

# ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化降解亚甲基蓝研究

田源, 程圆, 孙海杰\*, 李会吉\*

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2022年11月13日; 录用日期: 2022年12月29日; 发布日期: 2023年1月4日

## 摘要

本文以三聚氰胺为原料, 采用水热法及高温煅烧制得管状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 并以ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O为前驱体用沉积沉淀法制得ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料。利用表征手段对所制备复合光催化剂的官能团、禁带宽度等进行表征。用LED光源模拟太阳光, 将亚甲基蓝(MB)视为模拟污染物, 采用紫外可见分光光度计, 考察了ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合催化剂对亚甲基蓝(MB)的光催化降解能力。结果表明, 复合催化剂中ZnO的含量为30%, 回流时间为4 h, 回流温度为120°C的条件下制备的复合光催化剂降解效果较好。其他条件相同, 用0.1 g·L<sup>-1</sup>十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂制备的复合光催化剂降解亚甲基蓝性能显著提高, 在光催化反应100 min时可以达到67.53%。

## 关键词

氧化锌, 石墨相管状氮化碳, 亚甲基蓝, 光催化

# Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Yuan Tian, Yuan Cheng, Haijie Sun\*, Huiji Li\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: Nov. 13<sup>th</sup>, 2022; accepted: Dec. 29<sup>th</sup>, 2022; published: Jan. 4<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with melamine as a raw material was prepared by hydrothermal method and high temperature calcination. The ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite was precipitated with ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O as the precursor. The functional group and forbidden band width of the synthesized composite photocatalyst were characterized by means of characterization. The LED light source was used to simulate sunlight, and when methylene blue (MB) was considered as a mock pollutant, the visible photocatalytic de-

\*通讯作者。

gradation ability of ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocomposite catalysts to methylene blue (MB) was investigated by UV spectrophotometer. The results showed that the composite photocatalyst prepared at 30% mass, reflux time of 4 h and reflux temperature of 120°C was degraded better. Other conditions are the same; we found that the addition of 0.1 g·L<sup>-1</sup> of sodium dodecyl phenyl-sulfonate as a surfactant could effectively improve the photocatalytic degradation effect, reaching 67.53% in the photocatalytic reaction at 100 min.

## Keywords

Zinc Oxide, Graphite-Phase Tubular Carbon Nitride, Methylene Blue, Photocatalysis

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

半导体光催化剂可以利用自然光降解空气或水中的污染物, 该项技术具有能耗低、操作简便、绿色环保等特点[1] [2], 受到研究学者的普遍关注。而纯相的半导体光催化剂对光响应范围低、光生载流子复合率较高等缺点导致其光催化性能不佳。大量研究表明, 将能带互相匹配的两种或多种单相半导体光催化材料相复合, 形成含有异质结构的复合光催化剂可以有效提高其光催化性能[3] [4]。故本文通过沉淀法制备 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂降解亚甲基蓝溶液。

目前, 新型光催化剂的研究集中于多相复合材料[5] [6] [7], 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。半导体复合结构不仅可以提高其光吸收性能也可以降低光生载流子的复合率。在半导体复合掺杂过程中, 一般选择半导体金属化合物进行掺杂, 常用的掺杂物有 TiO<sub>2</sub>、ZnO 等, 掺杂后将形成稳定的异质结, 从而提高催化剂的光催化性能。ZnO 由于对人体危害较小、易制取、价格便宜、及优秀的氧化能力和良好的稳定性[8], 已经成为目前比较理想的光催化氧化剂之一。ZnO 的禁带宽度约是 3.2 eV, 是一种 II~IV 族的 n 型半导体材料, 受其宽带隙的制约, ZnO 只对紫外光产生响应[9] (占太阳光谱 7% 左右), 因此如何提高其对太阳光能的利用率并扩大其光响应范围, 成功合成高效 ZnO 复合材料是目前光催化研究领域的焦点。

