

引用格式: LI Han, LUO Kaiyi, HU Wenyu, et al. Facile Synthesis of Core-shell Structure ZnO/g-C₃N₄ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(11):1116001

李含, 罗凯怡, 胡文字, 等. 核-壳结构 ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂的简易合成及光催化活性研究[J]. 光子学报, 2021, 50(11):1116001

核-壳结构 ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂的 简易合成及光催化活性研究

李含, 罗凯怡, 胡文字, 李靖, 王子强, 马超, 潘泽美, 张秋平, 袁欢, 余飞,
宋曼, 徐明

(西南民族大学 电子信息学院 信息材料四川省高校重点实验室, 成都 610041)

摘要:以双氰胺为原料,采用简易的高分子网络凝胶法制备了具有超薄非晶 g-C₃N₄ 层的核-壳结构 ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂。当原料中氧化锌和双氰胺的摩尔比为 1:1 时,复合光催化剂的壳层厚度约为 3 nm,异质界面清晰,在模拟光和可见光的照射下具有最佳的降解有机染料污染物活性。紫外-可见光漫反射(UV-vis)光谱结果显示,复合光催化剂在可见光范围内吸收增强,吸收带发生红移。光致发光(PL)光谱、稳态表面光电压(SPV)和稳态表面光电流(SPC)图谱揭示 g-C₃N₄ 的负载显著增进了光生载流子的分离。在模拟太阳光和可见光下对亚甲基蓝、甲基橙和罗丹明 B 溶液进行光催化降解。结果显示, ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂的光催化活性明显提高,催化剂具备良好的稳定性和可重复利用性。此外,自由基捕获实验表明超氧自由基是复合材料降解染料污染物的主要活性物种,同时空穴在降解过程中起着重要作用。在光催化过程中,核-壳结构可有效促进 ZnO 与 g-C₃N₄ 之间的电荷转移。本文研究为合成基于碳氮化合物/金属氧化物异质结构的高效纳米光催化剂提供了一条简单有效的途径。

关键词:核-壳结构;异质结;ZnO;g-C₃N₄;光催化

中图分类号:O643.3;O644.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215011.1116001

Facile Synthesis of Core-shell Structure ZnO/g-C₃N₄ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity

LI Han, LUO Kaiyi, HU Wenyu, LI Jing, WANG Ziqiang, MA Chao, PAN Zemei,
ZHANG Qiuping, YUAN Huan, YU Fei, SONG Man, XU Ming

(Key Lab of Information Materials of Sichuan Province, College of Electronic Information, Southwest Minzu
University, Chengdu 610041, China)

Abstract: Core-shell structure ZnO/g-C₃N₄ nano-photocatalysts with ultrathin amorphous g-C₃N₄ layer were synthesized via facile polymer network gel method applying zinc oxide and dicyandiamide as the raw materials. When the molar ratio of zinc oxide to dicyandiamide was 1:1, the heterojunction interface of the composite with ~3 nm thickness of shell layers was distinct, and it had the best photocatalytic activity for the degradation of organic dye pollutants under simulated sunlight and visible light irradiation. Ultraviolet-Visible diffuse reflection spectra (UV-vis) results show that the composite materials have increased absorption in the visible light region, as well as the absorption bands are red shifted. Photoluminescence

基金项目:四川省科技厅应用基础研究重点项目(No.2017JY0349),西南民族大学自然科学类省部级科研平台建设项目(No.2021PTJS33)

第一作者:李含(1994—),男,硕士研究生,主要研究方向为氧化物功能材料。Email: lllhan0922@163.com

导师(通讯作者):徐明(1969—),男,教授,博士,主要研究方向为光电功能材料、低维结构氧化物功能材料。Email: hsuming_2001@aliyun.com

收稿日期:2021-05-09;录用日期:2021-07-05

<http://www.photon.ac.cn>

(PL), Stable Surface Photovoltage (SPV) and Stable Surface Photocurrent (SPC) reveal that the loading of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ significantly improve the separation of photo-generated carriers. The photocatalytic degradation of Methylene Blue (MB), Methyl Orange (MO) and Rhodamine B (RhB) was carried out under simulated sunlight and visible light. The results exhibit that the photocatalytic activity of $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite is effectively enhanced, and the catalyst has excellent stability and reusability. In addition, sacrificial agent experiments proclaim that superoxide radicals are the main active species for composite to degrade pollutant dyes, while holes play an important role in the degradation process. During the photocatalytic process, the core-shell structure can effectively promote the charge transfer between ZnO and $g\text{-C}_3\text{N}_4$. This study provides a simple strategy for the preparation of high-efficiency nano-photocatalysts based on graphitic carbon nitride/metal oxide heterostructure.

Key words: Core-shell structure; Heterojunction; ZnO ; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; Photocatalysis

OCIS Codes: 160.4236; 160.4760; 350.4990; 350.5130; 350.6050

0 引言

资源短缺、环境污染和生态破坏已成为全球性的三大危机。光催化是一种通过光催化材料,在光的作用下发生光化学反应的技术,可以利用太阳的辐射能量来实现有机污染物降解、光解水析氢、二氧化碳还原以及气态污染物的去除等,因此被认为是一种在环境和能源领域有着重要应用前景的绿色生态技术^[1-5]。光催化技术的核心是光催化材料,其中半导体光催化材料是近数十年来研究的热点和重点^[6-7]。

在众多的半导体材料中,氧化锌(Zinc Oxide, ZnO , $E_g=3.37\text{ eV}$)是一种传统的单组分材料,因光敏性高、成本低以及对人体无害^[8-10]等特性受到广泛专注。然而,受宽带隙的限制, ZnO 只能对紫外光发生响应^[11](占太阳光谱的7%左右)。同时,纯 ZnO 的光催化活性由于光生电子-空穴对的快速复合而受到限制。这制约了 ZnO 在光催化领域的大规模应用。石墨相碳氮化物(Graphitic Carbon Nitride, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $E_g=2.70\text{ eV}$)是一种新兴的碳基聚合物半导体材料,其前驱体资源丰富、热稳定性和化学稳定性好、可见光响应强、合适的能带结构使其具备较高的水还原和氧化活性^[12-17]。然而,较低的光生载流子分离率、可见光吸收差、微溶于水易造成二次污染等性质使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化应用受到了一定限制^[18-19]。

目前,新型光催化剂的研究集中于多相复合材料,旨在获得稳定性好、电荷分离效率高、光响应范围较宽的光催化剂^[20-23]。将金属氧化物纳米材料与碳纳米材料结合以形成良好匹配的能带结构,被证实是高效可行的方案。例如,MARTINS N等^[24]报道了使用控制pH的溶胶-凝胶法制备结晶性良好的 $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合光催化剂,在模拟太阳光下的光催化活性显着提高;YU Xin等^[25]将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片与四氯化钛混合,通过溶剂热法制备出具有可见光吸收和光催化产氢活性的介孔 $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料。然而,多数已报道的金属氧化物/石墨相氮化碳纳米复合材料的制备方法不同程度地存在周期长、操作步骤繁琐、原料价格昂贵等缺点,在实际生产的可行性上仍有待商榷。

高分子网络凝胶法具有成本低、工艺简单、合成速度快等特点,广泛用于金属氧化物纳米粒子的合成^[26-27],目前还没有关于使用高分子网络法制备 $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合光催化剂的报道。此外, $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂多通过两步法合成,首先制备出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末或纳米片,在第二相的结晶过程中将其引入得到异质结构^[28-31]。例如GAO Xingxing等^[32]将剥离法获得的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米片置于乙醇溶液中进行超声处理,然后向悬浮液中加入 ZnO 纳米粒子,通过磁搅拌和低温回流制备出 $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。本文采用简易的高分子网络凝胶法,通过改变原料中氧化锌与双氰胺(Dicyandiamide, DCD)的摩尔比,制备了不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的核-壳结构 $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合光催化剂。使用X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)、X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、紫外-可见光吸收光谱(Ultraviolet and Visible Spectrophotometry, UV-vis)、光致发光光谱(Photoluminescence Spectroscopy, PL)、稳态表面光电压(Surface Photovoltage, SPV)和稳态表面光电流(Surface Photocurrent, SPC)等手段,研究制备样品的形貌、微结构、化学组成以及光电性质。在模拟光和可见光下进行光催化降解有机染料实验和循环实验来评价复合光催化剂的光催化活性和稳定性。通过对 ZnO 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂进行自由基捕获实验,探讨和比较了不同光催化剂作用下的主要活性物种。

1 实验

1.1 ZnO/g-C₃N₄纳米复合光催化剂的制备

1.1.1 材料

所有试剂均为分析级,使用时未经进一步纯化。所有合成和处理均使用去离子水。主要试剂包括:双氰胺(C₂H₄N₄),六水硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O),无水葡萄糖(C₆H₁₂O₆),L-(+)-酒石酸(C₄H₆O₆),丙烯酰胺(C₃H₅NO),N,N'-亚甲基二丙烯酰胺(C₇H₁₀N₂O₂)。

1.1.2 样品制备

在课题组前期的工作中报道了改进的高分子网络凝胶法,即在传统聚合物网络凝胶法的基础上,加入葡萄糖以防止凝胶在干燥过程中急剧收缩^[33]。块体 g-C₃N₄, 纯 ZnO 和 ZnO/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备流程如图 1 所示。

