



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202203135 中图分类号 X703 文献标识码 A

杨晓宇, 欧晓霞, 赵可, 等. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合可见光催化剂降解 RhB 及光催化灭活大肠杆菌[J]. 环境工程学报, 2022, 16(8): 2467-2479. [YANG Xiaoyu, OU Xiaoxia, ZHAO Ke, et al. RhB photodegradation and *E. coli* photocatalytic sterilization by CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP composite visible photocatalysts[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(8): 2467-2479.]

## CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合可见光催化剂降解 RhB 及光催化灭活大肠杆菌

杨晓宇, 欧晓霞<sup>✉</sup>, 赵可, 陈璞, 梁春洋

大连民族大学环境与资源学院, 大连 116600

**摘要** 采用水热法制备了 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单品催化剂以及 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/黑磷 (BP) 三元复合光催化剂。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等对制备的催化剂进行表征分析。以罗丹明 B (RhB) 为目标降解物进行了降解实验, 以大肠杆菌 (*E. coli*) 为目标进行了灭菌实验, 分析了不同掺杂比例的 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 对所制备材料光催化性能的影响。从自由基捕获实验中分析出降解过程中起主要作用的活性物质。结果表明: CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BP 三者成功复合, 复合的三元材料可提高 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对可见光的吸收, 使其光催化活性得以增强; CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 对 RhB 的降解率和 *E. coli* 的灭菌率均优于单品催化剂, 且 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 的光催化性能最好, 光照 120 min 后, 对 RhB 的降解率和对 *E. coli* 的灭菌率分别达到了 94.7% 和 100%; 在降解和灭菌过程中, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 起主导作用。

**关键词** CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合材料; 细菌灭活; 光催化活性; 光催化降解

如今, 人类赖以生存的水环境的污染变得日益严重, 病原体在水中能够快速的传播, 严重影响环境卫生和公众健康。全世界每年约有 1 700 万人死于环境中的致病菌引起的传染病, 而且这个数字仍在增加<sup>[1]</sup>。因此, 寻找高效、环保的方法来灭活水体中的病原体, 已经成为了保护环境和人类健康的迫切任务。光催化是一种将太阳光能转化为化学能的环保方法, 在多个领域都有广泛的应用前景<sup>[2]</sup>。近年来, 光催化技术已经被广泛的应用于降解污染物<sup>[3]</sup>、灭活细菌、处理空气污染物<sup>[4]</sup>等环境净化方面。其中, 光催化灭菌技术是一种绿色、高效的灭菌方法, 可以杀死水体中大多数的病原微生物<sup>[5]</sup>。

氧化铟 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 是 p 区金属氧化物中唯一对可见光有响应的 N 型半导体, 所以关于 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的研究较早<sup>[6]</sup>, 因为其具有导电性高、催化活性较强和自由载流子迁移率高等优点, 在材料领域, 环境领域备受大家的关注<sup>[7]</sup>。有研究<sup>[8-9]</sup>表明, 有机污染物的光催化分解、太阳能电池和气体感应等。由于 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 独特的三维构造, 立方体结构的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被认为是环境中非常稳定的材料之一<sup>[10]</sup>, 立体三维 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的六个方形面在各种角度和方向上有足够大的光吸收表面, 因此使它适合吸收和转换太阳能。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米材料的制备方法虽然很简单, 但是其可见光响应较差, 带隙能较大导致对光能的利

收稿日期: 2022-03-20; 录用日期: 2022-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21477017); 辽宁省自然科学基金资助项目 (20170540206)

第一作者: 杨晓宇 (1996—), 男, 硕士研究生, 1065157874@qq.com; ✉通信作者: 欧晓霞 (1980—), 女, 博士, 教授, ouxiaoxia@dlnu.edu.cn

用率很低,只能利用太阳能的少部分波段,这样就对其实际应用产生了很大的限制<sup>[11]</sup>。

三元金属硫化物( $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 和 $\text{CuInS}_2$ )具有很强的可见光吸收能力和足够的负导带电位<sup>[12]</sup>,其应用于各种光催化领域中,包括将二氧化碳通过光催化转化为碳氢化合物燃料<sup>[13]</sup>、制氢<sup>[14]</sup>、 $\text{Cr(VI)}$ 光还原<sup>[15]</sup>和有机物降解<sup>[15-16]</sup>等。其中硫铟镉( $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ )因其带隙能较小和光催化性能优异的特点备受关注<sup>[17]</sup>,但存在着易发生光腐蚀的缺点,限制了它的应用<sup>[18]</sup>。

黑磷(BP)作为一种新型的单元素二维(2D)材料,具有类似于石墨烯的二维片状结构,自2014年以来,引起了大家的研究兴趣<sup>[19]</sup>。作为一种不含金属的半导体,其在储存太阳能<sup>[20]</sup>、降解污染物<sup>[21]</sup>、和光电器件中有出色的应用<sup>[22]</sup>。在光催化方面,由于其具有带隙较窄、强大的可见光和近红外光吸收能力、低毒性和生物相容性等突出的优点,在光催化领域受到极大关注<sup>[23]</sup>,这些特性使BP可以作为一种具有潜力的催化剂,用于水分离和其他光氧化反应<sup>[24]</sup>。LEE等将BP与 $\text{TiO}_2$ 成功复合为纳米催化剂,并应用于降解罗丹明B(RhB)中,这是关于BP光催化性能研究最早的报告<sup>[25]</sup>。但是,BP还存在着一定的缺点,其应用成本高,单一导体的光催化效率低,所以不适合作为主体材料<sup>[26-27]</sup>。

光催化材料对有机污染和菌污染处理是一种要求严格的水净化过程,因此,考虑到更大程度地利用太阳能,构筑具有良好光能利用率的异质结构是进一步提高 $\text{In}_2\text{O}_3$ 纳米材料光催化性能的有效方法。综上所述,本研究利用水热法制备了三元复合材料 $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$ ,考察了其对RhB的降解性能以及*E.coli*的灭菌性能,并探究了不同掺杂比例的 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 对光催化性能的影响。同时基于自由基淬灭实验推测出了RhB的降解过程以及*E.coli*的灭活过程中可能发生的反应机制。本研究可为开发新型高效光催化剂和环保灭菌方法提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

主要试剂包括氯化铟( $\text{InCl}_3$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),硫酸铟( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ),LB肉汤,LB营养琼脂,硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ ),黑磷晶体(BP),乙二醇( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ),氯化镉( $\text{CdCl}_2$ ),硫脲( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )。无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )。

### 1.2 $\text{In}_2\text{O}_3$ 的制备

称取 $\text{InCl}_3$  0.221 g(1 mmol)置入烧杯中,加入10 mL蒸馏水,室温下搅拌至澄清透明,此时缓慢加入 $\text{NaOH}$ 颗粒0.2 g(5 mmol),待搅拌均匀后量取5 mL乙二醇加入烧杯中,搅拌30 min后将反应液加入到聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中密封。在180 °C下持续反应16 h,自然冷却至室温。过滤后得到白色固体粉末产品,依次用无水乙醇、蒸馏水洗涤几次,60 °C真空干燥12 h,将干燥后的产物用马弗炉在500 °C煅烧3 h后取出,研磨后得到 $\text{In}_2\text{O}_3$ 。