石墨相碳氮化物(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, E<sub>g</sub> = 2.70 eV)是一种新兴的碳基聚合物半导体材料[10] [11] [12] [13], 具有前驱体资源丰富、优异的化学稳定性和热稳定性、良好的光学性质、适宜的能带位置及较好的水还原和氧化活性。大量研究发现, 在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上修饰金属氧化物, 能够大幅度提高其光催化性能, 而将金属氧化物与碳纳米材料结合来形成良好的能带结构, 是有效可行的实验方案。

由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 ZnO 的带隙宽度不同, 光生电荷发生快速转移, 两相之间产生协同作用, 从而降低光生载流子的复合率, 拓宽其光谱吸收范围, 此过程中亦在复合物界面处形成异质结使电子与空穴分离, 进一步提高催化剂的催化性能。将 ZnO 负载到 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的方法有很多种, 大多是水热合成[14]、烧结[15]、溶剂热法[16]等方法, 对于沉淀法制备 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的文章相对较少。本文采用沉淀法制备 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料, 此方法简单易操作, 对实验设备条件要求较低, 产品损失较少, 可以大规模制备。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

三聚氰胺, 分析纯, 购自上海阿拉丁试剂有限公司; 七水合硫酸锌, 分析纯, 购自北京化工厂; 亚

甲基蓝, 分析纯, 购自上海三爱思试剂有限公司; 硝酸、氢氧化钠和无水乙醇, 分析纯, 购自天津科密欧化学试剂有限公司; 丙二醇, 分析纯, 购自广州找样科技有限公司; 烷基糖苷, 分析纯, 购自山东邦普进出口有限公司; 十二烷基苯磺酸钠和十六烷基三甲基溴化铵, 化学纯, 购自天津科密欧化学试剂有限公司。

## 2.2. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备

称 5 g 三聚氰胺并加入 50 mL 去离子水于小烧杯中, 封上保鲜膜在 80 Hz 频率下超声 30 min 后, 倒入 100 mL 的反应釜中, 放入干燥箱于 200℃ 下保温 12 h。冷却至室温取出, 减压抽滤, 水洗醇洗, 然后转入加盖陶瓷坩埚中。放入箱式高温电炉, 设置升温时间 55 min, 升温至 550℃, 保温 4 h。待马弗炉降温至 40℃ 以下取出, 冷却。将煅烧产物转移到研钵中充分研磨, 得到管状石墨相氮化碳, 备用。

## 2.3. ZnO 的制备

称取 17.8 g 七水合硫酸锌于烧杯中, 再取 14 mL 去离子水, 搅拌 10 min, 加入 5.9 g 氢氧化钠, 再搅拌 20 min。趁热抽滤, 水洗, 醇洗, 转入加盖陶瓷坩埚中, 在 400℃ 下放入箱式电阻炉煅烧 3 h, 最终得到白色粉末状 ZnO, 研磨备用。

## 2.4. ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂制备

称取 1 g g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 于烧杯中, 量取 100 mL 去离子水, 保鲜膜封口后在 80 Hz 频率下超声波分散 0.5 h, 放入磁子, 搅拌 20 min, 再加入一定质量的七水合硫酸锌, 搅拌充分溶解, 得到浅黄色悬浊液。称取 16 g 氢氧化钠固体配置成 100 mL 溶液, 用吸量管吸取配好的氢氧化钠溶液逐滴加入上述溶液, 调节 pH 值为 8~9。将悬浊液转入 250 mL 三颈圆底烧瓶中, 放入油浴锅, 持续搅拌, 120℃ 反应 4 h。回流结束后, 趁热抽滤, 80℃ 热水洗至 pH = 7, 用无水乙醇洗两次, 转移到玻璃表面皿上 60℃ 干燥得到产物。冷却至室温后, 研磨备用。调节七水合硫酸锌的用量制备不同含量的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 记作 X-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZnO 在复合光催化剂中含量为 10%、30%、50%、70%、90%, 对应的催化剂分别标记为 0.1-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、0.3-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、0.5-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、0.7-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、0.9-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。制备回流温度不同的催化剂, 记作 X-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(T), 其中 T 为回流温度值, T 分别为 100℃、120℃、140℃、160℃、180℃。制备回流时间不同的催化剂, 记作 X-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(T)-t, 其中 t 为回流时间, t 分别为 2 h、4 h、6 h。制备加入表面活性剂不同的催化剂, 记作 C-X-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(T)-t, 其中 C 为催化剂种类, 分别为丙二醇(PG)、烷基糖苷(APG)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠(SDS)及不加表面活性剂。

