



Nghiên cứu tổng hợp of ZnO, g-C₃N₄ và ZnO/g-C₃N₄ composite và hoạt tính xúc tác quang của chúng dưới vùng ánh sáng khả kiến
 Synthesis of ZnO, g-C₃N₄ and ZnO/g-C₃N₄ composite and their photocatalytic activity under visible light irradiation

Nguyen Thi Tu Anh, Nguyen Huong Lan and Vu Anh Tuan*

School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

*Email: tuan.vuanh@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 05/4/2020
 Accepted: 30/6/2020

Keywords:

ZnO/g-C₃N₄ composites,
 visible light,
 photocatalysis,
 quencher,
 methylene blue.

ABSTRACT

ZnO, C₃N₄ and ZnO/g-C₃N₄ composite were prepared for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation. The obtained samples were characterized by N₂ adsorption/desorption isotherm and Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-vis DRS). The results showed that the ZnO/g-C₃N₄ composite had a lower surface area and pore volume than ZnO and g-C₃N₄. The bandgap energy of ZnO/g-C₃N₄ composite was 3.20 eV showing a slight decrease with that of pure ZnO (3.21 eV). The degradation of MB on g-C₃N₄ was higher than those of ZnO and ZnO/g-C₃N₄ composite in initial 40 min, but its degradation reaction rate was lower than those of ZnO and ZnO/g-C₃N₄ composite in 90 min. As the result, the ZnO/g-C₃N₄ composite exhibited the highest degradation efficiency (93.2 %) among the prepared samples. In addition, the effect of molar ratio of ZnO:g-C₃N₄ on photocatalytic activity and photocatalytic mechanism under visible light was investigated. The remarkable improvement photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ composite could be attributed to reduced recombination rate of photogenerated electron-hole pairs by the presence of g-C₃N₄ in the composite.

Giới thiệu chung

Trong đời sống hiện đại ngày nay, mỗi một sản phẩm tạo ra đều có màu sắc vô cùng bắt mắt, đánh trúng vào thị hiếu của người tiêu dùng. Chính vì vậy, thuốc nhuộm ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, thực phẩm, giấy... Sản lượng thuốc nhuộm tổng hợp hàng năm lên đến 70.000 tấn với 100.000 loại khác nhau. Trong quá trình sản xuất, khoảng 15-20 % bị mất và mang đi trong nước thải, do đó cần phải làm giảm các thành phần thuốc nhuộm trước khi thải ra môi trường [1]. Trong số

đó, xanh metylen (MB, C₁₆H₁₈N₃SCl) là một trong những thuốc nhuộm cation được sử dụng thường xuyên nhất trong công nghiệp [2]. Xanh metylen khó phân hủy khi thải ra ngoài môi trường, ảnh hưởng nghiêm trọng tới sản xuất và sinh hoạt của con người.

Phương pháp xúc tác quang sử dụng ánh sáng nhìn thấy để phân hủy các thuốc nhuộm hữu cơ trong nước là một giải pháp thay thế rẻ, sạch và tiện lợi cho các phương pháp trước đây như hóa sinh, sinh học, vật lý...[3]. Vật liệu bán dẫn có thể hoạt động như một chất xúc tác quang. Chúng hấp thụ một photon có

năng lượng tương đương hoặc lớn hơn với năng lượng vùng cấm của mình, tạo ra các cặp electron - lỗ trống, sau đó chúng được tách ra và phân hủy thuốc nhuộm màu thành CO₂ và H₂O [4-6]. g-C₃N₄ là một vật liệu xúc tác quang tiềm năng với năng lượng vùng cấm là 2.7 eV được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến hóa học, pin mặt trời quang điện, tách nước và phân hủy thuốc nhuộm [7-13]. Ngoài ra, nó có tính ổn định hóa học và nhiệt cao. Tuy nhiên, do quá trình tái kết hợp electron – lỗ trống xảy ra mạnh nên hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến của vật liệu này không cao [14, 15]. Bên cạnh đó, ZnO được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng nhiều trong lĩnh vực quang xúc tác [16, 17]. Tuy nhiên, khác với CuO, ZnO có năng lượng vùng cấm rộng (khoảng 3,37 eV) nên kém hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến [18]. Điều này làm cản trở không ít việc ứng dụng hai loại vật liệu này riêng lẻ vào thực tiễn quang xúc tác. Nhằm khắc phục những điểm còn hạn chế của hai oxit trên, gần đây, đã có nhiều công trình công bố về việc biến tính g-C₃N₄ bởi ZnO trong lĩnh vực quang xúc tác [19-25].

