

# 石墨烯-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的制备及光催化产氢活性

周民杰, 张娜, 侯朝辉

(湖南理工学院 化学化工学院, 岳阳 414006)

**摘要:** 采用光催化还原法制备了石墨烯-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球。采用 XRD、SEM、TEM、FT-IR、XPS 和 DRS 等手段对样品进行表征, 结果表明, 经过光催化还原处理后氧化石墨被还原成石墨烯, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球负载在石墨烯表面。光催化产氢的实验结果表明, 当石墨烯含量为 2.0wt%、光催化还原时间为 24 h 时, 石墨烯-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球在模拟太阳光下产氢量达到 1540.8  $\mu\text{mol}$ , 是纯 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球的 9.8 倍。增强光催化性能的原因归结为石墨烯在复合光催化剂中起到了电子快速传输作用, 同时还对纳米复合微球光催化产氢反应机理进行了分析讨论。

**关键词:** 光催化还原法; ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球; 石墨烯; 产氢

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation and Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of Graphene-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Nanocomposite Spheres

ZHOU Min-Jie, ZHANG Na, HOU Zhao-Hui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China)

**Abstract:** Graphene-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres were prepared via a facile photocatalytic reduction method. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, FT-IR, XPS and DRS. The results showed that the graphene oxide was reduced to graphene and ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanospheres were loaded on the surface of graphene sheets through a photocatalytic reduction process. The experimental results for photocatalytic hydrogen evolution of the samples indicated that the amount of evolved H<sub>2</sub> under simulated sunlight irradiation using graphene-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres was 1540.8  $\mu\text{mol}$ , 9.8 times of the pure ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanospheres, under optimal technological condition with the graphene content of 2.0wt% for 24 h. The enhanced performance can be attributed to the graphene which effectively promoted the transfer of photogenerated electrons. Furthermore, a detailed photocatalytic hydrogen evolution mechanism of graphene-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres was investigated.

**Key words:** photocatalytic reduction method; ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanospheres; graphene; hydrogen evolution

三元硫化物ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>( $E_g=2.36\text{ eV}$ )具有相对较窄的禁带宽度、高催化活性和高稳定性, 是一种理想的可见光催化剂<sup>[1]</sup>。然而, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>吸收可见光产生的光生电子与空穴极易重新复合, 致使其光催化量子

效率较低。为此, 研究者们对ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>进行改性, 如控制晶体结构形貌<sup>[2-3]</sup>、掺杂<sup>[4-5]</sup>和复合<sup>[6-7]</sup>等。

石墨烯(graphene, 记作 GE)是新型二维碳纳米材料, 具有高比表面积、高化学稳定性以及优异的

收稿日期: 2014-11-17; 收到修改稿日期: 2015-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(51372080); 中国博士后基金(2012M51220)

National Natural Science Foundation of China (51372080); China Postdoctoral Science Foundation (2012M51220)

作者简介: 周民杰(1976-), 男, 博士. E-mail: zmj0104@126.com

通讯作者: 侯朝辉, 教授. E-mail: zhqh96@163.com

电子传导性能<sup>[8]</sup>。研究表明,将GE与半导体光催化剂复合,利用GE规整的二维平面结构作为光催化剂的载体,一方面可以提高催化剂的分散程度,另一方面可加快光生载流子迁移的速率,提高光催化量子效率<sup>[9-11]</sup>。Zhou等<sup>[12]</sup>采用溶剂热法合成了GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片复合材料,发现GE作为电子受体抑制了光生电子与空穴的复合,提高光催化产氢活性。Li等<sup>[13]</sup>采用水热法合成了GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>异质结纳米复合材料,发现该异质结有利于提高光生电子的迁移速率。本工作采用光催化还原法制备GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米复合微球,考察了模拟太阳光下光催化产氢活性,并对其光催化反应机理进行了探讨。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂的制备