## 2.5. 光催化剂性能测试

打开 LED 自动光源控制器电源, 预热仪器。用分析天平准称 50 mg 催化剂, 配置 100 mL 的 10 mg·mL<sup>-1</sup> 的亚甲基蓝(MB)溶液倒入反应釜中, 放入磁子, 调节搅拌速度, 通入冷凝水, 在无光照条件下吸附 30 min 以达平衡。暗反应结束后, 打开光源, 开始计时, 每隔 20 min 取样, 取样结束后进行离心, 离心时间为 5 min, 转速为 8000 r·min<sup>-1</sup>。离心结束后, 取其澄清液用紫外可见分光光度计测定其在  $\lambda = 665$  nm 处的吸光度, 根据吸光度的变化计算出亚甲基蓝溶液的降解率, 用 Y% 表示, 其计算公式为  $Y\% = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$ , 该式, C<sub>0</sub> 和 C<sub>t</sub> 分别为初始浓度和光照 t 分钟时溶液浓度。

## 2.6. 光催化剂表征

催化剂的吸光度采用北京普析通用仪器有限公司的 T6 新世纪型紫外可见分光光度计进行测定, 其扫描波长范围为 200~800 nm; 催化剂的禁带宽度采用安捷伦科技有限公司的 Cary-5000 型紫外可见漫反射

仪进行测定。催化剂官能团分析采用深圳市三莉科技有限公司的 FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪分析。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 光催化性能

##### 3.1.1. ZnO 负载量的影响

由图 1 可以看出管状  $g-C_3N_4$  单体在光照时间 100 min 光催化降解亚甲基蓝 28.97%，纯的 ZnO 在光照 100 min 后降解亚甲基蓝溶液 19.21%。将 ZnO 与  $g-C_3N_4$  掺杂得到的复合光催化剂，其光催化降解效果强于纯的 ZnO 和  $g-C_3N_4$ 。从图中看到，当 ZnO 的含量升高时，光催化降解效率先增加后减小。在同样条件下，当 ZnO 含量为 30% 的复合光催化剂对 MB 溶液的降解率提高至 40.09%。结合文献推测，当含量为 30% 时 ZnO 与  $g-C_3N_4$  复合在二者界面处生成异质结，且二者具有相适宜的能带位置[17]， $g-C_3N_4$  激发的光生电子可以更好地跃迁到 ZnO 的导带上，使得电子-空穴复合率降低，提高了光催化活性。而当 ZnO 的含量再升高时，光催化降解效果下降。可能是复合光催化剂中 ZnO 含量较多，使得电子从  $g-C_3N_4$  粒子表面跃迁到 ZnO 的效率降低导致光催化性能减弱[16]。

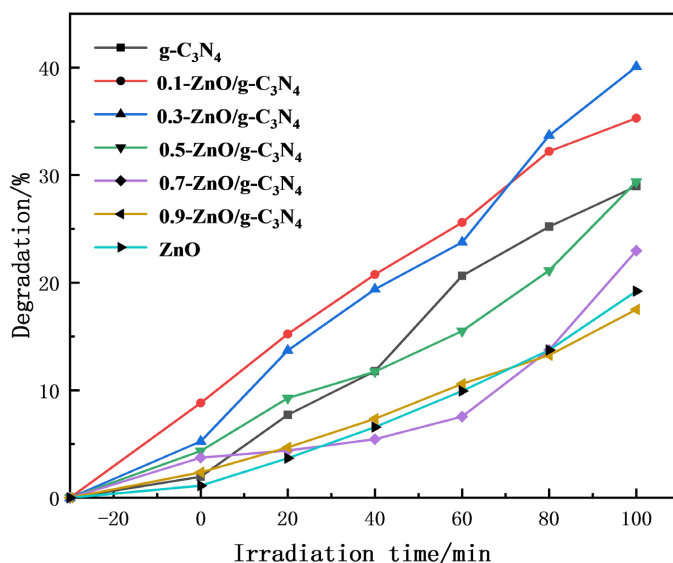


Figure 1. Diagram of photocatalytic degradation of methylene blue over ZnO/ $g-C_3N_4$  catalysts with different ZnO content