Trong công bố này, nhóm nghiên cứu tập trung vào phương pháp tổng hợp vật liệu ZnO/g-C₃N₄, khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố thực nghiệm đến hoạt tính xúc tác quang của composite ZnO/g-C₃N₄ và chứng minh cơ chế của quá trình.

Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Methylene Blue (MB) được mua từ Sigma-Aldrich, Zinc nitrate hexahydrat ((Zn(NO₃)₂.6H₂O, 99 %), hexamethylene tetramine-HMTA (C₆H₁₂N₄, 99 %), Urea ((NH₂)₂CO, 99 %) và Natri citrat (Na₃C₆H₅O₇, 99 %) được mua từ Trung Quốc. Tất cả các hóa chất được sử dụng mà không có bất kỳ sự tinh chế nào và nước cất được sử dụng trong suốt quá trình thí nghiệm.

Phương pháp tổng hợp vật liệu

- Cân chính xác 27.9 g Zn(NO₃)₂.6H₂O cho vào cốc 250 ml chứa sẵn 100 ml nước cất rồi khuấy đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Cho 14 g HMTA và 2,94 g Natri citrate vào dung dịch ở trên và rung siêu âm đến khi các chất tan phân tán đều trong dung dịch. Dung dịch được khuấy trong 20 phút, sau đó gia nhiệt ở 90 °C và giữ cố định trong 1 giờ. Lọc, rửa hỗn hợp bằng nước cất trên phễu lọc Buchner. Chất rắn trên phễu được sấy khô ở 80 °C qua đêm. Sau khi sấy khô, mẫu được đem nghiền nhỏ và nung ở 400 °C trong vòng 2

giờ với tốc độ gia nhiệt 1 °C/phút. ZnO dạng nano tinh khiết thu được có dạng bột mịn, trắng, xốp

- Lấy chính xác một lượng urea cho vào cối mã não nghiền mịn rồi trộn với 1 g ZnO đã tổng hợp ở trên. Sau khi trộn đều, hỗn hợp được bỏ vào chén nung 100 ml, bọc kín bằng giấy tráng nhôm và đậy nắp. Hỗn hợp được nung ở nhiệt độ 575 °C trong 3 giờ với tốc độ gia nhiệt 2 °C/phút. Cuối cùng mẫu để nguội ở nhiệt độ phòng, nghiền mịn lại lần nữa thu được sản phẩm và kí hiệu là ZnO/g-C₃N₄ (x:1), với x là khối lượng urea.

- Một mẫu g-C₃N₄ cũng được tổng hợp để so sánh, quy trình tổng hợp hoàn toàn tương tự ZnO/g-C₃N₄ nhưng không có mặt của N-ZnO đã nung.

Đánh giá hoạt tính xúc tác quang

Hoạt tính xúc tác quang của các vật liệu được đánh giá bởi quá trình phân hủy MB dưới sự chiếu xạ của ánh sáng khả kiến. Dung dịch MB tại các thời điểm khác nhau được tiến hành đo quang để xác định nồng độ. Hiệu suất phân hủy MB bởi các vật liệu được tính theo công thức:

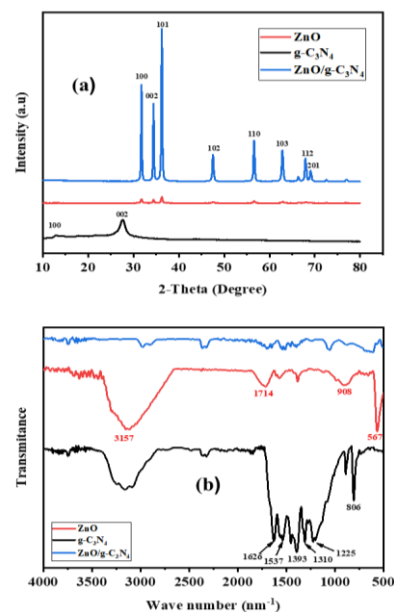
$$H = (C_0 - C_t) \cdot 100\% / C_0 \quad (1)$$

trong đó, C₀ là nồng độ đầu của MB tại thời điểm đạt cân bằng hấp phụ- nhả hấp phụ, C_t là nồng độ MB tại từng thời điểm chiếu sáng khảo sát.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

