 nafion 溶液加入到混合溶液中,超声 15 min;取 50  $\mu$ L 分散后的样品滴加在处理好的 FTO 上,120 °C 烘干 4 h,得到不同样品修饰的光电极。

电解液为 0.5 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。测试过程中使用带有 420 nm 滤波片的 300 W 氙灯作为光源。

### 1.5 0D Cd-In-S 固溶体的光催化性能测试

本实验以 MO 为降解物,采用带截止滤波器( $\lambda \geq 420 \text{ nm}$ )的 300 W 氙灯作为可见光源,考察其可见光催化活性。

将 25 mg 的光催化剂分散到 50 mL 的 MO 溶液(质量浓度为 10 mg/L)中,并将上述待降解溶液避光保存 30 min,达到催化剂与降解物之间的吸附-脱附平衡,待分离的光催化剂与 MO 染料饱和吸附后进行光催化降解实验;将溶液置于可见光照射下进行磁力搅拌,按照一定的辐照间隔,

使用一次性滴管每隔 3 min 从反应溶液中取 3 mL 上清液滴入到离心管中,再使用离心机在 8 000 r/min 的转速下离心 5 min,将离心管中的上清液导入比色皿中;使用紫外分光光度计测试反应前、后 MO 在特征吸收峰处吸收强度的变化,根据吸收峰强度的变化,计算相应的降解率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 结构、形貌表征与表面元素分析

本文采用 XRD 仪和高分辨电子透射显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 对产物的晶相结构表征。CdS、 $\text{In}_2\text{S}_3$  和 Cd-In-S 固溶体的 XRD 谱图如图 1 所示。

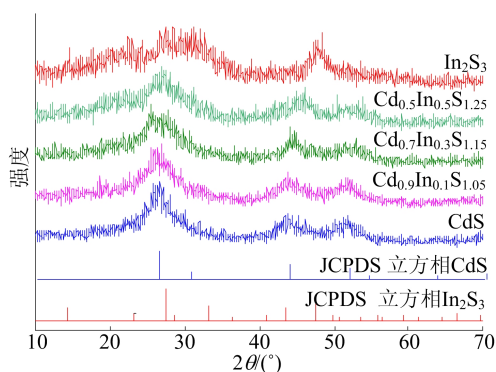


图 1 CdS、 $\text{In}_2\text{S}_3$  及 Cd-In-S 固溶体的 XRD 谱图

由图 1 可知,  $2\theta$  位于  $26.5^\circ$ 、 $43.8^\circ$ 、 $52.0^\circ$  的特征峰分别对应 (111) (220) (311) 晶面, 随着样品中 Cd 原子比从 0.5 增加到 1.0, 第 1 主峰位置逐渐向低角度移动, 即峰位置从立方相的 CdS (JCPDS 65-2887) 依次向立方相  $\text{In}_2\text{S}_3$  (JCPDS 65-0459) 侧移动, 表明 0D Cd-In-S 合金成功制备, 而不是 CdS 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  2 种晶体的简单物理混合。所有的样品都表现出类典型三次结构的单相衍射图, 且没有检测到任何其他相或杂质的峰, 表明得到的产品纯度高。衍射峰普遍较宽, 这是由于零维 (0D) 固溶体尺寸过小造成的衍射峰宽化效应。

0D  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  固溶体的 TEM 图如图 2 所示。从图 2 可以看出, 所制备的 0D Cd-In-S 固溶体为直径 5 nm 单分散近球形材料, 该尺寸与 XRD 衍射花样中根据谢乐公式计算出的晶体尺寸相符, 而清晰的晶格条纹表明这些 0D 纳米晶具有较高的结晶度, 相应晶格间距为 0.380、0.316 nm, 分别对应合金材料的 (111) 及 (220) 晶面, 与 XRD 衍射峰所对应的晶格间距一致。不

同比例下制备的 0D Cd-In-S 固溶体的 XRD 衍射峰强度与纯 CdS 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  催化剂基本一致, 说明改变比例对于晶体尺寸影响不大, 而这一现象与文献 [25] 报道的制备多元小尺寸纳米晶 (如量子点) 尺寸不随比例改变吻合。

