

Preparation of ZnO/Layered g-C₃N₄ and Their n-Butanol Gas Sensing Properties

Zhixiong Lin, Shenglong Jin, Yang Lei, Beier Xiong, Yachun Yang, Xiaoxue Lian*

College of Science, CAUC, Tianjin
Email: lianxiaoxues@163.com

Received: Apr. 8th, 2020; accepted: Apr. 22nd, 2020; published: Apr. 29th, 2020

Abstract

ZnO/g-C₃N₄ composites with different morphologies were synthesized by a hydrothermal method. The structure and morphology of the samples were characterized by XRD and SEM. And the gas sensitivity of samples was tested. The results show that linear ZnO successfully loads on the surface of g-C₃N₄. The optimal operating temperature of ZnO/layered g-C₃N₄ is 90°C lower than that of pure ZnO. At its optimal working temperature 240°C, it has good selectivity and stability for n-butanol, and the response to 50 ppm n-butanol reaches 20.9. The results indicate that g-C₃N₄ not only reduces the working temperature of ZnO, but also optimizes its gas sensitivity.

Keywords

ZnO, g-C₃N₄, n-Butanol, Gas Sensitivity

ZnO/层状g-C₃N₄的制备及其正丁醇气敏性能研究

林志雄, 金胜龙, 雷洋, 熊蓓尔, 杨雅淳, 连晓雪*

中国民航大学理学院, 天津
Email: lianxiaoxues@163.com

收稿日期: 2020年4月8日; 录用日期: 2020年4月22日; 发布日期: 2020年4月29日

摘要

本文利用水热法合成了不同形貌的ZnO/g-C₃N₄复合材料。对样品进行了XRD和SEM表征, 并探索了其气敏性能。
*通讯作者。

敏性能。结果表明, 线状ZnO成功地负载在了g-C₃N₄的表面。其中, ZnO/层状g-C₃N₄的最佳工作温度比纯ZnO低90℃, 在240℃时, 对正丁醇具有良好的选择性和稳定性, 在50 ppm正丁醇气体中灵敏度达到20.9, 表明g-C₃N₄不仅降低了ZnO的工作温度, 同时优化了其气敏性能。

关键词

ZnO, g-C₃N₄, 正丁醇, 气敏性能

Copyright © 2020 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

氧化锌(ZnO)是典型的 n 型半导体, 禁带宽度为 3.37 eV, 由于其独特的物理化学性质和晶体结构, 广泛应用于电极材料[1] [2] [3]、气体传感器[4] [5]、光催化[6] [7]和抗菌[8]等诸多领域。氧化物半导体的气敏响应是气体与金属氧化物表面吸附氧的氧化和还原的过程。因此, 增大气敏材料的比表面积是提高传感器灵敏度的有效方法之一, 它能为气敏反应提供更多的活性位点。目前, 有许多科学工作者致力于不同形貌、高比表面积的 ZnO 纳米材料, 如纳米颗粒[9]、纳米棒[10]、纳米管[11] [12]、空心微球[13] [14]等其他层级纳米结构[15] [16] [17]。在这些纳米结构中, 多孔 ZnO 受到了越来越多的关注, 这种结构可以为气体提供更多的扩散通道, 从而达到提高气体灵敏度的需求。ZnO 的制备方法也是多种多样, 应用最广泛的方法有水热法[18]、模板合成法[19]、沉淀法[20]、热分解法[21]等。其中, 模板导向合成是一种简单而有效的制备多孔金属氧化物的方法。

类石墨氮化碳(g-C₃N₄)具有良好的热化学稳定性、电子结构、环境稳定性以及易于合成等有点, 是一种备受关注的无金属有机半导体[22] [23] [24]。因 g-C₃N₄ 的独特性质使其具有多种应用, 如光催化制氢、析氧反应和氧还原反应[25] [26]等, 人们已经做了大量的研究。然而, 电子导电性差、带隙宽、表面积小和活性位点少极大地制约了其应用范围[27] [28]。为了有效解决这些问题, 研究人员尝试了多种合成方法如原子掺杂、异质结[29] [30]等。其中, 利用有机溶剂解离 g-C₃N₄ 的方法引起了广泛关注[31], 解离后的纳米结构可以提供更大的比表面积、更多的活性位点和更短的离子扩散路径, 增强了其氧化还原能力。同时, 也为复合氧化物形成异质结提供了更多的结合位点, 这种异质结可以大大地降低金属氧化物的聚集, 从而优化金属氧化物的物理化学性能[32]。

