

文章编号:1672-9331(2018)03-0101-07

# 海胆状 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 三元复合高效 光催化材料的制备

周 艺, 曹 峰, 向 烨

(长沙理工大学 化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410114)

**摘 要:** 通过简单的二步水热法制备了一种具有良好光催化特性的海胆状  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  三元复合光催化材料,通过 SEM,TEM,XRD,XPS 和 UV-Vis DRS 等表征方法对材料进行了表征。SEM 和 TEM 结果表明,该材料是以螺旋杆状 ZnO 纳米棒自组装而成的海胆状 ZnO 为基体的三元复合物。XPS 分析表明,在  $\text{Ag,g-C}_3\text{N}_4$  与 ZnO 之间形成了双异质结结构。UV-Vis DRS 测试表明,所得复合材料与纯海胆状 ZnO 相比,其吸收带边发生了较大的红移,对可见光吸收增强。氙灯照射下光催化实验结果表明,该材料相较于纯海胆状 ZnO,光催化性能显著提高,效率达到 97%。最后探究了  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  特殊的形貌结构、纳米 Ag 的局域表面等离子共振效应(LSPR)及  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与 ZnO 异质结的形成等因素对光催化性能的影响。

**关键词:**  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ ; 自组装; 双异质结; 螺旋杆 ZnO; 等离子共振效应; 光催化活性

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Preparation of urchin-like $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ ternary composite materials with highly efficient photocatalytic activity

ZHOU Yi, CAO Feng, XIANG Ye

(School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and  
Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** The  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  ternary composite photocatalytic materials with excellent photocatalytic properties were successfully prepared by a facile two-step hydrothermal method. The morphologies and properties of the materials were tested by SEM, TEM, XRD, XPS and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The results of SEM and TEM showed that the sea urchin-like ZnO based ternary composite materials self-assembled from screw rod-like ZnO. The analysis of XPS confirmed the presence of dual heterojunction among  $\text{Ag,g-C}_3\text{N}_4$  and ZnO. A large red-shift of the light absorption edge was appeared in the composite materials compared with pure sea urchin-like ZnO. The photocatalytic experiments under the irradiation of xenon lamp showed that the photocatalytic performance of the material was tremendously enhanced, and the degradation degree of RhB solution reached 97%. The unique performance caused by the special morphology of nanostructured  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ , the local surface plasmon resonance (LSPR) effect of Ag nanoparticles and

收稿日期: 2018-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(2167010666)

通讯作者: 周 艺(1963-),女,云南昆明人,长沙理工大学教授,博士,主要从事无机功能材料方面的研究。E-mail:  
zhouyih@163.com

the formation of heterojunctions between  $g-C_3N_4$  and ZnO had been investigated.

**Key words:** Ag/ $g-C_3N_4$ /ZnO; self-assemble; dual heterojunctions; screw rod ZnO; plasmon resonance effect; photocatalytic activity

ZnO 作为一种较有前景的光催化材料<sup>[1-3]</sup>, 具有无毒、成本低等优点。然而, ZnO 光生载流子复合率高、对可见光响应不足、光腐蚀等问题, 严重影响了其在光催化领域的应用。为了增强 ZnO 光催化材料的电荷分离效率以及提高对可见光的吸收, 近年来研究者使用了许多改进方法, 如: 离子掺杂、贵金属负载以及与其他半导体复合等。

近几年来, ZnO 与共轭  $\pi$  结构材料复合已被证明是提高光催化活性、扩大光吸收范围的有效途径。石墨烯状氮化碳( $g-C_3N_4$ )作为一种  $\pi$  共轭材料, 在可见光照射下具有良好的光催化活性<sup>[4-6]</sup>, 且  $g-C_3N_4$  是一种柔软的聚合物, 可以很容易地复合在其他化合物的表面<sup>[7]</sup>, 因而二者的复合得到了广泛的关注和快速的发展。国内外研究表明,  $g-C_3N_4$ /ZnO 复合材料的光催化性能优于单一的  $g-C_3N_4$  或 ZnO<sup>[8-16]</sup>。Liu 等通过将沉积沉淀法获得的前驱体进行热处理来合成复合光催化剂  $g-C_3N_4$ /ZnO, 光催化剂的光催化性能通过对可见光照射下  $Cr^{6+}$  的光还原来进行评价, 结果表明, 复合光催化剂的光催化性能优于单一  $g-C_3N_4$  或 ZnO。