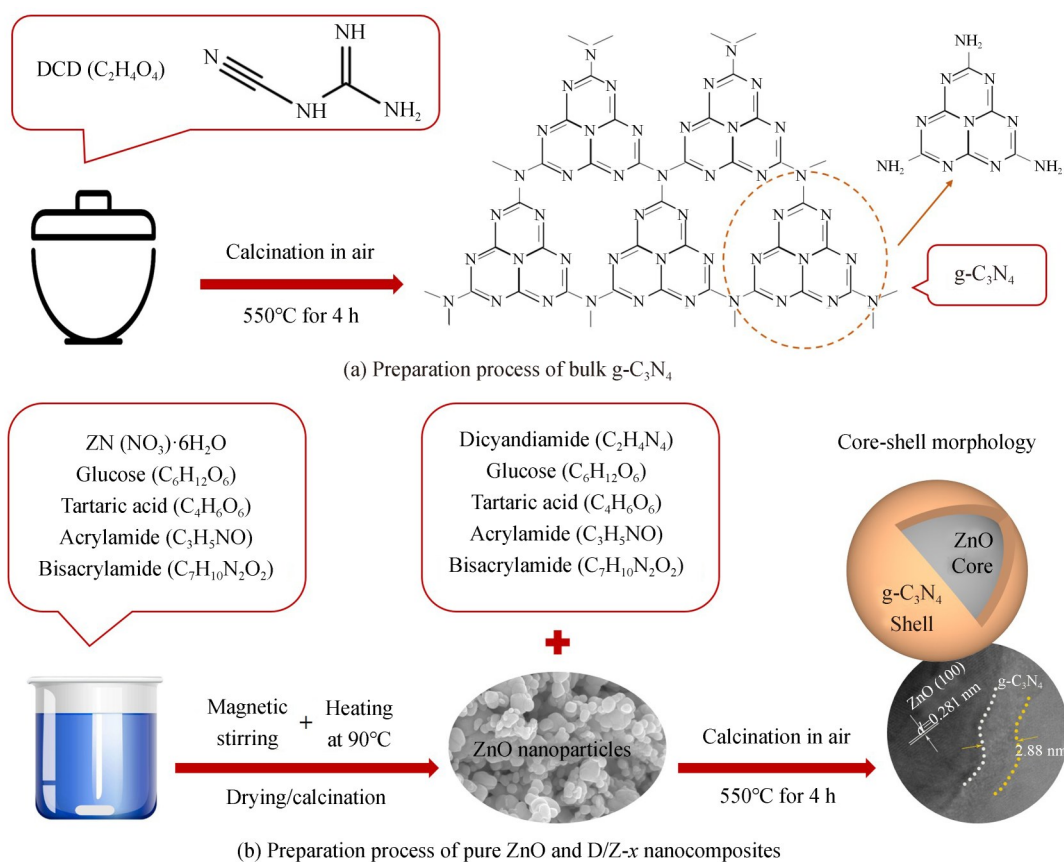


图 1 光催化剂的制备流程
Fig. 1 Preparation processes of photocatalysts

1) g-C₃N₄的制备:使用热聚合法制备了块体 g-C₃N₄^[34]。在空气氛围中,将一定量 DCD 放入带盖的氧化铝坩埚中,置于马弗炉中以 5°C/min 的速率升温至 550°C,保温 4 h。将煅烧产物放入研钵中充分研磨,得到淡黄色块体 g-C₃N₄粉末。

2) ZnO 的制备:称量 0.02 mol 的六水合硝酸锌溶于 60 mL 去离子水中,再依次加入葡萄糖、络合剂酒石酸、单体丙烯酰胺和交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。经水浴搅拌、干燥和煅烧后得到纯 ZnO 纳米颗粒。

3) ZnO/g-C₃N₄的制备:将一定量的 ZnO 和 DCD (DCD 和 ZnO 的摩尔比分别为 0.3, 0.5, 1, 2 和 3) 分散于盛有 30 mL 去离子水的 100 mL 容量的烧杯中;依次加入一定量的葡萄糖、酒石酸、丙烯酰胺和 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺,在 90°C 水浴下磁力搅拌(10 rad·s⁻¹) 1 h,形成三维网络状湿凝胶;将湿凝胶放入干燥箱中干燥 10 h 后得到干凝胶;对干凝胶进行研磨后在 550°C 下煅烧 3 h,得到不同 g-C₃N₄ 含量的 ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂,根据 DCD 与 ZnO 摩尔比的不同依次标记为 D/Z-0.3, D/Z-0.5, D/Z-1, D/Z-2, D/Z-3。

1.2 样品表征

采用DX-2000粉末X射线衍射仪测试制备样品的晶体结构,入射角度范围为 10° 到 80° 。在10.0 kV加速电压下,用Hitachi SU8220场扫描电子显微镜观察纳米晶体的表面形貌和尺寸分布。采用日本电子JEM2100场发射透射电子显微镜,在200 kV加速电压下对样品的微观结构进行表征。样品的X射线光电子能谱在ESCALAB Xi+型XPS仪器(thermoscientific)上进行测试。采用Perkin-Elmer公司的lambda 750紫外/可见光/近红外积分球分光光度计(UV-vis)在300~800 nm的范围内记录样品的漫反射吸收光谱。采用日本岛津公司的RF5301分光光度计对光致发光光谱进行了表征,激发波长为325 nm。制备样品的稳态表面光电压和表面光电流光谱通过由单色光源、带光斩波器的锁定放大器(SR830-DSP)、光伏电池以及计算机组成的光电设备(吉林大学)记录。

1.3 光催化实验

以亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)和罗丹明B(RhB)(成都科隆化工有限公司)溶液为指示剂,在室温下对纯ZnO、块体 $g-C_3N_4$ 和D/Z-x复合光催化剂在模拟太阳光和可见光下的光催化活性进行评估。实验过程如下:用分光光度计(V-1100D,上海美谱达仪器有限公司)在指示剂的特征波长下测定其初始吸光度 A_0 (MB:664 nm,MO:464 nm,RhB:554 nm)。将0.05 g光催化剂加入到100 mL染料溶液($4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)中,在黑暗条件下超声振荡使催化剂充分分散。随后静止30 min以达到光催化剂与染料溶液之间的吸附-解吸平衡。采用氙灯(PLS-SXE300D,上海茂默科学仪器有限公司)作为模拟光和可见光光源($\lambda>400\text{ nm}$),光源到溶液表面的距离为25 cm,稳定状态下的模拟光和可见光平均照射强度分别为 $120\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $50\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (FZ-A型辐照度计,北京师范大学光电仪器厂)。在一定时间间隔内取出6 mL悬浮液,用离心机以 $6000\text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心4 min,使用一次性吸管抽取上清液,测定实时吸光度 A_t ,染料降解率 Y 和一阶伪动力学常数 k 分别用式(1)和式(2)进行计算

$$Y = \frac{X_0 - X_t}{X_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$k = \ln\left(\frac{X_0}{X_t}\right) \quad (2)$$

式中, X_0 不同染料溶液的初始浓度, X_t 为不同溶液的实时测量浓度。

2 结果和讨论

2.1 微结构和形貌分析

通过X射线衍射分析了纯ZnO、块体 $g-C_3N_4$ 和D/Z-x复合光催化剂的晶体结构和晶粒尺寸,如图2所

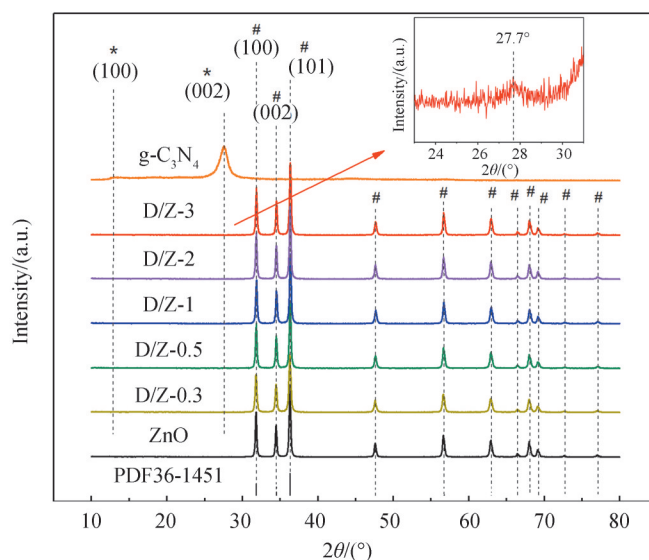


图2 $g-C_3N_4$ 、ZnO和D/Z-x复合光催化剂的XRD图谱
Fig. 2 XRD patterns of ZnO, $g-C_3N_4$ and D/Z-x composites