因此, 本文通过对比块状 g-C₃N₄ 和解离后 g-C₃N₄ 分别负载 ZnO 的各项性能, 来进一步完善这种合成异质结方法, 提高金属氧化物的气敏性能。

2. 实验部分

2.1. ZnO/g-C₃N₄ 的制备

实验过程中使用的主要试剂有三聚氰胺(C₃H₆N₆) (分析纯)、亚磷酸(H₃PO₃) (分析纯)、丙三醇(99.5%)、异丙醇(99.5%)、醋酸锌(Zn(CH₃COO)₂) (分析纯)和无水乙醇(99.7%), 以上试剂均购买于 Sigma Aldrich。

2.1.1. ZnO/块状 g-C₃N₄ 的制备

将 1 g 三聚氰胺(C₃H₆N₆)和 1.2 g 亚磷酸(H₃PO₃)溶解在 80℃ 100 ml 的去离子水中, 剧烈搅拌 1 h, 然

后将得到的溶液转移到反应釜中，180℃下反应 10 h，将得到的产物离心，用蒸馏水离心清洗数次直到 H_3PO_3 被彻底去除。最后，将产物在 60℃干燥，得到块状前驱体。

将 0.6 g 前驱体和 5 ml 丙三醇和 15 ml 乙醇在 90℃下冷凝回流 3 h，得到悬浊液，将悬浊液在超声条件下分散到 30 ml 去离子水中，随后将 0.1 M 的醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)按 $M_{\text{g-C}_3\text{N}_4}/M_{\text{g-C}_3\text{N}_4+\text{ZnO}} = 9\%$ 的摩尔比加入上述溶液，在室温下搅拌 30 min，将得到的溶液转移到反应釜中，140℃保温 24h。将所得样品用蒸馏水和无水乙醇各洗涤三次，并在 60℃干燥 24 h，即得到 ZnO/块状 g-C₃N₄ 样品。

2.1.2. ZnO/层状 g-C₃N₄ 的制备

将 5 g C₃H₆N₆ 放在磁舟中在马弗炉中 500℃煅烧 4 h，得到的产物进行研磨即得到层状 C₃N₄。取 0.24g 的产物在 40ml 异丙醇中进行超声剥离，超声 10 h 后获得 g-C₃N₄ 纳米片溶液。

将 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 按 $M_{\text{g-C}_3\text{N}_4}/M_{\text{g-C}_3\text{N}_4+\text{ZnO}} = 9\%$ 的摩尔比加入 30 ml 去离子水，再将上述溶液加入 g-C₃N₄ 纳米片溶液中，在室温下搅拌 30 min，将得到的溶液转移到反应釜中，140℃保温 24 h。将所得样品用蒸馏水和无水乙醇各洗涤三次，并在 60℃干燥 24 h，即得到 ZnO/层状 g-C₃N₄ 的产物。

2.1.3. ZnO 的制备

将一定量 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 加入 70 ml 去离子水中，再将上述溶液在室温下搅拌 30 min，后转移到反应釜中，140℃保温 24 h。将所得样品用蒸馏水和无水乙醇各洗涤三次，并在 60℃干燥 24 h，即得到纯 ZnO。

2.2. 气体传感器的表征与测试

利用 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司, DX-2000X, 铜靶材, 波长为 0.154184 nm)表征样品的物相。样品的形貌结构特征通过扫描电子显微镜(Leo 1530 VP)分析。使用 CGS-8 智能气敏分析仪(北京艾立特科技有限公司)进行气敏性能测试。取适量 ZnO/g-C₃N₄ 粉体加入少量去离子水充分研磨成均匀的浆料，然后将浆料均匀涂覆于气敏陶瓷管表面。室温干燥 24 h 后，在气敏老化台上 80 mA 电流老化 72 h，140 mA 老化 2 h，即得 ZnO/g-C₃N₄ 气体传感器。气体灵敏度 S 表征如下：

$$S = R_a/R_g$$

其中： R_a 、 R_g (Ω)分别表示气体传感器暴露在空气中和待测气体中的电阻值。响应时间是传感器接触被测气体开始响应后，阻值由 R_a 变化至 $R_a-90\%$ ($R_a - R_g$)所需要的时间；恢复时间为传感器离开被测气体开始响应后，阻值由 R_g 变化至 $R_a-10\%$ ($R_a - R_g$)所需要时间。

3. 结果与讨论

3.1. 结构和形貌

图 1 是 ZnO/g-C₃N₄ 系列样品的 XRD 谱图。从图中可见，层状和块状 g-C₃N₄ 样品在 2θ 分别为 11.9° 和 28.2° 的位置出现了明显的衍射峰，这些衍射峰分别对应 g-C₃N₄ 的(100)和(002)晶面。除了 g-C₃N₄ 的衍射峰外，ZnO/层状 g-C₃N₄ 和 ZnO/块状 g-C₃N₄ 在 31.5, 34.1, 36.0, 48.6 和 62.8 的位置上出现了强度较低的衍射峰，经检索与 ZnO 的(100), (002), (101), (102)和(103)晶面对应，且与标准卡 JCPDS 36-1451 相对应。从图中可以看出负载样品同时保留了 ZnO 和 g-C₃N₄ 两种物质的特征峰，这表示这两种物质的结构和物相均被保留了下来。同时 ZnO 的衍射峰强度降低，说明 g-C₃N₄ 阻碍了 ZnO 晶粒的生长，从而达到细化晶粒的作用。