图 1. 不同 ZnO 含量的 ZnO/ $g-C_3N_4$  催化剂光催化降解亚甲基蓝性能

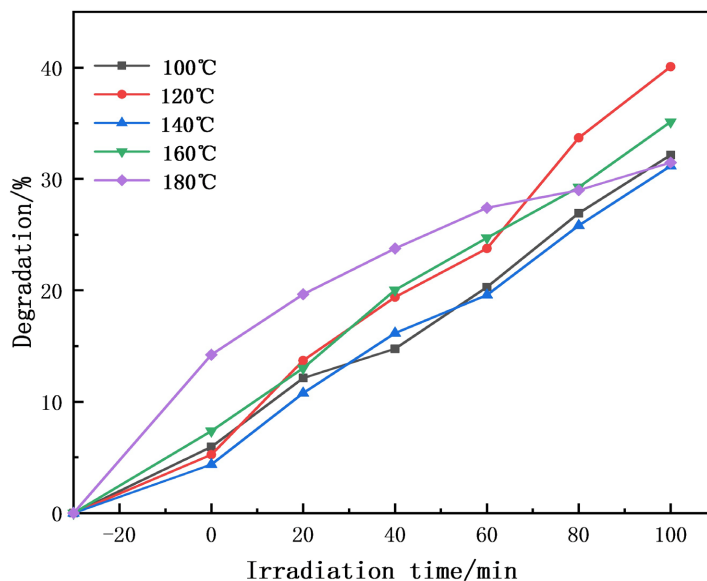
##### 3.1.2. 回流温度影响

由图 2 可以看到随着温度(100℃~120℃)的升高光催化降解活性不断升高，可能是温度升高以后使得晶体结晶效果更好，提高了其光催化活性。当温度继续升高后光催化降解效果下降。由图可得，180℃下制备的复合材料的初始降解率比较好，但当照灯时长增加后降解率增长缓慢，光照 100 min 时降解效果比 120℃下制备的复合材料的差。推测可能是温度升高之后使得 ZnO 的晶体尺寸增大，导致其光催化降解效率快速下降。结合图中数据可得回流温度为 120℃，光催化降解性能最高，在模拟自然光照 100 min 降解 MB 溶液达 40.09%。

##### 3.1.3. 回流时间影响

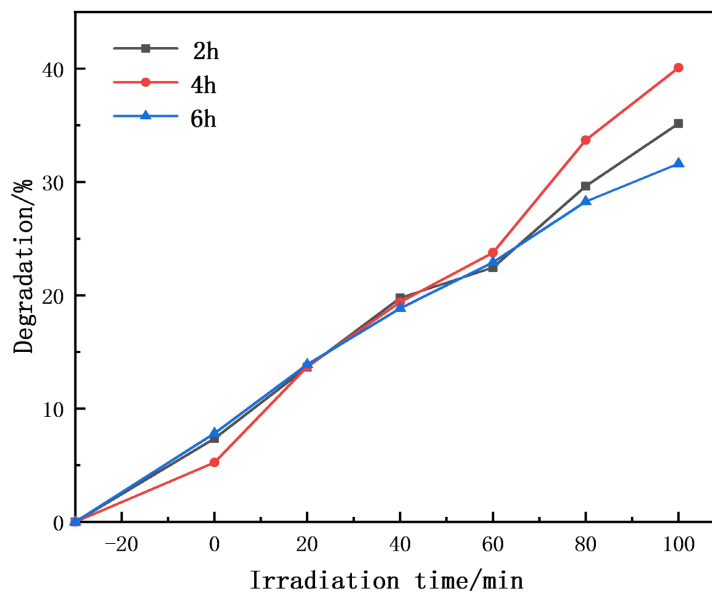
图 3 中可以看到，从 2 h 回流时长增加到 6 h，光催化降解率先增大后减小。随着回流时间增加光催