制备氧化石墨烯(GO):采用改进的Hummer法合成GO<sup>[14]</sup>:2 g石墨粉,1 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>和1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>加入到5 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>置于80℃油浴锅中混合均匀,恒温加热6 h得到预氧化石墨。向预氧化石墨中加入50 mL浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与6 g KMnO<sub>4</sub>,反应液在10℃下反应60 min,缓慢加入100 mL蒸馏水,温度升至98℃反应30 min,逐滴加入300 mL去离子水和20 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,直至气泡完全消失,溶液变为亮黄色,过滤,洗涤至中性,60℃真空干燥24 h得到GO。

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米微球的制备:1.43 g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、2.816 g InCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、3.06 g 硫代乙酰胺(TAA)和0.5 g 聚乙二醇(GEG-4000)加入到80 mL无水乙醇中,磁力搅拌使之完全溶解。将此混合溶液转移至100 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中,置于烘箱中160℃反应24 h,自然冷却至室温,离心分离,洗涤,60℃真空干燥24 h得到ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>。将产物置于马弗炉中在400℃下恒温灼烧1 h(N<sub>2</sub>气氛),自然冷却到室温,得到ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米微球。

GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米复合微球的制备:将一定量GO分散在50 mL无水乙醇中,超声反应1 h。2 g ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米微球分散在100 mL去离子水中,混合两种液体并通入N<sub>2</sub> 1 h,转移至光催化反应器中在模拟太阳光下进行光催化还原反应。离心分离,洗涤,60℃真空干燥24 h得到GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米复合微球。

### 1.2 材料表征

利用日本理学Rigaku D/max 2550 VB<sup>+</sup> 18 kW转靶X射线衍射测定仪(XRD)测定样品的晶相结构,采用Cu靶,石墨片滤波,管压40 kV,管流300 mA,

扫描范围2θ为10°~90°,扫描速度为10.0°/min。扫描(透射)电子显微镜(SEM、TEM):采用场发射Nova NanoSEM230和TecnaiG2 20型TEM观测样品的表面形貌。采用德国的VECTOR22型红外光谱仪分析样品的红外吸收光谱(FT-IR)。采用KBr压片,分辨率为0.4 cm<sup>-1</sup>,测定样品在4000~400波数(cm<sup>-1</sup>)红外谱图。用美国PHI公司的PHI 5000C型X射线光电子能谱仪分析样品的XPS吸收谱。实验条件为:Al Kα辐射, hν=1486.71 eV, 高压15 kV, 功率150 W, 真空优于10<sup>-6</sup> Pa。采用日本岛津的UV-2550型紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS)表征样品的光吸收特性。

### 1.3 光催化制氢实验

以光催化产氢来评价催化剂的光催化活性,实验在自制的二圆筒状石英光反应器中进行,采用150 W氙灯(常州玉宇电光器件有限公司,波长200~900 nm,紫外光<5%,未使用滤光片滤光)为光源,外部使用外循环水和排气双重冷却系统。反应介质为0.35 mol/L Na<sub>2</sub>S和0.25 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>组成的混合水溶液。开灯前,通30 min氮气将反应器中的空气置换。将600 mL反应液和1 g光催化剂装入反应器中,开启灯,反应过程中持续磁力搅拌。采用微型注射器定时取样,注入气相色谱进行分析。色谱柱为不锈钢填充柱,固定相为GDX-102,载气为高纯氮,柱温为50℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图1为ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>与GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米复合微球的XRD图谱,由图可知,ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>催化剂在(006)、(102)、(104)、(110)和(202)出现了六方相特征衍射峰(JCPDS 72-0773)。XRD分析没有检测到其它杂

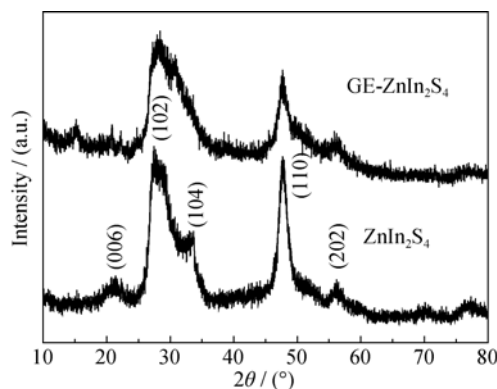


图1 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>与GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米复合微球的XRD图谱  
Fig. 1 XRD patterns of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres

