

ZnO/g-C₃N₄ 复合材料的制备及其光催化性能研究*

刘艳丽^{1,2†}, 刘倩^{1,2}

(1.湖南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410082;

2.喷射沉积技术及应用湖南省重点实验室,湖南 长沙 410082)

摘要:采用一步法成功制备了氧化锌/石墨相氮化碳(ZnO/g-C₃N₄)复合光催化材料,通过XRD,SEM,TEM,FT-IR和UV-vis DRS对所得样品的微观形貌和吸光特性进行了表征.结果表明,ZnO颗粒均匀分布在片状g-C₃N₄表面上,ZnO/g-C₃N₄最大光吸收边的位置相对于纯相ZnO发生了明显的红移.利用光催化降解甲基橙溶液评估了所得样品的光催化活性,发现ZnO/g-C₃N₄复合材料的光催化效率远高于纯相ZnO和纯相g-C₃N₄,分别达到ZnO的14倍和g-C₃N₄的9倍.复合材料光催化性能得以提升的主要原因有两点:复合样品材料具有比纯相ZnO更大的光吸收范围,提高了太阳光的利用率;ZnO纳米颗粒与g-C₃N₄紧密耦合形成的异质结构有效促进了光生电子-空穴对的分离.

关键词:半导体;ZnO;g-C₃N₄;异质结;光催化活性

中图分类号:O612;TQ174

文献标志码:A

Preparation of ZnO/g-C₃N₄ Composite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity

LIU Yanli^{1,2†}, LIU Qian^{1,2}

(1.College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.Hunan Province Key Laboratory for Spray Deposition Technology and Application, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: ZnO/g-C₃N₄ composite was prepared by one-step calcining. The microstructure and absorption property of the as-prepared samples were characterized by XRD, SEM, TEM, FT-TR, and UV-vis DRS. The results showed that ZnO particles distributed uniformly on the surface of g-C₃N₄, and the light absorption edge of the composite had an obvious red shift compared with pure ZnO. Photocatalytic degradation of methyl orange solution experiments were conducted to evaluate photocatalytic activities of the as-prepared samples. The results indicated that ZnO/g-C₃N₄ exhibited higher photocatalytic activity than pure ZnO and pure g-C₃N₄. The photocatalytic efficiency was 14 and 9 times as high as that of ZnO and g-C₃N₄, respectively. The photocatalytic performance of the composite got promoted mainly due to the formation of heterogeneous structure between ZnO and g-C₃N₄, which decreased recombination rate of photo-induced electron-hole pairs. Furthermore, the composite had wider photoabsorption region compared with pure ZnO, which increased utilization rate of solar energy.

Key words: semiconductor; ZnO; g-C₃N₄; heterojunction; photocatalytic activity

* 收稿日期:2016-12-30

基金项目:国家自然科学基金青年资助项目(61404046), National Natural Science Foundation of China(61404046)

作者简介:刘艳丽(1977—),女,湖南长沙人,湖南大学博士,副教授

† 通讯联系人, E-mail: yanliliu@hnu.edu.cn

利用清洁、储量大的太阳能催化降解水中有机污染物是一种既环保又节能的手段,而作为光催化技术核心的半导体光催化材料引起了广泛关注^[1-5].通常情况下,纯相半导体光催化剂太阳能利用率低、光生电子-空穴对复合率高等缺点导致其光催化活性不佳.大量研究表明,将能带匹配的两种或多种单相半导体光催化材料复合形成具有异质结构的复合光催化材料可有效改善其光催化性能^[6-8].因此,与单相半导体光催化剂相比,复合半导体光催化材料的光催化性能更为优异,具有非常广泛的应用前景.氧化锌禁带宽度约为 3.2 eV,是一种 II-VI 族宽禁带 n 型半导体材料^[9].纳米尺寸的 ZnO 由于表面效应、宏观量子隧道效应等而具备较好的光催化、电学、磁学等性能^[10-12].然而, ZnO 带隙较宽,只能吸收太阳光中很少部分的紫外光,在可见光下基本无响应,限制了 ZnO 在光催化方面的应用.一直以来,众多学者为改善 ZnO 的光催化活性尝试了很多方法. Zheng 等人^[13]通过两步溶剂热法成功制备了摩尔比 Zn/Sn=1 的 SnO₂/ZnO 异质结纳米催化剂,实验结果表明, SnO₂/ZnO 异质结纳米催化剂比纯相 ZnO 具有更优异的光催化活性.石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种非金属 n 型半导体材料,带隙约为 2.7 eV^[14],对可见光有较高的利用率.较多的理论研究工作证实, g-C₃N₄ 是氮化碳最稳定的存在形式,不易与其他物质发生反应,并且它有一定的抗酸、碱腐蚀能力,同时也有较高的量子效率,是一种廉价的光催化剂,在光催化领域应用较为广泛^[15-17].然而 g-C₃N₄ 光生电子-空穴复合率高,在一定程度上其光催化活性受到了限制.