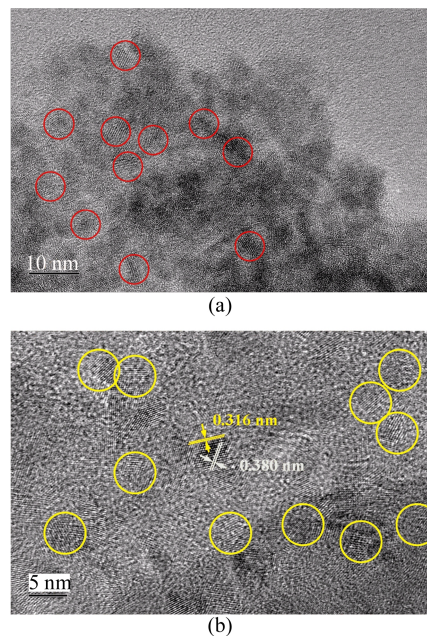


图 2 0D  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  固溶体的 TEM 图片

为进一步研究固溶体的结构性质, 通过 X-射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  化学元素和相应化学态。 $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  的 XPS 全谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 样品中含有 Cd、In 和 S 元素, 其中 C 信号峰为测试仪器引入的检测元素。

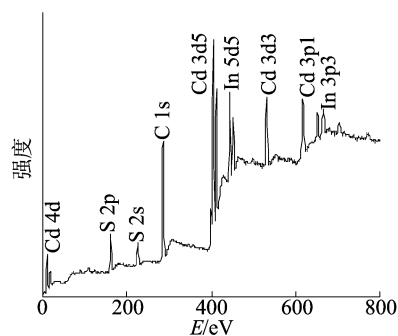


图 3  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  的 XPS 全谱图

Cd 3d、In 3d、S 2p 轨道的高分辨 XPS 能谱图如图 4 所示。由图 4 可知: 0D  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  固溶体在结合能为 404.58 eV、411.33 eV 处出现 2 个特征峰, 分别对应于 Cd 3d<sub>5/2</sub> 及 Cd 3d<sub>3/2</sub> 自旋轨道, 表明晶体结构中镉离子价态为 +2 价; 在

444.23、451.78 eV 处出现 2 个特征峰,分别对应于 In 3d<sub>5/2</sub> 及 In 3d<sub>3/2</sub> 自旋轨道,表明晶体结构中铟离子价态为+3 价;在 161.16、162.24 eV 处出现 2 个特征峰,分别对应于 S 2p<sub>1/2</sub> 及 S 2p<sub>3/2</sub> 自旋轨道,表明晶体结构中硫离子价态为-2 价。

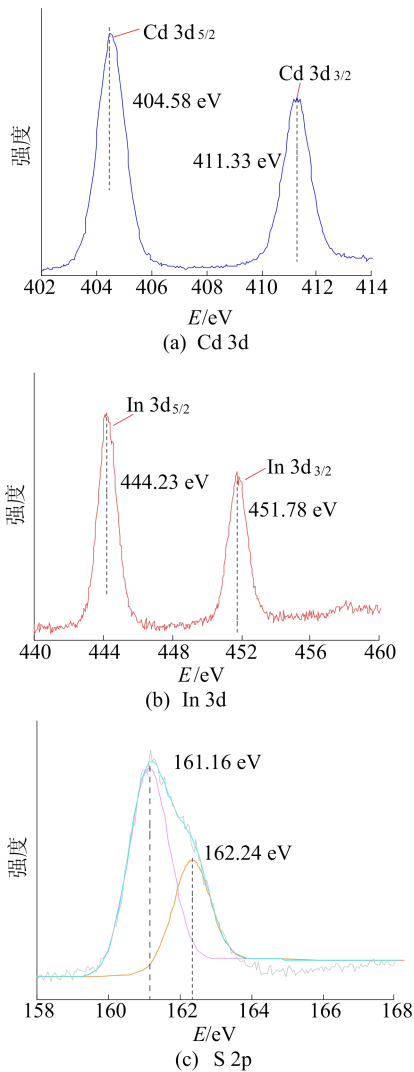


图 4 Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub> 的 XPS 高分辨率谱图

### 2.2 光学及电化学性质表征

在光催化过程中,光子吸收率和利用率影响催化的活性,而对于半导体,带隙大小直接影响光子吸收的范围。本研究中,不同阳离子比例下的 0D Cd-In-S 催化剂带边范围不同。CdS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 Cd-In-S 固溶体的漫反射光谱(diffuse reflectance spectroscopy,DRS)和带隙如图 5 所示。

从图 5 可以看出,随着 In 摩尔比从 1.0 降低到 0.1,吸光度随波长先红移随后蓝移,蓝移的发生归因于电荷从 In 向 CdS 的导带(conductive band,CB)转移和量子限域效应。通过 Tauc 曲线<sup>[26-27]</sup>,即公式  $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$  ( $E_g$  为光学带