化降解效率降低,可能是时间长了晶体尺寸变大使得光催化性能降低。从图中可以看到当回流时间为 4 h 时,复合光催化剂催化降解效果最好。可能是在此回流时间内制备的复合材料具有适中的晶体尺寸,此时晶体结晶效果较好,光催化活性较高。



**Figure 2.** Diagram of photocatalytic degradation of methylene blue over ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts prepared with the different reflux temperature

**图 2.** 不同回流温度制备的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂光催化降解亚甲基蓝性能



**Figure 3.** Diagram of photocatalytic degradation of methylene blue over ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts prepared with the different reflux time

**图 3.** 不同回流时间制备的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂光催化降解亚甲基蓝性能

#### 3.1.4. 表面活性剂种类的影响

由图 4 可以看出表面活性剂的种类对复合材料的光催化活性的高低起到一定作用。本实验中,其他

条件相同, 添加 1 g 的 APG、CTAB、PG 作为表面活性剂制备的复合材料的光催化性能下降。当添加 1 g SDS 作为表面活性剂合成复合材料时, 有效提高 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂的光催化活性。在模拟太阳光照下, 光照 100 min 降解亚甲基蓝溶液达 67.53%。此条件下制备的复合材料的光催化性能大幅度提升, 可能是因为添加了十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂, 使得 ZnO 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 形成异质结粒径更小, 有利于光催化降解亚甲基蓝。

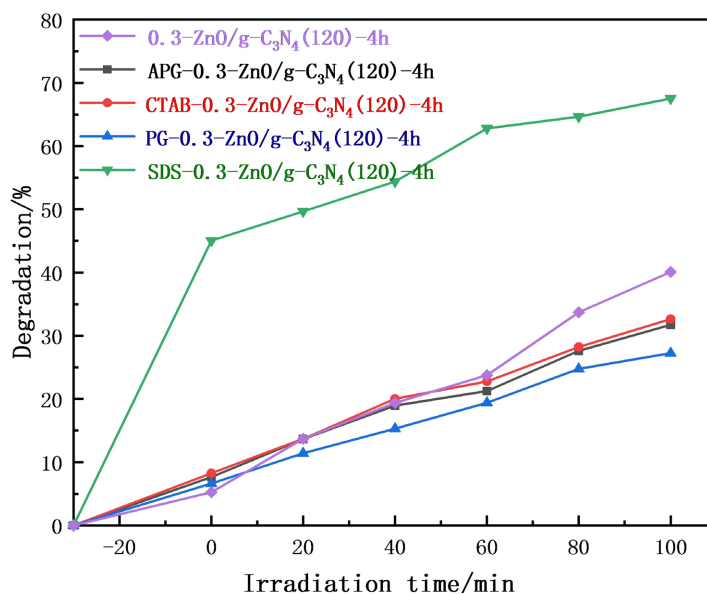


Figure 4. Diagram of photocatalytic degradation of methylene blue over ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts prepared with the different surface active agents

