

УДК 539.21, 621.382

СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ© 2024 г. С. Е. Максимов^{a, *}, К. О. Янушкевич^a, Д. И. Тишкевич^b, В. Е. Борисенко^a^aБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки 6, Минск, 220013 Беларусь^bЦентр по материаловедению НАН Беларуси, ул. П. Бровки 19, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: maksimov914@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 26.02.2024 г.

Принята к публикации 27.02.2024 г.

Синтезированы и исследованы композиты из наночастиц (20–100 нм) диоксида титана (TiO_2), оксида цинка (ZnO) или графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) в полиметилметакрилате. В качестве исходных материалов использовали нанодисперсные порошки этих полупроводников, которые в весовом соотношении от 1 : 5 до 1 : 20 смешивали с механически измельченным РММА. Полученную смесь растворяли в ацетоне и наносили на поверхность воды. Ее затвердевание и последующая сушка на воздухе обеспечивали создание пористых дискообразных пластинок толщиной 50–200 мкм из синтезированных композитов. Они механически прочны при доле наполнителя, не превышающей 1 : 20. Сканирующей электронной микроскопией, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и рентгеновской дифрактометрией установлено, что в созданных композитах наночастицы полупроводников квазиравномерно распределены в полимерной матрице. Их кристаллическая структура, размер и состав не претерпевают заметных изменений по сравнению с исходными порошками. Фотокаталитическая активность синтезированных композитов, оцененная по обесцвечиванию водного раствора тестового красителя (метиленового синего) под действием ультрафиолетового излучения, убывает в ряду TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ZnO .

Ключевые слова: наночастицы, TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полиметилметакрилат, композит, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X24060153, **EDN:** XSRFRV

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые оксиды металлов, такие как диоксид титана (TiO_2), оксид цинка (ZnO) и другие, а также графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), благодаря своим фотокаталитическим свойствам сегодня активно опробуются для очистки воды от органических загрязнений [1–4] и от бактерий [4, 5], генерации водорода [6, 7], синтеза углеводородов из углекислого газа [8, 9], а также в возобновляемых источниках энергии [10]. Их использование в виде микро- и нанодисперсных порошков показывает высокую каталитическую активность, связанную с более развитой по сравнению с объемными образцами эффективной поверхностью. Однако технологически сложные процедуры последующего удаления наночастиц из продуктов фотокатализа ограничивают их практическое применение. В связи с этим актуальной является иммобилизация наночастиц этих катализаторов на твердых подложках, желательно с пористой структурой. Одним из вариантов такой иммобилизации является закрепление

микро- и наночастиц из каталитических материалов на поверхности и в объеме химически инертных полимерных матриц. Перспективность таких матриц уже показана на примере метилметакрилата [11–13], полиэтилена [14, 15], полиэтилентерефталата [16–18]. Однако вопрос о возможности формирования на их основе пористых фотокатализаторов со встроенными частицами неорганических материалов остается открытым.

Целью нашей работы, результаты которой представлены ниже, является создание пористых дисков микронной толщины из полиметилметакрилата (РММА) со встроенными в него наночастицами TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и исследование их структурных и фотокаталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов осуществляли с использованием исходных химических соединений с содержанием основного компонента не менее 99%. TiO_2 (P90, Evonik) и ZnO брали в уже готовом виде, а

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ получали методом пиролизического разложения меламина при 525°C в течение 30 мин по отработанной ранее методике [19–21]. Порошки коммерческого ZnO и синтезированного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ дополнительно механически измельчали в агатовой ступке. Порошок ПММА готовили механическим измельчением коммерческих пластин этого материала.

Порошки исследуемых полупроводников смешивали с порошком ПММА в весовых пропорциях от 1 (полупроводник) : 20 (ПММА) до 1 : 5. В полученную смесь добавляли ацетон до полного растворения полимера. Эту жидкую композицию наносили на поверхность дистиллированной воды, находящейся при комнатной температуре. Через 3 мин, достаточные для затвердевания нанесенного материала, образовавшиеся дискообразные пластинки композита снимали с поверхности воды и высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного испарения растворителя, контролируемого периодическим взвешиванием с точностью 0.1 мг.