隙; $\alpha$  为吸收系数; $\nu$ 、 $h$  分别为光频率和普朗克常数)估计量子点的带隙发现,In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Cd<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>S<sub>1.05</sub>、Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub>、Cd<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>S<sub>1.25</sub>、CdS 光催化剂的带隙  $E_g$  分别为 2.30、2.31、2.01、2.21、1.80 eV。

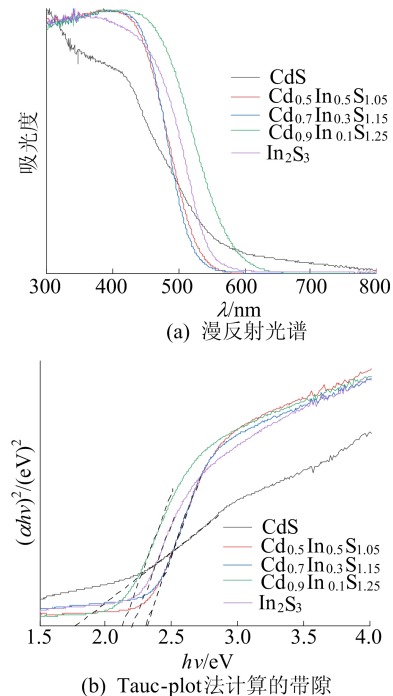


图 5 CdS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 Cd-In-S 固溶体的 DRS 和带隙

对制备的样品进行电荷转移和分离的电化学表征。纯 CdS 和 Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub> 固溶体的光电流-时间( $I-t$ )和电化学阻抗谱((electrochemical impedance spectroscopy,EIS)曲线如图 6 所示。

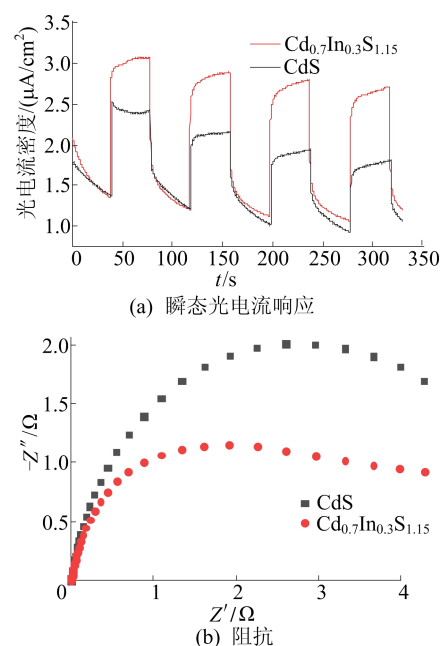


图 6 CdS 和 Cd<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>S<sub>1.15</sub> 的电化学性能

当光开关每隔 20 s 开启再关闭 20 s, 光电流也随之规律性变化, 说明光诱导电子-空穴对的产生与复合。所有样品的瞬态光电流响应都是可循环的, 且在光照灯和关时相对稳定。一般情况下, 光产生的电子-空穴对的分离效率越高, 光催化性能越好。由图 6a 可知,  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  具有增强的瞬态光电流响应, 光电流密度达到  $3.062 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 比纯 CdS 的 ( $2.151 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 高近 1.5 倍, 因此,  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  的组成具有较高的载流子分离和光催化活性。此外, 通过测试材料在可见光照射下的 EIS 评价不同样品的电子转移效率。由图 6b 可知: 半圆半径越小, 复合物电阻率越小, 载流子的转移效率越高; 与纯 CdS 催化剂相比, 0D  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  催化剂在 EIS 槽上的圆弧半径更小, 表现出更高的光生载流子分离和转移效率。

### 2.3 光催化性能讨论

为了研究不同比例的 0D CdS、 $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_{1.05}$ 、 $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$ 、 $\text{Cd}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{S}_{1.25}$  和  $\text{In}_2\text{S}_3$  5 种光催化剂活性, 使用装配 420 nm 滤玻片的 300 W 氙灯作为模拟光源, 以 MO 为目标有机污染物, 在可

见光下对 MO 进行光催化降解。待催化剂与降解物之间吸附-脱附平衡后考察其性能, 在可见光照射下 5 种固溶体光催化剂降解曲线及循环曲线如图 7 所示。

由图 7a 可知: 与纯 CdS 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  相比, 在可见光照射下, 复合样品的光催化活性均有所提高;  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  对 MO 的光降解能力最好 (93.47%), 是纯 CdS 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  的 2.0 倍和 3.6 倍。