图 4. 不同表面活性剂制备的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂光催化降解亚甲基蓝性能

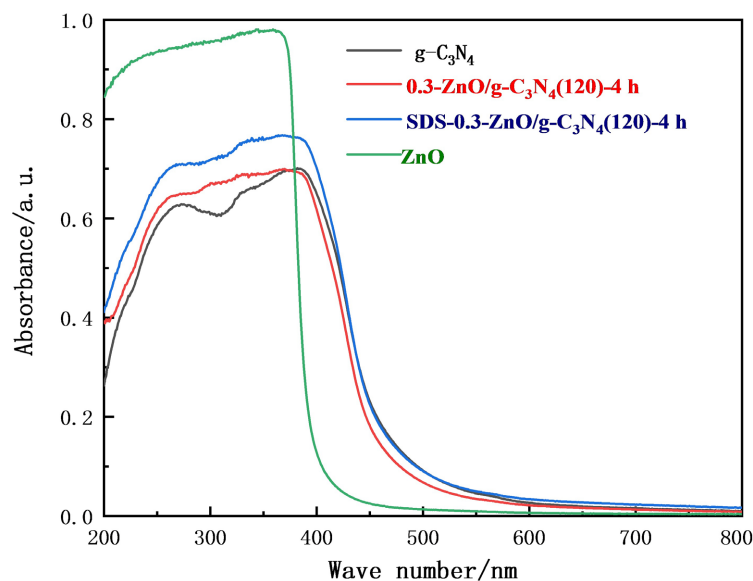
## 3.2. 催化剂表征

### 3.2.1. UV-Vis-DRS 图谱分析

由图 5 催化剂的 UV-Vis 谱图可以看出, ZnO 在 200 到 400 的范围内有明显吸收, 对可见光几乎不发生响应。结合图 6 可以看出将 ZnO 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 进行复合后的光催化剂相较于纯的 ZnO 明显发生了红移, 拓宽了其光响应范围。从图 3~6 中还可以明显看到, 制得的复合材料的禁带宽度为 2.26 eV, 介于 ZnO 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间, 相较于纯的 ZnO 禁带宽度为 2.97 eV 明显降低。说明将 ZnO 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合在一起降低了其带隙能, 降低了其在光照时电子跃迁所需要的能量, 进一步提高了其对太阳光的吸收利用率。添加 SDS 表面活性剂的复合光催化剂的禁带宽度为 2.29 eV 与不含表面活性剂的复合光催化剂的禁带宽度 2.26 eV 两者差距不大, SDS 的添加对复合材料的禁带宽度影响不是很大。

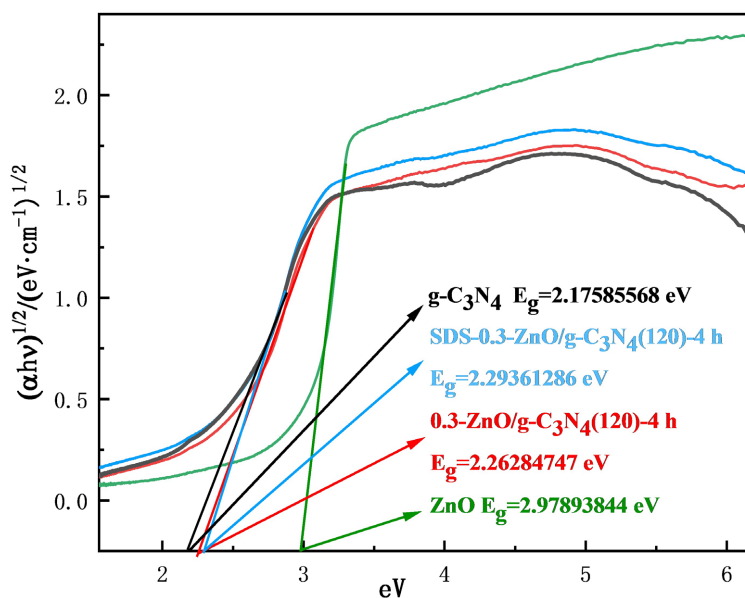
### 3.2.2. FT-IR 图分析

图 7 是制备的光催化剂的红外光谱图, 由图得 ZnO 在 1137 cm<sup>-1</sup>、621 cm<sup>-1</sup>、450 cm<sup>-1</sup> 附近有 Zn-O 键的伸缩振动吸收峰。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 1240~1650 cm<sup>-1</sup> 之间产生的吸收峰, 与 C-N 和 C-N 杂环的伸缩振动有关 [18] [19], 在 810 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰与三嗪环的振动有关 [20] [21]。由图可看出制备的复合光催化剂在 1240 cm<sup>-1</sup> 附近及 810 cm<sup>-1</sup> 附近有明显特征峰, 故合成的复合材料中含有 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂在 1137 cm<sup>-1</sup> 弱吸收峰归属于 Zn-O 键伸缩振动, 推测是因为此时的复合催化剂中 ZnO 的含量较低使其特征峰不明显。



