

Fotokatalizatori na bazi ugljikovog nitrida grafitne strukture

Mikulić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2025

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:922228>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marko Mikulić

Zagreb, 2025.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Marko Mikulić

Zagreb, 2025.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pristupačnosti, strpljivosti, pruženoj pomoći i svom prenesenom znanju tijekom izrade ovog završnog rada.

Također, zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na velikoj podršci i motivaciji koju su mi pružili tijekom ovog studija.

Marko Mikulić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 25 – 06 / 1	
Ur.broj: 15 – 25 –	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: Marko Mikulić

JMBAG: 0035234040

Naslov rada na hrvatskom
jeziku:

Fotokatalizatori na bazi ugljikovog nitrida grafitne strukture

Naslov rada na engleskom
jeziku:

Photocatalysts based on graphitic carbon nitride

Opis zadatka:

Ugljikov nitrid grafitne strukture ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) je dvodimenzionalni polimerni poluvodički materijal koji ima dobru kemijsku i toplinsku stabilnost, jedinstvenu elektronsku strukturu i fotokatalitičku aktivnost pod utjecajem sunčevog zračenja. Zbog tih svojstava, njegova primjena u fotokatalitičkoj proizvodnji vodika, fotokatalitičkoj degradaciji organskih mikroonečišivača u otpadnim vodama i fotoredukciji CO_2 sve više raste.

U radu je potrebno detaljno razmotriti primjenu ugljikovog nitrida grafitne strukture u:

- fotokatalitičkoj proizvodnji vodika,
- fotokatalitičkoj degradaciji organskih mikroonečišivača u otpadnim vodama, te
- fotoredukciji CO_2 u ugljikovodike.

Takoder, potrebno je navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

Datum predaje rada:

Predviđeni datumi obrane:

30. 11. 2024.

1. rok: 20. i 21. 2. 2025.
2. rok: 10. i 11. 7. 2025.
3. rok: 18. i 19. 9. 2025.

1. rok: 24. 2. – 28. 2. 2025.
2. rok: 15. 7. – 18. 7. 2025.
3. rok: 22. 9. – 26. 9. 2025.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Damir Godec

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	III
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA.....	IV
POPIS KRATICA	VI
POPIS OZNAKA.....	VII
SAŽETAK	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD.....	1
2. STRUKTURA G-C ₃ N ₄	3
3. FOTOKATALITIČKA PROIZVODNJA VODIKA.....	6
3.1 Razvoj anorganskih poluvodiča kao fotokatalizatora za proizvodnju vodika	7
3.2. Mehanizmi fotokatalitičke proizvodnje vodika	8
3.3. Razvoj ugljikovog nitrida grafitne strukture (g-C ₃ N ₄).....	9
3.4. Ugljikov nitrid grafitne strukture kao fotokatalizator za proizvodnju vodika	10
3.5. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture pomoću heterospojeva	12
3.6. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture pomoću homospojeva	17
3.7. Modifikacija pomoću pH vrijednosti otopine	17
3.8. Podešavanje g-C ₃ N ₄ strukture na nano i mikro razini.....	22
3.8.1 Nultidimenzijski (0D) g-C ₃ N ₄	22
3.8.2 Jednodimenzijski (1D) g-C ₃ N ₄	23
3.8.3 Dvodimenzijski (2D) g-C ₃ N ₄	23
3.8.4 Trodimenzijski (3D) g-C ₃ N ₄	24
3.9. Modifikacija dopiranjem.....	24
3.9.1 Dopiranje metalima.....	24
3.9.2 Dopiranje nemetalima.....	25
3.10. Senzibilizacija bojama	26
4. DEGRADACIJA ORGANSKIH MIKROONEČIŠĆAVALA U OTPADNIM VODAMA	28
4.1 Dezinfekcija bakterija	30
5. FOTOREUKCIJA CO ₂ U UGLJIKOVODIKE	34
5.1 Mehanizmi fotoredukcije CO ₂	34
5.2 Termodinamički aspekti selektivnosti fotokatalizatora	35
5.3 Dopiranje borom (B).....	36
ZAKLJUČAK.....	38
LITERATURA	39

