

ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能

胡新军^{*}, 胡勇, 谢文玲, 李秀兰, 李轩, 陈满骄, 马小燕

(四川理工学院 机械工程学院, 自贡 643000)

摘要: 水热法一步合成 ZnS/还原氧化石墨烯(ZnS/RGO)复合材料,通过 XRD、FTIR、Raman、SEM 分析溶剂(乙醇、水)对 ZnS/RGO 复合材料形貌和结构的影响。结果表明,以乙醇为溶剂制备的 ZnS 颗粒尺寸小、均匀分散在石墨烯片层上,在形成 ZnS 纳米颗粒的同时将氧化石墨烯(GO)还原成石墨烯。对亚甲基蓝(MB)的光催化结果显示,ZnS/RGO 复合材料具有优异的光催化性能,其光催化速率是纯 ZnS 颗粒的 3.7 倍,石墨烯作为优良光生电子的传输通道和收集体能够降低光生电子-空穴对的重新结合率,极大提高了 ZnS/RGO 复合材料的光催化性能。

关键词: 还原氧化石墨烯; ZnS; 复合材料; 水热法; 光催化

中图分类号: TB332; O614.24 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)01-0207-06

Preparation and photocatalytic properties of ZnS/reduced graphene oxide composite

HU Xinjun^{*}, HU Yong, XIE Wenling, LI Xiulan, LI Xuan, CHEN Manjiao, MA Xiaoyan

(College of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The ZnS/reduced graphene oxide (ZnS/RGO) composites were synthesized via a one-pot hydrothermal synthesis. The effects of solvent (ethanol, water) on the morphology and structure of ZnS/RGO composites were analyzed by XRD, FTIR, Raman and SEM. The results show that small ZnS particles uniformly disperse on the graphene sheet when using ethanol as the solvent during the formation of ZnS nanoparticles and the reduction of graphene oxide (GO) occur simultaneously. The photocatalytic activity of the prepared ZnS/RGO composite was examined by the degradation of Methylene blue (MB). The experimental results suggest that the designed ZnS/RGO composite possess superior photocatalytic activity, which is 3.7 fold higher reaction rates for MB degradation than that of the pure ZnS nanoparticles. Graphene, as a good electron collector and transporter to reduce the photoinduced electron-hole pair recombination, can greatly improve the photocatalytic activity of ZnS/RGO composites.

Keywords: reduced graphene oxide; ZnS; composites; hydrothermal method; photocatalysis

近年来,由于日益严重的能源危机和环境污染问题,基于半导体材料(如 TiO₂、ZnS、ZnO)的光催化分解有机污染物的研究受到广泛关注^[1]。其中 ZnS 是 II—VI 族直接宽带隙半导体材料,是最早被人们发现并使用的半导体材料之一,室温下主要以立方闪锌矿(带隙宽度为 3.72 eV)和六方铅锌矿(带隙宽度为 3.77 eV)两种晶体形态存在,具有无毒、化学稳定性好、环境友好及独特的光电性能等特点,被认为是最具发展潜力的光催化材料之

一^[2]。在紫外光照射下,电子-空穴对的分离效率是影响 ZnS 光催化性能的重要因素,当 ZnS 吸收光电子,随之产生的电子-空穴对移动到催化剂表面催化分解有机污染物。然而,处于激发状态下的光生电子和空穴不稳定,极易重新结合,极大的降低了 ZnS 光催化效率^[3]。为了提高 ZnS 的光催化性能,科学家们尝试选择碳材料、金属等与 ZnS 复合,来提高 ZnS 光生电子-空穴对的分离效率,扩大光响应波长范围及对有机污染物的吸附能力^[4-5],

收稿日期: 2018-02-20; 录用日期: 2018-04-10; 网络出版时间: 2018-05-15 09:31

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180509.001>

基金项目: 四川理工学院人才引进项目(2017RCL38; 2017RCL65); 国家自然科学基金青年基金(51301115; 51701133)

通讯作者: 胡新军,博士,讲师,研究方向为功能纳米材料 E-mail: xjhu@suse.edu.cn

引用格式: 胡新军,胡勇,谢文玲,等. ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 207-212.