Пористость синтезированных материалов оценивали гравиметрически как

$$P = \frac{m_1 - m_2}{\rho \cdot S \cdot d} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 — расчетная масса диска из беспористого материала, m_2 — экспериментально определенная масса диска; ρ — объемная плотность композита, учитывающая соотношение концентраций компонентов в образце; S — площадь диска; d — средняя толщина диска.

Морфологию поверхности и элементный состав композитов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM, Carl Zeiss EVO 10) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX, Oxford Instruments) соответственно. Кристаллическую структуру синтезированных композитов определяли рентгенодифракционным анализом (XRD, Advin Powdix 600/300), используя для зондирования излучение CuK_α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). По характеристикам зарегистрированных дифракционных пиков идентифицировали присутствующие в материале кристаллические фазы, по формуле Дебая—Шеррера оценивали размеры кристаллитов, а из условия Брэгга—Вульфа рассчитывали межплоскостные расстояния в зарегистрированных кристаллических фазах [22, 23].

Мониторинг полупроводниковых свойств исходных компонентов и синтезированных композитов осуществляли по спектрам фотолюминесценции экспериментальных образцов при комнатной тем-

пературе. Источником возбуждающего излучения служила ксеноновая лампа мощностью 450 Вт, из спектра излучения которой фильтрами вырезали излучение с длиной волны 345 нм. Спектры люминесценции регистрировали CCD-камерой Proscan HS101 в диапазоне длин волн 365–820 нм.

Фотокаталитическую активность экспериментальных образцов определяли по деградации органического красителя (метиленовый синий) при комнатной температуре в его водном растворе под действием излучения УФ-светодиода ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ нм}$, 3 Вт). Для этого в стеклянную кювету размером $18.5 \times 20 \times 32 \text{ мм}$ наливали 6 мл раствора красителя с концентрацией 10^{-6} моль/л и помещали в него фрагмент исследуемого образца размером $15 \times 15 \text{ мм}$, вырезанный из пластинки синтезированного композита. Раствор в кювете постоянно перемешивали с использованием магнитной мешалки. Источник УФ-излучения размещали над поверхностью погруженного в раствор образца на расстоянии 10 мм.

Разложение красителя контролировали по увеличению интенсивности прошедшего через него лазерного излучения с длиной волны 658 нм, которая находится в области максимума полосы поглощения используемого красителя (660 нм). Интенсивность прошедшего излучения контролировали фотодиодом BPW-34 (Vishay). Измерения проводили через равные временные интервалы. На время измерений источник УФ-излучения выключали. По полученным данным, используя формулу Бугера—Ламберта—Бера [24], рассчитывали концентрацию красителя в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы синтезированных материалов независимо от присутствия или отсутствия в исходной композиции частиц полупроводников имеют форму дисков диаметром порядка 3 см и толщиной 50–200 мкм с сильно развитой рыхлой поверхностью (рис. 1). Образцы с примесью полупроводника обладают достаточной для последующего использования механической прочностью, лишь когда его весовая доля не превышает 1 : 20. При больших концентрациях образцы становятся хрупкими и рассыпаются. На поверхности дисков даже невооруженным глазом видны поры размером до 100 мкм. Оцененная гравиметрически интегральная пористость синтезированных материалов составляет 62–66%.

SEM-исследование морфологии экспериментальных образцов подтвердило их губчатую структуру с хаотично расположенными порами. Ее типичный вид показан на рис. 2, на котором результат



Рис. 1. Внешний вид экспериментального образца, сформированного из порошка PMMA без частиц полупроводника.

для композита с ZnO приведен в качестве характерного для всех исследованных полупроводников. Установлено, что морфология синтезированных материалов практически не зависит от того, добавлялись ли в исходный PMMA частицы полупроводника или нет. В обоих случаях образуется губкообразная матрица, на поверхности полостей которой располагаются квазисферические глобулы размером 0,5–2 мкм.