基于 ZnO 的形貌结构对光生电子转移效率有极大的影响, 作者针对 ZnO 光生载流子复合率高以及对可见光响应不足等缺点, 采用两步水热法, 通过工艺参数的优化, 制备一种由螺旋杆纳米 ZnO 组装而得的海胆状 Ag/ $g-C_3N_4$ /ZnO 三元复合物, 并探究其双异质结对光催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

电子分析天平(BS-124S 型, 北京赛多利斯仪器系统有限公司); 超声波清洗器(KQ-100DB 型, 昆山市超声仪器有限公司); 电热恒温干燥箱(202-2BS 型, 天津市华北实验仪器有限公司); 恒温磁力搅拌器(85-2 型, 巩义市英峪予华仪器厂); 细胞超声粉碎机(JY-98-III N, 宁波新芝生

物科技股份有限公司); 紫外-可见分光光度计(UV-1901, 北京赛多利斯仪器系统有限公司); X 射线衍射仪(SEMENS D5000, 德国 SEMENS 公司); 扫描电子显微镜(JEOL JSM-6700F, 日本电子株式会社); 透射电子显微镜(JEM-3010(HR), 日本电子株式会社); 聚四氟乙烯反应釜(日本电子株式会社); Xe 灯模拟光源(长春博盛量子科技); 双束紫外可见分光光度计(TU-1901, 北京普析通用仪器有限公司); X 射线光电子能谱仪(Escalab 250 Xi Thermo Fisher Scientific)。

硫脲、聚乙烯吡咯烷酮、柠檬酸钠、硝酸银(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 二水醋酸锌(分析纯, 西陇化工股份有限公司); 氨水(分析纯, 重庆川东化工集团有限公司); 去离子水。

### 1.2 $g-C_3N_4$ 的制备

本实验以硫脲为前驱体, 高温缩聚得到  $g-C_3N_4$ 。首先, 称取 15 g 硫脲于 50 mL 的陶瓷坩埚中, 置于马弗炉中, 保持炉膛内初始温度低于 60 °C, 然后以 10 °C/min 的升温速率至 550 °C, 并保持在此温度下 3 h, 待热处理结束后, 关闭马弗炉使炉膛内温度降至 200 °C 后, 将坩埚取出, 使其冷却到室温, 研磨成粉末即得到  $g-C_3N_4$ 。之后, 称取 0.5 g 研磨好的  $g-C_3N_4$  粉末于 300 mL 的细口玻璃瓶中, 加入一定量的去离子水, 并在超声波细胞粉碎机中进行 15 min 的破碎化处理, 然后将所得液体冷冻干燥, 获得超薄剥离态  $g-C_3N_4$ 。

### 1.3 三维海胆状 ZnO 的制备

首先在 50 mL 的烧杯中加入 30 mL 的去离子水, 加入一定量的  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  搅拌至溶解。然后在持续搅拌条件下缓慢滴加氨水(25% wt)至生成的白色沉淀溶解即停止。再加入  $NaBH_4$ , 搅拌至溶解, 继续加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)搅拌至溶解。最后将溶液转移至 100 mL 高压反应釜中, 在 120 °C 下加热 3 h, 待反应结束后, 自然冷却至室温, 将反应后所得生成物用去离子水多次洗涤, 然后干燥得到白色粉末。

### 1.4 $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ 的制备

在 50 mL 烧杯中加入 30 mL 去离子水,称取一定量(按不同比例取具体数值)处理后的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,加入至烧杯之中,搅拌均匀后加入  $\text{ZnO}$ ,最后在搅拌过程中加入  $\text{AgNO}_3$ (摩尔比例 3%)和柠檬酸钠。保持一定转速搅拌均匀,经过连续的超声以及搅拌后,将混合液体转移至 100 mL 高压反应釜 120  $^{\circ}\text{C}$  加热 4 h,反应结束后,待反应釜自然冷却至室温,将反应后所得生成物用去离子水多次洗涤,然后干燥得到灰黑色粉末。

### 1.5 光催化降解 RhB 实验

将 10 mL 样品加入到预制备的 100 mL 的  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L RhB 溶液中,在黑暗条件下先将混合溶液超声分散 15 min,然后以一定的搅拌速率磁力搅拌 2 h,以达到吸附—解吸平衡。将适量的经过暗处理的溶液离心并吸取上层清液,并用分光光度计(UV-1600PC 型)测量其吸光度(记为  $C_0$ ),之后把溶液置于氙灯(CEL-S500E7 型)的照射下反应 3 h。每隔 20 min 取等量的溶液进行离心分离,然后吸取上层清液并用分光光度计测量其吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 XRD 分析