HU Xinjun, HU Yong, XIE Wenling, et al. Preparation and photocatalytic properties of ZnS/reduced graphene oxide composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1): 207-212 (in Chinese).

研究表明,与碳质材料复合能够大幅增强 ZnS 的光催化性能^[6]。石墨烯作为一种新型碳材料,具有极大的比表面积($2\,630\text{ m}^2/\text{g}$)、极高的电子迁移率和优异的力学性能,在催化、电子器件、能源储存及复合材料等领域得到广泛应用^[7-8]。石墨烯与 ZnS 复合,可作为 ZnS 光生电子的传输通道和收集体,提高光生电子-空穴对的分离效率,同时石墨烯极大的比表面积通过 π - π 共轭作用能与有机污染物相结合,吸附更多有机污染物,极大地提高光催化效率^[9]。但目前已报道的 ZnS/石墨烯复合材料存在制备方法工艺复杂、ZnS 在石墨烯片上的分散差等缺点^[10-11],因此探索一种简单高效的 ZnS/石墨烯复合材料的制备方法在科学研究和工业应用领域具有重要意义。

本文采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),一步水热法制备了高分散性的 ZnS/还原氧化石墨烯(RGO)复合材料,通过 AFM 及 SEM 对 GO 进行表征分析,采用 XRD、SEM、FTIR 及 Raman 等对 ZnS/RGO 复合材料的结构和形貌进行分析,通过对亚甲基蓝(MB)的降解分析 ZnS/RGO 复合材料的光催化性能,并在实验结果的基础上,探讨 ZnS/RGO 复合材料的光催化分解机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

石墨粉($45\text{ }\mu\text{m}$),购置于国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸(H_2SO_4)、五氧化二磷(P_2O_5)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_8\text{O}_4$)、高锰酸钾(KMnO_4)、浓盐酸(HCl)、过氧化氢(H_2O_2)、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$),购置于成都市科龙化工试剂厂。

1.2 ZnS/还原氧化石墨烯(RGO)的制备

采用改进的两步 Hummers 法^[12]制备氧化石墨烯(GO),将 0.03 g GO 分散到 30 mL 的水或乙醇里,超声分散 2 h ,再加入 0.048 g 醋酸锌和 0.0216 g 的 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$,GO 的浓度为 1 mg/mL ,醋酸锌和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 的浓度均为 0.125 mol/L ,转入 50 mL 的反应釜中, 160°C 反应 12 h ,自然冷却,用乙醇和去离子水清洗, 60°C 真空干燥(ZnS 的负载量为 $20\text{ wt}\%$),采用上述同样的方法制备 ZnS,只是反应中不添加 GO。

1.3 测试与表征

AFM 是分析石墨烯的分散状态及片层厚度的

有效方法之一^[13],采用牛津仪器(Asylum Research)公司的 MFP-3D™型 AFM 进行表征。采用荷兰帕纳科公司 X'Pert pro 型粉末 XRD 进行表征,CuK α 射线,波长 $\lambda=0.154056\text{ nm}$,测试电压为 40 KV ,测试电流为 40 mA 。采用日立 S-4800 型 FESEM 进行 SEM 表征,测试电压为 5 KV 。采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司 LabRAM-HR800 型 Raman 光谱仪进行表征,激光器波长为 532 nm 。采用北京普析通用仪器有限责任公司的 TU-1810 型紫外-可见分光光度计进行吸光度测试。

1.4 ZnS/RGO 的光催化性能测试

光催化降解实验所用的灯为 300 W 的高压汞灯,主波长为 365 nm ,降解所用 MB 的浓度为 10 mg/L ,将 20 mg 催化剂与 300 mL 的 MB 溶液混合,在暗室中搅拌 30 min ,达到吸附-脱附平衡,对暗室处理后的混合物进行取样,离心后取上清液,用紫外-可见分光光度计测试样品吸光度,并作为初始降解浓度,光照下每隔 15 min 取样一次,离心后测定 MB 的吸光度,样品的浓度与吸光度成正比,根据吸光度的数值计算 MB 的降解率:

$$D = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D —降解率; C_0 —MB 初始降解的浓度; C_t —光照时间为 t 时的 MB 浓度。