**Figure 5.** UV-Vis spectrogram of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts prepared under the different conditions

**图 5.** 不同条件下制备的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂 UV-Vis 谱图

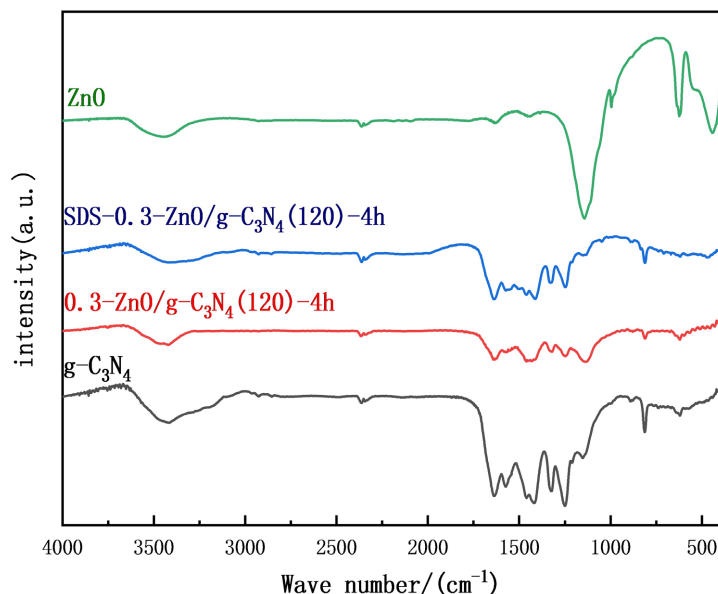


**Figure 6.** Band gap width of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts prepared under the different conditions

**图 6.** 不同条件下制备的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的禁带宽度

#### 4. 结论

通过沉淀法制备了 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂, 并制备了不同 ZnO 含量, 不同回流时间、回流温度及不同种类的表面活性剂的一系列的复合材料。ZnO 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺杂在一起制备出的复合光催化剂可以提高纯的 ZnO 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的光催化活性。ZnO 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺杂在一起的复合材料的禁带宽度与纯的 ZnO 相比降低了很多, 有效地增加了其对自然光的吸收利用率, 降低其光生载流子的复合率。ZnO 含量为 30%, 回流温度为 120℃, 回流时间为 4 h, 1 g 的十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂, 制备的复合光催化剂



**Figure 7.** FT-IR spectrogram of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts prepared under the different conditions

**图 7.** 不同条件下制备的 ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的傅里叶变换红外光谱

催化降解效果最好。在光照 100 min 的时候降解亚甲基蓝溶液可达 67.53%，是纯的 ZnO 的降解率的 3.5 倍，纯的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 降解率的 2.3 倍。

## 基金项目

河南省大学生创新创业训练计划项目(S202212949008)；郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(DCZ2021004)；郑州师范学院大学生科研创新基金项目(2021006)。