从图 1 可见,各样品均具有较好的结晶度。当特征峰出现在  $2\theta = 31.9^{\circ}, 34.7^{\circ}, 36.5^{\circ}, 47.7^{\circ}, 56.8^{\circ}, 63.0^{\circ}, 66.6^{\circ}, 67.9^{\circ}, 69.2^{\circ}, 72.7^{\circ}, 77.0^{\circ}$  时,其分别对应于六方纤锌矿的(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) 和 (202) 晶面。当  $2\theta = 27.5^{\circ}$  时,其特征峰为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (002) 晶面。另外,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  纳米复合结构材料的 XRD 图谱和  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  纳米复合结构材料的峰形有明显的变化,在  $2\theta = 38.1^{\circ}, 44.3^{\circ}$  时,曲线 c 比曲线 b, a 多出两个峰,分别对应的是 Ag 的面心立方结构的(111)和(200)晶面,这表明  $\text{Ag}^+$  被成功地还原为 Ag 单质。并且在  $2\theta = 27.5^{\circ}$  时,曲线 c 比曲线 b, a 的峰更加明显,说明 Ag 能够使  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (002) 晶面特征峰更加尖锐,结晶度更好。

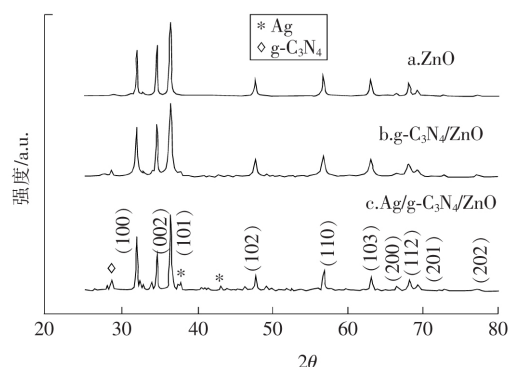


图 1 样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns

### 2.2 样品的 XPS 分析

图 2(a)中出现了 C 1s, Ag 3d, N 1s, Zn 2p, O 1s 的特征吸收峰,这表明  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  中 Zn, O, C, N, Ag 元素的存在。图 2((b)~(f))分别为 C 1s, Ag 3d, N 1s, Zn 2p, O 1s 的高分辨率谱图。由图 2(b)可以看出, C 1s 在结合能为 284.8 eV 与 289.3 eV 附近出现了较强的吸收峰,其中,在 284.8 eV 处的 C 吸收峰是由于测试仪器自身引入的外来 C 源所造成的,289.3 eV 的吸收峰则来源于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  上的  $\text{N}=\text{C}-\text{N}$  键<sup>[17]</sup>。由图 2(c)可以看出,在结合能为 398, 400.2, 403.6 eV 处出现了较为明显的吸收峰,它们分别对应于  $\text{N sp}^2$  杂化形成的  $\text{C}=\text{N}-\text{C}$  键,  $\text{N sp}^3$  杂化形成的  $\text{N}-(\text{C}_3\text{N}_3)_3$ ,  $\text{HN}-(\text{C}_3\text{N}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_3\text{N}_3)$  键以及 CN 杂环的离域  $\pi$  电子,这证实了样品中  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的存在。由图 2(d)可知,在横坐标位于 1 021.8 eV 处有吸收峰,属于 Zn 2p<sub>3/2</sub> 轨道的 XPS 特征吸收峰<sup>[18]</sup>。如图 2(e)所示,在 531.52 eV 处出现的吸收峰源于 Zn-O-Zn 键中的存在,通过与纯 ZnO 的 Zn 2p 以及  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 C 1s 相比,结合能发生了移动,表明在  $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  中,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与 ZnO 之间通过 Zn-O-C 键复合在一起<sup>[19]</sup>。在图 2(f)中,在结合能为 367.39, 373.41 eV 处出现两个吸收峰,分别属于 Ag 3d<sub>5/2</sub> 和 Ag 3d<sub>3/2</sub> 的特征吸收峰,两个分裂吸收峰间距为 6 eV,表明硝酸银中的  $\text{Ag}^+$  在水热反应中被还原得到 Ag 单质<sup>[20]</sup>,这进一步证明了在 TEM 中看到的纳米颗粒为纳米 Ag 单质。