由图 7b 可知, 纯  $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cd}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_{1.05}$ 、 $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$ 、 $\text{Cd}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{S}_{1.25}$ 、CdS 的动力学常数  $k$  分别为 0.004 72、0.023 36、0.067 42、0.021 64、0.009 37  $\text{min}^{-1}$ 。显然, 所有比例 0D Cd-In-S 的  $k$  值均高于纯光催化剂, 其中,  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  的动力学常数是纯 CdS 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  的 7 倍和 15 倍。这种效率的提升归因于高结晶性结构的形成, 这种结构不仅提供了大量的有效表面积和更少的缺陷, 也促进了电荷转移过程。

由图 7c 可知, 经过 4 次循环后,  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  的光催化活性可达到 96.98%, 表现出良好的稳定性, 具有很大的开发价值和广泛的应用前景。

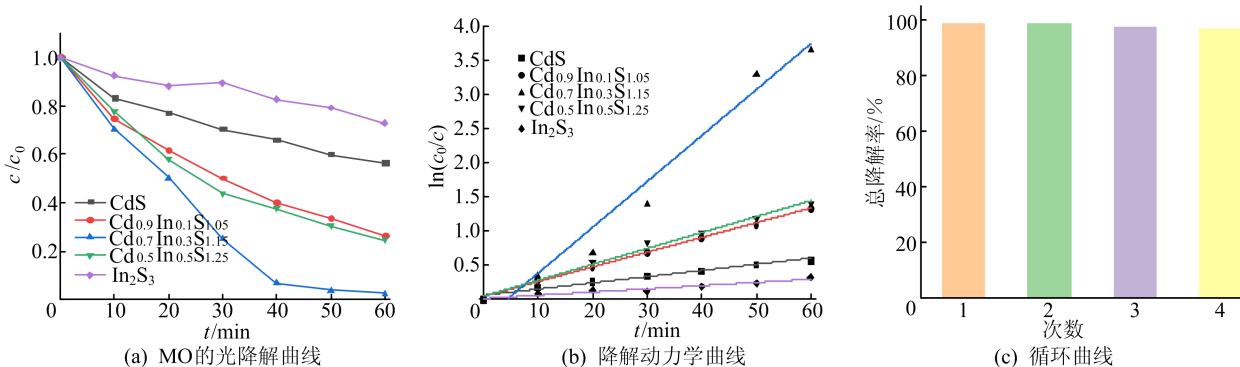


图 7 在可见光照射下 5 种固溶体光催化剂降解曲线及循环曲线

## 3 结 论

本文采用一锅水热法制备了一系列 Cd、In 不同比例的合金化 0D Cd-In-S 固溶体, 并以 MO 为对象考察 0D Cd-In-S 固溶体在可见光下的光催化性能。由于 In 的加入提高了原有 CdS 半导体的导带位置及稳定性, 其中  $\text{Cd}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_{1.15}$  具有优异的光催化降解性能, 在 60 min 内降解 MO 的降解率可达 93.47%, 是纯 CdS 和  $\text{In}_2\text{S}_3$  的 2.0 倍和 3.6 倍。

电化学研究表明, Cd-In-S 光催化剂的高降解效率来自于可适应的带隙, 以及更高的光生电子-空穴对分离效率。

## [参 考 文 献]

- [1] LONG Z W, ZHANG W D, TIAN J H, et al. Recent research on the luminous mechanism, synthetic strategies, and applications of  $\text{CuInS}_2$  quantum dots[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(4): 880-897.
- [2] BING D, ZHU Y Q, LI J L, et al. Low temperature synthesis of highly bright green emission  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  quantum dots and its application in light-emitting diodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 845: 155400.
- [3] CHUANG C, BROWN P R, BULOVIC V, et al. Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering[J]. Nature Materials, 2014, 13(8): 796-801.