示。纯 ZnO 样品的所有衍射峰(以“#”标记)精确对应六方纤锌矿晶型(JCDPS NO.36-1451)。g-C₃N₄在 13.0° 处的弱特征峰对应(100)晶面,表明层内的结构单元呈周期性排列。27.4°处的尖锐衍射峰归属于层间堆积的(002)面,与此前报道一致^[35]。D/Z-x 的 XRD 谱表现出与纯 ZnO 一致的衍射峰,且峰强度相差不大,说明复合光催化剂具有和 ZnO 近似的结晶度。根据谢乐公式和六方晶系的晶面间距公式计算样品的晶粒尺寸和晶格常数,如表 1 所示。与 g-C₃N₄ 结合后,ZnO 的晶格常数和晶粒尺寸无显著变化。复合光催化剂的 XRD 谱中未发现清晰的 g-C₃N₄ 特征峰。WANG Yajun 等^[36]指出,当 g-C₃N₄ 均匀地分散在 ZnO 表面时,其 XRD 特征峰不易出现。从图 2 的衍射峰放大图可以看出,当 DCD 含量较高时(D/Z-3 样品),在 27.7° 处出现微弱的 g-C₃N₄ (002)晶面特征峰,且相对于块体 g-C₃N₄ 向大角度发生偏移,表明了两组分之间强烈的相互作用。

表 1 ZnO 和 D/Z-x 复合光催化剂的晶格常数和晶粒尺寸
Table 1 Lattice constants and grain size of ZnO and D/Z-x composites

Sample	a/nm	c/nm	Crystallite size/nm
ZnO	0.324 8	0.521 3	36
D/Z-0.3	0.324 4	0.521 2	32
D/Z-0.5	0.324 4	0.519 5	31
D/Z-1	0.324 2	0.518 2	31
D/Z-2	0.323 9	0.520 9	30
D/Z-3	0.324 0	0.520 5	28

利用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对制备样品的表面形貌和微观结构进行研究。图 3 分别为块体 g-C₃N₄、纯 ZnO 和 D/Z-1 复合光催化剂的 SEM 图像。g-C₃N₄(图 3(a))表现出典型的层状堆叠结构。纯 ZnO 纳米颗粒(图 3(b))分布较分散,颗粒尺寸分布均匀。如图 3(c)所示,复合光催化剂 D/Z-1 的微观形貌与纯 ZnO 相比无明显差异,但平均粒径减小。一般来说,对于纳米颗粒,越小的尺寸意味着更高的比表面积,有利于提升表面光催化活性^[37]。D/Z-1 的元素分布图,如图 4(a)所示,显示样品中 Zn、O、

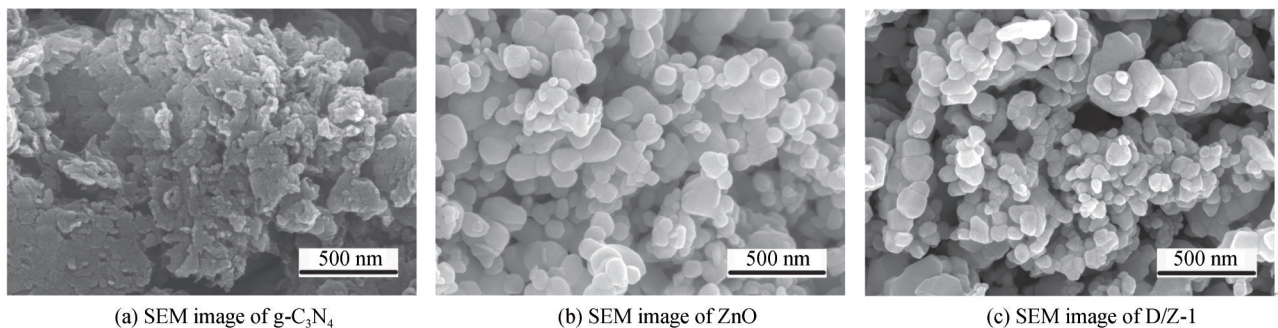


图 3 g-C₃N₄、ZnO 和 D/Z-1 样品的扫描电子显微镜图
Fig. 3 SEM images of g-C₃N₄, ZnO and D/Z-1

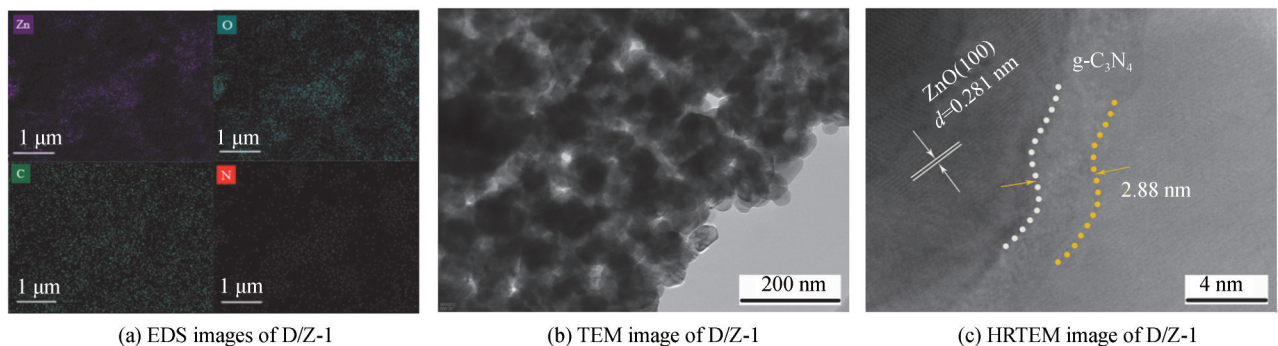


图 4 D/Z-1 纳米复合光催化剂的元素映射图和透射电子显微镜图
Fig. 4 EDS images and TEM images of D/Z-1 nanocomposite

C、N均匀分布。复合光催化剂D/Z-1的TEM图表明其由粒径为~50 nm的纳米颗粒组成。为进一步研究D/Z-1的微观结构,通过高分辨TEM(HRTEM)观测样品的异质结构,如图4(c)所示。可以看到,ZnO纳米颗粒表面覆盖着超薄的非晶态 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与ZnO纳米颗粒之间存在清晰的界面。通过测量,ZnO晶粒的晶格间距为0.281 nm,对应于(100)晶面,包覆在纳米ZnO表面的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 层厚度约为2.88 nm。结果表明成功制备了核壳型ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 异质结构复合材料。

2.2 样品的表面元素分析

采用X射线光电子能谱(XPS)进一步分析样品的表面元素组成和化学价态。如图5(a)所示,D/Z-1样品的XPS全谱表明,纳米复合光催化剂主要由Zn、C、N和O元素组成,未发现其它元素的XPS信号。图5(b)是ZnO和D/Z-1的Zn 2p光谱。在~1 021和~1 044 eV结合能处观察到两个峰,分别对应于ZnO的Zn 2p_{3/2}和Zn 2p_{1/2},两个峰的结合能差值为23 eV,证实Zn²⁺离子的存在^[38]。与纯ZnO相比,D/Z-1的Zn 2p峰向高结合能移动,但两个峰之间的结合能差值相同,这种变化可能是由于ZnO和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间的相互作用

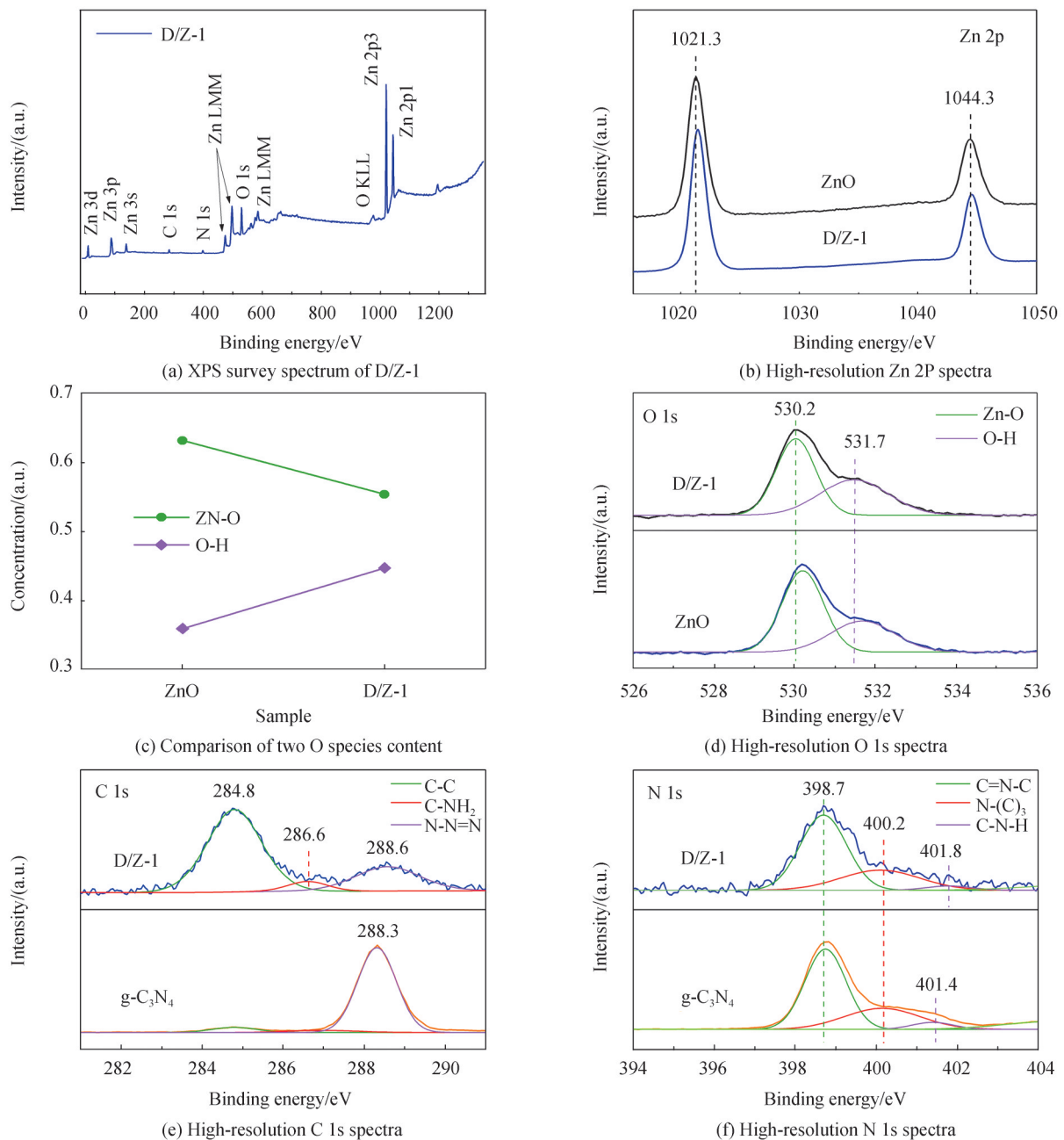


图5 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、ZnO和D/Z-1样品的XPS光谱
Fig. 5 XPS spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ZnO and D/Z-1