### 2.3 样品的 SEM 与 TEM 图谱分析

从图 3(a)可以看出,所制备的 ZnO 有着较为

完整的三维海胆形貌,且海胆 ZnO 分散比较均匀,单个海胆 ZnO 的直径约为  $3.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 。图 3(b)和图 3(c)为 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的 SEM 图。由图 3(c)可知,两种不同的制备方法得到的样品形貌不一样,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与 ZnO 的复合方式发生了明显的变化。图 3(c)中组成海胆的纳米棒是螺旋杆状

的。由图 3(d)可以看出,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是包覆在 ZnO 纳米棒上的。通过图 3((e),(f))可以清楚地看出,碳元素和氮元素是均匀地分布在整個海胆状 ZnO 的球体之中,这进一步证明了复合材料中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的存在。

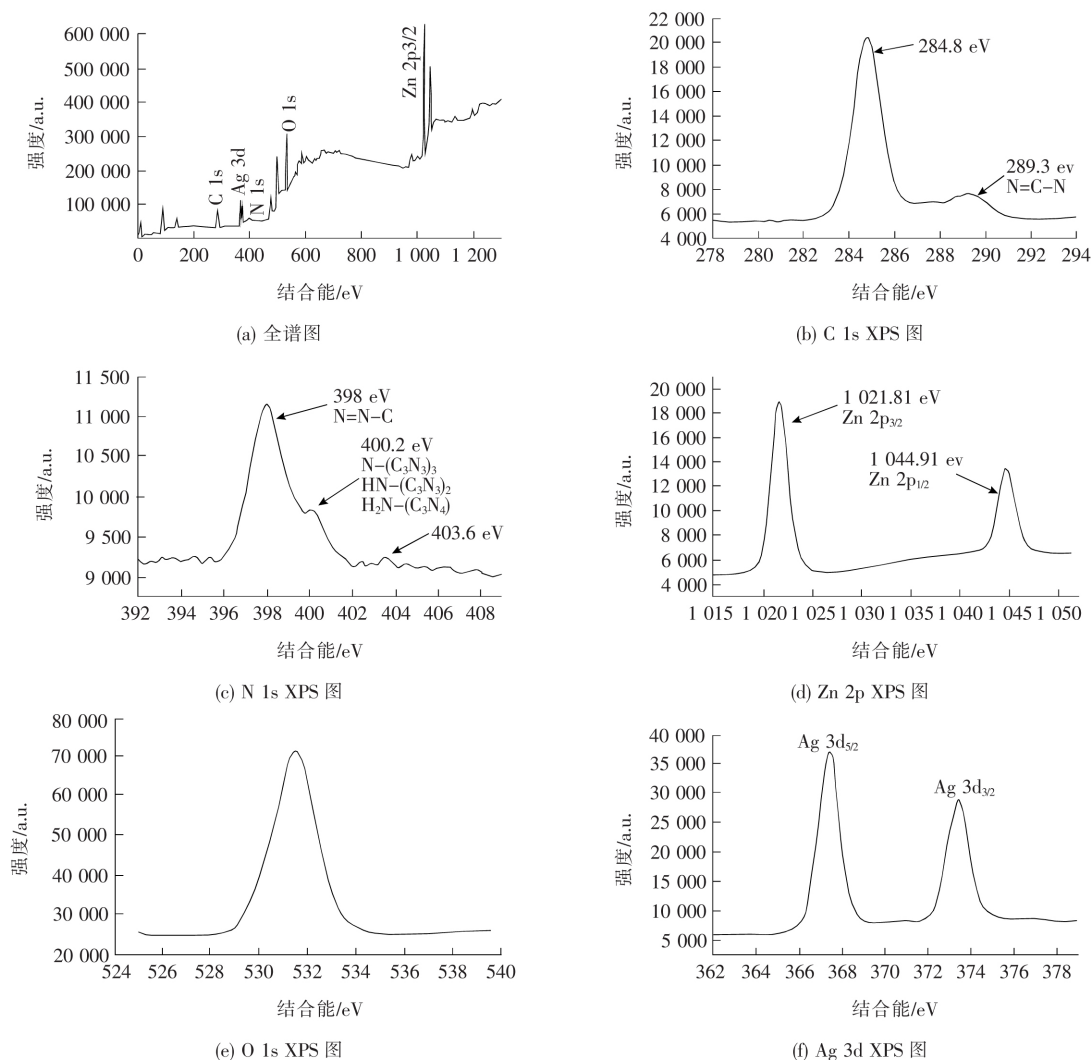


图 2 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的 XPS 图

Fig. 2 XPS survey spectrum of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO

## 2.4 样品的紫外可见漫反射光谱分析

从图 4 可见,ZnO 由于自身较大的禁带宽度,只对波长为  $200 \sim 400 \text{ nm}$  的紫外光区响应。由图 4(b)可以看出,复合了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之后,材料的吸收带边出现红移。而对比图 4(c)和图 4(d)可以看出,继续负载银之后,材料对可见光区的吸收强度明显增加,螺旋杆 Ag(3%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(2.5%)/ZnO 增加最为明显,并且可以看到它的吸收边缘

扩展到了  $535 \text{ nm}$ 。由此可见,螺旋杆 Ag(3%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(2.5%)/ZnO 由于其 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>与 ZnO 不同的复合方式以及纳米 Ag 颗粒所具有的 LSPR 效应,从而对可见光区展现出良好的吸收特性。

## 2.5 样品的光催化性能实验结果分析

从图 5 可见,经过 2 h 暗处理之后,各样品均达到了吸附脱附平衡,并且 RhB 的浓度均有所下降。这说明样品对 RhB 存在一定的吸附,可以看

出 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 以及 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 对 RhB 的吸附要优于 ZnO。同时,相比于纯 ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 和 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合物的光催化性能得到提高,其中,负载纳米 Ag 颗粒之后的复合物的光催化活性最好。这说明 ZnO 经过与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合后,很好地改善了 ZnO 对可见光吸收较弱的缺点,使得其光催化能力进一步加强。并且在有 Ag 负载之后,由于 Ag 纳米粒子所具有的 LSPR 效应,增强其对可见光的吸收,效率提升了 27.93%。螺旋杆 Ag(3%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 材料对 RhB 的降解率也明显优于普通的 Ag(3%)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 材料。这个实验结果与紫外-可见光漫反射吸收光谱测试的结果一致,都表明了改变 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZnO 的结合方式能改变材料的性能。

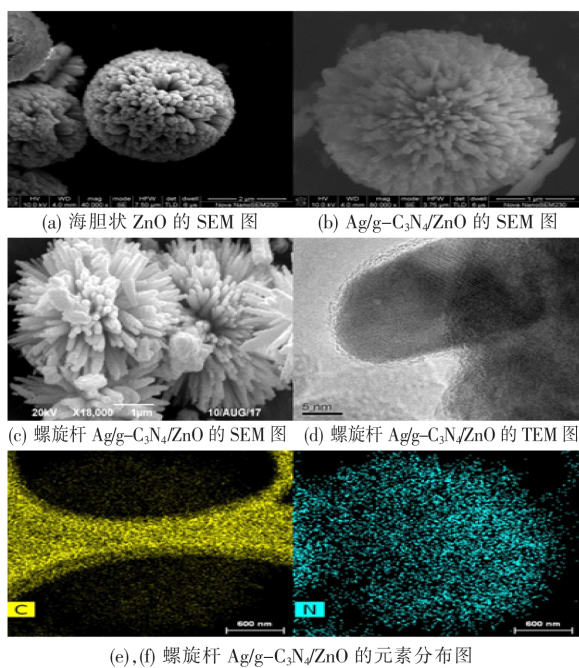


图 3 样品的电镜图

Fig. 3 SEM images of samples

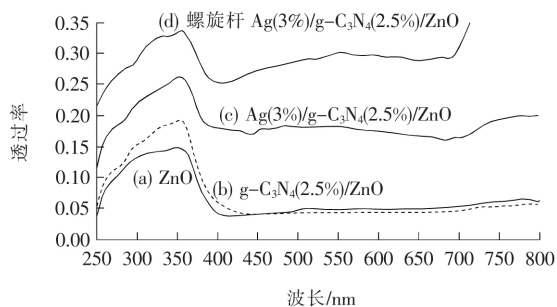


图 4 样品的紫外-可见光漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra

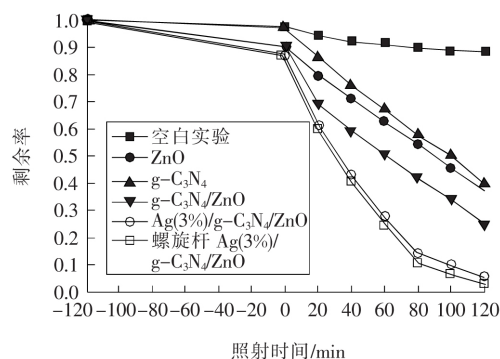


图 5 样品对 RhB 的光催化降解曲线

Fig. 5 RhB degradation curve by different Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composites under visible light irradiation