### 1.3 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 的制备

将含水氯化镉( $\text{CdCl}_2$ ),硫酸铟( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ),硫脲( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )按物质的量配比为1:1:4加入到50 mL蒸馏水中搅拌30 min,然后将溶液转移至反应釜内,置于烘箱内,180 °C恒温反应13 h后,将反应釜自然冷却至室温,弃去上清液,将产物依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,于80 °C真空干燥24 h,得到粉末,最后将其放入马弗炉中升温400 °C反应1 h后降至室温,从而得到 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 颗粒。

### 1.4 $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$ 复合催化剂的制备

将含水氯化镉( $\text{CdCl}_2$ ),硫酸铟( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ),硫脲( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )按物质的量配比为1:1:4加入到45 mL蒸馏水中,通过物质的量计算预计得到的 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 的质量,然后加入与 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 质量相应倍数( $X=50$ 、20、10)的 $\text{In}_2\text{O}_3$ 。将相应质量比的BP(2%复合催化剂)置于5 mL N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶

液中, 超声 30 min, 超声结束后倒入上述混合液当中, 搅拌 300 min, 转移至反应釜内, 然后将反应釜置于 180 °C 的烘箱内, 恒温反应 13 h 后, 将反应釜自然冷却至室温, 弃去上清液, 将产物依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 于 80 °C 烘箱内干燥 13 h, 得到粉末, 最后将其放入马弗炉中升温 400 °C, 加热 1 h 后取出, 等待降至室温, 研磨, 得到催化剂 (2% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP、5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP、10% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP)。

### 1.5 样品光催化活性测试

向烧杯中加入 50 mL RhB (20 mg·L<sup>-1</sup>) 溶液与 25 mg 催化剂, 实验前在黑暗条件下超声 10 min, 搅拌 20 min, 使催化剂均匀分布以建立吸附-脱附平衡, 随后进行光照实验。以 500W 氙灯作为光源, 装上滤光片 (420 nm), 光照开始后每 20 min 取 2.5 mL 上层清液, 用滤膜 ( $d=45 \mu\text{m}$ ) 过滤, 利用紫外-可见分光光度计测试清液在 540 nm 的吸光度, 根据式 (1) 计算 RhB 的去除率。

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $R$  为 RhB 的去除率, %;  $C_0$  为初始吸光度;  $C_t$  为  $t$  时刻清液的吸光度,  $t$  为反应时间, min。

### 1.6 自由基淬灭实验

为了确定在光催化降解体系中参与反应的活性物种, 进行了自由基淬灭实验。实验中加入异丙醇 (1 mmol·L<sup>-1</sup> IPA)、乙二胺四乙酸二钠 (1 mmol·L<sup>-1</sup> DTA-2Na) 和抗坏血酸 (1 mmol·L<sup>-1</sup> AC) 等活性物种清除剂, 选择性地淬灭体系中产生的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )、空穴 ( $h^+$ ), 超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ )。实验步骤和试剂用量与 1.5 节一致。

### 1.7 灭菌实验

在进行光催化灭活细菌实验之前, 将所需要的仪器以及试剂放入安全柜中, 打开紫外灯, 设定 30 min, 通风 15 min。取原菌液 ( $1 \times 10^8 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 4  $\mu\text{L}$ , 加入到 3.6 mL 已灭菌的氯化钠稀释液中依次稀释, 取 4 mL  $1 \times 10^7 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$  加入到 36 mL 催化剂溶液中, 然后取 0 min 样品之后放入光催化系统中。然后开始开灯进行光催化灭活细菌实验。在不同的时间间隔 (30、60、90、120 min) 进行取样, 收集样品用灭菌的氯化钠 (NaCl) 水溶液连续稀释到  $1 \times 10^4 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。然后将 1 mL 稀释的样品立即涂抹在营养琼脂平板上, 并在 37 °C 恒温培养 12 h, 以确定存活细胞的数量。使用平板计数法, 计算出每个光催化剂的灭菌率并绘制成图。

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\eta$  为灭菌率, %;  $A_0$  为未光照菌落数;  $A_t$  为  $t$  时刻光照后菌落数,  $t$  为反应时间, min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、BP 以及 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合材料的 XRD 图谱。由图 1(a) 可见, 纯品 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的平面  $2\theta$  在 27.2 °和 47.4 °分别对应的是 (311) 和 (440) 晶面, 与标准卡片 JCPDS# 27-0060 相符合<sup>[28]</sup>。纯品 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 30.46°、37.58°、50.92°、60.9°位置出现的特征峰与卡片库中 JCPDS#71-2195 号卡片中 (222)、(400)、(440)、(622) 晶面相对应<sup>[41]</sup>。纯 BP 在  $2\theta$  值为 16.9 °、34.2 °、52.3 °、54.6 °出现了特征峰, 对应着 (020)、(040)、(060)、(042) 晶面与标准卡片库中 JCPDS#73-1358 号卡片一致<sup>[29]</sup>。制备的 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合材料与纯品 BP、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有着相似的峰形, 与纯品 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰位置一致。此外, 分别在 34.2 °、27.2 °处出现了特征峰, 对应着 BP 的 (040) 与 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>(311) 晶面<sup>[30-31]</sup>。由图 1(b) 可见, 在 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 中, 在 34.2 °出现了 BP 的特征峰。而 2% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 没有出现特征峰的原因可能是 BP 的掺杂量较少。3 种复合材料的特征峰出现位置一致, 并且没有出现其他物质的特征衍射峰, 证明所制备催化剂的纯度较高。

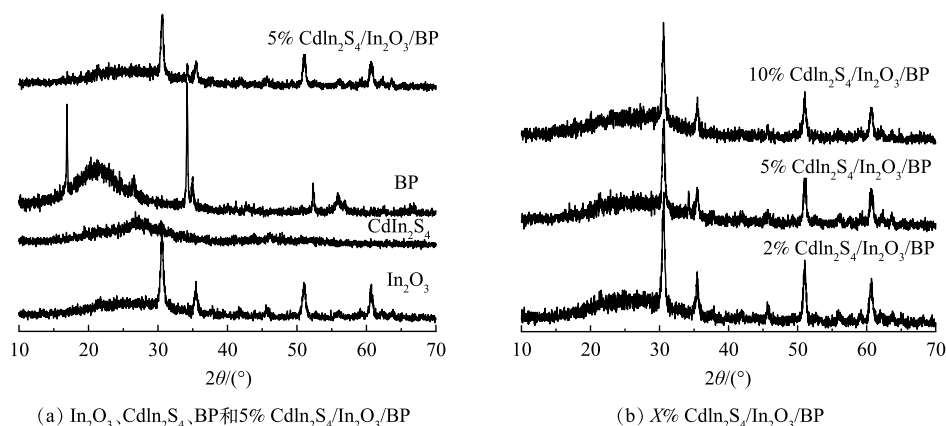


图1 纯品  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、BP 和  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of pure  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , BP and  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$