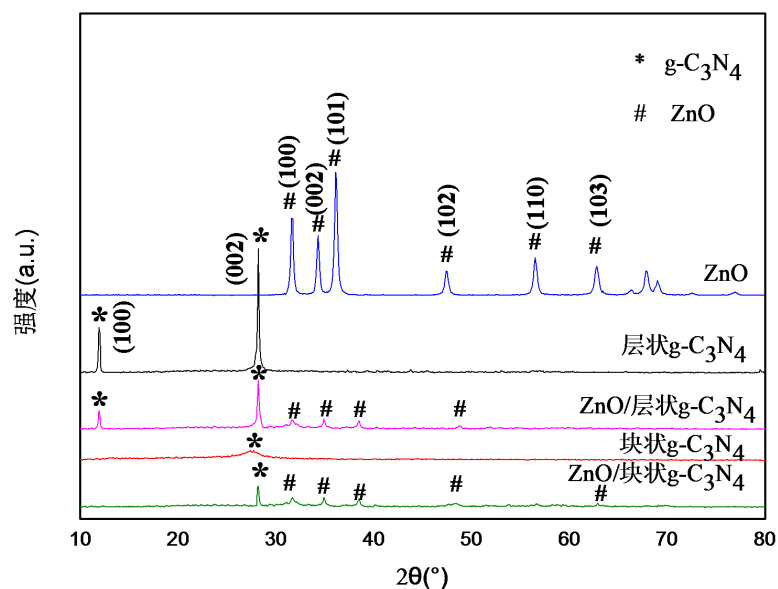


Figure 1. XRD patterns of ZnO/g-C₃N₄ series of samples

图 1. ZnO/g-C₃N₄ 系列样品 XRD 谱图

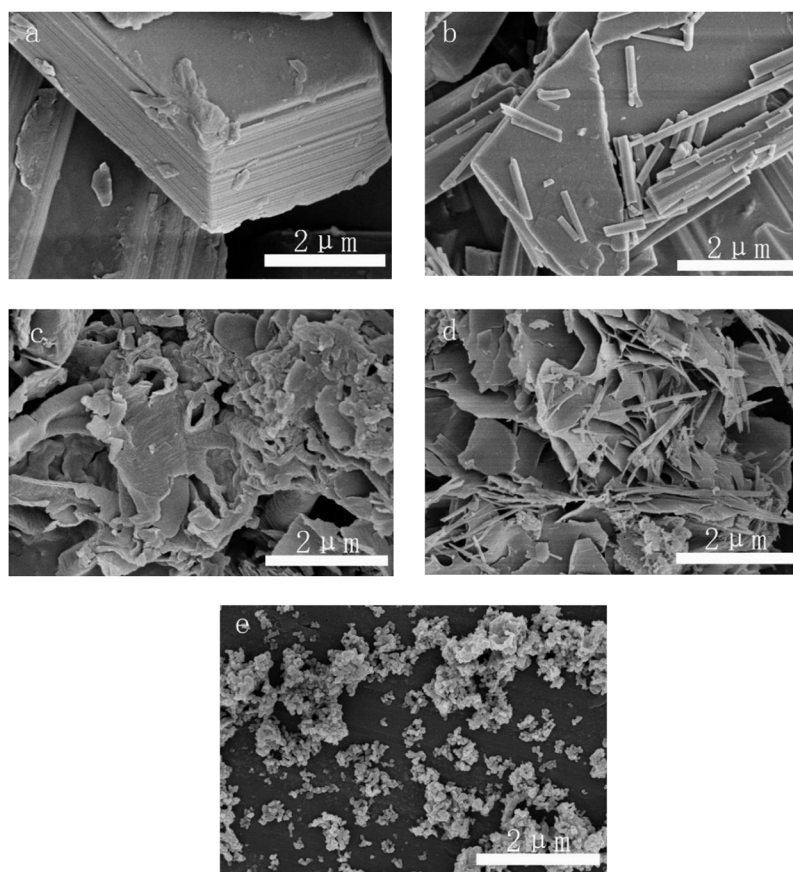


Figure 2. SEM images of ZnO/g-C₃N₄ series of samples: bulk g-C₃N₄ (a), ZnO/bulk g-C₃N₄ (b), lamellar g-C₃N₄ (c), ZnO/lamellar g-C₃N₄ and (d) pure ZnO (e)