为改善 ZnO 的性能并进一步提高 g-C₃N₄ 的光催化活性,本文从材料的制备出发,以三聚氰胺和六水合硝酸锌为原料,通过一步煅烧法制备 ZnO/g-C₃N₄ 复合物粉末,并以甲基橙溶液(MO)作为模拟污染物,对所得材料的光催化活性进行了系统测试,结合实验结果进一步讨论了材料的光催化降解机理.

1 实验部分

实验过程中使用的试剂均为分析纯,使用时不需进一步纯化,所用水均为二次去离子水.

1.1 纯相 g-C₃N₄ 的制备

称取 5.0 g 三聚氰胺(C₃H₆N₆)粉末置于坩埚中,升温速率设定为 4 °C/min,在温度 520 °C 下,于

马弗炉中煅烧 4 h.随炉冷却至室温后,收集所得淡黄色产物,即为纯相 g-C₃N₄.

1.2 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料的制备

称取 0.010 mol 六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂ · 6H₂O),将其溶于 20 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min 至其完全溶解,形成澄清溶液后,加入 0.010 mol 三聚氰胺粉末,再次磁力搅拌 30 min,后转移至 80 °C 的水浴锅中边加热边搅拌,蒸干部分溶剂至粘稠状后,转移至鼓风干燥箱中,于 60 °C 温度下干燥 12 h 后,置于马弗炉中,520 °C 下煅烧 4 h,所得产物即为 ZnO/g-C₃N₄ 复合物.

采用上述同样的过程制备纯相 ZnO,只是不加入三聚氰胺粉末.

1.3 样品的表征

利用 Rigaku D/Max-2400 型转靶全自动 X 射线粉末衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)确定产品的物相和纯度, Cu K_α 线(λ = 1.541 78 Å)作为发射光源,加速电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速度为 8°/min;扫描电镜照片(FE-SEM)来自 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜,工作电压分别为 10 kV 和 15 kV;透射电镜照片(TEM)来自日本 JEOL 公司生产的 JEM-3010 型透射电子显微镜;紫外/可见吸收光谱来自 Hitachi Model U-4100 固相紫外/可见/近红外吸收光谱仪,扫描范围为 300~800 nm,测试过程中, BaSO₄ 作为参比材料;本实验采用岛津 IRAffinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪获取所得样品的红外光谱图,以溴化钾作为参照物.

1.4 光催化性能测试

本实验中采用甲基橙(MO, methyl orange)溶液作为模拟污染物,在甲基橙溶液中加入光催化剂并在光照射一定时间后,根据甲基橙溶液浓度的变化评估样品的光催化性能.具体操作过程如下:在石英杯中加入 400 mL 浓度为 5.0 mg/L 的 MO 溶液,称取 0.30 g 样品粉末分散于 MO 溶液中,调整搅拌速度为 360 r/min 左右.首先 MO 溶液置于暗态下处理 40 min,使其达到吸附-脱附平衡.之后打开氙灯光源(XQ350W 可调型氙灯电源),设置电流为 12.6 A,不断搅拌下,对溶液进行光照,光照时间为 120 min.从暗态处理至光照的整个过程中,每隔 20 min 取样约 10 mL,迅速离心,取上清液,采用上海元析有限公司生产的 UV-6000PC 型紫外-可见分光光度计对上清液做紫外-可见吸收光谱测试,测试范围为 200~800 nm,扫描速率为 0.002 nm/s.为排除 MO 溶液自降解性的可能,在不加入任何光催

化剂的前提下,以相同的处理方法测定了一组空白 MO 溶液的自降解.