## 2.2 FT-IR 分析

图 2(a) 为纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 和  $5\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  的 FT-IR 谱图。可见，所制备的所有样品在  $1\,390\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,640\text{ cm}^{-1}$  处均有吸收峰，归因于样品所吸附水分子的弯曲振动峰<sup>[32]</sup>；在  $3\,440\text{ cm}^{-1}$  附近出现的宽吸收带对应的是 O—H 键的振动<sup>[33]</sup>。纯品  $\text{In}_2\text{O}_3$  在  $540$ 、 $565$  和  $600\text{ cm}^{-1}$  处出现了 3 个尖锐的吸收峰，与文献中  $\text{In}_2\text{O}_3$  的出峰位置一致<sup>[34]</sup>，可归因为 In—O 键的声子振动，同时也说明了  $\text{In}_2\text{O}_3$  以立方体的形式存在<sup>[35]</sup>。纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  在  $1\,100\text{ cm}^{-1}$  附近出现了 1 个较宽的吸收带，对应的是 In-S 键的伸缩振动峰<sup>[36]</sup>。纯品 BP 在  $1\,006\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,160\text{ cm}^{-1}$  处出现了特征峰，与文献中的出峰位置一致<sup>[37]</sup>。 $5\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  复合材料具备上述 3 种单品材料的特征峰，均有  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、BP 3 种典型的振动模式。图 2(b) 为 3 种不同掺杂比例的  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  所制备催化剂的红外 FT-IR 谱图。由图 2(b) 可以发现，3 种样品出现特征峰的位置相同，此外， $883\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,970\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰峰值，随着  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  的掺杂量的增加而逐渐增大。

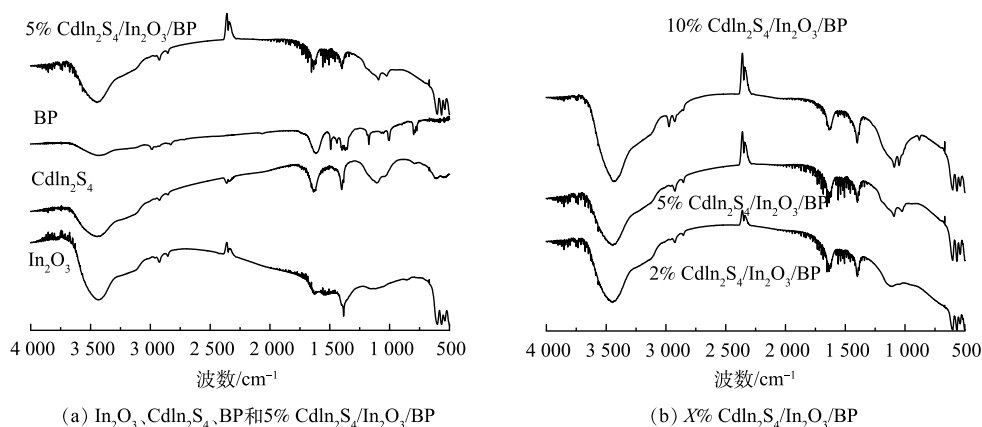


图2 纯品  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、BP 和  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of pure  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , BP and  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$

## 2.3 SEM 分析

图 3 为纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$  以及  $5\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3$  和  $5\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  的 SEM 微观结构表征图。由图 3 可以看出，纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  整体呈现出直径约为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  的纳米花球状结构，且可以看到花球是由多个类似的纳米片组合而成的，其表面可以看到很多的空隙。这种结构可以增大材料的表

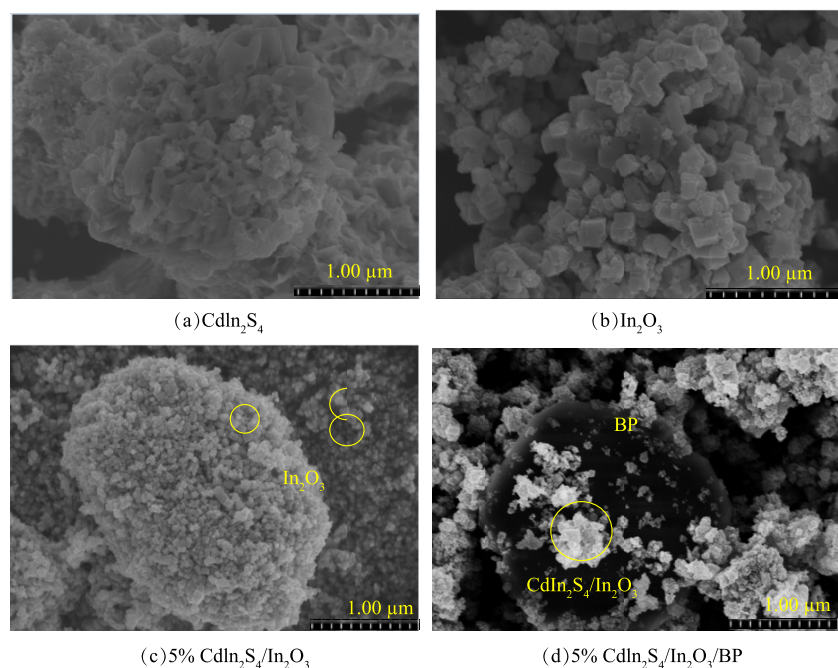


图 3  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ 、和 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$ (d) 的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$

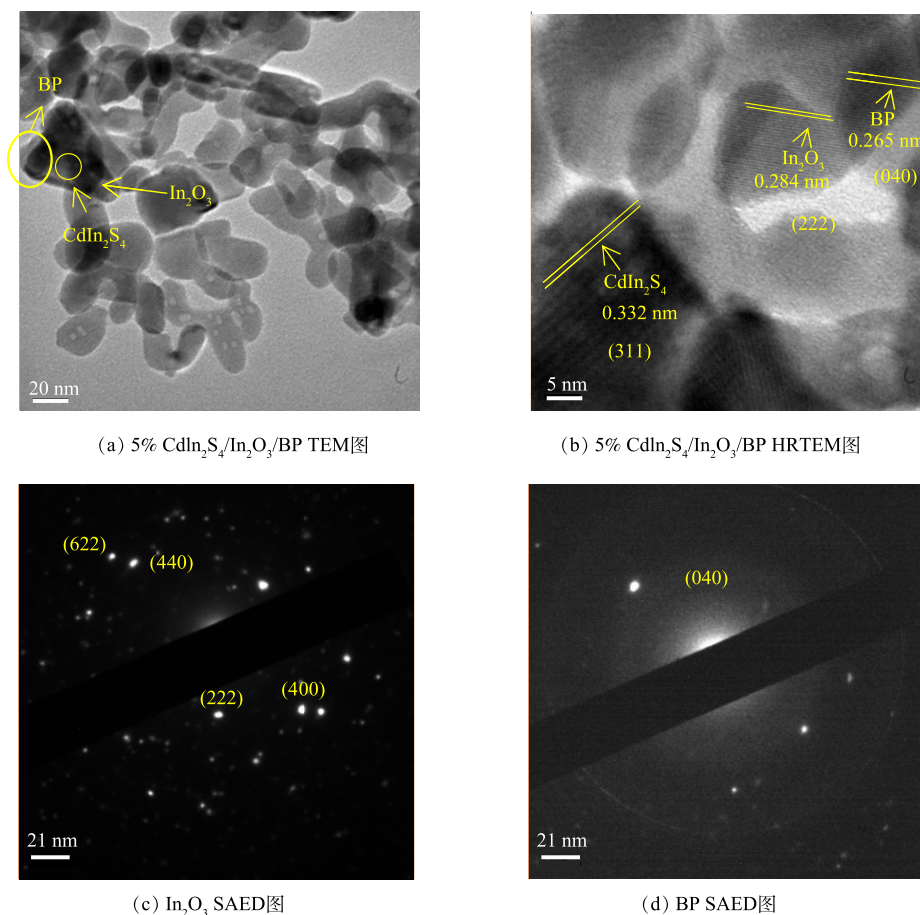
面积, 有利于和其他催化剂的复合<sup>[38]</sup>(图 3(a))。由图 3(b) 可以看出纯品  $\text{In}_2\text{O}_3$  为 40~80 nm 的立方体结构。由图 3(c) 可以看出,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  的纳米花球附着在由  $\text{In}_2\text{O}_3$  立方体结构组成的平面上, 同时, 花球上的空隙被  $\text{In}_2\text{O}_3$  颗粒填满。由图 3(d) 可以清楚看到  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3$  附着在黑磷基底上, 复合催化剂表现出了  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  共同的优点, 结构均匀且纳米片更小。结合图 3 (a)~(d) 综合分析可以得出结论: 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  改变了 3 种单品的形貌, 催化剂比表面积较大, 导致其与反应物分子接触面积就更大, 从而可提高复合材料的光催化活性。