图 2. ZnO/g-C₃N₄ 系列样品 SEM 图: 块状 g-C₃N₄ (a), ZnO/块状 g-C₃N₄ (b), 层状 g-C₃N₄ (c), ZnO/层状 g-C₃N₄ (d) 和纯 ZnO (e)

通过扫描电镜观察了样品的形貌。从这些 SEM 图 2 中可以看出, 块状 $g-C_3N_4$ 是由层状 $g-C_3N_4$ 堆叠而成的, 经过解离负载后, $g-C_3N_4$ 的解离效果并不好, ZnO/块状 $g-C_3N_4$ 上分布着棒状的 ZnO。从 c 和 d 图看出, 层状 $g-C_3N_4$ 聚集现象比较严重, 相比之下, 解离后的 $g-C_3N_4$ 分层清晰, 几乎不存在聚集现象, 表面上负载着丝状的 ZnO, 由此可以看出, 解离不仅降低了 $g-C_3N_4$ 的聚集现象, 同时也阻止了 ZnO 的生长, 起到细化晶粒的作用。与 XRD 表征结果一致。

3.2. 气敏性能

ZnO/ $g-C_3N_4$ 基气敏元件对 50 ppm 正丁醇在不同工作温度下的灵敏度如图 3(a) 所示。从图中可以看出, 所有样品元件的灵敏度随着温度的升高呈现先增大后减小的趋势。在 240℃ 时 ZnO/层状 $g-C_3N_4$ 的灵敏度达到最大值, 然后随着温度的升高逐渐减小, 因此最佳工作温度是 240℃, 而纯 ZnO 和 ZnO/块状 $g-C_3N_4$ 的最佳工作温度是 330℃ 说明所有气敏元件有相同的气敏反应过程, 但是最佳工作温度不同。层状 $g-C_3N_4$ 不仅能提高 ZnO 的灵敏度, 还能降低它的最佳工作温度。

气敏元件的气体选择性是判断气体传感器性能优劣的重要指标之一。从图 3(b) 可以看出, 在 240℃, 气体浓度均是 50 ppm 时, 与乙二胺、乙醇、丙酮和异丙醇相比, 所有元件对 50 ppm 正丁醇的选择性较好。ZnO/层状 $g-C_3N_4$ 对正丁醇的灵敏度最大, 说明 ZnO/层状 $g-C_3N_4$ 对正丁醇更敏感、选择性更好。样品的选择性可能与 $g-C_3N_4$ 的微观形貌有关。所以, 我们将 240℃ 作为最佳工作温度, 正丁醇作为目标气体, 继续讨论 ZnO/层状 $g-C_3N_4$ 气敏元件的其他气敏性能。

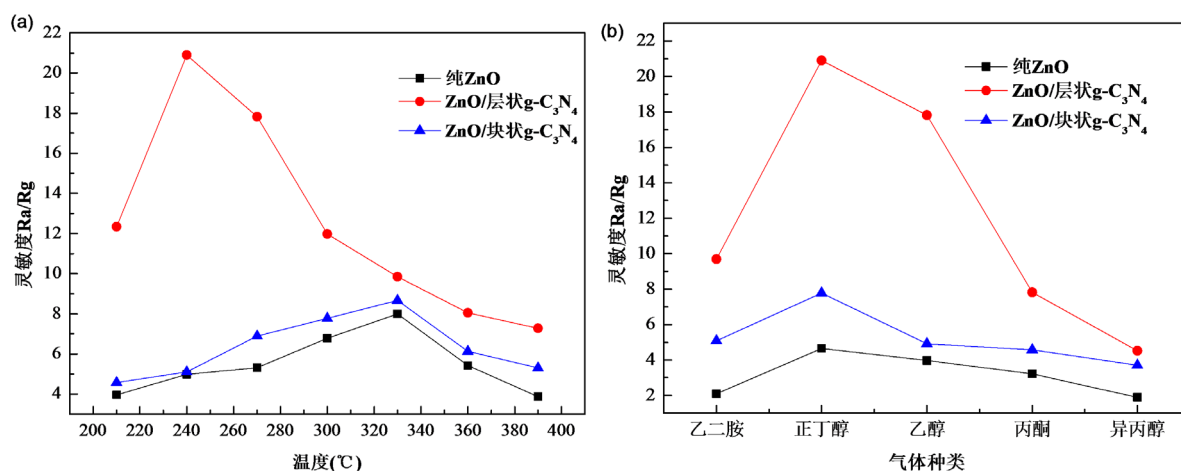


Figure 3. (a) Sensitivity of ZnO/ $g-C_3N_4$ series of samples to 50 ppm n-butanol at different operating temperatures; (b) Sensitivity of sensors to various gases at 240°C

图 3. (a) ZnO/ $g-C_3N_4$ 系列样品对 50 ppm 正丁醇在不同工作温度下的灵敏度; (b) 在 240℃ 对 50 ppm 不同气体的灵敏度