- [4] PAN Z, IVAN M, SHEN Q, et al. High-efficiency “green” quantum dot solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 9203-9210.
- [5] DONG Y, SU Y, HU Y, et al. Ag<sub>2</sub>S-CdS p-n nanojunction-enhanced photocatalytic oxidation of alcohols to aldehydes [J]. *Small*, 2020, 16(47): 2001529.
- [6] YANG H Y, FU Y, JANG M S, et al. Multifunctional polymer ligand interface CdZnSeS/ZnS quantum dot/Cy3-labeled protein pairs as sensitive FRET sensors[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8(51): 35021-35032.
- [7] PEI C Y, CHEN Y G, WANG L, et al. Step-scheme WO<sub>3</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hybrid system with high visible light activity for tetracycline hydrochloride photodegradation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 535: 147682.
- [8] YANG D D, ZHANG P Q, ZENG J H, et al. SRI-Immune highly sensitive temperature sensor of long-period fiber gratings in Ge-Sb-Se chalcogenide fibers [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(18): 3974-3979.
- [9] WANG L L, MA W Q, ZHANG P Q, et al. Design and analysis of long-period fiber gratings in tapered multimode chalcogenide glass fiber for temperature measurement[J]. *Journal of the Optical Society of America B(Optical Physics)*, 2019, 36(7): 1792-1798.
- [10] FREITAS D V, PASSOS S, DIAS J, et al. Toward greener electrochemical synthesis of composition-tunable luminescent CdX-based (X=Te, Se, S) quantum dots for bioimaging cancer cells [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 250: 233-243.
- [11] JIANG Y, PENG Z, WU F, et al. A novel 3D/2D CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nano-octahedron/ZnO nanosheet heterostructure: facile synthesis, synergistic effect and enhanced tetracycline hydrochloride photodegradation mechanism [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(26): 8724-8737.
- [12] MAHADADALKAR M A, GOSAVI S W, KALE B B. Interstitial charge transfer pathways in a TiO<sub>2</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst for direct conversion of sunlight into fuel [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(33): 16064-16073.
- [13] WANG S B, GUAN B Y, LU Y, et al. Formation of hierarchical In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterostructured nanotubes for efficient and stable visible light CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(48): 17305-17308.
- [14] VU M H, NGUYEN C C, SAKAR M, et al. Ni supported CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> spongy-like spheres: a noble metal free high-performance sunlight driven photocatalyst for hydrogen production[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 29429-29437.
- [15] MA D D, SHI J W, ZOU Y J, et al. Multiple carrier-transfer pathways in a flower-like In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary heterostructure for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(16): 7860-7870.
- [16] SUN M, ZHAO X, ZENG Q, et al. Facile synthesis of hierarchical ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> microspheres with enhanced visible light driven photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 328-336.
- [17] LI D, SHI F F, JIANG D L, et al. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts: enhanced photocatalytic performance and charge transfer mechanism[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(1): 231-237.
- [18] ZHANG Z, CAO Y, ZHANG F, et al. Tungsten oxide quantum dots deposited onto ultrathin CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheets for efficient S-scheme photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction via cascade charge transfer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131218.
- [19] YE X, CHEN Y, LING C, et al. One-pot synthesis of Schiff base compounds via photocatalytic reaction in the coupled system of aromatic alcohols and nitrobenzene using CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> photocatalyst [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47: 10915-10924.
- [20] CAREVIC M V, COMOR M I, MITRIC M N, et al. The influence of reaction media on CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocrystallite formation and growth of mesocrystal structures [J]. *Crystengcomm*, 2015, 17(44): 8492-8499.
- [21] BATABYAL S K, LU S E, VITTAL J J. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *Crystal Growth and Design*, 2016, 16(4): 2231-2238.
- [22] TAN Y X, CHAI Z M, WANG B H, et al. Boosted photocatalytic oxidation of toluene into benzaldehyde on CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-CdS: synergetic effect of compact heterojunction and S-Vacancy [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(5): 2492-2503.
- [23] ZHANG B, SHI H X, HU X Y, et al. A novel S-scheme MoS<sub>2</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> flower-like heterojunctions with enhanced photocatalytic degradation and H<sub>2</sub> evolution activity [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2020, 53(20): 205101.
- [24] SHENG W, YE S, DOU M, et al. Constructing 1D hierarchical heterostructures of MoS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanosheets on CdS nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic H<sub>2</sub> evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 613-623.
- [25] CHEN Y Y, LI S J, HUANG L J, et al. Green and facile synthesis of water-soluble Cu-In-S/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(14): 7819-7821.
- [26] XIONG X, DING L, WANG Q, et al. Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable exposed {010} facets [J]. *Applied Catalysis B (Environmental)*, 2016, 188: 283-291.
- [27] FARD Z M, BAGHERI M, RABIEH S, et al. Efficient visible light-driven core-shell structured ZnS@Ag<sub>2</sub>S nanoparticles-anchored reduced graphene oxide for the reduction of Cr(VI) [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(34): 14670-14678.

(责任编辑 闫杏丽)