Kết quả phân tích XRD và IR



Hình 1: (a) Phổ XRD và (b) Phổ IR của các vật liệu g-C₃N₄, ZnO và ZnO/ g-C₃N₄

Hình 1. (a) cho thấy các mẫu XRD của các vật liệu g-C₃N₄, ZnO và ZnO/ g-C₃N₄ đã được tổng hợp. Các mẫu cho thấy vật liệu thu được có độ tinh khiết cao. Mẫu ZnO thể hiện các đỉnh nhiễu xạ ở $2\theta = 31,8^\circ, 34,4^\circ, 36,3^\circ, 47,5^\circ, 56,6^\circ, 63,0^\circ, 67,9^\circ$ và $69,1^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) phù hợp với cấu trúc wurtzite lục giác của ZnO (JCPDS 36–1451) [26]. Mẫu g-C₃N₄ tinh khiết có 2 đỉnh nhiễu xạ phân biệt tại $13,0^\circ$ và $27,6^\circ$ tương ứng với mặt phẳng mạng (100) và (002). Các đỉnh nhiễu xạ của g-C₃N₄ không xuất hiện trong mẫu XRD của ZnO/g-C₃N₄. Điều này có thể do các hạt nano ZnO đi vào giữa các lớp của g-C₃N₄ ngăn không cho các lớp này xếp chồng có trật tự lên nhau.

Phổ IR của các vật liệu của các vật liệu g-C₃N₄, ZnO và ZnO/g-C₃N₄ đã tổng hợp được thể hiện trong hình 1 (b). Trên phổ IR của g-C₃N₄, một số dải hấp thụ mạnh trong vùng từ $1200-1600\text{ cm}^{-1}$ được tìm thấy, tương ứng với các dao động hóa trị điển hình của dị vòng CN [27]. Các dải tín hiệu tại $1626, 1537, 1393\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động hóa trị của các đơn vị dẫn xuất heptazine lặp lại. Các tín hiệu tại 1310 và 1225 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị của các đơn vị liên kết tam giác C-N(-C)-C hoặc cầu C=NH=C (ngưng tụ một phần) [27]. Dải tín hiệu tại 806 cm^{-1} liên quan tới dao động của vòng tri-s-triazin. Các dải mạnh tại 3157 cm^{-1} tương ứng trên phổ IR của ZnO được gán cho dao động hoá trị của O-H trong nước được hấp thụ (H-O-H). Các dải nhỏ ở 1714 và 908 cm^{-1} của ZnO tương ứng được cho là xuất phát từ sự dao động của liên kết O-H trong ZnO-O-H [28]. Cuối cùng, dải có cường độ mạnh tại 567 cm^{-1} gán cho liên kết Zn-O trong các mẫu ZnO [29]. Khi hình thành vật liệu ZnO/g-C₃N₄, cường độ dao động ở các vị trí giảm dần.

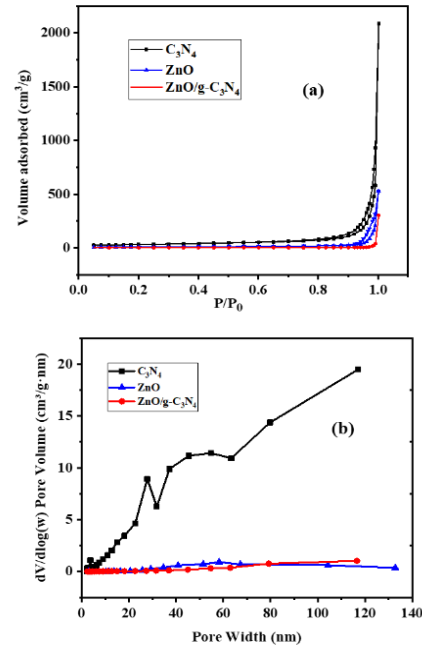
Phương pháp đo bề mặt riêng (BET)

Kết quả phân tích diện tích bề mặt theo phương pháp BET cho thấy kích thước trung bình và thể tích các mao quản của mẫu g-C₃N₄, ZnO/g-C₃N₄ được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Các thông số kết quả phân tích BET của vật liệu g-C₃N₄, ZnO và ZnO/g-C₃N₄.