Отличительной особенностью морфологии композитных образцов является присутствие на поверхности пор наряду с глобулами более мелких (100 нм и менее) частиц с типичными для кристаллов гранями. Ввиду отсутствия кристаллической структуры у полимеризованного PMMA целесообразно заключить, что это закрепленные на поверхности наночастицы введенного полупровод-

ника. Не следует исключать и локализацию полупроводниковых частиц в объеме скелета полимерной матрицы. Подтверждением может служить отмеченное экспериментально повышение хрупкости композитных образцов по мере повышения концентрации частиц полупроводников в смеси исходных компонентов.

EDX-анализ композитов, результаты которого приведены на рис. 3, показал, что элементы, образующие введенные полупроводники, распределены в них квазиравномерно. В синтезированных композитах атомарные соотношения Ti : O, Zn : O и C : N (табл. 1) остались практически неизменными по сравнению с составом исходных смесей. Присутствие Pd и Au обусловлено пленками этих металлов, нанесенных на экспериментальные образцы для исключения накопления заряда в процессе EDX-анализа.

Во всех композитах сохранились и кристаллическая решетка, и средний размер кристаллитов исходных полупроводников. В табл. 2 приведены данные XRD-анализа исходных порошков исследуемых полупроводников с идентификацией кристаллических фаз, соответствующих определенным дифракционным пикам, а на рис. 4 представлены дифрактограммы синтезированных композитов. В диапазоне углов 10° – 40° на всех дифрактограммах ярко выражены две широкие полосы, относящиеся к PMMA, которые по интенсивности перекрывают рефлекс от кристаллитов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в направлениях $[100]$ и $[002]$.

Ввиду малой концентрации добавленных полупроводников, а также маскирования со стороны PMMA в синтезированных композитах надежно зарегистрированы дифракционные пики от кристаллитов в направлениях $[101]$ TiO_2 (анатаз), а также

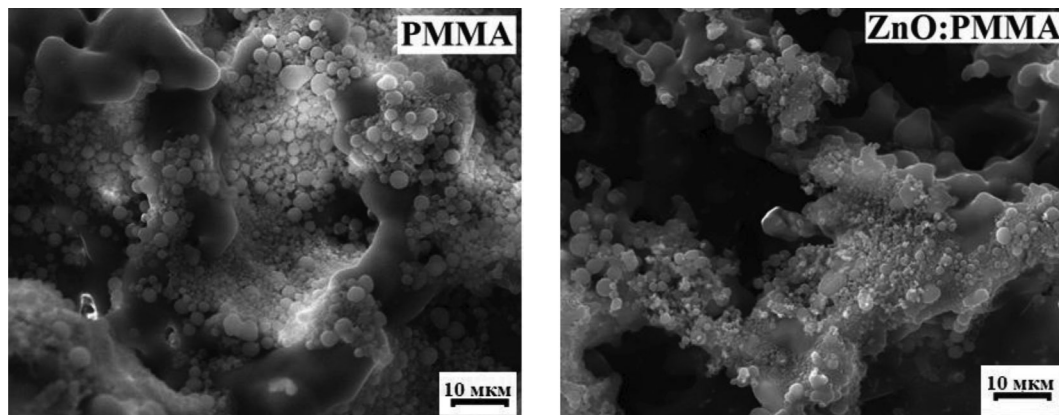


Рис. 2. Вид поверхности экспериментальных образцов, синтезированных из беспримесного PMMA и из смеси ZnO : PMMA.