质,例如二元硫化物 ZnS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 氧化物 ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 或氢氧化物 Zn(OH)<sub>2</sub>、In(OH)<sub>3</sub>, 表明所得产物的纯度很高。GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球在(102)与(110)出现了六方相 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的显著衍射峰。同时, XRD 图谱中没有出现 GE 的衍射峰, 这是因为 GE 含量太少。

## 2.2 SEM 与 TEM 分析

图 2(a, b)分别为 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球的 SEM 与 TEM 照片, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 为具有蔷薇花簇的小微球, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 颗粒分布不均匀, 存在一定的团聚现象。从 TEM 图可知, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 是由大量纳米薄片组成。图 2(c, d)分别为 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的 SEM 与 TEM 照片。GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球由大量 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 微球与 GE 纳米片组成, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 微球负载在 GE 表面。从 TEM 图片可知, 纳米复合微球中 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米薄片与 GE 纳米片之间相互连接、缠绕和交叠, 与 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米薄片接触的 GE 作为良好的光生电子导体, 使光生电子及时迁移, 抑制了载流子的复合<sup>[12]</sup>。

## 2.3 FT-IR 分析

图 3 为 GO 与 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的红外光谱图。GO 在 1723.76 cm<sup>-1</sup>(羰基和羧基上的 C=O 伸缩振动)、1624.76 cm<sup>-1</sup>(氧化石墨的 C-C 骨架振动)、1401.43 cm<sup>-1</sup>(CH<sub>2</sub> 的振动)、1224.89 cm<sup>-1</sup>(环氧基团 C-O-C 的伸缩振动)、984.18 cm<sup>-1</sup>(环氧基团的 C-O 伸缩振动)出现明显吸收峰, 表明石墨粉被充分氧化成 GO<sup>[15]</sup>。与 GO 相比, GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的红

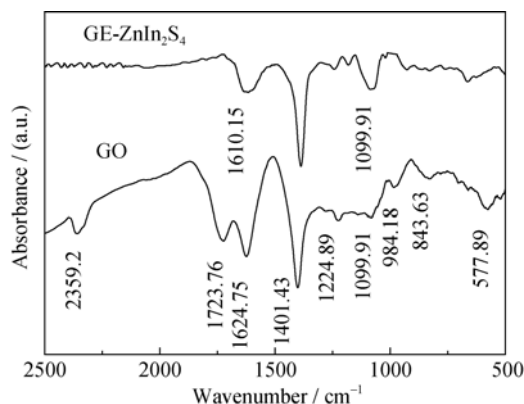


图 3 GO 与 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的红外光谱图  
Fig. 3 FT-IR spectra of GO and GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres

外光谱图中未见 C=O 峰、C-O-C 峰与 C-O 峰, 说明光催化还原使得 GO 成功脱氧而被还原为 GE<sup>[16]</sup>。图谱中 1610.15 cm<sup>-1</sup> 峰为复合体表面吸附水分子的吸收峰<sup>[14]</sup>, 1099.91 cm<sup>-1</sup> 峰为 Zn-O-C 基团的吸收峰<sup>[17]</sup>。

## 2.4 XPS 分析

图 4(a)为 GO 的 C1s XPS 谱图, 如图所示, GO 中不同结合态碳原子的 1s 电子结合能分别为: C-C-C(284.6 eV), C-O(285.6 eV), C=O(287.8 eV) 和 O-C-O(289 eV)。图 4(b)为 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球中 C1s XPS 谱图, GE 中不同结合态碳原子的 1s 电子结合能分别为 C=C-C(284.4 eV), C-O(285.2 eV), C=O(287.3 eV) 和 O=C-O(290.4 eV), 其中 GE 中 C=O 和 C-O 组分含量较少, 而 C=C-C 含量较大, 表明经光催化还原反应 GO 中大部分含氧基团被脱去, 结果与 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的红外光谱图结果一致。图 4(c)、(d)分别为 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球中 Zn2p 和 In3d 的 XPS 谱图, 由 Zn2p<sub>1/2</sub>(1045.3 eV)、Zn2p<sub>3/2</sub>(1022.3 eV)、In3d<sub>5/2</sub>(444.8 eV) 和 In3d<sub>3/2</sub>(452.4 eV) 吸收峰可知元素 Zn 和 In 分别为+2 和+3 价<sup>[18]</sup>。