Vật liệu	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
g-C ₃ N ₄	109,7	0,90	30,9
ZnO	26,4	0,481	53,7
ZnO/g-C ₃ N ₄	3,9	0,034	32,7

g-C₃N₄ tổng hợp như trong mục 2.2 cho diện tích bề mặt riêng BET cao hơn 11 lần so với g-C₃N₄ truyền thống (10 m²/g)[30]. Trong quá trình nghiền, urea được nghiền đều, mịn trong thời gian dài (20 phút) cùng với tốc độ gia nhiệt trong quá trình nung đã ảnh hưởng đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu.



Hình 2: (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ/ nhả hấp phụ và (b) đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu ZnO, g-C₃N₄ và ZnO/g-C₃N₄.

Hình 2 trình bày sự hấp phụ/ nhả hấp phụ N₂ đẳng nhiệt và phân bố kích thước mao quản của vật liệu ZnO, g-C₃N₄ và ZnO/g-C₃N₄. Hình 2.(a) cho thấy cả ba vật liệu đều là vật liệu mao quản trung bình. Hình dạng vòng trễ của ZnO tương tự như của g-C₃N₄ nhưng mức độ trễ của g-C₃N₄ cao hơn, trong khi đó ZnO/g-C₃N₄ không có vòng trễ. Có thể dự đoán ZnO/g-C₃N₄ không có hoặc có rất ít mao quản.

Điều này phù hợp với kết quả trong hình 2.(b) khi không xác định được sự phân bố kích thước mao quản trong vật liệu. Kích thước mao quản của g-C₃N₄ nằm tập trung trong vùng từ 30 đến 70 nm, điều này cũng phù hợp với kết quả phân tích BET với kích thước mao quản trung bình là 30.9 nm. Kích thước mao quản của mẫu ZnO tương đối rộng và hầu hết nằm trong phạm vi 30-100 nm. Điều này được lý giải bởi có thể cấu trúc của chúng được xây dựng bởi sự sắp xếp của các hạt. Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy diện tích bề mặt BET và thể tích mao quản trung bình vật liệu của ZnO/g-C₃N₄ giảm đáng kể so với ZnO và g-C₃N₄. Điều này có thể do các hạt nano ZnO kết tụ trên bề mặt của g-C₃N₄.

Phương pháp phân tích UV- Vis rắn

Hình 4 thể hiện phổ UV-Vis-DR và đồ thị Tauc xác định năng lượng vùng cấm (band gap) của ZnO/g-C₃N₄. Từ đồ thị mối quan hệ giữa giữa (hv) và (αhv)², có thể tính toán năng lượng vùng cấm của các mẫu thông qua phương pháp [31] theo phương trình:

$$(\alpha hv)^{1/n} = A (hv - E_g) \quad (2)$$

Trong đó:

E_g là năng lượng vùng cấm

α là hệ số hấp thụ của vật liệu

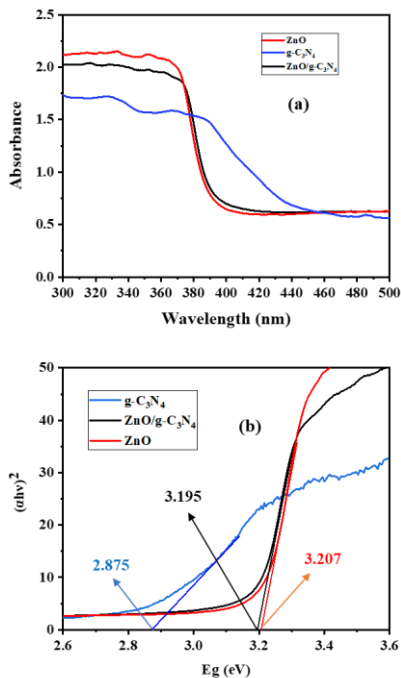
h là hằng số Plank

ν là tần số ánh sáng

A là hằng số

n được xác định bởi loại chuyển tiếp quang của chất bán dẫn:

- n = 1/2 cho các chuyển tiếp được phép trực tiếp
- n = 3/2 cho các chuyển tiếp bị cấm trực tiếp
- n = 2 cho các chuyển tiếp được phép gián tiếp
- n = 3 cho các chuyển tiếp bị cấm gián tiếp



Hình 3: (a) Phổ DR/UV-Vis và (b) Đồ thị Tauc của mẫu ZnO và ZnO/g-C₃N₄.