Таблица 1. Элементный состав композитов после синтеза

Элемент	Тип линии	$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 5 мас. %	TiO_2 5 мас. %	ZnO 5 мас. %	PMMA
		Атомарная доля, %			
C	К-серия	79.18	71.39	78.33	75.28
N	К-серия	1.99	—	—	—
O	К-серия	16.43	22.90	15.86	22.61
Ti	К-серия	—	3.83	—	—
Zn	К-серия	—	—	3.67	—
Pd	L-серия	0.48	0.35	0.41	0.41
Au	M-серия	1.92	1.52	1.73	1.69
Всего		100	99.99	100	99.99

Таблица 2. Положение дифракционных пиков (угол 2θ) на дифрактограммах исходных порошков TiO_2 , ZnO, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и их соответствие определенным кристаллическим фазам

Угол 2θ , град	Кристаллографическое направление, материал	Межплоскостное расстояние, Å
12.84	[100] $g\text{-C}_3\text{N}_4$	6.889
27.52	[100] $g\text{-C}_3\text{N}_4$	3.239
25.31	[101] TiO_2 (анатаз)	3.516
27.53	[110] TiO_2 (рутил)	3.237
36.2	[101] TiO_2 (рутил)	2.479
37.91	[004] TiO_2 (анатаз)	2.371
41.36	[111] TiO_2 (рутил)	2.181
48.16	[200] TiO_2 (анатаз)	1.888
54.25	[105] TiO_2 (анатаз)	1.69
55.29	[211] TiO_2 (анатаз)	1.66
62.91	[204] TiO_2 (анатаз)	1.476
69.03	[116] TiO_2 (анатаз)	1.359
70.32	[220] TiO_2 (анатаз)	1.338
75.26	[115] TiO_2 (анатаз)	1.262
31.96	[100] ZnO	2.798
34.62	[002] ZnO	2.589
36.45	[101] ZnO	2.463
47.75	[102] ZnO	1.903
56.82	[110] ZnO	1.619
63.09	[103] ZnO	1.472
66.61	[200] ZnO	1.403
68.19	[112] ZnO	1.374
69.33	[201] ZnO	1.354
72.81	[004] ZnO	1.298
77.21	[202] ZnO	1.235

[100], [002], [101], [102], [110], [103], [200] и [112] ZnO. Рассчитанные по экспериментальным данным межплоскостные расстояния в кристаллитах, находящихся в композитах (табл. 2), практически не отличаются от типичных для использованных материалов величин. Это может быть свидетельством отсутствия

искажения решеток в кристаллических полупроводниковых включениях.

Рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера средний размер кристаллитов составил 13 нм для ZnO, 6 нм для TiO_2 и 5 нм для $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Эти величины меньше размеров частиц, обнаруженных SEM-анализом, что может быть следствием поликристалли-

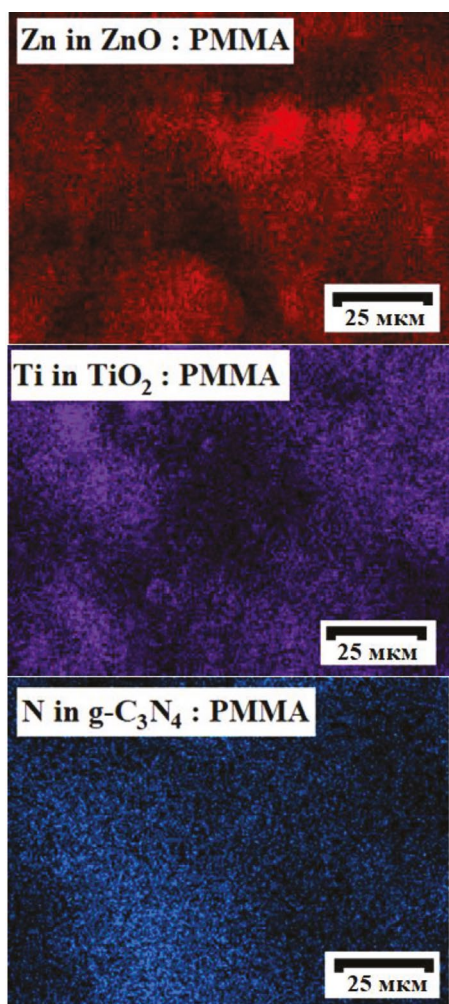


Рис. 3. Распределение атомов из добавленных в матрицу PMMA полупроводников.