从图 6 可知, Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 相对于 ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO, 光催化性能明显更好, 对此本研究提出了 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 异质结复合光催化剂的光催化反应机理。如图 6 所示, 在可见光的激发下, 复合物催化剂 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 的 Ag, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO 同时产生光生电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>)。由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 CB 值为 -1.46 eV, 其相对于 E<sup>0</sup>(O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 的 -0.33 eV (vs. NHE) 更负, 因此 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 CB 上产生的 e<sup>-</sup> 能够把吸附在其表面的 O<sub>2</sub> 还原为 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>。又由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZnO 之间形成了能带匹配的异质结, 并且 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 CB 值比 ZnO 的 CB 值更负, 在电场的作用下, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 CB 上的电子转移至 ZnO 的 CB 上, 与其表面吸附的氧分子发生反应并产生 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·OH。而 ZnO 的 VB 值则高于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 VB 值, 因此 ZnO 的 VB 上的 h<sup>+</sup> 在电场的作用下转移至 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 VB 上, 由于 ZnO 的 VB 为 +2.89 eV 比 E<sup>0</sup>(·OH/H<sub>2</sub>O) 的 +2.72 eV 更正, h<sup>+</sup> 能够将溶液中 H<sub>2</sub>O 氧化为 ·OH, 从而实现了光生载流子的有效分离。同时, 由于纳米 Ag 粒子能有效地捕获光生电子, 从而有效地抑制了光生电子-空穴对的复合。并且在降解反应过程中, 由于 Ag 粒子局域表面等离子共振效应, 使得催化剂对可见光的吸收增强, 从而产生更多的光生电子和空穴。

综上所述, 由于 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 特殊的形貌结构、Ag 纳米粒子的局域表面等离子共振效应以及 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZnO 能带匹配异质结的形成, 提高了光催化剂中光生电子空穴对的有效分离, 从而提高了复合光催化剂的光催化活性。



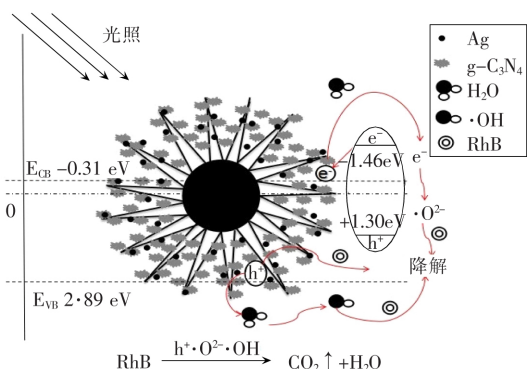


图6 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO对RhB的光催化降解机制图

Fig. 6 Proposed mechanism for the photocatalytic degradation of RhB by 3D Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO under light irradiation

### 3 结论

1) 作者通过二次水热法成功制备了两种不同形貌的 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 光催化材料。研究结果表明,两种材料在可见光区都有很好的吸收,对 RhB 的降解效率最高达到了 97%,远远高于纯的 ZnO。各种材料对 RhB 降解效率排序为:螺旋杆 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO > Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO > g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO > ZnO。

2) 分析探讨了两种光催化材料光催化作用机制。光催化活性的提高归因于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 ZnO 之间异质结的形成加速了电子-空穴对的分离,从而抑制了电子-空穴的复合。同时,Ag 纳米颗粒的负载使得材料对光吸收强度增加,本身的表面等离子共振效应也会提升材料的光催化活性。

3) 该材料的制备方法简单易行。实验结果表明,Ag 负载优化后的 Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 复合材料对 RhB 的降解率相较于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO 提高了 27.93%,其制备方案也适用于其他贵金属的负载。

该材料预计在太阳能电池、环境净化以及光催化制氢等领域有广泛的应用前景,对合成具有高的光催化活性、能够充分利用自然光且性能稳定的环境光催化材料具有重要的指导意义。

### 〔参考文献〕

[1] 龚陶然,刘其城,李海斌.聚氨酯模板法制备棒状纳米

氧化锌[J].长沙理工大学学报:自然科学版,2010,7(4):82-86.