#### 2.4 TEM 分析

由图 4(a) 中可以观察到 3 种物质。图像中黑色的阴影部分为黑磷, 球状的  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  大量附着在  $\text{In}_2\text{O}_3$  上, 复合后的  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3$  一部分沉积在黑磷上。这说明该复合催化剂 Z 型异质结构建成成功。由图 4(b) 可以清楚的观察到催化剂表面条纹清晰的晶格, 晶格条纹间距为 0.284 nm 对应的是  $\text{In}_2\text{O}_3$  的 (222) 晶面<sup>[27]</sup>, 晶格条纹间距为 0.332 nm 对应为  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  的 (311) 晶面<sup>[28]</sup>, 晶格条纹间距为 0.265 nm 对应 BP 的 (040) 晶面。这与文献中的研究结果一致<sup>[39]</sup>。由图 4(c) 中可见  $\text{In}_2\text{O}_3$  的立方体结构<sup>[28]</sup>。这与 SEM 和 FT-IR 的表征结果一致。由图 4(d) 可见, SAED 测得的晶面与标准卡片 JCPDS#73-1358 一致<sup>[40]</sup>。

#### 2.5 XPS 分析

为了获取复合材料表面各元素的化学形态, 对 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  以及 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3$  复合材料进行了 XPS 分析, 结果如图 5 所示。图 5(a) 可以看出, 2 种复合材料的全谱中主要存在着 Cd、In、S、O、C、P 6 种元素, 没有其他元素存在, 说明 2 种复合材料纯度较高。在 284.65 eV 出现的  $\text{C}1s$  峰, 归因于催化剂表面吸附了  $\text{CO}_2$ <sup>[41]</sup>。与 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3$  相比, 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  在 133.7 eV 处出现了新的衍射峰, 经过数据库和文献查证是 P 元素的峰<sup>[42]</sup>, 证明三元复合催化剂中有 BP 的存在。图 5(b) 中上曲线结合能位于 168.9 eV 处的衍射峰对应着  $\text{S}2p_{1/2}$ , 下曲线在 167.6 eV 处和 169 eV 处的衍射峰对应着  $\text{S}2p_{3/2}$  和  $\text{S}2p_{1/2}$ , 表明 S 以  $\text{S}^{2-}$  形式存在<sup>[43]</sup>。由图 5(c) 可见, 电子结合能于 444.2 eV 和 451.8 eV 处的 2 个对称峰对应于  $\text{In}3d_{5/2}$  和  $\text{In}3d_{3/2}$ , 结合能差值为 7.6 eV。这说明 In 离

(a) 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP TEM图(b) 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP HRTEM图(c) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SAED图

(d) BP SAED图

图4 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP的TEM图和HRTEM图, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和BP的SAED图Fig. 4 TEM and HRTEM images of 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP, SAED images of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BP

子以 In<sup>3+</sup>形式存在, 与文献中一致<sup>[44]</sup>。图 5(c) 中 2 种复合材料的衍射峰位置基本一致<sup>[35]</sup>。图 5(d) 为 O1s 谱图, 分别在 529.6 eV 和 532.1 eV 处出现了衍射峰, 529.6 eV 处的峰为化学吸附水产生的衍射峰, 532.1 eV 处的峰归因于 O 原子和 In 原子的晶格振动。此结果说明形成 In-O 键, 表明了存在正二价的 O<sup>[45]</sup>。图 5(e) 中的两种复合材料在结合能位于 405 eV 和 406.1 eV 处的峰对应于 Cd3d<sub>5/2</sub>, 根据文献和数据库查证, 说明 Cd 以 Cd<sup>2+</sup>形式存在于 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 化合物中<sup>[38]</sup>。与 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对比, 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 的 S2p、In3d、Cd3d 的结合能均发生了偏移, 说明 S、In、Cd 元素的化学环境发生了变化<sup>[46]</sup>。结合能的变化进一步证实了 Z 型异质结构的存在, 而且结合能发生的偏移也有助于电子的快速输运<sup>[18]</sup>。

## 2.6 DRS 分析

利用紫外-可见漫反射光谱法 (DRS) 测得纯品 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BP 以及 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 的光吸收性能。图 6(a) 中纯 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸收带边在 485 nm 左右, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的最大吸收带边在 582 nm 左右, 而 BP 的最大吸附边缘在 695 nm 左右。说明 BP 对可见光有良好的吸收, 这可能是其本身内部带隙较窄的原因<sup>[47]</sup>。将 3 种物质复合以后, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 的吸收边长分别达到了 512、542、502 nm。3 种复合材料均发生了不同程度的红移现象, 且复合材料对可见光的吸附能力均优于纯品 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这说明 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 和 BP 的引入成功拓宽了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光吸收范围。由图 6(a) 中可以看到, CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 掺杂比例在 5% 时达到了最大的吸收带边, 当 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 掺杂比例大于 5% 时, 复合材料的吸收带边变小, 说明 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 的光吸收性能最佳。以测得的 DRS 数据为基础, 根据 Kubelka-Munk(式