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura g-C ₃ N ₄ na bazi a) triazina i b) heptazina. [4].....	3
Slika 2. Shematski prikaz strukture g-C ₃ N ₄ i završnih skupina. [5].....	4
Slika 3. Energetski nivoi kod materijala s različitom električnom vodljivošću. [4].....	5
Slika 4. Glavni procesi u čestici poluvodiča g-C ₃ N ₄ : (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija naboja na površini čestice, (e) rekombinacija naboja u unutrašnjosti čestice. [9]	6
Slika 5. Prikaz mehanizma fotokatalitičke reakcije razvijanja vodika (HER) (a) u tipičnoj fotoelektrokemijskoj ćeliji PEC i (b) heterogenom fotokatalizom. [13]	9
Slika 6. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD) g-C ₃ N ₄ (crvena linija) i Ag@g-C ₃ N ₄ (plava linija) [20]	10
Slika 7. Tip 1 heterospoja između g-C ₃ N ₄ (crveno) i LaMnO ₃ (zeleno). [22].....	13
Slika 8. Tip 2 heterospoja između g-C ₃ N ₄ (crveno)/LaFeO ₃ (zeleno). [22].....	13
Slika 9. P-n heterospoj između Co ₃ O ₄ (crveno) i g-C ₃ N ₄ (zeleno) [22].....	14
Slika 10. Schottkyjev heterospoj između g-C ₃ N ₄ (crveno)/Co ₂ P (zeleno). [22].....	15
Slika 11. Z-shema heterospoja, npr. heterospoj SnS ₂ (crveno)/g-C ₃ N ₄ (zeleno). [22]	16
Slika 12. Prikaz STEP-shema heterospoja, npr. S-dopirani g-C ₃ N ₄ (crveno)/N-dopirani MoS ₂ (zeleno). [22]	16
Slika 13. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD) uzoraka uzoraka U52, UT52, T52 i D52. [27]	18
Slika 14. Razvoj vodika primjenom pirpravljenih fotokatalizatora (30 mg) u vodenoj otopini metanola (20 vol. %) pri pH = 4,5 uz vidljivi zračenje ($\lambda > 400$ nm). [27]	19
Slika 15. Razvoj vodika primjenom uzorka D52 (30 mg) u vodenoj otopini metanola (20 vol. %) pri različitim pH vrijednostima. [27].....	20
Slika 16. Dugotrajni razvoj vodika iz D52 (30 mg) u vodenoj otopini metanola (20 vol. %) pri pH = 13,3, uz vidljivo zračenje ($\lambda > 400$ nm). Plin iz reakcijskog prostora uklanjao se svakih pet sati. [27]	21
Slika 17. Ovisnost brzine razvoja H ₂ o pH vrijednosti (iz slike 15), uz aproksimaciju eksponencijalne krivulje. [27].....	21
Slika 18. Shematski prikaz različitih struktura g-C ₃ N ₄ [26].....	22
Slika 19. Utjecaj različitih hvatača radikala na razgradnju bojila metilensko modriilo (MB) i fuksina (BF) primjenom kompozitnog fotokatalizatora WO ₃ /g-C ₃ N ₄	29
Slika 20. Fotokatalitička učinkovitost nanokompozita Fe(III)/grafen/g-C ₃ N ₄ u razgradnji pod vidljivom svjetlošću (a) metil oranža i (b) fenola. [31]	30
Slika 21. TEM snimke bakterije E. coli prije i nakon fotokatalitičke dezinfekcije: (c) Prije reakcije, te nakon djelovanja od (d) 4 h, (e) 8 h, i (f) 12 h. [31].....	31
Slika 22. Fotokatalitička dezinfekcija kod različitih struktura g-C ₃ N ₄ . SL označuje jednoslojni, a NS g-C ₃ N ₄ u nanolistićima. [31].....	31
Slika 23. Shematski prikaz fotokatalitičke dezinfekcije kod (a) CNRGOS8 i (b) RGOCS8 u aerobnim uvjetima, te (c) CNRGOS8 i (d) RGOCS8 u anaerobnim uvjetima. [31].....	32
Slika 24. Učinkovitost fotokatalitičke dezinfekcije E. coli K-12 u (B) aerobnim i (C) anaerobnim uvjetima pod utjecajem vidljive svjetlosti primjenom fotokatalizatora na bazi g-C ₃ N ₄ . [31]	33
Slika 25. Fotokatalitička proizvodnja H ₂ i redukcija CO ₂ s pomoću bora, grafitnog ugljikovog nitrida i borom dopiranog ugljikovog nitrida. [32]	37