所有气敏元件在最佳工作温度 240℃ 时, 对不同浓度正丁醇气体的响应如图 4(a) 所示。从图中可以看出, 随着正丁醇气体浓度的升高, 所有气敏元件的灵敏度也随之增加。当正丁醇浓度低于 100 ppm 时, 气敏元件的响应急速增加。气体浓度从 100 ppm 到 400 ppm, 所有样品的响应升高速度明显减缓, 有接近饱和趋势。为了探索 ZnO/层状 $g-C_3N_4$ 的响应-恢复情况, 在 240℃ 下, 测试了 ZnO/层状 $g-C_3N_4$ 气敏元件分别对 10、20、50、100、200 和 400 ppm 的正丁醇气体进行响应-恢复情况, 结果如图 4(b) 所示。从测试结果看, 随着正丁醇气体浓度的增加, 气敏元件的灵敏度逐步增加。说明 ZnO/层状 $g-C_3N_4$ 是一种对正丁醇具有良好气敏性能的材料。

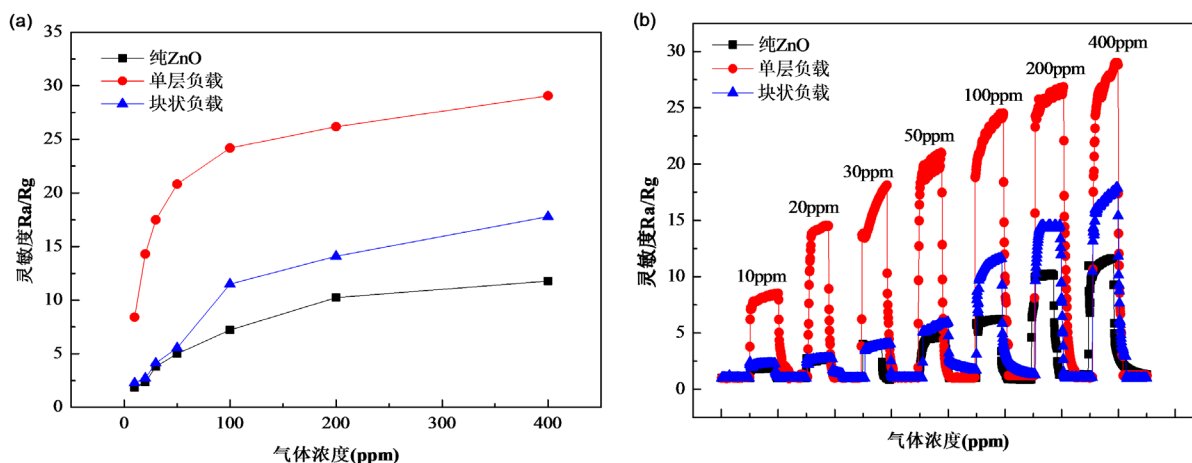


Figure 4. (a) Sensitivity and (b) the sensitivity-recovery curve of ZnO/g-C₃N₄ series of sensors at different concentrations of n-butanol at 240°C

图 4. 240°C时, ZnO/g-C₃N₄ 系列元件在不同浓度的正丁醇气体中的(a) 灵敏度和(b) 灵敏度恢复曲线

稳定性是商用传感器的关键指标之一。为了反应 ZnO/g-C₃N₄ 系列元件的稳定性, 记录了 20 天内在 240°C 条件下, 气敏元件在 50 ppm 正丁醇气体中的 5 个不同时间的灵敏度, 如图 5 所示。从图中可以看出, 在 20 天的测试中, 气敏元件在第 1、2、3、5、10、20 天的灵敏度变化很小, 大约为 5%, 由此可见, ZnO/g-C₃N₄ 系列气敏元件具有良好的稳定性和重复性。

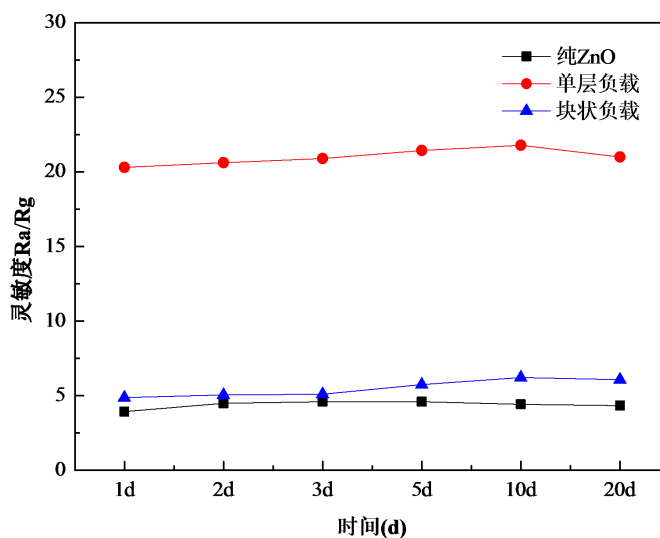


Figure 5. The stability of the ZnO/g-C₃N₄ series of sensors to 50 ppm n-butanol for 20 days at 240°C