## 2.5 UV-Vis DRS 分析

图 5 为 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 与 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的紫外-可见吸收光谱。ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球在 400~700 nm 之间有明显吸收, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球为可见光催化剂。与 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球相比, GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的吸收边发生红移, 说明样品中 GE 与 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 之间发生相互作用使得禁带宽度变小, 引入 GE 在半导体光催化剂中发挥光敏剂的作用<sup>[19-20]</sup>。此外, 样品在可见光区吸收强度明显增强, 提高了复合光催化剂对可见光的利用率。

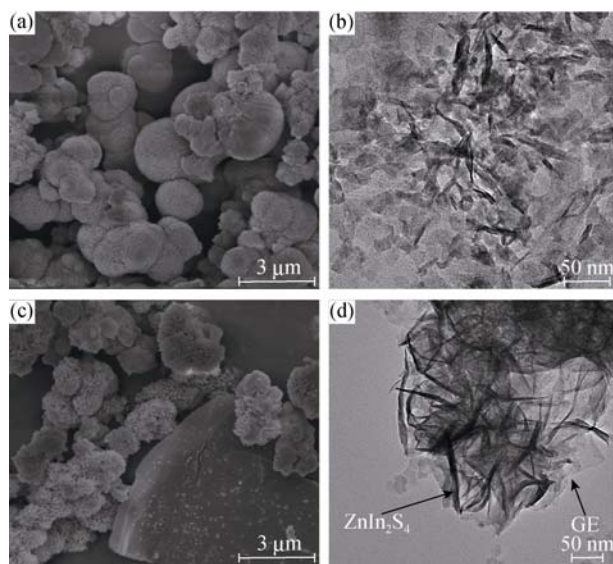


图 2 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 与 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的 SEM 与 TEM 照片

Fig. 2 SEM (a) and TEM (b) images of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanospheres and SEM (c) and TEM (d) images of GE-Zn-In<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres

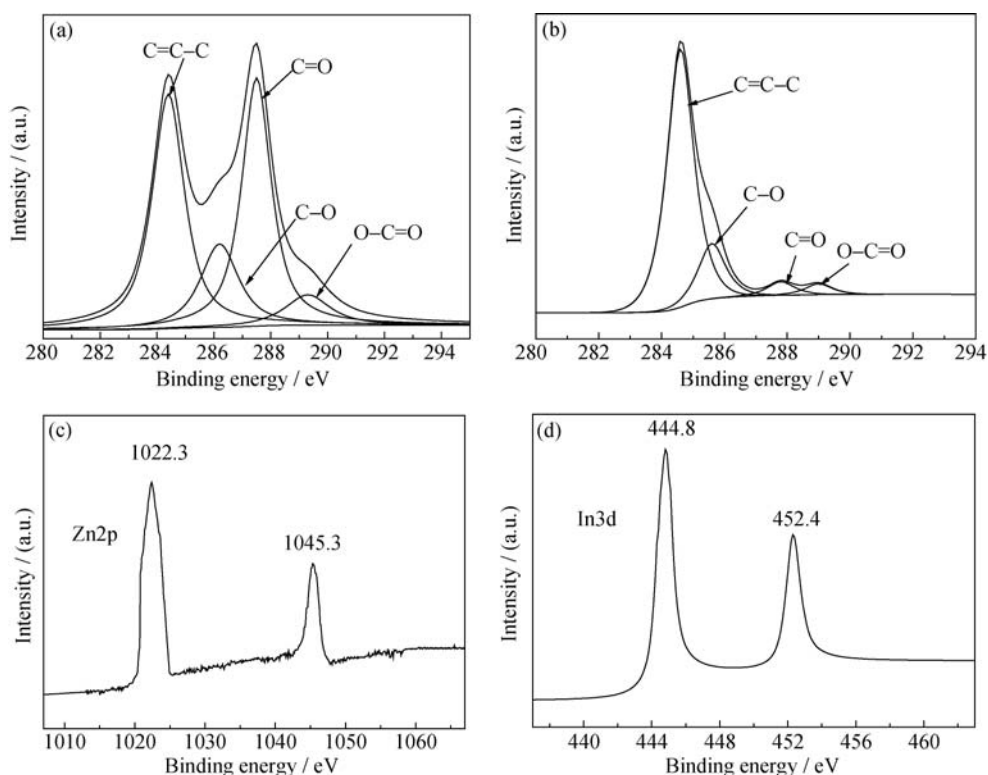


图 4 GO 的 C1s(a)、GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 中 GE 的 C1s(b)、Zn2p(c) 和 In3d(d) 的 XPS 图谱

Fig. 4 C1s XPS spectra of GO (a) and C1s (b), Zn2p (c) and In3d (d) XPS spectra of GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres

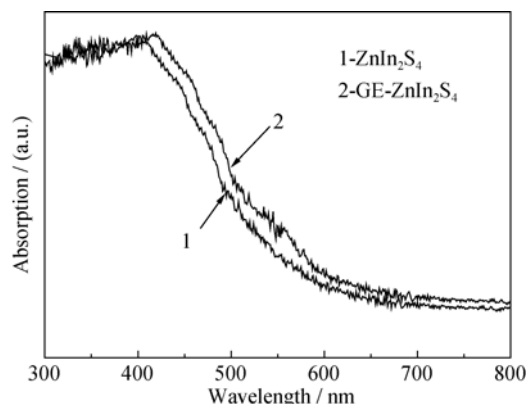


图 5 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 与 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis DRS spectra of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres

## 2.6 光催化活性评价

### 2.6.1 石墨烯含量的影响

当光催化还原时间为 24 h, 不同 GE 含量的 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的产氢活性见图 6。由图可知, 负载上 GE 后, GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化活性均有提高, 当 GE 负载量为 2.0wt% 时有最佳产氢活性, 在模拟太阳光照射下 5 h 内产氢量达到 1540.8  $\mu\text{mol}$ 。与纯的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球相比(157.3  $\mu\text{mol}$ ), GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的产氢量提高了 8.8 倍。可见, 高电导

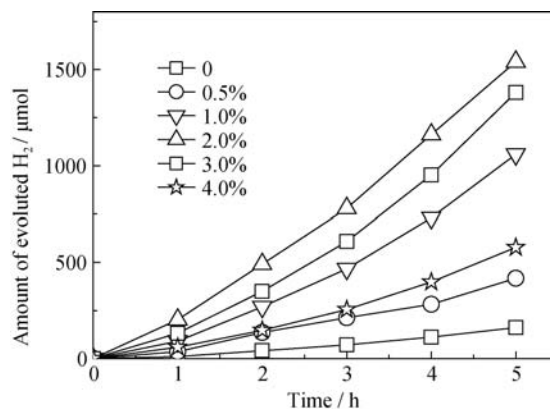


图 6 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 中石墨烯含量对产氢活性的影响

Fig. 6 Effect of GE contents in GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> on the amount of evolved H<sub>2</sub>

率的 GE 起到了电子桥和电子库的作用, 使光生电子与空穴及时分离, 从而提高了 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化活性。

### 2.6.2 光催化还原时间的影响

当石墨烯含量为 2.0wt%, 不同光催化还原时间的 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的产氢活性见图 7。由图 7 可知, 光催化还原时间对样品的产氢活性有显著影响。当反应时间介于 12~24 h 时, 延长光催化还原时间, 样品的光催化活性显著提高。这是因为延长光催化还原时间, 使得 GO 中更多含氧基团还