ческой структуры наблюдаемых таким образом более крупных частиц.

Мониторинг полупроводниковых свойств TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ проводили с использованием фотолюминесцентных измерений. В них положение максимумов интенсивности фотолюминесценции (429.5 нм для TiO_2 , 382,2 нм и 523,7 нм для ZnO и 464,5 нм для $\text{g-C}_3\text{N}_4$) и характер спектральных зависимостей интенсивности фотолюминесценции остаются такими же, как и в исходных материалах.

Фотокаталитическую активность синтезированных композитов иллюстрируют экспериментальные данные, представленные на рис. 5. Исходная концентрация красителя в водном растворе принята за 100%. Очевидно, что собственные фотокаталитические свойства у PMMA отсутствуют. Это позволяет интерпретировать наблюдаемое уменьшение концентрации красителя с увеличением продолжительности УФ-облучения, использованного для инициирования фотокатализа, как результат деструктурирующего воздействия на его молекулы подвижных носителей заряда, генерируемых в наночастицах TiO_2 , ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Полное обесцвечивание раствора тестового красителя достигнуто за 17, 10 и 6.5 ч с использованием композитов, содержащих ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 соответственно.

Контрольный фотолюминесцентный анализ очищенной от красителя воды в пределах своей чувствительности не обнаружил признаков присутствия в ней частиц полупроводников, отделившихся от исследуемых композитных фотокатализаторов. Это позволяет предположить хорошую смачиваемость

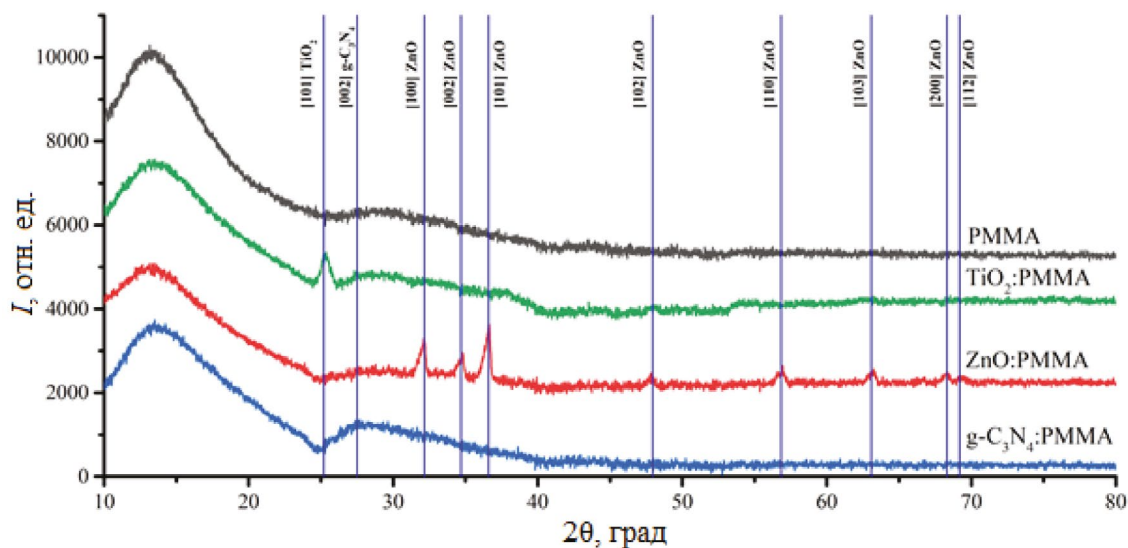


Рис. 4. Дифрактограммы исходного PMMA и композитов TiO_2 : PMMA, ZnO : PMMA, $\text{g-C}_3\text{N}_4$: PMMA, синтезированных при весовых соотношения компонентов 1 : 20.