2 结果与讨论

2.1 所得样品的物相分析

通过 X 射线衍射仪分析所得样品的物相结构及组成.图 1 为所得纯相 ZnO、纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及 ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 XRD 图谱.如图 1 所示,对于 ZnO 样品的 XRD 图谱,与 PDF 卡片中的 JCPDS No.36-1451 相符合,衍射峰所对应的 2θ 值 31.7° , 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.6° , 62.7° , 66.4° , 67.9° , 69.0° , 72.5° , 76.9° 分别对应 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) 和 (202) 晶面,证明该样品为具有六方纤锌矿结构的 ZnO,其晶格参数为 $a=b=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.21 \text{ \AA}$.对于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 样品的 XRD 图谱, 2θ 值为 13.5° 和 27.3° 处的衍射峰分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 (100) 和 (002) 晶面,对应于共轭碳环 (002) 晶面的层间堆垛及 (100) 晶面的面内结构堆垛.ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的 XRD 图谱具有与 ZnO, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 衍射峰位置相同的衍射峰,这表明该样品为 ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料.此外,3 种样品的 XRD 图谱中均没有出现多余的衍射峰,表明所得样品没有其他杂质,纯度较高.

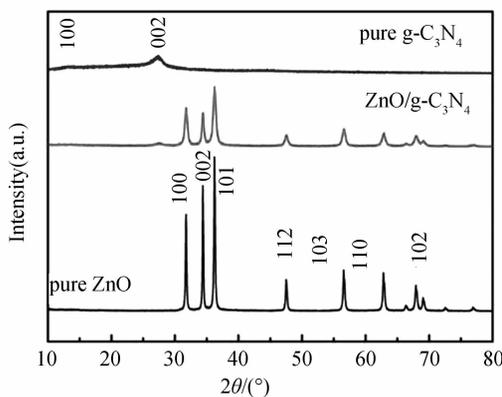


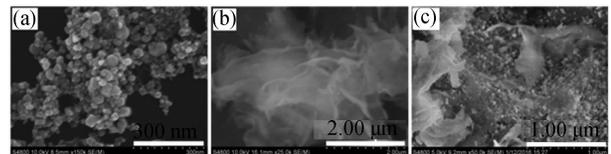
图 1 所得样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of the samples obtained

2.2 样品形貌分析

图 2 给出了纯相 ZnO, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以及 ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合物样品的 SEM 图.图 2(a)中,纯相 ZnO 呈分散的颗粒状,大小不一,尺寸分布不均匀,可能是因为煅烧过程中,六水合硝酸锌中结晶水的析出,使得 ZnO 形成大小不一、没有固定形状的 ZnO 颗粒.从图 2(b)可以看到, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈现出片层结构.图 2(c)为 ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料,从图中可以明显

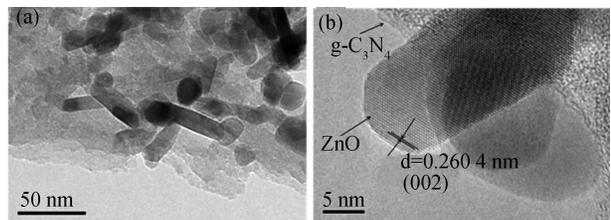
看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上覆盖了很多 ZnO 颗粒,与上述 XRD 结果相符合.另外,ZnO 颗粒没有完全覆盖 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面,因此不会影响 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对光的吸收.图 3 是 ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合物样品的 TEM 和 HR-TEM 图.从图 3(a)可以发现,图中明显有两种不同的物相:一种物相呈短棒状,而另一种呈片状.从图 3(b)中可以观察到短棒状的物质有明显的晶格条纹,其条纹间距为 0.26 nm ,与 ZnO (002) 晶面的晶面间距相符.结合上述 XRD 结果,可以推断短棒状的物质为 ZnO,片状物相为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$.透射表征表明了复合物中形成了 ZnO 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间异质结构.与纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 相比,ZnO 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之间异质结构的形成,更有助于光生电子空穴对的有效分离,提高材料的光催化性能.