2 结果与讨论

2.1 GO 的形貌

图 1(a)为 GO 的 AFM 图像。可知,GO 的片层厚度为 0.87 nm ,通常 1 nm 以下被认为单层 GO,石墨烯的厚度为 0.335 nm ,在插层氧化的过程中,片层的边缘及表面引入大量的羟基、羧基等含氧官能团,部分 sp^2 碳原子转变为 sp^3 碳原子,偏离了原来的轨道,增加了 GO 片层的厚度^[13]。图 1(c)为 GO 的 SEM 图像。可知,GO 片层呈半透明状,表面有褶皱,片层尺寸分布不均匀,尺寸在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 之间。通过 AFM 和 SEM 测试结果可知,采用改进的 Hummers 法插层氧化超声剥离得到了单分散的 GO。

2.2 ZnS/RGO 复合材料的形貌和结构

图 2 为以水为溶剂制备的纯 ZnS 和 ZnS/RGO 复合材料的 SEM 图像。从图 2(a)可以看到,ZnS 的颗粒大小分布不均,团聚严重,尺寸分布在 $0.5\sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间。从图 2(b)可见,RGO 团聚成块,ZnS 颗粒没有均匀分散在石墨烯片上。

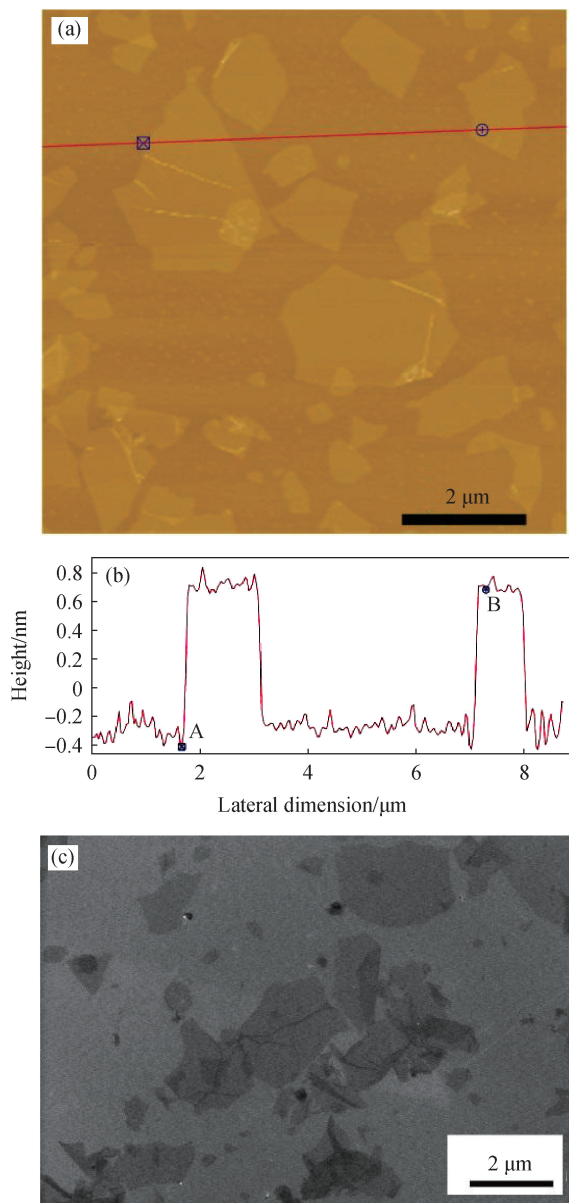


图 1 氧化石墨烯(GO)的 AFM 图像(a)、高度图(b)和 GO 的 SEM 图像(c)

Fig. 1 AFM image of graphene oxide(GO) (a), height profile along the lines shown in (b) and SEM image of GO (c)

图 3 为以乙醇为溶剂制备的纯 ZnS 和 ZnS/RGO 复合材料的 SEM 图像。从图 3(a)可知,以乙醇为溶剂制备的 ZnS 颗粒尺寸小且均一,尺寸为 50 nm 左右。由图 3(b)可见, ZnS 颗粒均匀分散在 RGO 片层,无明显团聚。