Hình 3 thể hiện phổ UV-Vis/DR để xác định năng lượng vùng cấm (band gap) của mẫu ZnO/g-C₃N₄ là 3.195 eV, trong khi đó năng lượng vùng cấm của ZnO

là 3.207 eV và của g-C₃N₄ là 2.875 eV. Năng lượng vùng cấm của ZnO/g-C₃N₄ và ZnO ban đầu xấp xỉ nhau. Điều này chứng tỏ rằng khả năng xúc tác quang của ZnO/g-C₃N₄ không phải do năng lượng vùng cấm quyết định mà phần lớn phụ thuộc vào khả năng bẫy điện tử của vật liệu.

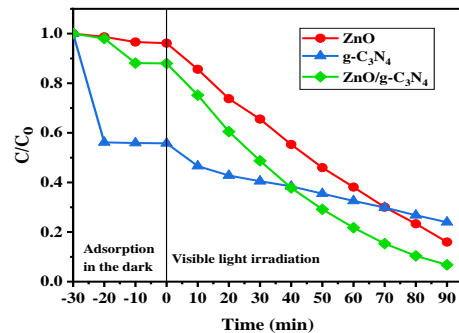
Đánh giá hoạt tính xúc tác quang của vật liệu ZnO, g-C₃N₄ và ZnO/ g-C₃N₄

Khảo sát hoạt tính xúc tác của các vật liệu ZnO/ g-C₃N₄

Hoạt tính quang xúc tác phân hủy MB dưới ánh sáng đèn Hg 250W của các vật liệu cũng được khảo sát. Kết quả được trình bày ở Hình 4.

Hình 4 cho thấy khả năng xúc tác quang phân hủy MB của các vật liệu ZnO, g-C₃N₄ và ZnO/g-C₃N₄. Khối lượng chất xúc tác và nồng độ MB ban đầu được khảo sát tương ứng là 0,05 g và 10 mg/L. Đo UV-VIS hấp thụ phân tử để xác định nồng độ MB còn lại trong dung dịch. Từ đồ thị ta thấy rằng vật liệu ZnO/g-C₃N₄ có hoạt tính xúc tác tốt hơn so với mẫu ZnO và g-C₃N₄. Có thể được giải thích là do sự hình thành của vật liệu dẫn đến sự thay đổi năng lượng vùng cấm và làm giảm quá trình tái tổ hợp electron – lỗ trống. Khả năng hấp phụ của g-C₃N₄ tốt hơn so với ZnO và ZnO/g-C₃N₄ do cấu trúc có dạng tấm và diện tích bề mặt riêng khá lớn. Sau 90 phút phản ứng, độ chuyển hóa MB trên mẫu ZnO/g-C₃N₄ đạt 93,2 %, mẫu ZnO đạt 89,4 % và mẫu g-C₃N₄ đạt 76 %.

Hoạt động quang xúc tác cao của ZnO trong vùng ánh sáng khả kiến có thể là do diện tích bề mặt cao và thể tích xốp như đã đề cập trong bảng 1. Diện tích bề mặt lớn và cấu trúc xốp có thể cung cấp nhiều vị trí hoạt động hơn để hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm, sau đó tạo điều kiện cho sự khuếch tán và vận chuyển khối lượng của các phân tử MB và gốc OH^{*} trong quá trình phản ứng quang học [32]. Bên cạnh đó, ZnO có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng khả kiến và được trình bày trên hình 3 (a).

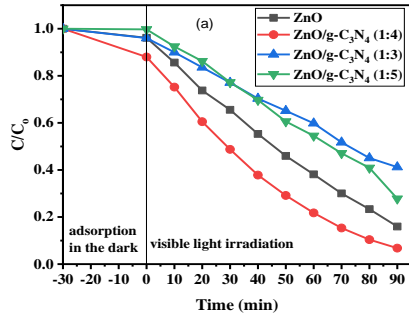


Hình 4: Khả năng xúc tác quang phân hủy MB của ZnO/g-C₃N₄

Khảo sát các yếu tố thực nghiệm ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite ZnO/ g-C₃N₄

a. Ảnh hưởng tỉ lệ khối lượng hỗn hợp ZnO và Urea

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng hỗn hợp ZnO và Urea đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO/g-C₃N₄ được trình bày ở Hình 5.