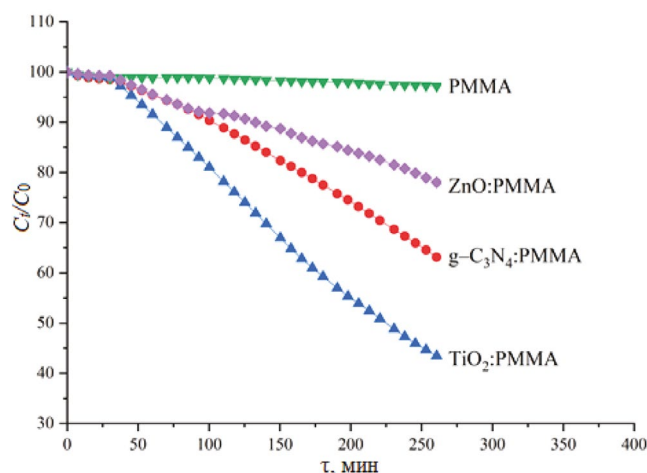


Рис. 5. Относительное изменение концентрации тестового красителя — метиленового синего в его водном растворе, подвергнутом УФ-облучению в присутствии композитных катализаторов TiO_2 :PMMA, ZnO :PMMA, $g\text{-C}_3\text{N}_4$:PMMA, синтезированных при весовых соотношениях компонентов 1 : 20.

использованных полупроводниковых наночастиц раствором PMMA в ацетоне. Не следует исключать и участие в фотокатализе носителей заряда, генерируемых в наночастицах, локализованных внутри материала пористой матрицы. Их выход на поверхность при малой толщине отделяющегося от нее слоя PMMA вполне вероятен по механизму туннелирования [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы исследованных полупроводников — TiO_2 , ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, добавленные в растворенный в ацетоне PMMA, при последующей полимеризации позволяют создавать твердые композитные материалы, имеющие пористую губкообразную морфологию с перспективными фотокаталитическими свойствами. В них сохраняются кристаллическая структура, размер частиц и фотокаталитическая активность исходных полупроводников.

Главное достоинство синтезированных материалов состоит в том, что в нем фотокаталитически активные частицы иммобилизованы на поверхности пор и в объеме PMMA. Благодаря этому нет необходимости в технологически сложном процессе их удаления из очищенной от органики воды или воздуха. Последующие исследования деталей механизмов фотокатализа с использованием полупроводниковых наночастиц, включенных в полимерную матрицу, позволит оптимизировать состав и технологию формирования таких композитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленные исследования проводили в рамках задания “Синтезировать и исследовать свойства органических гетероструктур “полупроводник в диэлектрической матрице” для фотоники и биокатализа” государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция-2025”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aleksandra B.D., Yanling He, Alan M.C.Ng // APL Mater. 2020. V. 8. № 3. P. 030903. <https://doi.org/10.1063/1.5140497>
2. Uribe-Lopez M.C., Hidalgo-Lopez M.C., Lopez-Gonzalez R. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2021. V. 404. P. 112866. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>
3. Muhammad Azam Qamar, Mohsin Javed, Sammia Shahid et al. // Heliyon. 2023. V. 9. № 1. P. e12685. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12685>
4. Xingxing Yang, Yongli Ye, Jiadi Sun et al. // Small. 2022. V. 18. № 9. P. 2105089. <https://doi.org/10.1002/smll.202105089>
5. Suprabha Yadav, Anuj Mittal, Shankar Sharma et al. // Semiconductor Sci. Technol. 2020. V. 34. № 5. P. 055008. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab7776>
6. David James Martin, Kaipei Qiu, Dr. Stephen Andrew Shevlin et al. // Angewandte Chemie Int. Ed. 2014. V. 53. № 35. P. 9240. <https://doi.org/10.1002/anie.201403375>
7. Xueze Chu, Satish C.I, Jae-Hun Yang, Xinwei Guan et al. // Small. 2023. V. 19. № 41. P. 2302875. <https://doi.org/10.1002/smll.202302875>
8. Козлов Д.А., Артамонов К.А., Ревенко А.О. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 653. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050105>
9. Yasuo I. // Coordination Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.018>
10. Yinghui Wang, Lizhen Liu, Tianyi Ma et al. // Adv. Functional Mater. 2021. V. 31. № 34. P. 2102540. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102540>
11. Manviri Rani, Uma Shanker // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects. 2018. V. 559. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.040>
12. Sathya S., Sriyutha Murthy P., Gayathri Devi V. et al. // Mater. Sci. Engineer. C. 2019. V. 100. P. 886. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.053>
13. Siyu Wang, Xiaohui Dai, Fei Li et al. // J. Porous Mater. 2019. V. 2. P. 465. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00828-5>