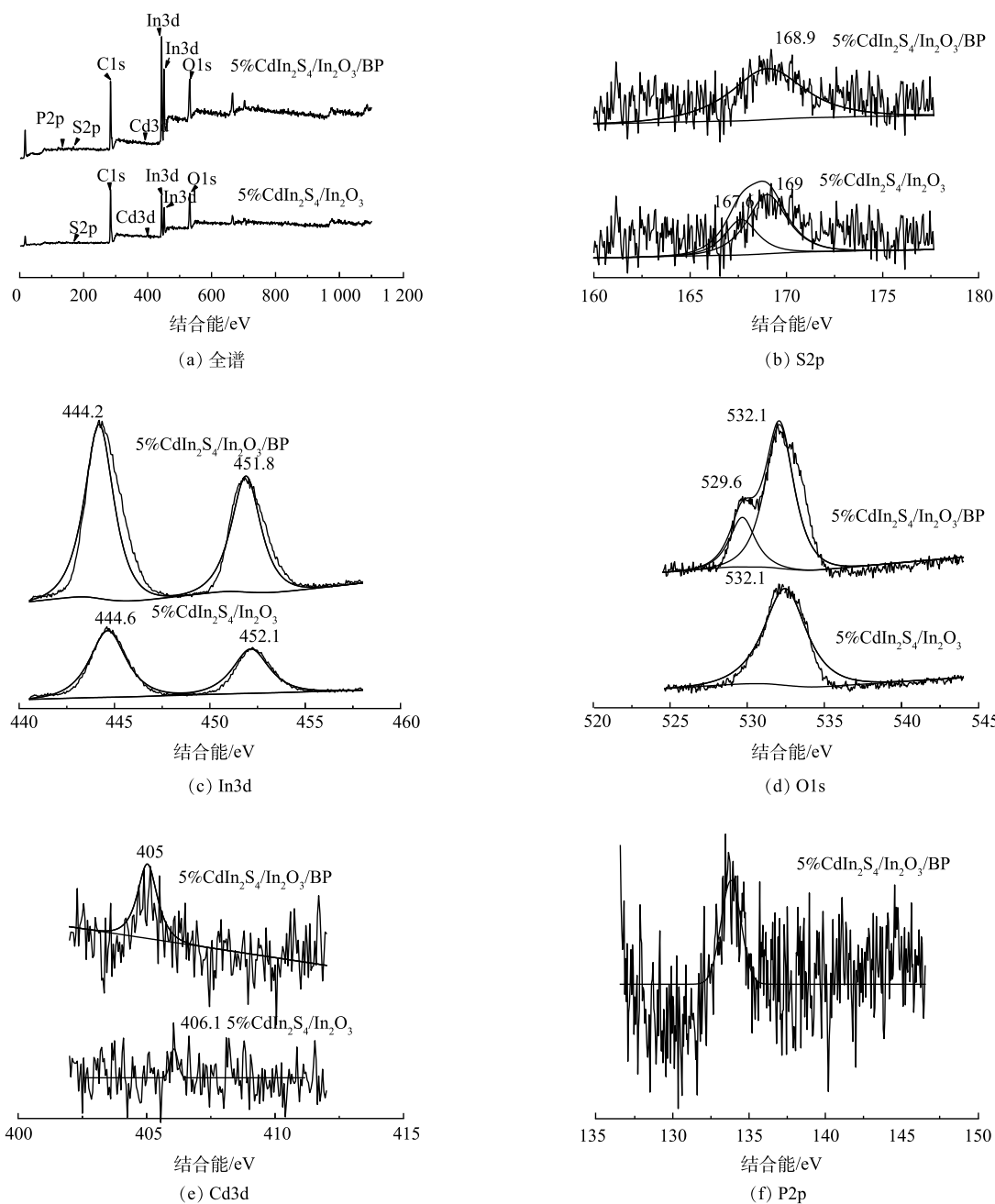


图 5 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 和 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XPS 图  
 Fig. 5 XPS spectra of 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP and 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(3) 求得复合材料的带隙能。

$$(\alpha h\nu)^n = k(h\nu - E_g) \tag{3}$$

式中： $\alpha$ 是吸收系数， $k$ 是常数， $h\nu$ 是光子能量， $E_g$ 是带隙吸收能， $n$ 是常数(直接半导体  $n=2$ ，间接半导体  $n=1/2$ ，对于 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合材料， $n=2$ )。由图 6 (b) 可见，纯品 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BP 的带隙能值分别是 2.26、2.78、1.76 eV，与之前的文献相符合。2% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 为 2.67 eV，5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 为 2.57 eV，10% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 为 2.69 eV。

为进一步探讨光催化灭菌的反应机理，用 Mulliken 电负性理论并根据式 (4) 分别对 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、

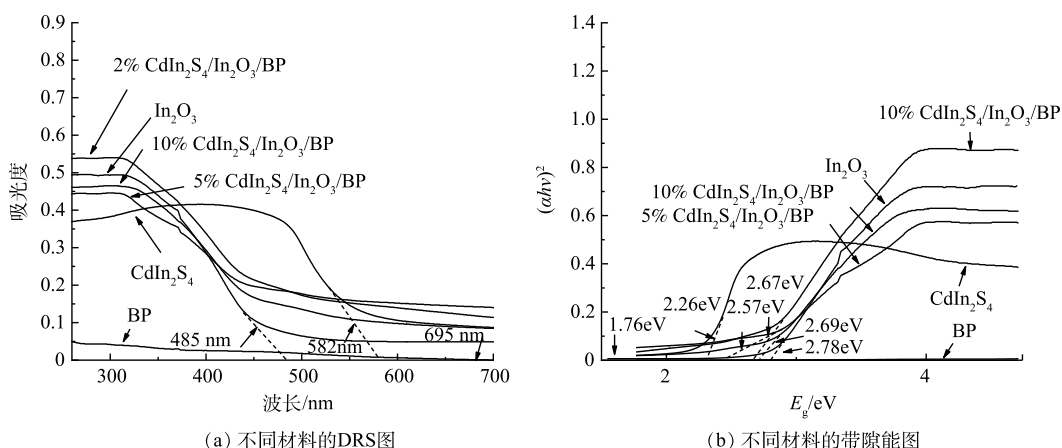


图6 纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 和  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  紫外漫反射光谱图和带隙能谱图

Fig. 6 UV-Vis spectrum and band gap energy spectrum of pure  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP and  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$

$\text{In}_2\text{O}_3$  和 BP 的价带和导带位置进行计算。

$$E_{\text{VB}} = X - E_c + 0.5E_g \quad (4)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_g \quad (5)$$

式中： $X$ 是半导体的电负性（组成原子绝对电负性的几何平均值）， $X_{(\text{CdIn}_2\text{S}_4)}=4.84$ ， $X_{(\text{In}_2\text{O}_3)}=5.28$ ， $X_{(\text{BP})}=5.62$ ； $E_c$ 是以氢为基准自由电子能（ $E_c=4.5\text{eV}$ ）半导体的带隙能； $E_{\text{VB}}$ 、 $E_{\text{CB}}$ 分别是价带和导带的边缘电位。通过计算得到  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  的价带和导带电位分别为  $+1.47\text{eV}$  和  $-0.79\text{eV}$ ， $\text{In}_2\text{O}_3$  的价带和导带电位分别为  $+2.17\text{eV}$  和  $-0.61\text{eV}$ ，BP 的价带和导带电位分别为  $+2.0\text{eV}$  和  $+0.24\text{eV}$ 。

## 2.7 罗丹明 B 的光降解性能

如图7所示，在纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 的存在下对罗丹明 B 的降解率分别为 61.3%、57%、54.7%，说明单品的催化剂有着一定的光催化活性。而复合之后的催化剂在氙灯照射下对于罗丹明 B 的脱色有显著提升，证明复合材料的光催化活性有所提升。当掺杂了不同比例的  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  时，所制得的复合材料与纯品催化剂相比，对于染料溶液的降解率都有提高，2%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$ 、5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$ 、10%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  对罗丹明 B 的降解率分别达到了 87.9%、94.7%、81%。其中，对罗丹明 B 降解率最高的是 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$ ，与纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 相比，降解率分别提高了 33.4%、37.7%、40%。光降解实验结果与 DRS 表征数据一致：5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  光催化剂的带隙能值最小，光催化性能最好。

## 2.8 活性物种分析

为了进一步研究光生载流子及活性基团在光催化降解实验中的作用，所以进行了自由基淬灭实验，结果如图8所示。当 IPA 加入后，对罗丹明 B 的降解率略有下降，由 94.7% 下降到了 90.2%；而在添加 EDTA-2Na 后，复合材料对罗丹明 B 的降解率为 84.3%；在反应体系中加入 AC 后，降解率为 40.3%。这说明  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  这 3 种活性物质都参与了光催化降解罗丹明 B 的过