(a) 纯相 ZnO (b) 纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (c) ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料

图 2 所得样品的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of samples obtained



(a) TEM (b) HR-TEM

图 3 ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料

Fig.3 Images of ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite

2.3 红外光谱分析

图 4 为所制得样品的红外光谱 (FT-IR) 图.从图中可以看出,纯相 ZnO 在 500 cm^{-1} 范围内有一个较宽的吸收峰,这归结于 Zn-O 伸缩振动^[18-19],另外两个不太显著的较宽吸收峰在 3500 和 1650 cm^{-1} 处,这归结于样品表面吸附的水和羟基引起的^[20].对于纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 而言,则存在 3 个明显的特征区域峰:在 $3000\sim3600 \text{ cm}^{-1}$ 之间的宽吸收峰归结于 N-H 伸缩振动引起的^[21-22];在 $1240\sim1640 \text{ cm}^{-1}$ 之间的强吸收峰归结于 C-N 和 C@N 杂环的典型伸缩振动引起的^[23-24];在 810 cm^{-1} 附近的吸收峰与 s-噁环的振动有关^[25-26].对于复合材料 ZnO/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$,从其谱图中可以看到,既具有 ZnO 的典型吸收峰,又具有 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的典型吸收峰,其中

1 240~1 640 cm⁻¹ 和 810 cm⁻¹附近的吸收峰归属于 g-C₃N₄ 的典型伸缩振动引起的,这也表明了复合材料中 g-C₃N₄ 的存在.而在 500 cm⁻¹ 范围内的吸收峰则表明了 ZnO 的存在.

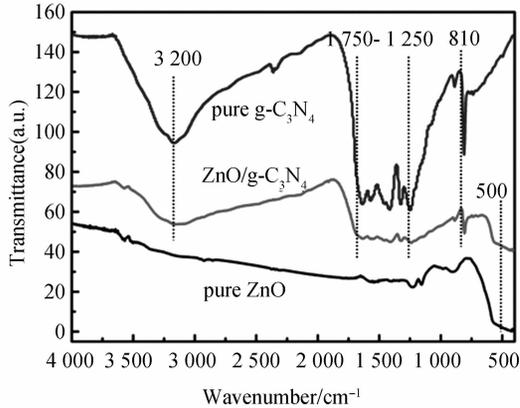


图 4 ZnO, g-C₃N₄ 和 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料的 FT-IR 谱图

Fig.4 FT-IR spectra of the samples obtained

2.4 紫外-可见漫反射光谱分析

图 5 是纯相 ZnO, g-C₃N₄ 以及 ZnO/g-C₃N₄ 复合物样品的漫反射光谱图.从图中可以看出,纯相 ZnO 的吸收限约为 400 nm,对可见光几乎不响应.而 g-C₃N₄ 吸收限接近 470 nm,在可见光区域有强烈的吸收.与纯 ZnO 和 g-C₃N₄ 相比,将两者复合制成的 ZnO/g-C₃N₄ 复合物的吸收限介于 ZnO 和 g-C₃N₄ 之间,显示出复合物的光吸收特点,其最大光吸收边的位置相对于纯相 ZnO 发生明显的红移,向长波长方向移动,扩大了太阳光的利用范围,可以更加有效地利用可见光.

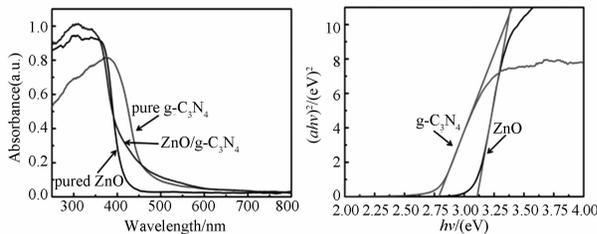


图 5 (a) 纯相 ZnO、纯相 g-C₃N₄ 以及 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料的 UV-Vis DRS 图; (b) 纯相 ZnO 和纯相 g-C₃N₄ 的 $(ah\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ 变换

Fig.5 (a) UV-vis diffuse reflectance spectroscopy of ZnO, g-C₃N₄ and ZnO/g-C₃N₄ composite; (b) plots of $(ah\nu)^2$ vs. photo energy $(h\nu)$ of ZnO and g-C₃N₄

半导体禁带宽度是导带的最低能级和价带的最高能级之间的带隙,用符号 E_g 表示,由式(1)可计算半导体物质的禁带宽度^[21]:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中: a , h 和 ν 分别为吸收系数、普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) 和光的频率; A 为常数; n 取决于半导体材料光跃迁的类型. ZnO 和 g-C₃N₄ 的 n 均取值为 1^[27]. 图 5(b) 是分别用纯相 ZnO 和 g-C₃N₄ 的 $(ah\nu)^2$ 对 $(h\nu)$ 的关系作出的两条曲线,将曲线的直线部分外推,可求出 ZnO 和 g-C₃N₄ 的禁带宽度分别约为 3.12 eV 和 2.79 eV,与文献值基本相符^[9,14].