14. Barabaszová K.Č., Holešová S., Hundáková M. et al. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 12. P. 2811.
<https://doi.org/10.3390/polym12122811>
15. Chia-Hung Chao, Chien-Te Hsieh, Wen-Jie Ke et al. // *J. Power Sources*. 2021. V. 482. № 15. P. 228896.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228896>
16. Dandan Qin, Wangyang Lu, Xiyi Wang et al. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2016. V. 8. № 39. P. 25962.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b07680>
17. Aysan Joodi, Somaiyeh Allahyari, Nader Rahemi et al. // *Ceramics Int.* 2020. V. 46. № 8. P. 11328.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.162>
18. Masuda Y. // *Scientific Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 13499.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-70525-w>
19. Денисов Н.М., Чубенко Е.Б., Бондаренко В.П. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. № 3. С. 49.
<https://doi.org/10.1134/S1063785019020068>
20. Chubenko E.B., Baglov A.V., Fedotova Yu.A. et al. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 2. P. 136.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521020059>
21. Baglov A.V., Chubenko E.B., Hnitsko A.A. et al. // *Carbon Systems*. 2020. V. 54. № 2. P. 228.
<https://doi.org/10.1134/S1063782620020049>
22. Theivasanthi T., Alagar M. // *Chemical Physics*. 2013. arXiv:1307.1091.
23. Satyanaratana T., Srinivasa R.K., Nagarjuna G. // *Research Article*. 2012. V. 2012. P. 372505.
<https://doi.org/10.5402/2012/372505>
24. Wayne R.P. *Principles and Applications of Photochemistry*. London: Oxford University Press, 1988. P. 268.
25. Сидорова Т.Н., Данилюк А.Л., Борисенко В.Е. // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2017. Т. 61. № 6. С. 42.

STRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF COMPOSITES OF SEMICONDUCTING NANOPARTICLES IN POLYMETHYLMETHACRYLATE

S. E. Maksimov^{a, *}, K. O. Yanushkevich^a, D. I. Tishkevich^b, V. E. Borisenko^a

^aBelarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Browka 6, Minsk, 220013 of Belarus

^bSSPA Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,
P. Browka 19, Minsk, 220072 Belarus

*e-mail: maksimov914@gmail.com

We fabricated and studied composites made of titania (TiO₂), zinc oxide (ZnO) or graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanoparticles (20–100 nm) in polymethylmethacrylate (PMMA). Nanodispersed powders of these semiconductors were mixed with mechanically grinded PMMA at a weight ratio ranging from 1 : 5 to 1 : 20. The mixture was dissolved in acetone and deposited on to the surface of water. Upon solidification and drying in air porous discs as thick as 50–200 μm were formed. They were found to have a mechanical durability at the semiconductor to PMMA ratio above 1 : 20. Scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, x-ray diffractometry of the samples demonstrated that semiconducting nanoparticles are quasiuniformly distributed in the polymer matrix. Their crystal structure, the particle size and the composition do not change in comparison to those before synthesis of the composites. Photocatalytic activity of the synthesized composites estimated by decolorization of water solution of the test dye (methylene blue) under UV irradiation was found to be reduced in the sequence TiO₂, g-C₃N₄, ZnO.

Keywords: nanoparticles, TiO₂, ZnO, g-C₃N₄, polymethylmethacrylate, composite, photocatalysis