造成。对 D/Z-1 和 g-C₃N₄ 的高分辨 O 1s 光谱进行高斯拟合,如图 5(d)所示。可以看到,两种样品都在 ~530 eV 和 ~532 eV 结合能处有两个分解峰,分别对应于 ZnO 晶格中的氧(Zn-O)和表面羟基中的氧(O-H)^[39]。图 5(c)为计算得到 D/Z-1 和 ZnO 中不同氧物种的百分比含量,ZnO 和 D/Z-1 中羟基氧的含量分别为 35.9% 和 44.7%,表明复合样品对羟基的吸附能力增强。图 5(e)为 D/Z-1 和 g-C₃N₄ 的 C 1s 高分辨光谱以及分解峰,284.8 eV 结合能附近的信号峰对应于 XPS 仪器本身表面不定碳物种的 C-C 配位,~286 eV 处的高斯峰来源于键合到-NH₂基团的碳原子,位于~288 eV 处的信号峰来源于 C-N 中的 sp³键合碳^[40]。图 5(f)对比了 D/Z-1 与纯 g-C₃N₄ 的高分辨率 N 1s 光谱。类似地,N 1s 光谱可以分解为三个高斯峰,分别归属于 sp²杂化吡啶氮(C=N-C,~398 eV),三级氮(N-C₃,~400 eV),以及氨基官能团(-NH,~401 eV)中的氮原子^[41]。值得注意的是,复合光催化剂中不同元素的 XPS 光谱的高斯拟合峰相对于纯 ZnO 或 g-C₃N₄ 有不同程度的偏移,证实了两组分之间的相互作用。

2.3 光学性质及光电特性

材料的光学性质对光催化活性有着重要的影响。采用紫外-可见漫反射光谱对纯 ZnO、块体 g-C₃N₄ 和 D/Z-*x* 纳米复合光催化剂的光学吸收进行对比。图 6(a)为 ZnO、g-C₃N₄ 以及复合光催化剂的外观颜色对比图。纯 ZnO 表现为白色,与 g-C₃N₄ 复合后,样品的颜色变深。如图 6(b)所示,纯 ZnO 在紫外区表现出较强的本征吸收。同时,由于表面缺陷的存在(如 Zn_i、V_{Zn}、V_O等),ZnO 在可见光区域也呈现出一定的光响应。g-C₃N₄ 的带边位置位于约 460 nm 处,对应~2.70 eV 的带隙。然而,块体 g-C₃N₄ 在 500~800 nm 的可见光区域的可见光吸收较弱。与纯 ZnO 相比,D/Z-*x* 纳米复合光催化剂的吸收边随着原料中 DCD 含量的增加发生红移,且可见光吸收能力变强。值得注意的是,当 DCD 和 ZnO 的摩尔比为 1 比 1 时(D/Z-1 样品),可见光吸收率最佳。复合光催化剂的可见光吸收随着 DCD 量的继续增加而降低,可能是因为非晶 g-C₃N₄ 层在 ZnO 表面的过量覆盖影响了光吸收率。

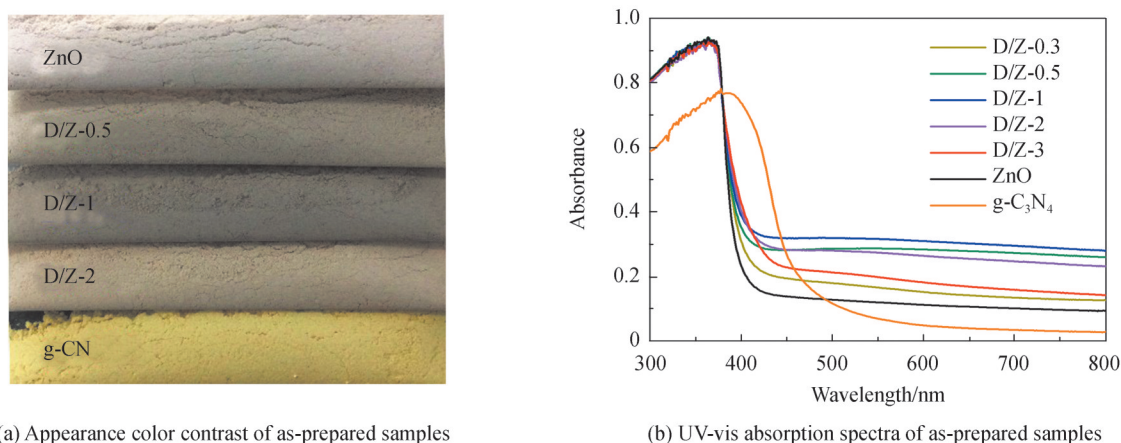


图 6 制备样品的外观颜色对比和紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 Appearance color contrast and UV-vis absorption spectra of as-prepared samples

光生载流子的复合和分离很大程度上影响着光催化反应的效率^[42]。在室温下对 ZnO、g-C₃N₄ 和 D/Z-*x* 纳米复合光催化剂的光致发光谱(PL)进行了测试,如图 7(a)所示。D/Z-*x* 复合光催化剂的 PL 光谱峰形与纯 ZnO 相似,荧光发射强度随 g-C₃N₄ 负载量的增加呈现先减弱后升高的趋势。其中 D/Z-1 样品的 PL 发射强度最低,说明其光生电子-空穴对复合过程被显著抑制。结果表明,适量的 g-C₃N₄ 负载量可以通过异质结促进光生载流子的分离,极大程度上降低电子-空穴对的复合率。而过量的 g-C₃N₄ 负载可能会导致光生电荷复合中心的形成,使光生载流子迁徙路径减少,复合加强。

图 7(b)和(c)为制备样品的稳态表面光电压(SPV)和表面光电流(SPC)谱。块体 g-C₃N₄ 为层状堆积结构,其电子传导特性极差,且光激发电荷载流子由于缺少从体到表面的传输通道而复合严重^[43]。因此与纯 ZnO 和 D/Z-*x* 复合光催化剂相比,块体 g-C₃N₄ 的 SPV 和 SPC 强度极低,如图 7(b)和(c)中插图所示。图 7(b)中,与纯 ZnO 相比,适量 g-C₃N₄ 负载的样品在 390 nm 附近的光电压信号有不同程度的提升,其中 D/Z-1 在紫外区和可见光区都有明显的提高。这主要归因于 ZnO/g-C₃N₄ 异质结的存在,使催化剂在辐照下具有

比纯 ZnO 更长的光生载流子寿命。相比之下,样品 D/Z-3 的 SPV 响应微弱,表明 ZnO 表面过厚的非晶态 $g-C_3N_4$ 层可能会抑制电荷的迁移。由图 7(c)可以看出,SPC 响应呈现相反的趋势。由于界面电荷传递增强,通过纳米复合材料的电子减少,电子转移容量降低,导致 SPC 降低^[44]。总的来说,核-壳异质结构纳米复合光催化剂 D/Z-1 的荧光发射强度最低,表面光电压响应最强,表面光电流响应最弱,因此具有最佳的光激发电子-空穴对分离效率。