2.5 光催化性能研究

本实验以甲基橙 (MO) 溶液作为模拟污染物,对所得样品的光催化性能进行了系统研究,实验结果如图 6 所示.图 6(a) 为不加入催化剂时,仅有光照存在 MO 溶液的自降解情况,由图可见,MO 在 465 nm 处有一个最大吸收峰,不加入光催化剂时,各个测试时间段的吸光度曲线基本重合,表明整个测试过程中,MO 溶液浓度几乎不变,即不加任何光催化剂时,MO 溶液不具有自降解性能.图 6(b), (c), (d) 分别为加入 ZnO, g-C₃N₄ 和 ZnO/g-C₃N₄ 复合物时,MO 溶液吸光度随时间变化的关系曲线,图 6(e) 为各样品的降解率随处理时间的变化曲线.由图 6 可知,纯相 ZnO 和 g-C₃N₄ 的暗态 0 min 与暗态 40 min 曲线基本重合,表明 ZnO 和 g-C₃N₄ 粉末对 MO 吸附非常少,而 ZnO/g-C₃N₄ 复合物粉末对 MO 吸附较大 (图 6(d)), ZnO/g-C₃N₄ 复合物粉末对 MO 的吸附量明显比相同质量的 ZnO 和 g-C₃N₄ 粉末大.对 3 种所得样品,暗态处理 20 min 和暗态处理 40 min 后的吸光度曲线基本重合,表明加入了 ZnO, g-C₃N₄ 以及 ZnO/g-C₃N₄ 复合物的 MO 溶液经暗态处理 40 min 后均达到了吸附-脱附平衡.光照 120 min 后,纯相 ZnO 和 g-C₃N₄ 粉末对 MO 的降解度分别达到 18%, 30% 左右,而 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料对 MO 溶液的降解度则达到 94% 左右,结果表明复合样品的光催化性能显著增强.

为了更为直观地比较各个组分之间的光催化性能,对纯相 ZnO, 纯相 g-C₃N₄ 及 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料的降解速率进行了计算,结果示于图 6(e) 中.从图可以看出,各个组分的实验数据经过式(2)变换后^[28],能很好地与一阶模型相吻合.

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (2)$$

式中 k 值代表光催化降解速率,单位是 min^{-1} ,能够很好地反映样品光催化降解性能的优劣; C_0 代表 MO 溶液的初始浓度; C 代表在光照时刻 t 时 MO 溶液的浓度,单位均是 mg/L .由朗伯-比尔定律 (Lambert-Beer Law) 可知,MO 溶液的浓度则是与