在水热反应过程中, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 在高温下不稳定,易分解生成 H_2S 气体, H_2S 生成 S^{2-} 离子,生成的 S^{2-} 可重新溶解到反应溶剂中,随着反应温度的升高, S^{2-} 与 Zn^{2+} 结合生成 ZnS 颗粒,反应方程式如下:

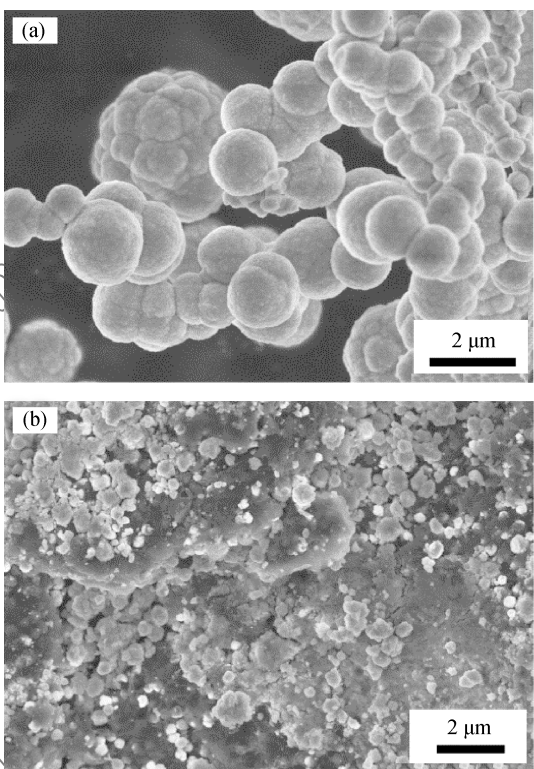


图 2 水为溶剂制备的纯 ZnS(a)和 ZnS/还原氧化石墨烯 (RGO)复合材料 (b)的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of ZnS (a) and ZnS/reduced graphene oxide (RGO) composite (b) prepared with water as solvent



在以水为溶剂的反应体系中, S^{2-} 在其中的溶解度大,形核速率快,生成大量晶核,消耗大量 S^{2-} 离子,造成反应物浓度下降,晶核生长缓慢,大量颗粒聚集在一起,团聚现象严重,同时 RGO 在水中分散性差,易发生堆叠。在以乙醇为溶剂的反应体系中, S^{2-} 在其中的溶解度适中,缓慢形成晶核,随着反应时间延长使晶核缓慢长大,得到 ZnS 颗粒尺寸小、分散性好, ZnS 颗粒的存在能够有效阻止 GO 在还原过程中的堆叠^[14]。后续采用以乙醇为溶剂制备 ZnS/RGO 复合材料进行结构与性能的分析。

图 4 为 ZnS 和 ZnS/RGO 复合材料的 XRD 图谱。在 ZnS 的 XRD 曲线中, 2θ 为 29.2° 、 48.1° 和 56.3° 分别对应于 ZnS(111)、(220)和(311)晶面的特征峰,符合 ZnS 标准 PDF 卡片 (No. 00-065-0309)^[15],同时 ZnS 衍射峰中没有其他杂质峰出现,且衍射峰尖锐,表明样品纯度高,结晶度高。