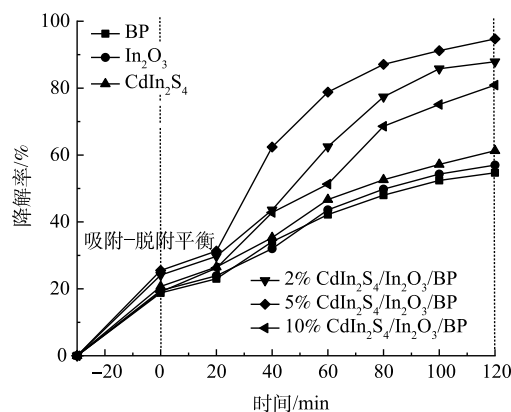


图7 纯  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 与  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  对 RhB 的光降解效果

Fig. 7 Photodegradation of RhB by pure  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP and  $X\% \text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$



程, 其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 是参与反应主要的活性物质。根据上述结果可知, 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 在光催化降解反应体系中, 可生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 等活性物种, 其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 在反应过程中起主导作用, 在降解反应中贡献排序为 $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ 。

## 2.9 光催化灭菌性能

为了考察所制备光催化剂的灭菌活性, 通过光催化灭活 *E.coli* 实验分别对纯品 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BP 以及 X% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 的灭菌能力作出分析。将相同浓度的 *E.coli* 放入相同浓度 (0.5 g·L<sup>-1</sup>) 的抗菌剂中并在氙灯下照射 120 min, 采用稀释平板法计数评价合成光催化材料的灭菌效果, 具体实验结果见图 9 和图 10。

如图 10 所示, 无光照有催化剂和有光照无催化剂的对照组对 *E.coli* 的灭菌率较低, 反应 120 min 后, 分别达到了 11.5% 和 9.7%。这表明仅有光照射或仅有催化剂的灭菌效果均较差。光照 120 min 后, 纯品 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BP 对大肠杆菌的灭菌率分别是 45.4%、42.3%、37.3%, 而掺杂不同比例 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合材料在光照条件下, 对 *E.coli* 有更高的灭菌率, 且灭菌率随着光照时间的增加而逐渐提高。复合催化剂与纯品催化剂相比, 灭菌率均有很大提升。结合表征数据, 这可能归因于 CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 BP 复合后, 提高了催化剂的光催化灭菌性能。由图 10 可以看到,

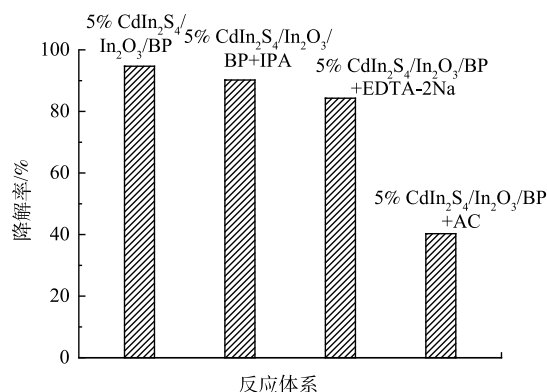


图 8 不同自由基淬灭剂对 RhB 光降解的影响

Fig. 8 Effects of different scavengers on RhB photodegradation

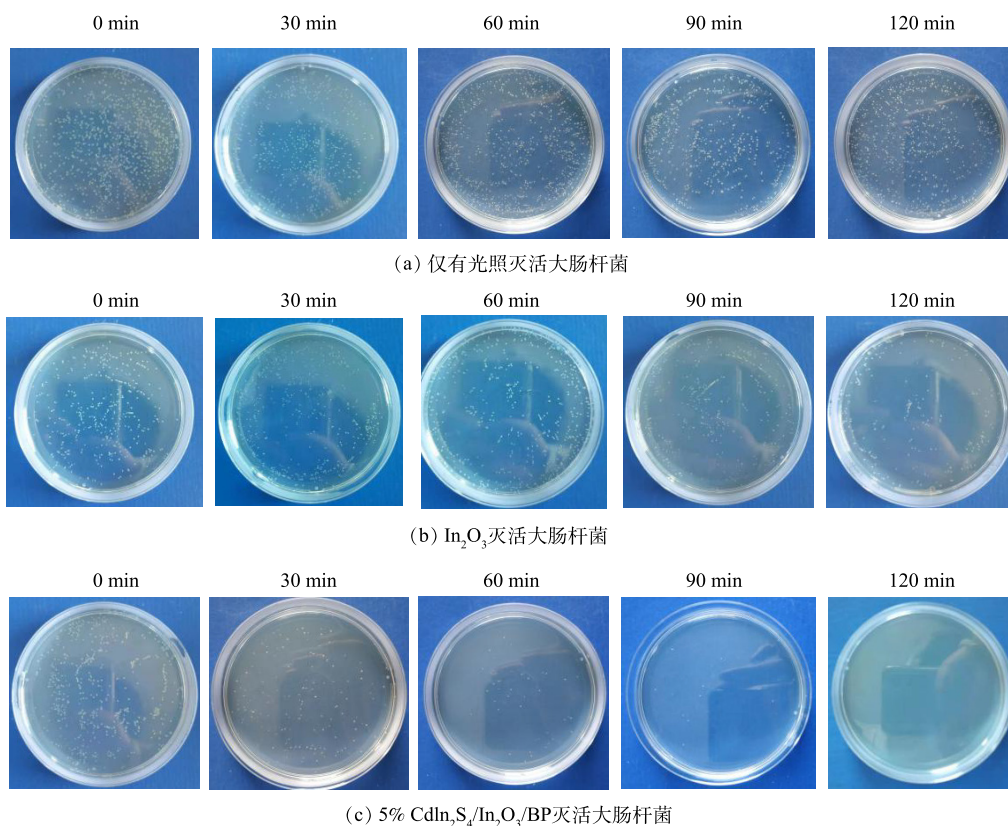


图 9 不同催化剂光催化灭活大肠杆菌效果图

Fig. 9 Photocatalytic inactivation of *E. coli* by different catalysts

5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  具有最佳的灭菌能力, 光照 120 min 后灭菌率达到了 100%, 相较于纯品  $\text{In}_2\text{O}_3$  提高了 57.7%。但随着  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  掺杂量的进一步增加, 光催化灭菌效果反而下降, 所以 5% 的  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  为最佳掺杂比例。这与之前的表征实验和光催化降解罗丹明 B 的实验结果一致。