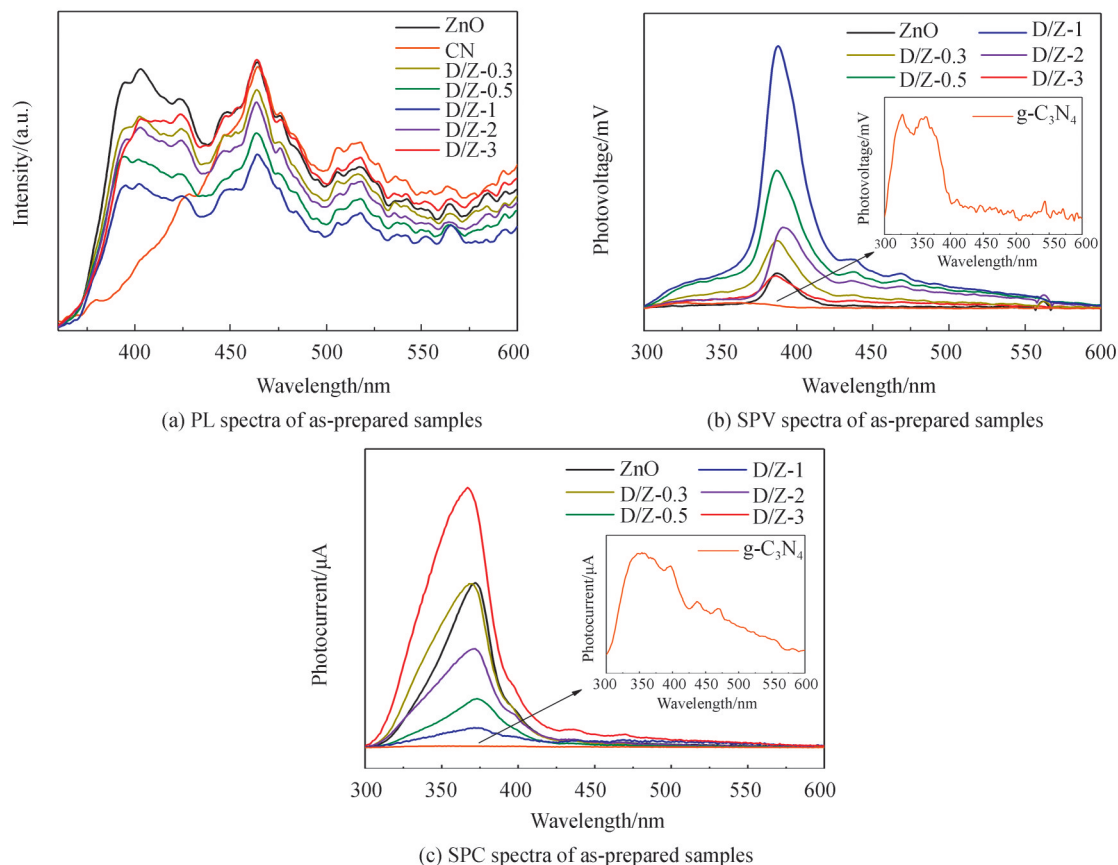
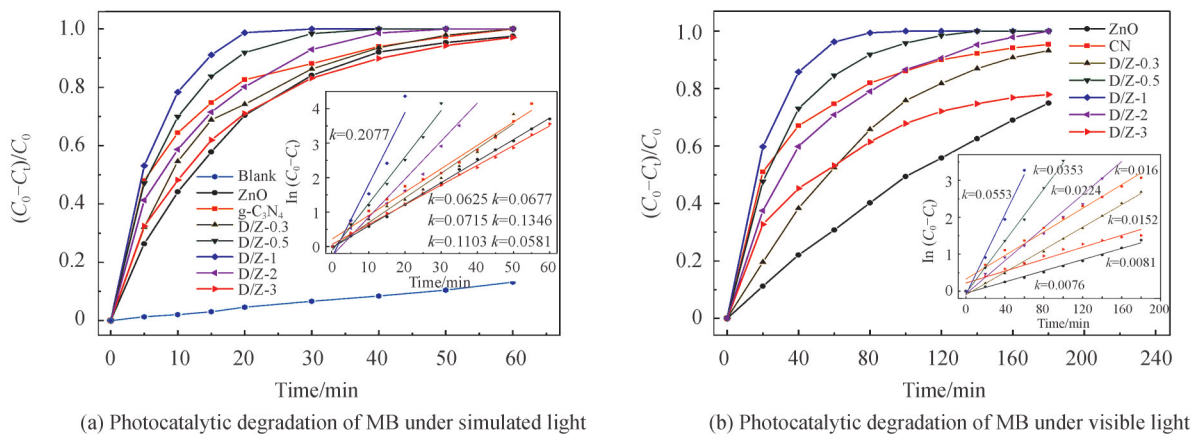


图 7 制备样品的光致发光光谱、表面光电电压图谱和表面光电流图谱
Fig. 7 PL, SPV and SPC spectra of as-prepared samples

2.4 光催化实验

有机染料废水是世界公认的主要工业污染源之一,对生态环境和人体健康造成了极大的危害。通过对亚甲基蓝、甲基橙和罗丹明 B 溶液进行光催化降解实验来评估不同样品的光催化性能。

图 8(a)和(b)分别展示了纯 ZnO、块体 $g-C_3N_4$ 以及 D/Z- x 复合光催化剂在模拟太阳光和可见光照射下



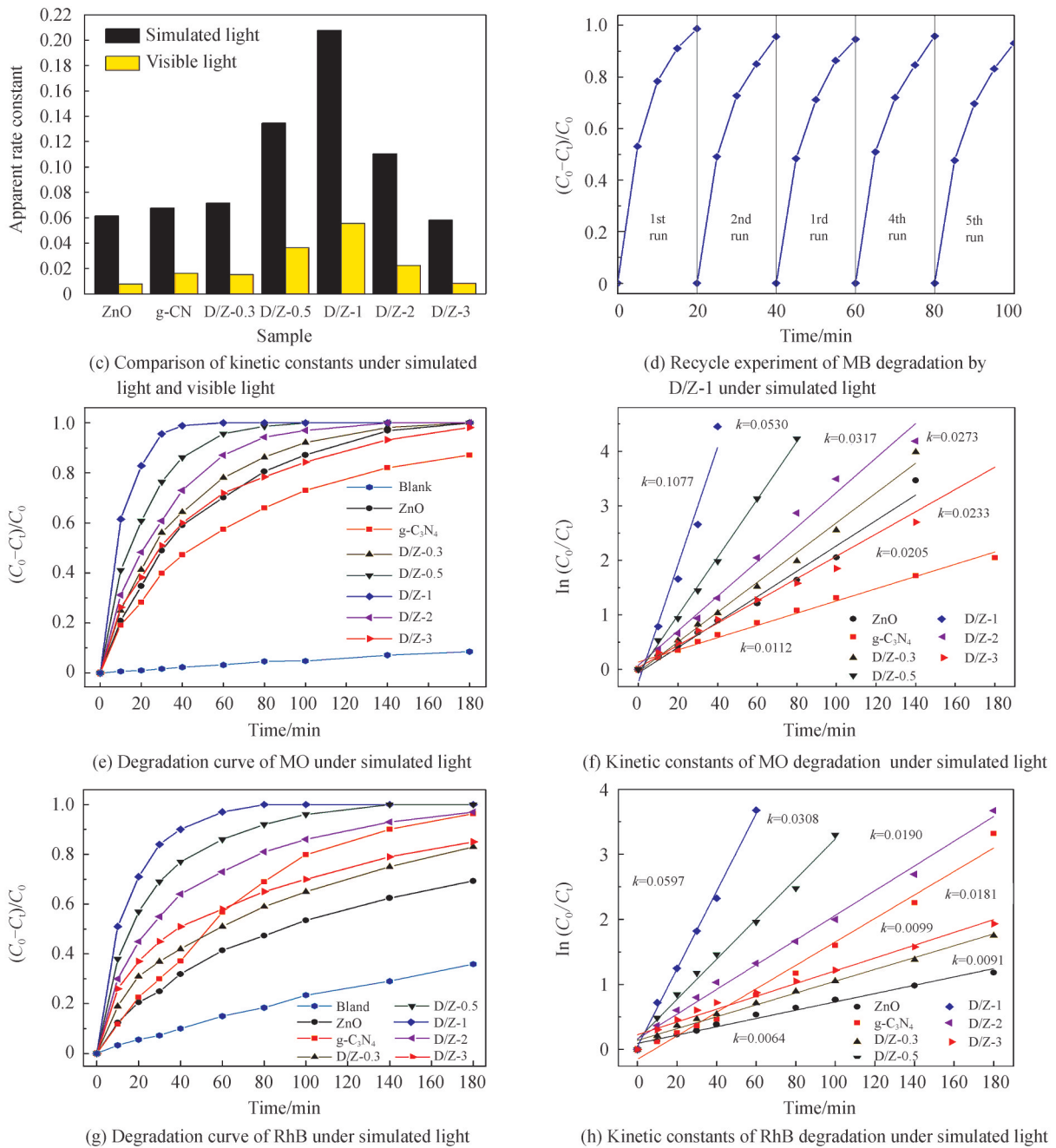


图8 室温下制备样品在模拟光和可见光照射下对MB、MO和RhB溶液的光催化降解

Fig. 8 Photocatalytic degradation of MB, MO and RhB under simulated light and visible light irradiation using as-prepared samples at room temperature

光催化降解MB的速率和伪一级动力学常数。所有样品中,D/Z-1具有最佳的光催化降解MB效果。在模拟光照射下,20 min时MB的降解率约为100%,动力学降解常数达到0.2077,分别为纯ZnO($k=0.0625$)和块体g-C₃N₄($k=0.0677$)的~3.3倍和~3.1倍。在可见光照射下,纯ZnO在180 min内对MB的降解效率仅为73.5%。g-C₃N₄虽然具有可见光响应的带边,但因为较高的光生载流子复合率,在180 min时对MB的降解率为93.1%。相比之下D/Z-1样品在60 min内对MB的降解率达到96%,动力学降解常数值为0.0553,分别为ZnO($k=0.0076$)和g-C₃N₄($k=0.016$)的~7.3倍和~3.5倍。图8(c)为在模拟太阳光和可见光照射下,不同样品光催化降解MB溶液的表现速率常数的柱状图。当原料中DCD的含量增加到0.02 mol,样品(D/Z-2)的光催化性能开始下降,当DCD进一步增加至0.03 mol时,样品(D/Z-3)光催化活性最低。在模拟光照射下对D/Z-1样品光催化降解MB进行了循环实验,如图8(d)所示。5次循环后,D/Z-1复合光催化