图 5. 在 240°C 时 50 ppm 正丁醇气体中, ZnO/g-C₃N₄ 系列元件的 20 天稳定性测试

3.3. 气敏机理

众所周知, 半导体氧化物的气敏机理是基于其与目标气体发生氧化还原反应引起的电阻率变化。ZnO/g-C₃N₄ 系列气敏元件的电阻变化是由于还原性气体分子在其表面的吸附和解吸引起的。在层状的 g-C₃N₄ 表面附着的棒状 ZnO, 也是由大量的纳米颗粒组成的。同时 g-C₃N₄ 的层状结构促进气体分子的扩散和吸附, 而且为正丁醇在 ZnO/层状 g-C₃N₄ 表面的氧化还原反应提供了足够的活性位点。

当 g-C₃N₄ 与 ZnO 形成异质结时, ZnO 的电子会向 g-C₃N₄ 上转移, 直到能级平衡[33]。该过程加速了

电子和空穴的迁移速率,使得 ZnO 的表面吸附了更多的氧气分子。氧气分子会吸附更多的自由电子形成氧离子,增加了气敏元件的电阻[34]。当气敏元件暴露在还原性正丁醇气体中时,正丁醇与吸附在材料表面的氧离子发生氧化还原反应,捕获的大量自由电子回到导带中,材料电阻急速下降,从而导致灵敏度增加,提高了气敏元件的气敏特性。

ZnO 与 g-C₃N₄ 复合后,材料的禁带宽度变窄,电子从价带到导带所需要的能量变低,从而降低了传感器的工作温度[22]。

4. 结论

综上所述,通过改变前驱体 g-C₃N₄ 的形貌,水热法合成了 ZnO/g-C₃N₄ 系列气敏材料。解离后的层状 g-C₃N₄ 分层均匀,聚集明显减少,这种层状结构为 ZnO 的负载提供了更多的活性位点,有效地细化了 ZnO 的粒径。对 ZnO/g-C₃N₄ 系列样品的气敏性能测试结果表明,在工作温度为 240℃时,ZnO/层状 g-C₃N₄ 对正丁醇气体的气敏性能最佳,与样品的表征结果一致。气敏元件对正丁醇具有良好的选择性,在 10~400 ppm 正丁醇中,灵敏度稳步增加,具有良好的稳定性和重复性。

致 谢

感谢中国民航大学大学生创新创业训练计划项目(201910059061)的支持。

参考文献

- [1] Naeem, F., Naeem, S., Zhao, Z., Shu, G.G., Zhang, J., Mei, Y.M. and Huang, G.S. (2020) Atomic Layer Deposition Synthesized ZnO Nanomembranes: A Facile Route towards Stable Supercapacitor Electrode for High Capacitance. *Journal of Power Sources*, **451**, Article ID: 227740. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227740>
- [2] Fahimi, Z. and Moradlou, O. (2020) Fabrication of ZnO@C Foam: A Flexible Free-Standing Electrode for Energy Storage Devices. *Materials & Design*, **189**, Article ID: 108525. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108525>
- [3] Anandhi, P., Jawahar Senthil Kumar, V. and Harikrishnan, S. (2019) Preparation and Enhanced Capacitive Behavior of Ni-ZnO Nanocomposite as Electrode for Supercapacitor. *Materials Today: Proceedings*, **9**, 361-370. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.165>
- [4] Alev, O., Sarica, N., Özdemir, O., Arslan, L.C., Büyükköse, S. and Öztürk, Z.Z. (2020) Cu-Doped ZnO Nanorods Based QCM Sensor for Hazardous Gases. *Journal of Alloys and Compounds*, **826**, Article ID: 154177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154177>
- [5] Chao, J.F., Chen, Y.H., Xing, S.M., Zhang, D.L. and Shen, W.L. (2019) Facile Fabrication of ZnO/C Nanoporous Fibers and ZnO Hollow Spheres for High Performance Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **298**, Article ID: 126927. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126927>
- [6] Serrà, A., Pip, P., Gómez, E. and Philippe, L. (2020) Efficient Magnetic Hybrid ZnO-Based Photocatalysts for Visible-Light-Driven Removal of Toxic Cyanobacteria Blooms and Cyanotoxins. *Applied Catalysis B: Environmental*, **268**, Article ID: 118745. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118745>
- [7] Dhandapani, P., Prakash, A.A., AlSalhi, M.S., Maruthamuthu, S., Devanesan, S. and Rajasekar, A. (2020) Ureolytic Bacteria Mediated Synthesis of Hairy ZnO Nanostructure as Photocatalyst for Decolorization of Dyes. *Materials Chemistry and Physics*, **243**, Article ID: 122619. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122619>
- [8] Ganesh, M., Lee, S.G., Jayaprakash, J., Mohankumar, M. and Jang, H.T. (2019) Hydnocarpus Alpina Wt Extract Mediated Green Synthesis of ZnO Nanoparticle and Screening of Its Anti-Microbial, Free Radical Scavenging, and Photocatalytic Activity. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **19**, Article ID: 101129. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101129>
- [9] Velsankar, K., Sudhakar, S., Maheshwaran, G. and Krishna Kumar, M. (2019) Effect of Biosynthesis of ZnO Nanoparticles via Cucurbita Seed Extract on *Culex tritaeniorhynchus* Mosquito Larvae with Its Biological Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **200**, Article ID: 111650. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111650>
- [10] Wang, X.W., Li, Q.C., Zhou, C.X., Cao, Z.Q. and Zhang, R. (2019) ZnO Rod/Reduced Graphene Oxide Sensitized by α -Fe₂O₃ Nanoparticles for Effective Visible-Light Photoreduction of CO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, **554**, 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.014>