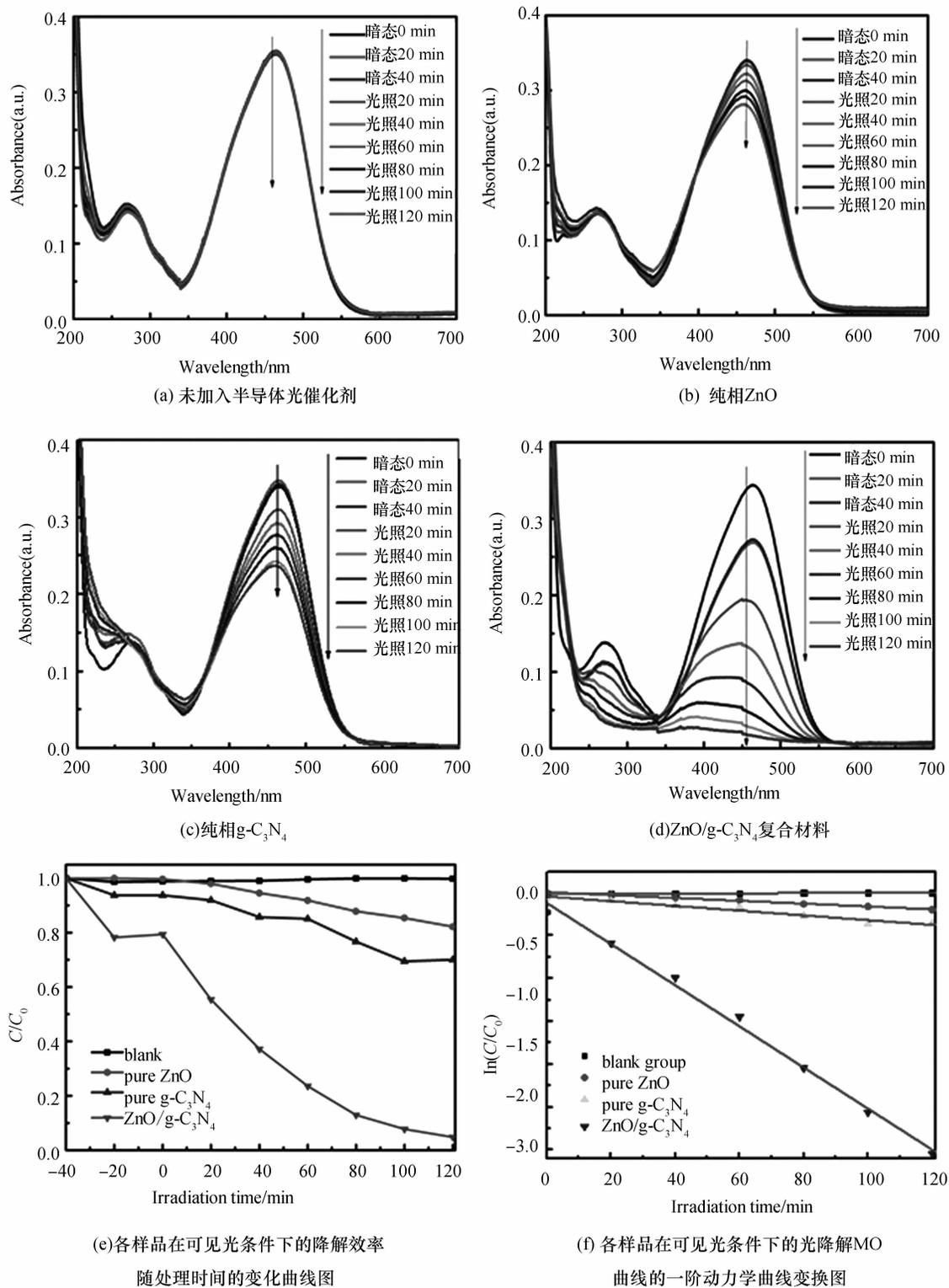


图6 可见光条件下,各样品光降解MO的紫外可见吸收光谱

Fig.6 Photodegradation of MO on different samples under visible light irradiation

溶液的吸光度成正比,即有: $C/C_0 = A/A_0 = t$ 时刻最大吸收峰强度/零时刻的最大吸收峰强度.经计算得知,空白样直线的斜率大小为 9.8549×10^{-5} ,接近于0,而纯相 ZnO,纯相 $g-C_3N_4$ 及 ZnO/ $g-C_3N_4$

复合材料的光催化降解速率 k 分别为: 0.00166 min^{-1} , 0.00276 min^{-1} , 0.02398 min^{-1} ,表明复合材料表现出最优异的光催化性能,其对 MO 的降解速率分别约为纯相 ZnO 的 14 倍和 $g-C_3N_4$ 的 9 倍.

这一结果表明将 ZnO 与 g-C₃N₄ 复合能够明显提高样品的光催化性能。

2.6 光催化降解机理讨论

从上述实验结果可知, ZnO/g-C₃N₄ 复合材料相对于纯相 ZnO 和纯相 g-C₃N₄, 其光催化性能显著增强. 这种现象可以从两个方面进行解释: 1) 复合样品材料具有比纯相 ZnO 更大的光吸收范围, 提高了太阳光的利用率; 2) ZnO/g-C₃N₄ 界面处形成内电场驱动光生载流子有效分离. 由上述计算结果可知, ZnO 和 g-C₃N₄ 的禁带宽度分别约为 3.12 eV 和 2.79 eV. 半导体物质的价带和导带带势可由式(3)和(4)计算^[29]:

$$E_{\text{VB}} = \chi - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}} \quad (3)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}} \quad (4)$$

式中: E_{VB} 和 E_{CB} 分别为半导体价带和导带的电位; χ 为半导体的电负性值; E_{e} 为自由电子的能量; E_{g} 为半导体的禁带宽度. ZnO 和 g-C₃N₄ 的 χ 分别取值为 5.95 eV 和 4.72 eV, E_{e} 取值为 4.5 eV^[30]. 计算可得, ZnO 的价带和导带的带势分别为 3.05 eV 和 -0.15 eV, 而 g-C₃N₄ 的价带和导带的带势分别为 1.5 eV 和 -1.13 eV. 显然, g-C₃N₄ 的价带和导带的电位分别比 ZnO 的价带和导带电位更负.