剂在 20 min 内对 MB 的降解率仍能达到 93%，表明了核-壳异质结构 ZnO/g-C₃N₄复合光催化剂具有良好的稳定性。图 8(e)和(f)分别为制备样品在模拟太阳光照射下的 MO 催化降解曲线和伪一级动力学常数曲线。D/Z-1 复合材料在 40 min 内对 MO 的降解率为 98%，动力学常数 $k=0.1077$ ，是纯 ZnO ($k=0.0233$) 的 ~4.6 倍，是块体 g-C₃N₄ ($k=0.0112$) 的 ~9.6 倍。同样，在模拟光下 D/Z-1 样品对 RhB 的光催化降解活性最佳(图 8(g)和(h))，RhB 溶液在 80 min 时达到完全降解，其动力学常数 $k=0.0597$ ，分别为相同条件下 ZnO 和 g-C₃N₄ 的 ~9.3 和 ~3.3 倍。

将本文制备的 ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂与文献中合成的 ZnO/g-C₃N₄ 复合光催化剂的光催化性能进行比较，如表 2 所示。其他文献相比，本文采用高分子网络凝胶法，以双氰胺为原料参与合成，具有成本低、工艺简单、合成速度快以及可大规模应用等特点，且制备出的 ZnO/g-C₃N₄ 复合光催化剂具有优异的降解有机染料污染物活性。

表 2 不同方法制备的 ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂的光催化活性比较

Table 2 Comparison of photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ nanocomposite photocatalysts prepared by different methods

Preparation method	MB solution (volume, concentration)	Mass of photocatalyst/mg	Light source; wavelength range	Best degradation efficiency	Ref.
Pyper network gel	100 mL, 4 mg/L	50	300 W Xe lamp ; Simulated sunlight, $\lambda > 300$ nm; Visible light, $\lambda > 400$ nm	100% in 20 min; 96% in 60 min	This work
Hydrothermal	50 mL, 10 mg/L	50	Xe lamp; Visible light	92% in 120 min	[45]
Pyrolysis & Atomic layer deposition	200 mL, 6 mg/L	30	100 W halogen lamp; 800 nm $> \lambda > 400$ nm	96% in 120 min	[46]
Pyrolysis & solid-state grinding	30 mL, 10 mg/L	40	500 W Xe lamp; $\lambda > 420$ nm	76% in 100 min	[47]
Pyrolysis & hydrothermal & ethanolic reflux	100 mL, 10 mg/L	100	500 W Xe lamp; Visible light,	95% in 50 min	[48]
Pyrolysis	200 mL, 10 mg/L	200	500 W Xe lamp; $\lambda > 380$ nm	80% in 120 min	[49]
Pyrolysis & hydrothermal & calcination	100 mL, 10 mg/L	100	300 W Xe lamp; $\lambda > 420$ nm	98% in 70 min	[50]
one-pot in situ	35 mL, 10 mg/L	50	500 W Xe lamp; $\lambda > 420$ nm	95.7% in 150 min	[51]
Pyrolysis & hydrothermal	100 mL, 50 mg/L	100	500 W Xe lamp; $\lambda > 420$ nm	90% in 180 min	[52]
Pyrolysis & hydrothermal & ultrasonic mixing	50 mL, 10 mg/L	25	Xe lamp; Visible light	97% in 30 min	[53]

2.5 光催化机理

在光催化反应过程中，当能量大于等于半导体禁带宽度的光子入射到半导体表面上时，价带电子会从稳态变成激发态并跃迁到较高能级，形成电子-空穴对，进而产生一些活性物质，如超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、空穴(h^+)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等来分解有机污染物。为了更好地阐述制备光催化剂的催化机理，以 BQ、EDTA-2Na 和 IPA 分别作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的牺牲剂，在模拟光下进行了自由基捕获实验。如图 9(a) 所示，在 60 min 内，不添加牺牲剂时 ZnO 对 MB 的降解率达到 96%。在相同条件下分别引入 BQ、IPA 和

EDTA-2Na后,ZnO对MB的降解率降低至30%、78%和58%,表明活性种对光催化反应的影响程度为: $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ 。以g-C₃N₄作为光催化剂时,IPA的加入对反应结果几乎没有任何影响,引入BQ和EDTA-2Na后降解率由100%分别降低至17%和76%,图9(b)所示,表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是g-C₃N₄光催化降解MB时的主要活性物种, h^+ 起次要作用。如图9(c)所示,BQ、IPA和EDTA-2Na和的引入使D/Z-1复合光催化剂对MB的降解率分别减少至19%、85%以及51%,说明三种活性物种均参与了光催化反应,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 的影响最大,而 $\cdot\text{OH}$ 的作用相对较小。

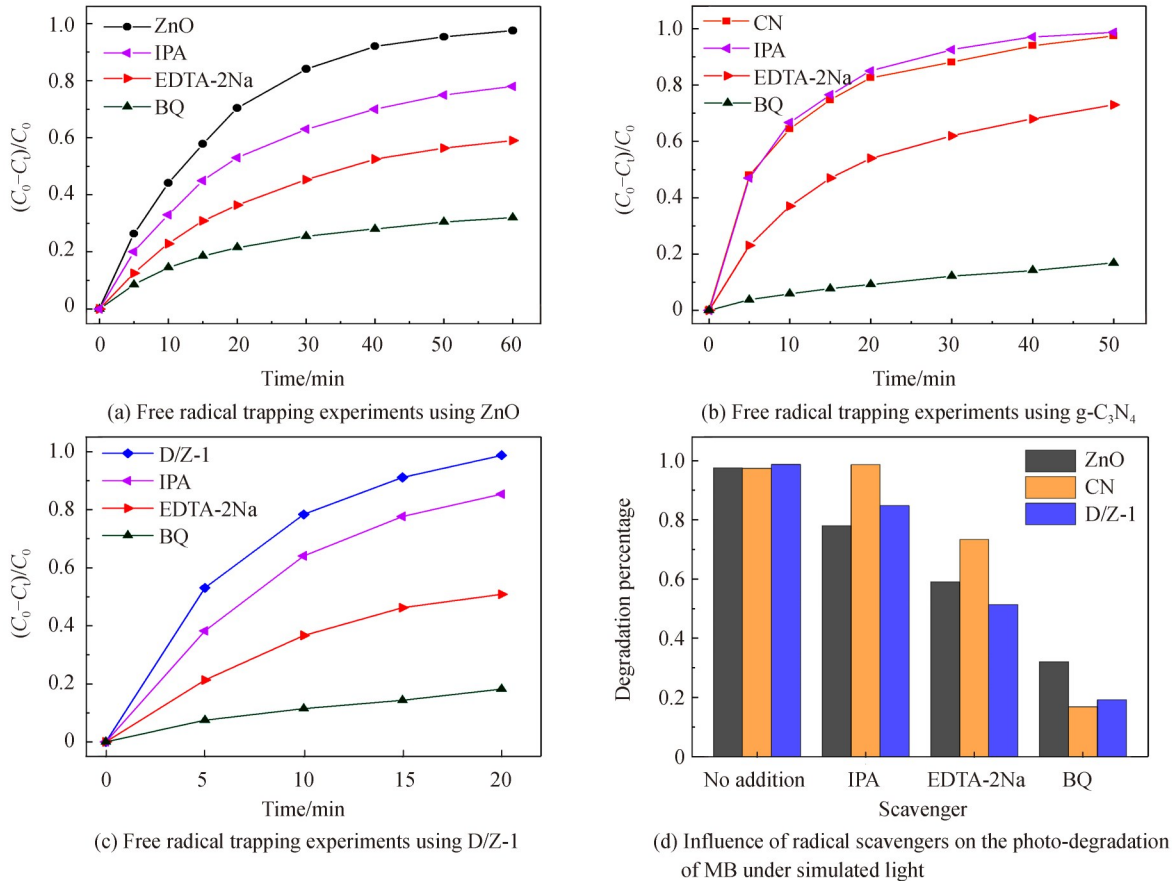


图9 模拟光照射下制备样品光催化降解MB过程中自由基捕获实验

Fig. 9 Free radical trapping experiments during the photocatalytic degradation of MB using as-prepared samples under simulated light irradiation