- [11] Ali, M., Amrane, N. and Tit, N. (2020) Relevance of Defects in ZnO Nanotubes for Selective Adsorption of H₂S and CO₂ Gas Molecules: *Ab-Initio* Investigation. *Results in Physics*, **16**, Article ID: 102907. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102907>
- [12] Chen, J.R., Jia, Y., Wang, W.Z., Fu, G.L., Shi, H.L. and Liang, Y.J. (2020) Morphology Selective Electrodeposition of Cu₂O Microcrystals on ZnO Nanotube Arrays as Efficient Visible-Light-Driven Photo-Electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 8649-8658. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.114>
- [13] Mohamed, H.H., Hammami, I., Akhtar, S. and Youssef, T.E. (2019) Highly Efficient Cu-Phthalocyanine-Sensitized ZnO Hollow Spheres for Photocatalytic and Antimicrobial Applications. *Composites Part B: Engineering*, **176**, Article ID: 107314. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107314>
- [14] Luo, J.H., Zhang, K., Cheng, M.L., Gu, M.M. and Sun, X.K. (2020) MoS₂ Spheres Decorated on Hollow Porous ZnO Microspheres with Strong Wideband Microwave Absorption. *Chemical Engineering Journal*, **380**, Article ID: 122625. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122625>
- [15] Ballesteros-Balbuena, M., Roa-Morales, G., Vilchis-Nestor, A.R., Castrejón-Sánchez, V.H., Viguera-Santiago, E., Balderas-Hernández, P., Barrera-Díaz, C., Camacho-López, S. and Camacho-López, M. (2020) Photocatalytic Urchin-Like and Needle-Like ZnO Nanostructures Synthesized by Thermal Oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, **244**, Article ID: 122703. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122703>
- [16] Wang, H., Li, Q., Zheng, X.K., Wang, C., Ma, J.W., Yan, B.B., Du, Z.N., Li, M.Y., Wang, W.J. and Fan, H.Q. (2020) 3D Porous Flower-Like ZnO Microstructures Loaded by Large-Size Ag and Their Ultrahigh Sensitivity to Ethanol. *Journal of Alloys and Compounds*, **829**, Article ID: 154453. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154453>
- [17] Zhang, Y.H., Li, Y.L., Gong, F.L., Xie, K.F., Liu, M., Zhang, H.L. and Fang, S.M. (2020) Al Doped Narcissus-Like ZnO for Enhanced NO₂ Sensing Performance: An Experimental and DFT Investigation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **305**, Article ID: 127489. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127489>
- [18] Chu, H.O., Wang, Q., Shi, Y.J., Song, S.G., Liu, W.G., Zhou, S., Gibson, D., Alajlani, Y. and Li, C. (2020) Structural, Optical Properties and Optical Modelling of Hydrothermal Chemical Growth Derived ZnO Nanowires. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **30**, 191-199. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65191-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65191-5)
- [19] Alam, S., Sahu, T.K., Gogoi, D., Peela, N.R. and Qureshi, M. (2020) Bio-Template Assisted Hierarchical ZnO Superstructures Coupled with Graphene Quantum Dots for Enhanced Water Oxidation Kinetics. *Solar Energy*, **199**, 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.015>
- [20] Puneetha, J., Nagaraju, K., Nagaraju, G. and Rathna, A. (2020) Visible Light Active ZnO Nanostructures Prepared by Simple Co-Precipitation Method. *Photonics and Nanostructures—Fundamentals and Applications*, **39**, Article ID: 100781. <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2020.100781>
- [21] Alp, E., Araz, E.C., Buluç, A.F., Güner, Y., Değer, Y., Eşgin, H., Dermenci, K.B., Kürşat Kazmanlı, M., Turan, S. and Genç, A. (2018) Mesoporous Nanocrystalline ZnO Microspheres by Ethylene Glycol Mediated Thermal Decomposition. *Advanced Powder Technology*, **29**, 3455-3461. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.09.028>
- [22] Yang, P., Wang, J.C., Yue, G.Z., Yang, R.Z., Zhao, P.X., Yang, L.J., Zhao, X.C. and Astruc, D. (2020) Constructing Mesoporous g-C₃N₄/ZnO Nanosheets Catalyst for Enhanced Visible-Light Driven Photocatalytic Activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **388**, Article ID: 112169. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112169>
- [23] Zhou, D.F. and Qiu, C.Q. (2019) Study on the Effect of Co Doping Concentration on Optical Properties of g-C₃N₄. *Chemical Physics Letters*, **728**, 70-73. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.04.060>
- [24] Tian, N., Huang, H.W., Wang, S.B., Zhang, T.R., Du, X. and Zhang, Y.H. (2020) Facet-Charge-Induced Coupling Dependent Interfacial Photocharge Separation: A Case of BiOI/g-C₃N₄ p-n Junction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **267**, Article ID: 118697. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118697>
- [25] Gao, Z.Q., Chen, K.Y., Wang, L., Bai, B., Liu, H. and Wang, Q.Z. (2019) Aminated Flower-Like ZnIn₂S₄ Coupled with Benzoic Acid Modified g-C₃N₄ Nanosheets via Covalent Bonds for Ameliorated Photocatalytic Hydrogen Generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **268**, Article ID: 118462. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118462>
- [26] Xue, Z., Zhang, X.Y., Qin, J.Q. and Liu, R.P. (2020) Constructing MoS₂/g-C₃N₄ Heterojunction with Enhanced Oxygen Evolution Reaction Activity: A Theoretical Insight. *Applied Surface Science*, **510**, Article ID: 145489. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145489>
- [27] Zhao, S.S., Chen, S., Yu, H.T. and Quan, X. (2012) g-C₃N₄/TiO₂ 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>
- [28] Wu, M., Yan, J.M., Zhang, X.W. and Zhao, M. (2015) Synthesis of g-C₃N₄ with Heating Acetic Acid Treated Melamine and Its Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution. *Applied Surface Science*, **354**, 196-200. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.132>