如图 7 所示, 当太阳光照射复合材料时, 价带上的自由电子吸收光子能量跃迁到导带上, 同时在其价带上留下相同数目的空穴. ZnO 和 g-C₃N₄ 匹配的

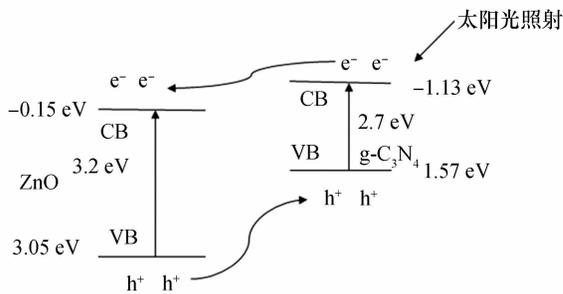


图 7 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料在可见光条件下光催化降解 MO 原理图

Fig.7 Proposed mechanism of MO photodegradation on the ZnO/g-C₃N₄ composite under visible light irradiation

能带结构形成“台阶”, 光生电子移动到 ZnO 的导带上, 而空穴则聚集在 g-C₃N₄ 的价带上, 因此大大降低了电子和空穴的复合率. 移动到催化剂表面的光生电子与复合物光催化剂表面吸附的溶解氧结合生成超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), 而空穴与 OH^- 和水反应生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 并进一步形成 H_2O_2 . $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$ 以及 H_2O_2 等都具有很强的氧化性,

它们与甲基橙发生氧化还原反应, 实现对甲基橙的降解^[31-32].

3 结 论

本文以分析纯三聚氰胺和六水合硝酸锌为原料, 通过一步法得到 ZnO/g-C₃N₄ 复合物, 并进行光催化降解甲基橙溶液实验来评测样品的光催化活性. 结果表明, 复合后的 ZnO/g-C₃N₄ 复合材料形成异质结构, 降低了光生电子和空穴的复合率. 此外, 与纯相 ZnO 相比, 复合材料的最大光吸收边位置发生了明显的红移, 扩大了对太阳光的吸收范围, 提高了对太阳能的利用率. 因此, ZnO/g-C₃N₄ 复合材料展现出比纯相 ZnO, g-C₃N₄ 更优异的光催化降解性能.

参考文献

- [1] LINSEBIGLER A L, LU G Q, JOHN T, *et al.* Photocatalysis on TiO₂ surfaces, mechanisms, and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [2] LIU W, ZHAO G S, AN M Z, *et al.* Solvothermal synthesis of nanostructured BiVO₄ with highly exposed (010) facets and enhanced sunlight-driven photocatalytic properties [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 1053-1063.
- [3] LUAN Y B, JING L Q, WU J, *et al.* Long-lived photogenerated charge carriers of 001-facet-exposed TiO₂ with enhanced thermal stability as an efficient photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147(7): 29-34.
- [4] 余健, 赵令晖, 唐浩, 等. In₂S₃-Ag/TiO₂ 三元纳米体系光催化降解 2,4-D 的实验研究 [J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2015, 42(12): 107-114.
YU Jian, ZHAO Linghui, TANG Hao, *et al.* The investigation of photodegradation of 2,4-D by the three-component system In₂S₃-Ag/TiO₂ Nanotube arrays [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2015, 42(12): 107-114. (In Chinese)
- [5] JIANG J, LI H, ZHANG L Z. New insight into daylight photocatalysis of AgBr@Ag: synergistic effect between semiconductor photocatalysis and plasmonic photocatalysis [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2012, 18(20): 6360-6369.
- [6] ZHAO S S, CHEN S, YU H T, *et al.* g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 99(8): 50-54.
- [7] WANG Y J, SHI R, LIN J, *et al.* Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄ [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2922-2929.
- [8] YANS C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light