使用桑德森电负性公式^[54]计算ZnO和g-C₃N₄的导带(CB)和价带(VB)电位,如式(3)和式(4)所示。

$$E_{\text{CB}} = X - E^\circ - 0.5E_g \quad (3)$$

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

式中,X为桑德森电负性(ZnO的X值为5.79,g-C₃N₄的X值为4.73),E[°]为氢标度(值为4.5 eV),E_g为半导体的带隙能量(前文已给出)。得到ZnO的导带和价带电位分别为-0.27 eV和+2.79 eV,g-C₃N₄的导带和价带电位分别为-1.12 eV和+1.58 eV。当能量大于等于半导体禁带宽度的光子入射到半导体表面上时,价带电子会从稳态变成激发态并跃迁到较高能级,形成电子-空穴对。ZnO的导带电位(-0.27 eV)比O₂/ $\cdot\text{O}_2^-$ 的氧化还原电位(-0.046 eV vs NHE)偏负,导带电子与氧分子反应后可形成氧化性较强的 $\cdot\text{O}_2^-$ 。同时,ZnO的价带电位为+2.79 eV,价带上的强氧化性 h^+ 不仅可以直接氧化降解有机物,也可以将水分子或氢氧根(OH⁻)转化为能高效矿化染料分子的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ (OH⁻/ $\cdot\text{OH}$ 和H₂O/ $\cdot\text{OH}$ 的电位分别为+1.99和+2.68 eV vs NHE)^[55]。对于g-C₃N₄,其导带电子可以与氧分子反应生成超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$,但由于其价带电位较低(+1.58 eV),无法生成 $\cdot\text{OH}$,只能通过光生 h^+ 直接氧化有机染料。

XRD和SEM结果表明,高分子网络凝胶法制备出的核-壳异质结构复合纳米光催化剂的结晶度几乎不

受影响,但比表面积增大。在反应物充足的情况下,催化剂的比表面积越大吸附能力越强,因此相对于纯 ZnO, ZnO/g-C₃N₄ 复合材料可以吸附更多的染料分子和氢氧根离子。UV-vis 吸收谱表明核-壳之间的紧密结合作用增强了复合样品在可见光波段的吸收,因此在同样的光照条件下可产生更多的光生电子-空穴对。PL、SPV 和 SPC 结果显示,在适当的 g-C₃N₄ 负载下,光激发载流子的分离效率显著提升。同时自由基捕获实验表明,对于 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料,模拟光照射下各活性物种均能有效参与光催化反应,·O₂⁻ 和 h⁺ 是异质结构光催化降解 MB 的主要的活性物种。这是因为 g-C₃N₄ 的 E_{CB} 比 ZnO 更低 (E_{CB(g-CN)} - E_{CB(ZnO)} = -0.85 eV), 导致 g-C₃N₄ 壳层的导带电子可以通过核-壳异质界面间的电位差移动至 ZnO 的导带中, ZnO 导带上积累的电子与氧分子反应生成·O₂⁻。类似地, g-C₃N₄ 的 E_{VB} 比 ZnO 偏负 (E_{VB(g-CN)} - E_{VB(ZnO)} = -1.21 eV), ZnO 价带中的 h⁺ 由于电位差流向 g-C₃N₄ 的价带, g-C₃N₄ 价带上积累的 h⁺ 可直接或生成·OH 来氧化降解有机物。因此异质结构可以实现光生电子-空穴对的有效分离,更好地促进光催化反应的进行。综上所述,良好的结晶度和高比表面积,可见光吸收的显著增强,核-壳异质结构引起的光生电荷有效分离,以及载流子在适宜的能带位置充分参与氧化还原反应,是 ZnO/g-C₃N₄ 异质结构光催化剂性能优异的关键因素。结合以上讨论,提出了 ZnO/g-C₃N₄ 复合光催化剂在模拟太阳光下的电荷转移过程及光催化反应机理,如图 10 所示。

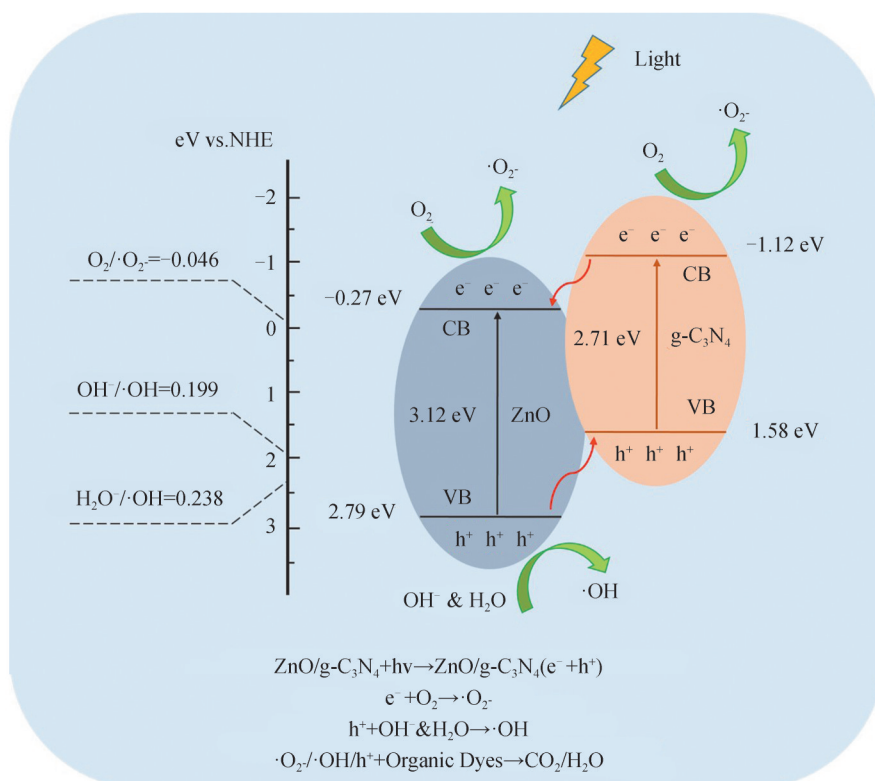


图 10 ZnO/g-C₃N₄ 纳米复合光催化剂中电荷转移过程和光催化反应机理示意图

Fig. 10 Schematic illustration of charge transfer process and photocatalytic reaction mechanism in ZnO/g-C₃N₄ composite

3 结论

本文采用简易、低成本的高分子网络凝胶法,以氧化锌和双氰胺为原料直接参与合成,成功地合成了有高催化活性的核-壳结构 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料。当原料中氧化锌和双氰胺的摩尔比为 1 比 1 时(D/Z-1),复合材料的可见光吸收明显增强,光生电子-空穴对的分离效率显著提高,样品具有最佳的光催化降解 MB 速率。在模拟太阳光照射下,D/Z-1 样品的光催化活性分别是纯 ZnO 和块体 g-C₃N₄ 的~3.3 和~3.1 倍,在可见光照射下分别是纯 ZnO 和块体 g-C₃N₄ 的~7.3 和~3.5 倍,并具备良好的稳定性和可重复利用性。这为设计具有高光催化活性的碳基材料/金属氧化物纳米复合光催化剂材料提供了参考。

参考文献

- [1] LIU Jianqiao, ZHANG Qianru, TIAN Xinyue, et al. Highly efficient photocatalytic degradation of oil pollutants by oxygen

- deficient SnO₂ quantum dots for water remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127146.
- [2] RAHMAN M, KIBRIA M, MULLINS C. Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49: 1887–1931.
- [3] JIAO Xingchen, ZHENG Kai, HU Zexun, et al. Broad-spectral-response photocatalysts for CO₂ reduction [J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(5): 653–660.
- [4] BLOMMAERTS N, ASAPU R, CLAES N, et al. Gas phase photocatalytic spiral reactor for fast and efficient pollutant degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 850–856.
- [5] MENG Fanpeng, LIU Yazhi, WANG Jun, et al. Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO: differences in photoactive mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 321–330.
- [6] XU Quanlong, ZHANG Liuyang, CHENG Bei, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst [J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543–1559.
- [7] JIA Zhe, REN Shuai, ZHANG Jiejing, et al. Fabrication and photocatalytic activity of heterojunction type CuO/ZnO composite nanowires[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(1): 0150004.
贾哲, 任帅, 张洁静, 等. 异质结型 CuO/ZnO 复合纳米线的制备及光催化性能[J]. *光子学报*, 2021, 50(1): 0150004.
- [8] LOPS C, ANCONA A, CESARE K D, et al. Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 629–640.
- [9] KWIATKOWSKI M, CHASSAGNON R, Olivier H, et al. Improvement of photocatalytic and photoelectrochemical activity of ZnO/TiO₂ core/shell system through additional calcination: insight into the mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 200–208.
- [10] BASNET P, ANDERSON E, ZHAO Yiping. Hybrid Cu₂O-TiO₂ nanopowders prepared by ball milling for solar energy conversion and visible-light-induced wastewater treatment[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2446–2455.
- [11] YANG Xu, LI Hui, ZHANG Wu, et al. High visible photoelectrochemical activity of Ag nanoparticle-sandwiched CdS/Ag/ZnO nanorods[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(1): 658–667.
- [12] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) -based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159–7329.
- [13] HU Jinjuan, MA Chunyu, WANG Jialin, et al. Preparation and photocatalytic properties of Ag-Ag₂O/TiO₂-g-C₃N₄ nanocomposites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(6): 1401–1410.
胡金娟, 马春雨, 王佳琳, 等. Ag-Ag₂O/TiO₂-g-C₃N₄ 纳米复合材料的制备及可见光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(6): 1401–1410.
- [14] LIU Naiyun, HAN Mumei, SUN Yue, et al. A g-C₃N₄ based photoelectrochemical cell using O₂/H₂O redox couples[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 1841–1847.
- [15] LIAO Guangfu, GONG Yan, ZHANG Li, et al. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12: 2080–2147.
- [16] CAO Shaowen, YU Jiaguo. g-C₃N₄-Based Photocatalysts for Hydrogen Generation [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(12): 2101–2107.
- [17] LAU V W, YU V W, EHRAT F, et al. Urea-modified carbon nitrides: enhancing photocatalytic hydrogen evolution by rational defect engineering[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(12): 1602251.
- [18] WANG Yingying, YANG Wenjuan, CHEN Xianjie, et al. Photocatalytic activity enhancement of core-shell structure g-C₃N₄@TiO₂ via controlled ultrathin g-C₃N₄ layer[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 337–347.
- [19] LIN Lihua, OU Honghui, ZHANG Yongfan, et al. tri-s-triazine-based crystalline graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen evolution photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(6): 3921–3931.
- [20] WANG Dengjun, SALEH N B, SUN Wenjie, et al. Next-generation multifunctional carbon-metal nanohybrids for energy and environmental applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(13): 7265–7287.
- [21] GAO Chao, WANG Jin, XU Hangxun, et al. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46: 2799–2823.
- [22] WANG Zhumei, LI Yueming, LIAO Runhua, et al. Preparation and photocatalytic properties of NiO/TiO₂ nanotubes by hydrothermal method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(3): 0316003.
王竹梅, 李月明, 廖润华, 等. NiO/TiO₂ 复合纳米管的水热制备及光催化性能[J]. *光子学报*, 2019, 48(3): 0316003.
- [23] JIA Huaijie, MA Dingxuan, ZHONG Shaowei, et al. Boosting photocatalytic activity under visible-light by creation of PCN-222/g-C₃N₄ heterojunctions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 165–174.
- [24] MARTINS N, GOMES I, SILVA G, et al. Facile preparation of ZnO:g-C₃N₄ heterostructures and their application in amiloride photodegradation and CO₂ photoreduction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 856: 156798.
- [25] YU Xin, FAN Xiaoli, AN Li, et al. Mesocrystalline Ti³⁺-TiO₂ hybridized g-C₃N₄ for efficient visible-light photocatalysis