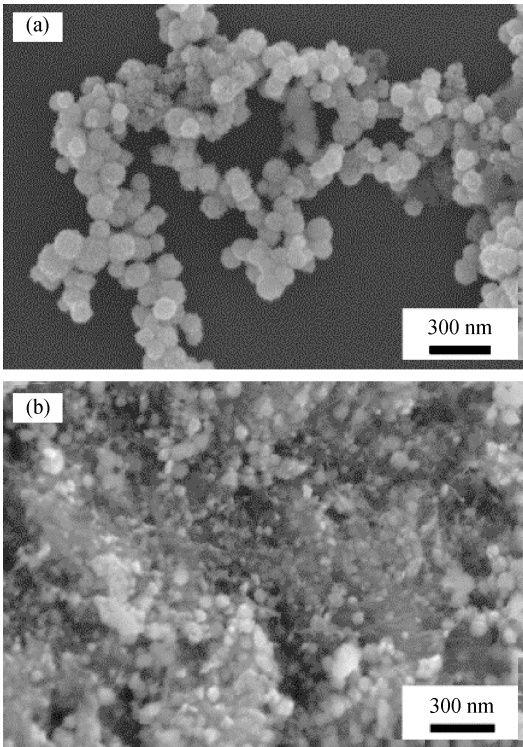


图 3 以乙醇为溶剂制备的纯 ZnS(a)和 ZnS/RGO 复合材料(b)的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of ZnS(a) and ZnS/RGO composite (b) prepared with ethanol as solvent

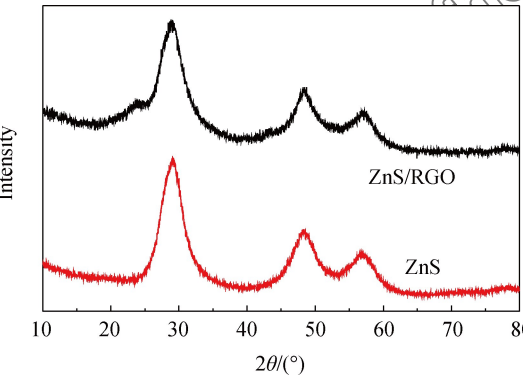


图 4 ZnS 和 ZnS/RGO 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of ZnS and ZnS/RGO composite

ZnS/RGO 复合材料的 XRD 图谱与纯 ZnS 一致，无 RGO 的特征峰出现，说明 RGO 未出现明显团聚^[16]。

图 5 为石墨粉、GO 和 ZnS/RGO 复合材料的 Raman 光谱。可知，在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 G 峰和 D 峰，G 峰对应于 sp^2 碳原子的特征峰，反映的是有序的 sp^2 结构，D 峰对应于 sp^3 碳原子的特征峰，反映的是石墨烯边缘缺陷和无定型结构。其中 D 峰与 G 峰的比值 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 反

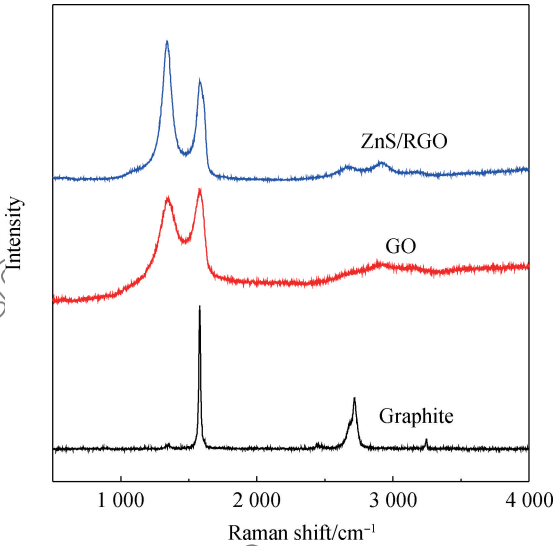


图 5 石墨粉、GO 和 ZnS/RGO 复合材料的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of graphite, GO and ZnS/RGO composite

映 sp^2 区域尺寸大小、石墨化程度和结构规整性，在石墨的 Raman 光谱中，只有微弱 D 峰出现，说明石墨缺陷少，结构完整^[6, 10, 17]。GO 中 D 峰与 G 峰的比值 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 为 0.97，在插层氧化过程中引入大量含氧官能团，有序度降低。RGO 的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值为 1.09，表明经过水热反应，大量的含氧基团被去除，部分 sp^2 结构重构，重构的 sp^2 区域尺寸小，使 RGO 整体的平均 sp^2 区域尺寸比 GO 中的平均 sp^2 尺寸小， $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值增大。