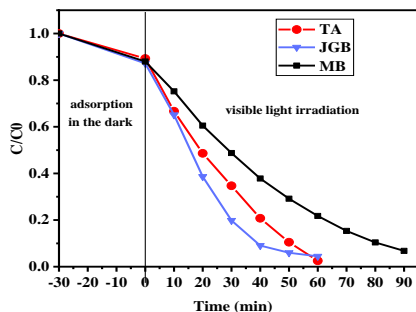


Hình 5: Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng đến hiệu quả xúc tác quang phân hủy MB của ZnO/g-C₃N₄.

Hình 5 cho thấy tỉ lệ khối lượng của ZnO và Urea được trộn trước khi nung theo tỷ lệ khối lượng ZnO :Urea (1:3, 1:4, 1:5) ảnh hưởng tới sự phân hủy của MB. Khối lượng chất xúc tác và nồng độ MB ban đầu được khảo sát tương ứng là 0.05 g và 10 mg/L. Mẫu ZnO/g-C₃N₄ (1:4) cho hiệu quả quang xúc tác tốt hơn so với ZnO có thể được giải thích bởi sự hình thành của vật liệu dẫn tới sự thay đổi năng lượng vùng cấm, cũng như làm giảm sự tái tổ hợp giữa lỗ trống và electron.

b. Ảnh hưởng của các chất màu khác nhau

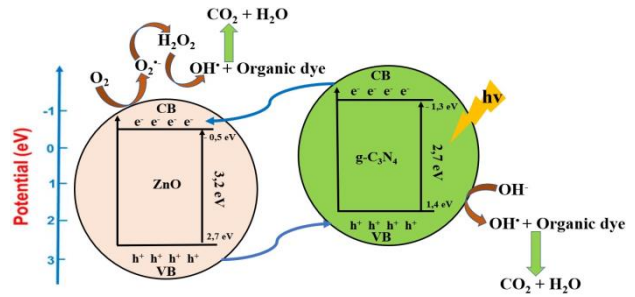
Hoạt tính xúc tác của ZnO/g-C₃N₄ cũng được đánh giá thông qua việc phân hủy các chất màu hữu cơ khác nhau như: xanh metylen (MB), tartrazin (TA) và janus xanh B (JGB) dưới sự chiếu xạ của đèn Hg 250W. Trong quá trình khảo sát yếu tố này, khối lượng chất xúc tác và nồng độ các chất màu hữu cơ ban đầu được sử dụng tương ứng là 0.05 g và 10 mg/L.



Hình 6. Ảnh hưởng của các chất màu khác nhau đến hiệu quả xúc tác quang của ZnO/g-C₃N₄

Trong hình 6 ta thấy rằng ZnO/g-C₃N₄ có thể loại bỏ hoàn toàn janus xanh B, tartrazin sau 60 phút và MB sau 90 phút phản ứng. Trong đó, ZnO/g-C₃N₄ cho thấy hiệu quả quang xúc tác tốt nhất đối với janus xanh B.

Cơ chế phân hủy màu của chất màu hữu cơ bằng vật liệu ZnO, ZnO/g-C₃N₄

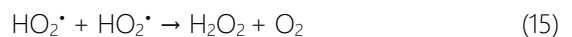


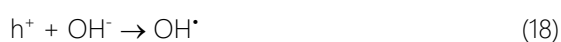
Hình 7: Cơ chế xúc tác quang trong phân hủy chất hữu cơ của ZnO/g-C₃N₄.

Cơ chế quá trình xúc tác quang phân hủy chất màu hữu cơ dưới tác dụng của bức xạ ánh sáng nhìn thấy và UV của vật liệu ZnO/g-C₃N₄ được mô tả trong hình 10 [33]. Dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy và UV, cả ZnO và g-C₃N₄ trong mẫu ZnO/g-C₃N₄ đều bị kích thích và tạo ra cặp lỗ điện tử (electron tự do và lỗ trống), nó có thể tương tác với oxy và nước để tạo ra các chất oxy hóa bao gồm H₂O₂, *O₂⁻ và các gốc OH*. Hai tác nhân được tạo thành *O₂⁻ và OH* là chất oxy hóa mạnh sẽ phân hủy các chất màu hữu cơ thành CO₂ và H₂O.