### 2.10 反应机理分析

根据上述实验分析的结果并结合以往报道的文献, 推测了  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  复合材料降解罗丹明 B 以及灭活 *E.coli* 的反应机理图 (图 11)。从 2.6 得出了图中导带和价带的位置, 推测  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 之间存在着 II 型异质结或 Z 型异质结两种相互作用机制。如果为 II 型异质结构,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 BP 价带上的  $\text{h}^+$  倾向于迁移到  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  价带上,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  价带位置 (1.47 eV) 要低于  $\text{OH}^-$  (1.99 eV) 或者  $\text{H}_2\text{O}$  (2.68 eV), 这使得  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  价带上积聚的  $\text{h}^+$  无法与吸附在表面的  $\text{OH}^-$  或者  $\text{H}_2\text{O}$  分子氧化成  $\cdot\text{OH}$ , 但根据自由基捕获实验结果证明复合催化剂在光降解体系中可以产生  $\cdot\text{OH}$ , 所以为 II 型异质结构的假设是错误的。因此, 推测  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  复合材料的结构为双重 Z 型异质结, 在可见光的照射下,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  受到激发,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 BP 导带上的  $\text{e}^-$  会迅速的向  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  价带迁移与  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  价带上产生的光诱导空穴重合, 这一过程抑制  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 光生载流子的重组。停留在  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  导带上的  $\text{e}^-$  具有更强的还原能力, 因为  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  导带的位置 (-0.79 eV) 比  $\text{O}_2$  (-0.046 eV) 更负, 所以在可见光的激发下,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  导带上的  $\text{e}^-$  会转移到催化剂的表面上, 并与溶液中的  $\text{O}_2$  发生反应, 生成  $\cdot\text{O}_2^-$ 。停留在  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 BP 价带上的  $\text{h}^+$  处于低能级, 其具有很强的氧化能力,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 BP 的价带位置分别为 2.17 eV 和 2.0 eV, 要高于  $\text{OH}^-$  (1.99 eV), 可以与  $\text{OH}^-$  发生反应生成  $\cdot\text{OH}$ , 这一假设结果与淬灭实验结果一致, 因此,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  为双重 Z 型异质结构。生成的活性氧物种 ( $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ ) 可以加快对 RhB 的降解, 也可以氧化 *E.coli* 中的辅酶, 从而抑制辅酶 A 在 *E.coli* 中的作用, 降低了 *E.coli* 内蛋白质与糖类的正常代谢, 从而导致 *E.coli* 死亡<sup>[48]</sup>。

### 3 结论

1) 将  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  和 BP 复合得到复合材料  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$ , 通过表征可知  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  能够被可见光激发, 光催化性能得到了增强, 制备的纳米花球状的  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  和立方体  $\text{In}_2\text{O}_3$  成功合并附着在黑磷基底上,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 形成了双重 Z 型异质结结构。

2) 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  光催化剂对 RhB 的降解率最高, 达到了 94.7%, 与纯品  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、BP 相比, 降解率分别提高了 33.4%、37.7%、40%; 5%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{In}_2\text{O}_3/\text{BP}$  光催化剂对 *E.coli* 的灭菌率

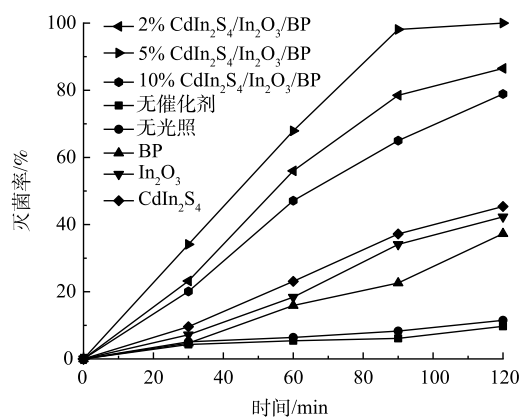


图 10 不同催化剂对大肠杆菌的灭菌率图

Fig. 10 Sterilization rates of *E. coli* by different catalysts

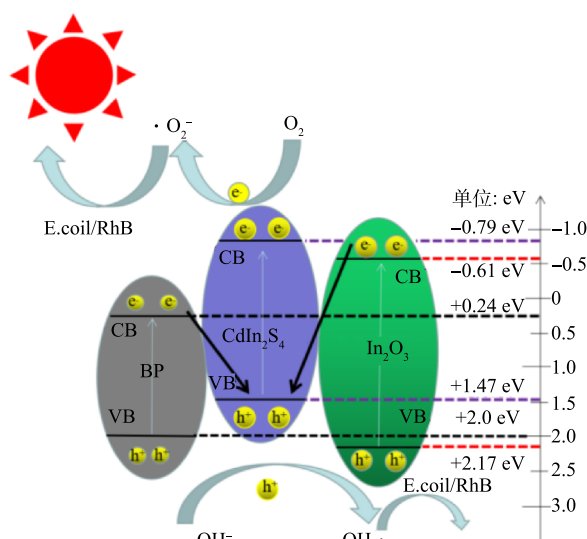


图 11 反应机理示意图

Fig. 11 Schematic representation of the reaction mechanism

也达到最高, 为 100%。

3) CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP 复合催化剂在可见光激发下生成的 e<sup>-</sup>与溶液中的氧分子发生反应, 得到的·O<sub>2</sub><sup>-</sup>为降解实验和灭菌实验中起主要作用的活性物质。

## 参 考 文 献

- [1] WU Q, LIU X, LI B, et al. Eco-friendly and degradable red phosphorus nanoparticles for rapid microbial sterilization under visible light[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 67: 70-79.
- [2] LV S W, LIU J M, et al. A novel photocatalytic platform based on the newly-constructed ternary composites with a double p-n heterojunction for contaminants degradation and bacteria inactivation: ScienceDirect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 409: 128269.
- [3] DUTTA V, SHARMA S, RAIZADA P, et al. Recent progress on bismuth-based Z-scheme semiconductor photocatalysts for energy and environmental applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104505.
- [4] GONG M, XIAO S, YUX, et al. Research progress of photocatalytic sterilization over semiconductors[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(34): 19278-19284.
- [5] XIA P, CAO S, ZHU B, et al. Designing a 0D/2D S - Scheme heterojunction over polymeric carbon nitride for visible - light photocatalytic inactivation of bacteria[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(13): 5256-5263.
- [6] UDDIN A, RAUF A, WU T, et al. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/oxygen doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> towards photocatalytic BPA degradation: Balance of oxygen between metal oxides and doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 261-273.
- [7] SAEED F, FAROOQ A, ALI A, et al. Anomalous optical behavior in pyramid-like indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanostructures[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2020, 262: 114781.
- [8] MA L, FAN H, TIAN H, et al. The n-ZnO/n-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction formed by a surface-modification and their potential barrier-control in methanal gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016, 222: 508-516.
- [9] ZHU Q, SUN Y, XU S, et al. Rational design of 3D/2D In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocube/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanosheet heterojunction photocatalyst with large-area "high-speed channels" for photocatalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenol under visible light[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121098.
- [10] CAO S, LIU X, YUAN Y, et al. Solar-to-fuels conversion over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, 147: 940-946.
- [11] HOSAMANI G, JAGADALE B, MANJANNA J, et al. Room temperature ferromagnetism in Gd-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by auto-combustion method[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2020, 31: 7871-7879.
- [12] WANG J, SUN S, ZHOU R, et al. A review: Synthesis, modification and photocatalytic applications of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 78: 1-19.
- [13] LI X, SUN Y, XU J, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub> mediated by atomically thin CuIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> layers[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(8): 690-699.
- [14] ZUO G, WANG Y, TEO W, et al. Ultrathin ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Nanosheets Anchored on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX MXene for Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(28): 11287-11292.
- [15] ZHUGE Z, LIU X, CHEN T, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of different hazardous contaminants by CaIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx Schottky heterojunction: An experimental and mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127838.
- [16] GAO B, DONG S, LIU J, et al. Identification of intermediates and transformation pathways derived from photocatalytic degradation of five antibiotics on ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 826-840.
- [17] 刘慧, 任凤梅, 马海红, 等. CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/复合材料的制备及光降解罗丹明 B[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(12): 5209-5212.
- [18] 赵小丹, 李莉, 武纤纤, 等. 微球形CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/ZnO复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. *化学通报*, 2021, 84(8): 820-828.
- [19] YIN T, LONG L, TANG X, et al. Advancing applications of black phosphorus and bp-analog materials in photo/electrocatalysis through structure engineering and surface modulation[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(19): 2001431.
- [20] WU S, HUI K, HUI K. 2D black phosphorus: From preparation to applications for electrochemical energy storage[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(5): 1700491.
- [21] SHEN Z, SUN S, WANG W, et al. A black-red phosphorus heterostructure for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3285-3288.
- [22] REN X, LI Z, HUANG Z, et al. Environmentally robust black phosphorus nanosheets in solution: Application for self-powered photodetector[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(18): 1606834.
- [23] ZHENG Y, CHEN Y, GAO B, et al. Phosphorene-based heterostructured photocatalysts[J]. *Engineering*, 2021, 7(7): 991-1001.
- [24] VY T, SOKLASKI R, LIANG Y, et al. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus[J]. *Physical Review*