图 6 为 GO 和 ZnS/RGO 复合材料的红外光谱。可知，GO 的 FTIR 曲线中 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为吸附的水分子和 GO 片层上 O—H 的伸缩振动峰， $1\,735$ 、 $1\,626$ 、 $1\,581$ 、 $1\,402$ 、 $1\,232$ 、 $1\,161\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰分别为 COOH 中 C=O 的伸缩振动、C=C 的伸缩振动、C—C 的伸缩振动、OH—的变

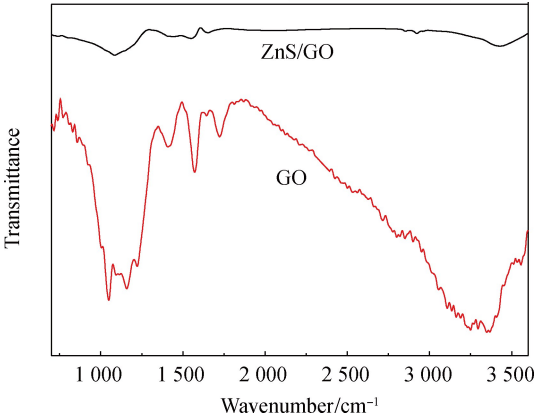


图 6 GO 和 ZnS/RGO 复合材料的红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of GO and ZnS/RGO composite

形振动、C—OH 伸缩振动和 C—OH 的弯曲振动特征峰^[18]。ZnS/RGO 复合材料的 FTIR 曲线与 GO 相比, 含氧基团的振动峰明显减弱, C=C 的振动峰加强, 说明 CH₄N₂S 高温下分解产生的 H₂S 气体具有很强的还原性, GO 表面大量的含氧官能团被去除, 部分石墨结构得到重构。

2.3 ZnS/RGO 复合材料光催化性能

图 7 为纯 ZnS 和 ZnS/RGO 复合材料紫外线照射下降解 MB 的光催化性能。可知, 光照 30 min 时 ZnS/RGO 复合材料的光降解率为 90%, 光照 40 min 时可达到 98.5%, 远高于纯 ZnS 的降解率(光照 30 min、40 min 的分解率分别为 63%、70%),

与此同时, ZnS/RGO 复合催化剂重复使用 5 次时 40 min 的降解率仍可达 88.5%, 表现出优良的光催化稳定性(如图 7(c)所示)。采用 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学模型对 MB 的降解动力学进行量化研究, 其表达式为 $\ln(C_t/C_0) = -Kt$, K 为一级速率常数^[19]。图 7(b)为 $\ln(C_t/C_0)$ 与光照时间的对应关系。可知, 纯 ZnS 和 ZnS/RGO 复合材料的光降解速率常数分别为 $0.0019.8 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.0074.2 \text{ min}^{-1}$, ZnS/RGO 复合材料的光降解速率是纯 ZnS 的 3.7 倍。由以上结果可知, 石墨烯与 ZnS 复合, 能够极大地提高 ZnS/RGO 复合催化剂的光催化活性。

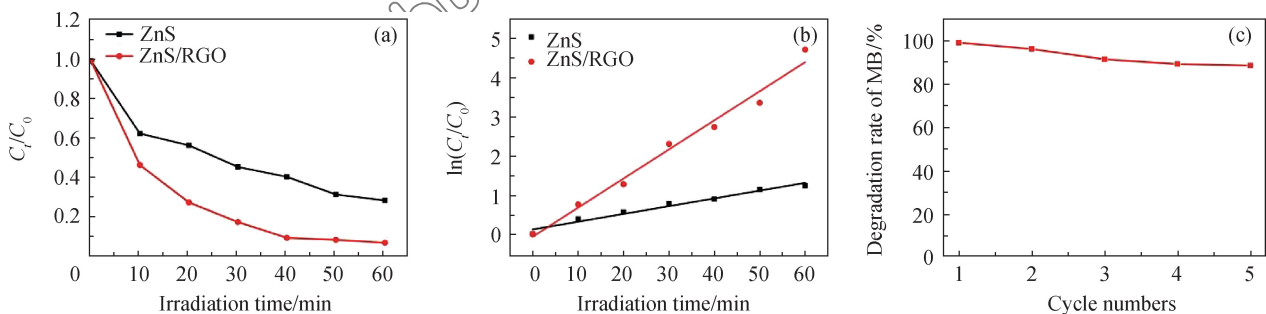


图 7 纯 ZnS 和 ZnS/RGO 复合材料的光催化性能曲线(a)、光催化动力学模拟曲线(b)和 ZnS/RGO 复合材料重复使用下的光降解率(c)