## 参考文献

- [1] Yao, B.H., Chao, P., Zhang, W., *et al.* (2015) A Novel Fe(III) Porphyrin-Conjugated TiO<sub>2</sub> Visible-Light Photocatalyst. *Applied Catalysis B Environmental*, **174-175**, 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.030>
- [2] 郝艳艳, 张影, 赵琳, 等. ZnWO<sub>4</sub>-ZnO 复合光催化剂的制备及光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(3): 457-462.
- [3] Zhao, S.S., Chen, S., Yu, H.T., *et al.* (2012) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> Hybrid Photocatalyst with Wide Absorption Wavelength Range and Effective Photogenerated Charge Separation. *Separation and Purification Technology*, **99**, 50-54. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.08.024>
- [4] Wang, Y.J., Shi, R., Lin, J., *et al.* (2011) Enhancement of Photocurrent and Photocatalytic Activity of ZnO Hybridized with Graphite-Like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Energy & Environmental Science*, **4**, 2922-2929. <https://doi.org/10.1039/c0ee00825g>
- [5] Jia, H.J., Ma, D.X., Zhong, S.W., *et al.* (2019) Boosting Photocatalytic Activity under Visible-Light by Creation of PCN-222/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, **368**, 165-174. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.147>
- [6] Wang, D.J., Saleh, N.B., Sun, W.J., *et al.* (2019) Next-Generation Multifunctional Carbon-Metal Nanohybrids for Energy and Environmental Applications. *Environmental Science & Technology*, **53**, 7265-7287. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01453>
- [7] Gao, C., Wang, J., Xu, H.X., *et al.* (2017) Coordination Chemistry in the Design of Heterogeneous Photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, **46**, 2799-2823. <https://doi.org/10.1039/C6CS00727A>
- [8] Chakrabarti, S. and Dutta, B.K. (2004) Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **112**, 269-278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.013>
- [9] Yang, X., Li, H., Zhang, W., *et al.* (2017) High Visible Photoelectrochemical Activity of Ag Nanoparticle-Sandwiched



- CdS/Ag/ZnO Nanorods. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 658-667. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12259>
- [10] Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., *et al.* (2016) Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability. *Chemical Reviews*, **116**, 7159-7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- [11] Hu, J.J., Ma, C.Y., Wang, J.L., *et al.* (2020) Preparation and Photocatalytic Properties of Ag-Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites. *Acta Materiae Compositae Sinica*, **37**, 1401-1410.
- [12] Liao, G.F., Gong, Y., Zhang, L., *et al.* (2019) Semiconductor Polymeric Graphitic Carbon Nitride Photocatalysts: The “Holy Grail” for the Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction under Visible Light. *Energy & Environmental Science*, **12**, 2080-2147. <https://doi.org/10.1039/C9EE00717B>
- [13] Lau, V.W., Yu, V.W., Ehrat, F., *et al.* (2017) Urea-Modified Carbon Nitrides: Enhancing Photocatalytic Hydrogen Evolution by Rational Defect Engineering. *Advanced Energy Materials*, **7**, Article ID: 1602251. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602251>
- [14] Adhikari, S.P., Pant, H.R., Kim, H.J., *et al.* (2015) Deposition of ZnO Flowers on the Surface of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Sheets via Hydrothermal Process. *Ceramics International*, **10**, 12923-12929. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.134>
- [15] Liu, W., Wang, M., Xu, C., *et al.* (2013) Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via ZnO Modification and the Mechanism Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **9**, 368-369. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.11.007>
- [16] 高雅欣, 林新星, 赵倩, 等. C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-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.
- [17] 石怡, 郝迷花, 余倩倩. ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其光催化性能研究[J]. 广州化工 2017, 45(20): 44-46.
- [18] Liao, G.Z., Chen, S., Quan, X., *et al.* (2012) Graphene Oxide Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Hybrid with Enhanced Photocatalytic Capability under Visible Light Irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 2721-2726. <https://doi.org/10.1039/C1JM13490F>
- [19] Li, Y.B., Zhang, H.M., Liu, P.R., *et al.* (2013) Cross-Linked g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO Nanocomposites with Tunable Band Structure and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *Small*, **19**, 3336-3344. <https://doi.org/10.1002/sml.201203135>
- [20] Dong, F., Wu, L.W., Sun, Y.J., *et al.* (2011) Efficient Synthesis of Polymeric g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Layered Materials as Novel Efficient Visible Light Driven Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, **39**, 15171-15174. <https://doi.org/10.1039/c1jm12844b>
- [21] Bojdys, M.J., Muller, J.O., Antoniet, T.M., *et al.* (2008) Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. *Chemistry—A European Journal*, **27**, 8177-8182. <https://doi.org/10.1002/chem.200800190>