- [29] Yang, Y.L., Mao, B.D., Gong, G., Li, D., Liu, Y.H., Cao, W.J., Xing, L., Zeng, J., Shi, W.D. and Yuan, S.Q. (2019) *In-Situ* Growth of Zn-AgIn₅S₈ Quantum Dots on g-C₃N₄ towards 0D/2D Heterostructured Photocatalysts with Enhanced Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 15882-15891. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.102>
- [30] Ma, J., Tao, X.Y., Zhou, S.X., Song, X.Z., Guo, L., Wang, Y., Zhu, Y.B., Guo, L.T., Liu, Z.S., Fan, H.L. and Wei, X.Y. (2019) Facile Fabrication of Ag/PANI/g-C₃N₄ Composite with Enhanced Electrochemical Performance as Supercapacitor Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **835**, 346-353. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.025>
- [31] Xiao, Y.T., Tian, G.H., Li W., Xie, Y., Jiang, B.J., Tian, C.G., Zhao D.Y. and Fu, H.G. (2019) Molecule Self-Assembly Synthesis of Porous Few-Layer Carbon Nitride for Highly Efficient Photoredox Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 2508-2515. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12428>
- [32] Kang, J., Jin, C.Y., Li, Z.L., Wang, M., Chen, Z.Q. and Wang, Y.Z. (2020) Dual Z-Scheme MoS₂/g-C₃N₄/Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ Ternary Heterojunction Photocatalysts for Enhanced Visible-Light Photodegradation of Antibiotic. *Journal of Alloys and Compounds*, **825**, Article ID: 153975. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153975>
- [33] Wang, H.T., Bai, J.H., Dai, M., Liu, K.P., Liu, Y.Y., Zhou, L.S., Liu, F.M., Liu, F.M., Gao, Y., Yan, X. and Lu, G.Y. (2020) Visible Light Activated Excellent NO₂ Sensing Based on 2D/2D ZnO/g-C₃N₄ Heterojunction Composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **304**, Article ID: 127287. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127287>
- [34] Zhai, J.L., Wang, T., Wang, C. and Liu, D.C. (2018) UV-Light-Assisted Ethanol Sensing Characteristics of g-C₃N₄/ZnO Composites at Room Temperature. *Applied Surface Science*, **441**, 317-323. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.026>