GONG Tao-ran, LIU Qi-cheng, LI Hai-bin. Preparation of rodlike ZnO nanocrystals using polyurethane as template[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology: Natural Science, 2010, 7(4): 82-86.

[2] 龚丽,刘云珍,吕建国,等.不同生长条件对 Sn 掺杂 ZnO 薄膜电学性能的影响[J].长沙理工大学学报:自然科学版,2016,13(1):81-86.

GONG Li, LIU Yun-zhen, LV Jian-guo, et al. Effect of different growth conditions on the electrical properties of Sn doped ZnO thin films[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology: Natural Science, 2016, 13(1): 81-86.

[3] W L Zhang, Y G Sun, D R Ding, et al. Simple synthesis and enhanced photocatalytic performance of La-modified ZnO nanosheet-assembled flower-like microstructures[J]. Functional Materials Letters, 2014, 7(5): 8122-8125.

[4] S Kumar, T Surendar, B Kumar, et al. Synthesis of highly efficient and recyclable visible-light responsive mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst via facile template-free sonochemical route[J]. RSC Advances, 2014(16): 8132-8137.

[5] Y Xu, S Huang, M Xie, et al. Magnetically separable Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2015(116): 95727-95735.

[6] R C Pawar, S Kang, S H Ahn, et al. Gold nanoparticle modified graphitic carbon nitride/multi-walled carbon nanotube (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CNTs/Au) hybrid photocatalysts for effective water splitting and degradation[J]. RSC Advances, 2015(31): 24281-24292.

[7] Daimei Chen, Kewei Wang, Dugao Xiang, et al. Significantly enhancement of photocatalytic performances viacore-shell structure of ZnO@mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014(147): 554-561.

[8] Surya Prasad Adhikari, Hem Raj Pant, Han Joo Kim, et al. Deposition of ZnO flowers on the surface of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sheets via hydrothermal process[J]. Ceramics International, 2015(41): 12923-12929.

- [9] Wei Liu, Ming liang Wang, Chunxiang Xu, et al. Facile synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO composite with enhanced visible light photooxidation and photoreduction properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2012(209):386-393.
- [10] Panyong Kuang, Yuzhi Su, Gaofeng Chen, et al. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance [J]. Applied Surface Science, 2015(358):296-303.
- [11] Wan-Kuen Jo, N Clament Sagaya Selvam. Enhanced visible light-driven photocatalytic performance of ZnO-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coupled with graphene oxide as a novel ternary nanocomposite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015(299):462-470.
- [12] R Uma, K Ravichandran, S Sriram, et al. Cost-effective fabrication of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite thin films for enhanced photocatalytic activity against three different dyes (MB, MG and RhB) [J]. Materials Chemistry and Physics, 2017(201):147-155.
- [13] Jiaqian Qin, Chengwu Yang, Meng Cao, et al. Two-dimensional porous sheet-like carbon-doped ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite with high visible-light photocatalytic performance [J]. Materials Letters, 2017(189):156-159.
- [14] Zheng Xing, Yanfeng Chen, Cuiyin Liu, et al. Synthesis of core-shell ZnO/oxygen doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> visible light driven photocatalyst via hydrothermal method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017(708):853-861.
- [15] Le Wang, Chao Ma, Zheng Guo, et al. In-situ growth of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer on ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performances under visible light irradiation [J]. Materials Letters, 2017(188):347-350.
- [16] Jian Wang, Zhuang Yang, Xingxing Gao, et al. Core-shell g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ZnO composites as photoanodes with double synergistic effects for enhanced visible-light photoelectrocatalytic activities [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017(217):169-180.
- [17] Yan H, Chen Y, Xu S. Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production from water under visible light [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012(37):125-133.
- [18] Lupan O, Emelchenko G A, Ursaki V V, et al. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications [J]. Mater Res Bull, 2010(45):1026-1032.
- [19] Wang X J, Yang W Y, Li F T, et al. In situ microwave-assisted synthesis of porous N-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic properties [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013(48):17140-17150.
- [20] Zhang X, Wang L, Liu C, et al. A bamboo-inspired hierarchical nanoarchitecture of Ag/CuO/TiO<sub>2</sub> nanotube array for highly photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016(313):244-252.