Fig. 7 Photocatalytic degradation(a) and kinetic linear simulation (b) curves of ZnS and ZnS/RGO composite and photodegradation rate of ZnS/RGO composite with different repetitions (c)

(C₀—MB initial degradation concentration; C_t—Concentration of degradation time t ; MB—Methylene blue)

在光照下, ZnS/RGO 复合催化剂中的 ZnS 吸收光子产生电子-空穴对, 一部分光生电子-空穴对重新结合, 一部分光生电子从 ZnS 迅速传导至 RGO 上, 传导至 RGO 上的电子与溶液中游离的 O₂ 反应生成 O₂^{•-}, RGO 上持续收集的光电子进一步促进 O₂^{•-} 与水中 H⁺ 反应生成中间体 H₂O₂, H₂O₂ 可与光生电子反应产生 OH[•], 与此同时空穴能迁移到催化剂表面与水形成 OH[•], OH[•]、O₂^{•-} 和 H₂O₂ 等活性物质均能与 MB 相互作用发生降解反应, 在光催化分解过程中起决定性作用^[19-20]。对于纯 ZnS, 由于其价带位置没有 OH⁻/OH[•] 活泼, OH[•] 的生成主要来自于 O₂^{•-}, 高的电子-空穴对的重新结合率使 OH[•] 产生效率低^[9, 17]。RGO 作为 ZnS 光生电子的传输通道和收集体, 能够收集和传导光生电子至催化剂表面, 有效阻止电子-空穴对的重新结合, 提高电子-空穴对的分离效率, 促进 OH[•] 的产生^[2, 6, 21-22], ZnS/RGO 复合催化剂的光催化过程如图 8 所示, 反应式如下:

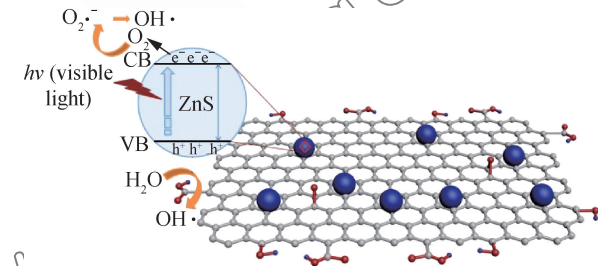
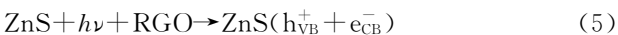
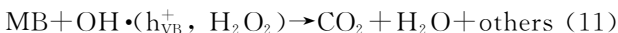
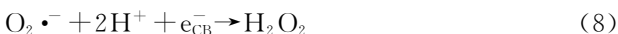
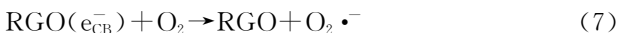
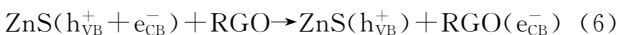


图 8 ZnS/RGO 复合催化剂的光催化过程示意图

Fig. 8 Schematic representation of photocatalysis process of ZnS/RGO nanohybrid



3 结 论

(1) 通过水热法分别以水、乙醇为溶剂制备了 ZnS/还原氧化石墨烯(RGO)复合材料, 当以乙醇

为溶剂时,制备的 ZnS 颗粒尺寸小,均匀分散在 RGO 片上。

(2) ZnS/RGO 复合催化剂对降解亚甲基蓝 (MB) 有优异的光催化性能和循环使用稳定性,光照 40 min 时对 MB 的降解率为 98.5%,其光催化速率是纯 ZnS 的 3.7 倍,重复使用 5 次时 40 min 的降解率仍可达 88.5%。石墨烯的加入能够提高 ZnS/RGO 复合材料中 ZnS 的光生电子-空穴对的分离效率,极大提高了 ZnS/RGO 复合材料的催化活性。