Các lỗ trống được tạo ra từ vùng hóa trị (VB) của ZnO dễ dàng chuyển sang VB của g-C₃N₄ và các điện tử bị kích thích từ vùng dẫn (CB) của g-C₃N₄ di chuyển đến CB của ZnO, do thế năng vùng hóa trị của ZnO dương hơn của g-C₃N₄ và thế năng vùng dẫn của g-C₃N₄ âm hơn của ZnO [34]. Những điều này làm giảm sự tái tổ hợp của các electron tự do và lỗ trống từ đó giúp cho hiệu quả phân hủy thuốc nhuộm tốt hơn. Các lỗ phản ứng với các ion OH⁻ trong nước tạo thành các gốc tự do OH*. Các electron bị kích thích di chuyển đến bề mặt chất xúc tác và hấp thụ O₂ trên bề mặt để tạo thành *O₂⁻.

Ta có sơ đồ phản ứng:





Các gốc tự do $\bullet O_2^-$, OH^\bullet liên tục được sinh ra kết hợp với phân tử chất hữu cơ tạo thành các hợp chất trung gian thông qua các quá trình oxy hóa, khoáng hóa,... Sản phẩm cuối cùng của quá trình phân hủy các chất hữu cơ là H_2O và CO_2 .

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.05-2018.333.

Kết luận

Vật liệu composite ZnO/g-C₃N₄ được tổng hợp thành công bằng phương pháp nung ZnO với urea. ZnO/g-C₃N₄ có hoạt tính xúc tác quang khá cao, phân hủy MB đạt hiệu suất đạt 93,2 % tại 90 phút cao hơn so với các cấu tử riêng lẻ ZnO và g-C₃N₄. Các điều kiện thực nghiệm như tỉ lệ giữa ZnO và g-C₃N₄, các chất màu khác nhau là những yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu ZnO/g-C₃N₄. Sự phân hủy MB được quyết định bởi hoạt tính quang xúc tác của vật liệu.

Tài liệu tham khảo

- Durán-Jiménez, G., et al., Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 199 (2014) 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.013>
- Fu, J., et al., Treatment of simulated wastewater containing Reactive Red 195 by zero-valent iron/activated carbon combined with microwave discharge electrodeless lamp/sodium hypochlorite. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4) (2010) 512-518. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60142-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60142-X)
- Patsoura, A., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, 2007. 124(3): 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.028>
- Fageria, S., Gangopadhyay, and S. Pande, Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light. *Rsc Advances*, 2014. 4(48): 24962-24972. <https://doi.org/10.1039/C4RA03158J>
- Panchal, , et al., Phytoextract mediated ZnO/MgO nanocomposites for photocatalytic and antibacterial activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 385 (2019) 112049. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112049>
- Paul, D.R., et al., Silver doped graphitic carbon nitride for the enhanced photocatalytic activity towards organic dyes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(8) (2019) 5241-5248. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16838>
- Adhikari, S., et al., Visible-light-active g-C₃N₄/N-doped Sr₂Nb₂O₇ heterojunctions as photocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(11) (2018) 2507-2515. <https://doi.org/10.1039/C8SE00319J>
- Huang, Z., et al., Z-Scheme NiTiO₃/g-C₃N₄ Heterojunctions with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Performances under Visible LED Light Irradiation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(47) (2017) 41120-41125. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12386>
- Malik, R., et al., An excellent humidity sensor based on In-SnO₂ loaded mesoporous graphitic carbon nitride. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(27) (2017) 14134-14143. <https://doi.org/10.1039/C9TA90268F>
- Malik, R., et al., Ordered mesoporous Ag-ZnO@g-CN nanohybrid as highly efficient bifunctional sensing material. *Advanced Materials Interfaces*, 5(8) (2018) 1701357. <https://doi.org/10.1002/admi.201701357>
- Safaei, J., et al., Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) electrodes for energy conversion and storage: a review on photoelectrochemical water splitting, solar cells and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(45) (2018) 22346-22380. <https://doi.org/10.1039/C8TA08001A>
- Shi, H., et al., Polymeric g-C₃N₄ Coupled with NaNbO₃ Nanowires toward Enhanced Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Fuel. *ACS Catalysis*, 4(10) (2014) 3637-3643. <https://doi.org/10.1021/cs500848f>
- Vattikuti, S.V., et al., Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of SnO₂-ZnO Quantum Dots Anchored on g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Pollutant Degradation and H₂ Production. *ACS Omega*, (2018) 7587-7602. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00471>
- Wang, X., et al., A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature materials*, 8(1) (2009) 76-80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>
- Wang, Y., X. Wang, and M. Antonietti, Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous