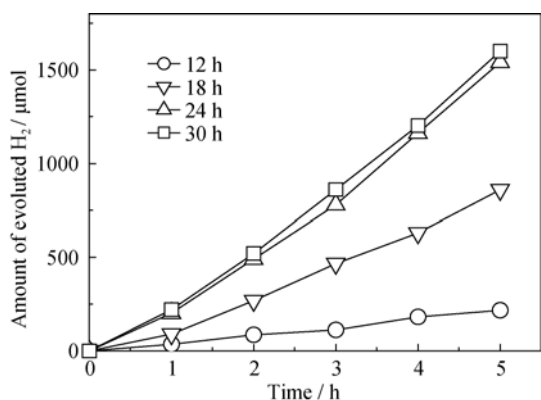


图7 光催化还原时间对产氢活性的影响

Fig. 7 Effect of photocatalytic reduction time on the amount of evolved H<sub>2</sub>

原成GE,增加了GE导电性能,提高光催化活性<sup>[8]</sup>。继续延长光催化还原时间,样品的光催化活性增加不明显。

### 3 纳米复合微球的光催化产氢机理

尖晶石型三元硫化物 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ( $E_g=2.36$  eV) 是一种稳定性好、催化活性高的可见光催化剂,其导带电位与价带电位分别为 ( $E_{NHE}=-0.84$  eV) 与 ( $E_{NHE}=1.52$  eV)。可见, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 的导带电位和价带电位满足光催化分解水产氢的热力学要求。而 GE 具有极强的电子迁移能力,可以有效减少光生载流子的复合。基于上述原理并结合样品的光催化产氢活性试验结果, GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的光催化产氢反应机理可以用图 8 表示。

在模拟太阳光作用下, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 吸收光能在导带与价带分别产生光生电子-空穴对。一部分光生电子和空穴在 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 体内或表面极易重新合并,使光能以热能的形式发散。

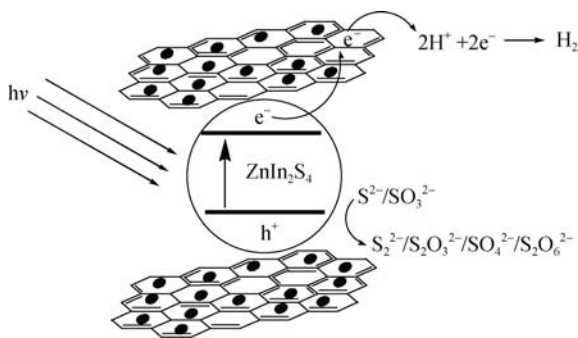
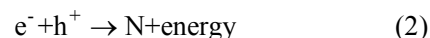
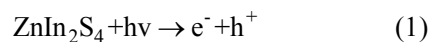
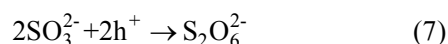
图8 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米复合微球的光催化产氢反应机理

Fig. 8 Photocatalytic hydrogen evolution reaction mechanism of GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite spheres



GE 是良好的电子导体,在 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球中作为光生电子转移的通道,将部分导带产生的光生电子快速转移到 GE 表面,并与吸附在 GE 表面的 H<sup>+</sup> 反应生成 H<sub>2</sub>。部分空穴则被 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 表面吸附的 S<sup>2-</sup> 或 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子消耗掉。反应过程如下:



### 4 结论

1) 采用光催化还原法制备的 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球中 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 呈花簇微球结构, ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米微球负载在 GE 表面;

2) 光催化还原法制备 GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球的最佳工艺条件为: GE=2.0wt%, 光催化还原时间 24 h, 模拟太阳光照射下 5 h 内产氢量达到 1540.8 μmol;

3) GE-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米复合微球中 GE 能有效抑制光生载流子复合, 提高光催化产氢量子效率。