- irradiation[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3894–3901.
- [9] 崔义慧, 赵丹, 李玲美, 等. 无水体系制备 ZnO/CdSe-ZnO 及光催化性能研究[J]. *辽宁化工*, 2016, 45(3): 265–267.
CUI Yihui, ZHAO Dan, LI Lingmei, *et al.* Study on preparation of ZnO/CdSe-ZnO in anhydrous system and its photocatalytic properties[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2016, 45(3): 265–267. (In Chinese)
- [10] ÖZGÜR Ü, ALIVOV Y I, LIU C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(4): 041301–041404.
- [11] 李小明, 张志贝, 杨伟强, 等. ZnO-Sm 纳米复合物制备及可见光催化降解 RhB[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2016, 43(6): 130–136.
LI Xiaoming, ZHANG Zhibei, YANG Weiqiang, *et al.* Facile synthesis of samarium-doped ZnO nanostructures and their photocatalytic performance for RhB degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2016, 43(6): 130–136. (In Chinese)
- [12] CHENG H M, CHIU W H, LEE C H, *et al.* Formation of branched ZnO nanowires from solvothermal method and dye-sensitized solar cells applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(42): 16359–16364.
- [13] ZHENG L R, ZHENG Y H, CHEN C Q, *et al.* Network structured SnO₂/ZnO heterojunction nanocatalyst with high photocatalytic activity[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(5): 1819–1825.
- [14] LV H L, JI G B, YANG Z H, *et al.* Enhancement photocatalytic activity of the graphite-like C₃N₄ coated hollow pencil-like ZnO[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 450: 381–387.
- [15] YANG M, FENG J Q, HUANG Q. Influence of mechanical milling on photocatalytic activity of g-C₃N₄ prepared by heating melamine[J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition*, 2010, 25(6): 914–918.
- [16] CUI Y J, DING Z X, LIU P, *et al.* Metal-free activation of H₂O₂ by g-C₃N₄ under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(4): 1455–1462.
- [17] DONG F, WU L W, SUN Y J, *et al.* Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(39): 15171–15174.
- [18] JO W, SELVAM N C S. Enhanced visible light-driven photocatalytic performance of ZnO-g-C₃N₄ coupled with graphene oxide as a novel ternary nanocomposite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015(299): 462–470.
- [19] SURYA P A, PANT H R. Deposition of ZnO flowers on the surface of g-C₃N₄ sheets via hydrothermal process [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 12923–12929.
- [20] YU J G, SU Y R, CHENG B, *et al.* Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 258(1/2): 104–112.
- [21] PANY S, PARIDA K M. A facile in situ approach to fabricate N, S-TiO₂/g-C₃N₄ nanocomposite with excellent activity for visible light induced water splitting for hydrogen evolution[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(12): 8070–8077.
- [22] XU M, HAN L, DONG S J. Facile fabrication of highly efficient g-C₃N₄/Ag₂O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 23(5): 12533–12540.
- [23] DONG F, WU L W, SUN Y J, *et al.* Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 39(21): 15171–15174.
- [24] BOJDYS M J, MULLER J O, ANTONIETTI M, *et al.* Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2008, 27(14): 8177–8182.
- [25] LIAO G Z, CHEN S, QUAN X, *et al.* Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2721–2726.
- [26] LIY B, ZHANG H M, LIU P R, *et al.* Cross-linked g-C₃N₄/rGO nanocomposites with tunable band structure and enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Small*, 2013, 19(9): 3336–3344.
- [27] WANG X J, WANG Q, LI F T, *et al.* Novel BiOCl-C₃N₄ heterojunction photocatalysts: In situ preparation via an ionic-liquid-assisted solvent-thermal route and their visible-light photocatalytic activities[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234(12): 361–371.
- [28] SUN J X, YUAN Y P, QIU L G, *et al.* Fabrication of composite photocatalyst g-C₃N₄-ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(22): 6756–6763.
- [29] MA J Q, GUO X H, ZHANG Y Y, *et al.* Catalytic performance of TiO₂@Ag composites prepared by modified photodeposition method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258(258): 247–253.
- [30] KUANG P Y, SU Y Z, g-C₃N₄ decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 296–303.
- [31] IKEDA K, SAKAI H, BABA R, *et al.* Photocatalytic reactions involving radical chain reactions using microelectrodes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(14): 2617–2620.
- [32] KUBO W, TATSUMA T. Mechanisms of photocatalytic remote oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(50): 16034–16035.