- organocatalyst: from photochemistry to
16. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(1) (2012) 68-89.
<https://doi.org/10.1002/anie.201101182>
 17. Bhatia, S. and N. Verma, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects. *Materials Research Bulletin*, 95 (2017) 468-476.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>
 18. Chen, X., et al., Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale research letters*, 12(1) (2017) 143.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>
 19. Kumar, V., et al., Doped zinc oxide window layers for dye sensitized solar cells. *Journal of Applied Physics*, 114(13) (2013) 134506.
<https://doi.org/10.1063/1.4824363>
 20. Chidhambaram, N. and K. Ravichandran, Fabrication of ZnO/g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced visible light driven photocatalytic activity. *Materials Research Express*, 4(7) (2017) 075037.
 21. Li, N., et al., Z-scheme 2D/3D g-C₃N₄@ ZnO with enhanced photocatalytic activity for cephalixin oxidation under solar light. *Chemical Engineering Journal*, 352 (2018) 412-422.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.038>
 22. Liu, Y., et al., Enhanced visible-light photocatalytic activity of Z-scheme graphitic carbon nitride/oxygen vacancy-rich zinc oxide hybrid photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(12) (2015) 2135-2144. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60985-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60985-8)
 23. Mohammad, A., et al., Zinc oxide-graphitic carbon nitride nanohybrid as an efficient electrochemical sensor and photocatalyst. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 277 (2018) 467-476.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.086>
 24. Moussa, H., et al., Growth of ZnO Nanorods on Graphitic Carbon Nitride gCN Sheets for the Preparation of Photocatalysts with High Visible-Light Activity. *ChemCatChem*, 10(21) (2018) 4973-4983.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201801206>
 25. Yue, B., et al., Hydrogen production using zinc-doped carbon nitride catalyst irradiated with visible light. *Science and Technology of Advanced Materials*, 12(3) (2011) 034401.
 26. Zhu, Y.-, et al., Carbon-doped ZnO hybridized homogeneously with graphitic carbon nitride nanocomposites for photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(20) (2014) 10963-10971.
<https://doi.org/10.1021/jp502677h>
 27. Seo, H.-K. and H.-S. Shin, Study on photocatalytic activity of ZnO nanodisks for the degradation of Rhodamine B dye. *Materials Letters*, 159 (2015) 265-268.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.094>
 28. Lotsch, B.V., et al., Unmasking melon by a complementary approach employing electron diffraction, solid-state NMR spectroscopy, and theoretical calculations—structural characterization of a carbon nitride polymer. *Chemistry—A European Journal*, 13(17) (2007) 4969-4980.
<https://doi.org/10.1002/chem.200601759>
 29. Mai, L.T., L.T. Hoai, and V.A. Tuan, Effects of reaction parameters on photodegradation of caffeine over hierarchical flower-like ZnO nanostructure. *Vietnam Journal of Chemistry*, 56(5) (2018) 647-653.
<https://doi.org/10.1002/vjch.201800064>
 30. Bouzid, H., et al., Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity. *Catalysis Today*, 252 (2015) 20-26.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.011>
 31. Han, Q., et al., Atomically Thin Mesoporous Nanomesh of Graphitic C₃N₄ for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Nano*, 10(2) (2016) 2745-2751.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b07831>
 32. Kaur, A., et al., A Facile synthesis of silver modified ZnO nanoplates for efficient removal of ofloxacin drug in aqueous phase under solar irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3) (2018) 3621-3630.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.032>
 33. Liu, T., et al., A general method to diverse silver/mesoporous-metal-oxide nanocomposites with plasmon-enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 378-388.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.041>
 34. Paul, D.R., et al., ZnO-Modified g-C₃N₄: A Potential Photocatalyst for Environmental Application. *ACS omega*, 5(8) (2020) 3828-3838.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02688>
 35. Wang, Y., et al., Enhancement of photocurrent and photocatalytic activity of ZnO hybridized with graphite-like C₃N₄. *Energy & Environmental Science*, 4(8) (2011) 2922-2929.
<https://doi.org/10.1039/C0EE00825G>