参考文献:

- [1] LIU Y, LI J, ZHOU B, et al. Photoelectrocatalytic degradation of refractory organic compounds enhanced by a photocatalytic fuel cell [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111-112: 485-491.
- [2] FANG X, ZHAI T, GAUTAM U K, et al. ZnS nanostructures: From synthesis to applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 56(2): 175-287.
- [3] CAO J, LIU Q, HAN D, et al. One-step hydrothermal synthesis of shape-controlled ZnS-graphene oxide nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(2): 646-650.
- [4] ZHANG Y, ZHANG N, TANG Z R, et al. Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(11): 9777-9789.
- [5] WANG X, LI Y, WANG M, et al. Synthesis of tunable ZnS-CuS microspheres and visible-light photoactivity for rhodamine B [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(9): 4182-4189.
- [6] REDDY D A, CHOI J, LEE S, et al. Self-assembled macro porous ZnS-graphene aerogels for photocatalytic degradation of contaminants in water [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(24): 18342-18351.
- [7] RANDVIIR E P, BROWNSON D A C, BANKS C E. A decade of graphene research: Production, applications and outlook [J]. *Materials Today*, 2014, 17(9): 426-432.
- [8] NOVOSELOV K S, FALKO V I, COLOMBO L, et al. A roadmap for graphene [J]. *Nature*, 2012, 490(7419): 192-200.
- [9] GOLSHEIKH A M, LIM H N, ZAKARIA R, et al. Sonochemical synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated with hierarchical ZnS nanospheres and its enhanced photocatalytic activities [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(17): 12726-12735.
- [10] HU H, WANG X, LIU F, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheets-zinc sulfide nanocomposites: Optical and photocatalytic properties [J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(5-6): 404-410.
- [11] CHAKRABORTY K, CHAKRABARTY S, DAS P, et al. UV-assisted synthesis of reduced graphene oxide zinc sulfide composite with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2016, 204: 8-14.
- [12] HU X, LI J, BAI Y. Fabrication of high strength graphene/regenerated silk fibroin composite fibers by wet spinning [J]. *Materials Letters*, 2017, 194: 224-226.
- [13] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240.
- [14] CHEN F, CAO Y, JIA D, et al. Solid-state synthesis of ZnS/graphene nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Dyes & Pigments*, 2015, 120: 8-14.
- [15] CHEN F, JIA D, HAN X, et al. A general method for the synthesis of graphene oxide-metal sulfide composites with improved photocatalytic activities [J]. *Dyes & Pigments*, 2016, 125: 142-150.
- [16] HU C, ZHAI X, ZHAO Y, et al. Small-sized PdCu nanocapsules on 3D graphene for high-performance ethanol oxidation [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(5): 2768-2775.
- [17] THANGAVEL S, KRISHNAMOORTHY K, KIM S J, et al. Designing ZnS decorated reduced graphene oxide nanohybrid via microwave route and their application in photocatalysis [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 683: 456-462.
- [18] LIAROS N, TUCEK J, DIMOS K, et al. The effect of the degree of oxidation on broadband nonlinear absorption and ferromagnetic ordering in graphene oxide [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(5): 2968-2977.
- [19] LIU S, SUN H, SEVOROVA A, et al. One-pot hydrothermal synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites using Zn powders for enhanced photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 533-539.
- [20] YU L, RUAN H, ZHENG Y, et al. A facile solvothermal method to produce ZnS quantum dots-decorated graphene nanosheets with superior photoactivity [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(37): 375601.
- [21] SOOKHAKIAN M, AMIN Y M, BASIRUN W J. Hierarchically ordered macro-mesoporous ZnS microsphere with reduced graphene oxide supporter for a highly efficient photo-degradation of methylene blue [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 668-677.
- [22] YAN W Y, ZHOU Q, CHEN X, et al. Preparation of reduced graphene oxide/nano TiO₂ composites by two-step hydrothermal method and their photocatalytic properties [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(1): 123-131 (in Chinese).