- B, 2014, 89(23): 235319.
- [25] LEE H, LEE S, WON J, et al. Stable semiconductor black phosphorus (BP)/titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) hybrid photocatalysts[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8691.
- [26] 沈志凯, 元勇军, 于振涛, 等. 黑磷纳米光催化材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2021, 40(7): 493-507.
- [27] 李英华, 南瑞斌, 李海波, 等. 黑磷纳米片在可见光驱动下降解甲基橙的研究[J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(1): 451-457.
- [28] MOUSAVI-KAMAZANI M, SALAVATI-NIASARI M, GOUDARZI M, et al. Hydrothermal synthesis of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanostructures using new starting reagent for elevating solar cells efficiency[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 242(1): 653-661.
- [29] ZHANG Z, HE D, et al. Synthesis of graphene/black phosphorus hybrid with highly stable P-C bond towards the enhancement of photocatalytic activity.[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 950-956.
- [30] YANG J, JING R, WANG P, et al. Black phosphorus nanosheets and ZnAl-LDH nanocomposite as environmental-friendly photocatalysts for the degradation of Methylene blue under visible light irradiation[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 200: 105902.
- [31] LI Y, WANG X, et al. A novel binary visible-light-driven photocatalyst type-I CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions coupling with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Synthesis, characterization, photocatalytic activity for Reactive Blue 19 degradation and mechanism analysis: ScienceDirect[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 587: 124322.
- [32] KKPA B, LSC B, SSM C, et al. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocapsules for rapid photodegradation of crystal violet dye under sunlight[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 561: 287-297.
- [33] YAO R, FU X, LI W, et al. Bias stress stability of solution-processed nano indium oxide thin film transistor[J]. *Micromachines*, 2021, 12(2): 111.
- [34] CHEN S, YU X, ZHANG H, et al. Preparation, characterization and activity evaluation of heterostructure In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In(OH)<sub>3</sub> photocatalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1-3): 735-740.
- [35] WANG D, WANG X, et al. Preparation of high proportion of Z-scheme Er<sup>3+</sup>: Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>@Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for enhanced visible-light driven photocatalytic hydrogen production[J]. *Materials Science and Engineering:B*, 2020, 257: 114549.
- [36] 张开莲, 杨凯, 李笑笑, 等. 一步水热合成In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>异质结微球及其光催化性能[J]. *化工学报*, 2020, 71(8): 3602-3613.
- [37] HE C, QIAN H, LI X, et al. Visible-light-driven CeO<sub>2</sub>/black phosphorus heterostructure with enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2019, 30: 593-599.
- [38] SUN M, ZHAO X, 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(Jun.15): 328-336.
- [39] CHEN P, GUO Z, CUI K, et al. Photo-induced degradation of norfloxacin by nanosilver modified two-dimensional black phosphorus[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 103: 106188.
- [40] MACHABAPHALA MK, HLEKELELE L, DLAMINI LN. A heterostructure of black phosphorus and zirconium-based MOF as a photocatalyst for photocatalytic applications: ScienceDirect[J]. *Materials Letters*, 2020, 281: 128660.
- [41] NAHARFATEMA K, WON-CHUNOH. A comparative electrochemical study of non-enzymatic glucose, ascorbic acid, and albumin detection by using a ternary mesoporous metal oxide (ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) modified graphene composite based biosensor[J]. *RSC Advances*, 2011, 11: 4256-4269.
- [42] LUO W, ZEMLYANOV D, MILLIGAN C, et al. Surface chemistry of black phosphorus under a controlled oxidative environment[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(43): 434002.
- [43] ZHANG Q Q, WANG J X, YE X J, et al. Self-assembly of CdS/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterostructure with enhanced photocascade synthesis of schiff base compounds in an aromatic alcohols and nitrobenzene system with visible light[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 46735-46745.
- [44] BERESTOK T, GUARDIA P, PORTALS J B, et al. Surface chemistry and nano-/microstructure engineering on photocatalytic In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocrystals[J]. *Langmuir*, 2018, 34(22): 6470-6479.
- [45] YANG Y, GUAN C, CHEN S. Structural characterization and catalytic sterilization performance of a TiO<sub>2</sub> nano-hotocatalyst[J]. *Food Science and Nutrition*, 2020, 8: 3638-3646.
- [46] ZHANG F, LI X, ZHAO Q, et al. Rational design of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoheterostructures: Efficient photocatalyst for gaseous 1, 2-Dichlorobenzene degradation and mechanistic insight[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(9): 4554-4562.
- [47] BAI X, LI J. Photocatalytic hydrogen evolution over Cr<sup>3+</sup> doped porous CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> photocatalysts under visible light irradiation[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 486: 181-186.
- [48] LIU H, YANG C. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus helveticus* by ZnO and TiO<sub>2</sub> activated with ultraviolet light[J]. *Process Biochemistry*, 2003, 39(4): 475-481.

(责任编辑: 曲娜)

## RhB photodegradation and *E. coli* photocatalytic sterilization by CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP composite visible photocatalysts

YANG Xiaoyu, OU Xiaoxia\*, ZHAO Ke, CHEN Pu, LIANG Chunyang

College of Environment and Resource, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China

\*Corresponding author, E-mail: ouxiaoxia@dlnu.edu.cn

**Abstract** CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP ternary composite photocatalysts were prepared by hydrothermal method. The prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Rhodamine B (RhB) and Escherichia coli (*E.coli*) were chosen as the target pollutants in photodegradation and sterilization experiments, respectively. The effects of different doping ratios of CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> on the photocatalytic performance of the prepared materials were investigated. The active substances that played a major role in the degradation process were analyzed in free radical capture experiments. The results showed that CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP photocatalysts were successfully prepared. The composite ternary material improved the absorption of visible light by In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and enhanced its photocatalytic activity. Compared to CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the enhanced degradation rate of RhB and the sterilization rate of *E.coli* occurred for CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP, and the best photocatalytic performance was 5% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP. After 120 min illumination, the degradation rate of RhB and the sterilization rate of *E.coli* reached 94.7% and 100%, respectively. ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> played a leading role in the degradation and sterilization process.

**Keywords** CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BP composite; bacterial inactivation; photocatalytic activity; photocatalytic degradation