- [J]. Carbon, 2018, 128: 21-30.
- [26] ZHANG Qiuping, XU Xiaonan, LIU Yutong, et al. A feasible strategy to balance the crystallinity and specific surface area of metal oxide nanocrystals[J]. Scientific Reports, 2017, 7:46424.
- [27] LIU Yutong, ZHANG Qiuping, MING Xu, et al. Novel and efficient synthesis of Ag-ZnO nanoparticles for the sunlight-induced photocatalytic degradation[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 632-640.
- [28] LI Ning, TIAN Yu, ZHAO Jianhui, et al. Z-scheme 2D/3D g-C₃N₄@ZnO with enhanced photocatalytic activity for cephalexin oxidation under solar light[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352: 412-422.
- [29] CHEN Xiaofang, WEI Jing, HOU Rujing, et al. Growth of g-C₃N₄ on mesoporous TiO₂ spheres with high photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 188: 342-350.
- [30] MIRZAEI A, CHEN Zhi, HAGHIGHAT F, et al. Hierarchical magnetic petal-like Fe₃O₄-ZnO@g-C₃N₄ for removal of sulfamethoxazole, suppression of photocorrosion, by-products identification and toxicity assessment[J]. Chemosphere, 2018, 205: 463-474.
- [31] WANG Jian, YANG Zhuang, GAO Xingxing, et al. Core-shell g-C₃N₄@ZnO composites as photoanodes with double synergistic effects for enhanced visible-light photoelectrocatalytic activities [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 217: 169-180.
- [32] GAO Xingxing, YANG Binzheng, YAO Wenqing, et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ composites by regulating stacked thickness of g-C₃N₄ nanosheets[J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113577.
- [33] LUO Kaiyi, ZHANG Qiuping, YUAN Huan, et al. Facile synthesis of Ag/Zn_{1-x}Cu_xO nanoparticle compound photocatalyst for high-efficiency photocatalytic degradation: Insights into the synergies and antagonisms between Cu and Ag[J]. Ceramics International, 2021, 47(1): 48-56.
- [34] LIN Lihua, OU Honghui, ZHANG Yongfan, et al. Tri-s-triazine-based crystalline graphitic carbon nitrides for highly efficient hydrogen evolution photocatalysis[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(6): 3921-3931.
- [35] CHEN Peng, LEI Ben, DONG Xingan, et al. Rare-earth single-atom La-N charge-transfer bridge on carbon nitride for highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction[J]. ACS Nano, 2020, 14(11): 15841-15852.
- [36] WANG Yajun, SHI Rui, LIN Jie, et al. Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 2922-2929.
- [37] ZHANG Wenlin, XU Chunhua, SUN Mengfei, et al. Progress on electronic structure control and application of two dimensional photocatalytic materials(invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(1): 0150002.
张文林, 许春花, 孙萌飞, 等. 二维光催化材料的电子结构调控与应用研究进展(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(1): 0150002.
- [38] MOU Hongyu, SONG Caixia, ZHOU Yanhong, et al. Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 565-573.
- [39] RAHA S, AHMARUZZAMAN M. Facile fabrication of g-C₃N₄ supported Fe₃O₄ nanoparticles/ZnO nanorods: A superlative visible light responsive architecture for express degradation of Pantoprazole[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 123766.
- [40] SHENG Yuqiang, WEI Zhen, MIAO Hong, et al. Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ free-separation photocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 287-294.
- [41] JUNG H, PHAM T T, SHIN E W. Interactions between ZnO nanoparticles and amorphous g-C₃N₄ nanosheets in thermal formation of g-C₃N₄/ZnO composite materials: The annealing temperature effect [J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 369-381.
- [42] LIN Weihao, CHIU Y H, SHAO Paowen, et al. Metal-particle-decorated ZnO nanocrystals: photocatalysis and charge dynamics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(48): 32754-32763.
- [43] NIU Ping, ZHANG Lili, LIU Gang, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(22): 4763-4770.
- [44] HU Wenyu, ZHANG Qiuping, LUO Kaiyi, et al. Enhanced photocatalytic properties of CuO - ZnO nanocomposites by decoration with Ag nanoparticles[J]. Ceramics International. 2020, 46(15) 24753-24757.
- [45] DONG Manru, YU Xinjia, YU Jian, et al. Preparation and photocatalytic performance of g-C₃N₄/ZnO composites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(7): 1314-1319+1349.
董曼茹, 余欣佳, 余健, 等. g-C₃N₄/ZnO 复合材料的制备及其光催化性能分析[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(7): 1314-1319+1349.
- [46] JANG Eunyoung, KIM D W, HONG S H, et al. Visible light-driven g-C₃N₄@ZnO heterojunction photocatalyst synthesized via atomic layer deposition with a specially designed rotary reactor[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 206-210.

- [47] FENG Yanxiang, ZHANG Wangxi, LIANG Baoyan, Study on synthesis of ZnO/g-C₃N₄ photocatalysts using solid phase reaction method and their photocatalytic property[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(10): 157-160.
冯燕翔, 张旺玺, 梁宝岩. 固相反应合成 ZnO/g-C₃N₄光催化剂及光催化性能[J]. 无机盐工业, 2020, 52(10): 157-160.
- [48] PRABHU S, PUDUKUDY M, HARISH S, et al. Facile construction of djembe-like ZnO and its composite with g-C₃N₄ as a visible-light-driven heterojunction photocatalyst for the degradation of organic dyes [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 106: 104754.
- [49] WAN Jianxin, REN Xuechang, LIU Hongwei, et al. Preparation and photocatalytic properties of ZnO/g-C₃N₄ composite photocatalysts[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(4): 792-797.
万建新, 任学昌, 刘宏伟, 等. ZnO/g-C₃N₄复合型光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 环境化学, 2018, 37(4): 792-797.
- [50] ZHONG Qidi, LAN Hanyang, ZHANG Mengmeng, et al. Preparation of heterostructure g-C₃N₄/ZnO nanorods for high photocatalytic activity on different pollutants (MB, RhB, Cr(VI) and eosin) [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12192-12199.
- [51] ZHOU Jie, GUAN Guofeng, ZHU Beibei, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activities of g-C₃N₄/ZnO composites[J]. Fine Chemicals, 2018, 35(2): 228-232+266.
周杰, 管国锋, 朱蓓蓓, 等. g-C₃N₄/ZnO复合材料的制备、表征及可见光催化性能[J]. 精细化工, 2018, 35(2): 228-232+266.
- [52] NGULLIE R C, ALASWAD S O, BHUVANESWARI K, et al. Synthesis and characterization of efficient ZnO/g-C₃N₄ nanocomposites photocatalyst for photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Coatings, 2020, 10(5): 500.
- [53] GAO Yaxin, LIN Xinxing, ZHAO Qian, et al. Preparation and photocatalytic properties of C₃N₄-ZnO composite photocatalysts[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(2): 261-264.
高雅欣, 林新星, 赵倩, 等. C₃N₄-ZnO复合光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 当代化工, 2019, 48(2): 261-264.
- [54] HOU Dongfang, HU Xianluo, HU Pei, et al. Bi₄Ti₃O₁₂ nanofibers-BiOI nanosheets p-n junction: facile synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Nanoscale, 2013, 5: 9764-9772.
- [55] HAO Ruirui, WANG Guohong, TANG Hua, et al. Template-free preparation of macro/mesoporous g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 47-58.