### 参考文献:

- [1] SHEN S H, GUO P H, ZHAO L, *et al.* Insights into photoluminescence property and photocatalytic activity of cubic and rhombohedral ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**(8): 2250–2256.
- [2] WEI Q L, MU S, YAN Y, *et al.* Preparation and surfactant assisted morphology controllable growth of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2010, **26**(2): 269–273.
- [3] LI C X, LI H H, HAN L J, *et al.* Ionothermal/hydrothermal synthesis of the ternary metal chalcogenide ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(15/16): 2537–2540.
- [4] SHEN S H, ZHAO L, GUAN X J, *et al.* Improving visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution over ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: a case study of alkaline-earth metal doping. *J. Phys. Chem. Solids.*, 2012, **73**(1): 79–83.
- [5] SHEN S H, CHEN J, WANG X X, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of transition-metal doped ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and its photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light. *J. Power Sources*, 2011, **196**(23): 10112–10119.

- [6] SHEN S H, CHEN X B, REN F, *et al.* Solar light-driven photocatalytic hydrogen evolution over  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  loaded with transition-metal sulfides. *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**(9): 290–296.
- [7] LI Y X, WANG J X, PENG S Q, *et al.* Photocatalytic hydrogen generation in the presence of glucose over  $\text{ZnS}$ -coated  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  under visible light irradiation. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, **35**(18): 7116–7126.
- [8] MIN S X, LV G X. Preparation of  $\text{CdS}$ /graphene composites and photocatalytic hydrogen generation from water under visible light irradiation. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2011 **27**(9): 2178–2184.
- [9] YU L H, RUAN H, ZHENG L, *et al.* A facile solvothermal method to produce  $\text{ZnS}$  quantum dots-decorated graphene nanosheets with superior photoactivity. *Nanotech.*, 2013, **24**(37): 375601–1–11.
- [10] ZHANG J, QI L F, RAN J R, *et al.* Ternary  $\text{NiS}/\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ /reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced solar photocatalytic  $\text{H}_2$ -production activity. *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**(10): 1301925–1–6.
- [11] GUO D, WANG P, ZHENG Q Y, *et al.* One-step synthesis of flower-like  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -RGO composite photocatalysts. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**(11): 1193–1198.
- [12] ZHOU J, TIAN G H, CHEN Y J, *et al.* In situ controlled growth of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  nanosheets on reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic hydrogen production performance. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(22): 2237–2239.
- [13] LI H F, YU H T, CHEN S, *et al.* Fabrication of graphene wrapped  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  microspheres heterjunction with enhanced interfacial contact and its improved photocatalytic performance. *Dalton Trans.*, 2014, **43**(7): 2888–2894.
- [14] ZHOU M J, YAN J H, CUI P. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of  $\text{WO}_3$  nanorods @ graphene nanocomposites. *Mater. Lett.*, 2012, **89**(12): 258–261.
- [15] ZHU M S, CHEN P L, LIU M H. Graphene oxide enwrapped  $\text{Ag}/\text{AgX}$  ( $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ ) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst. *ACS Nano*, 2011, **5**(6): 4529–4536.
- [16] ZHANG Q, HE Y Q, CHEN X G, *et al.* Intercalated structure and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$ -graphene oxide composite. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2010 **26**(3): 654–662.
- [17] LI Y B, ZHANG H M, LIU P R, *et al.* Cross-linked  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /RGO nanocomposites with tunable band structure and enhanced visible light photocatalytic activity. *Small*, 2013, **9**(19): 3336–3344.
- [18] CHAUDHARI N S, WARULE S S, KALE B B. Architecture of rose and hollow marigold-like  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  flower: structural, optical and photocatalytic study. *RSC Adv.*, 2014, **4**(24): 12182–12187.
- [19] PATIL B N, ACHARYA S. A. Preparation of  $\text{ZnS}$ -graphene nanocomposite and its photocatalytic behavior for dye degradation. *Adv. Mat. Lett.*, 2014, **5**(3): 113–116.
- [20] LEE E, HONG J Y, KANG H Y. Synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 2012, **219–220**(6): 13–18.