POPIS TABLICA

Tablica 1. Brzine razvoja vodika kod različitih metoda poboljšavanja	11
Tablica 2. Površinska modifikacija g-C ₃ N ₄ - metode za poboljšanje fotokatalitičke učinkovitosti.....	27

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Značenje oznake
CH ₂ N ₂	cijanamid
CH ₃ OH	metanol
CH ₄	metan
CH ₄ N ₂ O	urea
C	ugljik
C ₃ N ₃	triazin
C ₃ N ₄	ugljikov nitrid
α-C ₃ N ₄	α-faza ugljikovog nitrida
β- C ₃ N ₄	β-faza ugljikovog nitrida
g- C ₃ N ₄	ugljikov nitrid grafitne strukture
C ₆ N ₇	heptazin
CO ₂	ugljikov dioksid
Cu	bakar
H ⁺	vodikov ion
H ₂	vodik
H ₂ O	voda
H ₂ SO ₄	sulfatna kiselina
Mo	molibden
N ₂	dušik
NaOH	natrijev hidroksid
O ₂ ^{•-}	superoksidni radikal
•OH	hidroksidni radikal
PPP	poliparafenilen

SiO ₂	silicijev dioksid
TiO	titanijev oksid
TiO ₂	titanijev dioksid
ZnO	cinkov oksid
ZnO ₂	cinkov dioksid

POPIS KRATICA

Oznaka	Značenje oznake
0D	nuldimenzionalni
1D	jednodimenzionalni
2D	dvodimenzionalni
3D	trodimenzionalni
CB	vodljiva vrpca (engl. Conduction Band)
HER	reakcija razvijanja vodika (engl. Hydrogen Evolution Reaction)
PEC	fotoelektrokemijska ćelija
VA	vanadijeva skupina iz periodnog sustava elemenata
VB	valentna vrpca
VIA	kromova skupina iz periodnog sustava elemenata
XRD	metoda analize difrakcijom rendgenskih zraka

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
e^-_{CB}	-	elektron vodljive vrpce
E_g	eV	energija zabranjene zone
$h\nu$	-	foton svjetlosti
h^+_{VB}	-	šupljina u valentnoj ljusci
S_{BET}	m ² /g	specifična površina

SAŽETAK

Ugljikov nitrid grafitne strukture ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) polimerni je materijal koji se smatra atraktivnim i učinkovitim fotokatalizatorom. Aktivira se vidljivim izvorom zračenja zbog njegove vrijednosti energije energetskog procjepa, ne sadrži metale, kemijski je inertan i ima visoku fizikalno-kemijsku i fotokemijsku stabilnost.

Međutim, fotokatalitička aktivnost čistog $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ograničena je zbog brze rekombinacije i nedovoljne separacije fotoinduciranih parova elektrona i šupljina i relativno male specifične površine. U ovom radu je istražena mogućnost uklanjanja navedenih nedostataka.

Također, istražit će se mogućnost primjene navedenog fotokatalizatora u proizvodnji vodika (H_2), za redukciju CO_2 u ugljikovodike i degradaciju organskih mikroonečišćavala.

SUMMARY

Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is a polymeric material considered as an attractive and efficient photocatalyst. It is activated by the visible part of the light spectrum and possesses unique properties, such as an appropriate band gap, metal-free composition, chemical inertness, and high physicochemical stability.

However, the photocatalytic activity of pure g-C₃N₄ is limited due to rapid recombination and insufficient separation of photoinduced electron-hole pairs, a restricted visible light absorption range, and a relatively small specific surface area. Therefore, this study will analyze the possibilities and effectiveness of its modifications.

g-C₃N₄ is primarily used as a photocatalyst in energy and environmental applications. It is effective for hydrogen (H₂) production, CO₂ reduction, and pollutant degradation.

1. UVOD

Ugljikov nitrid grafitne strukture ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) je konjugirani polimerni materijal sastavljen od ugljika i dušika. Sastoji se od alternirajućih jednostrukih (dužih) i dvostrukih (kraćih) ugljik-ugljik (C-C) odnosno ugljik-dušik (C-N) kovalentnih veza, što uz stvaranje π veze (prekrivanjem susjednih p_z orbitala) daje ovom polimeru poluvodičko ponašanje, bez metalnog elementa. Smanjen energetski procjep na razini da može apsorbirati vidljivu svjetlost čini ga idealnim kandidatom za fotokatalizu. Pojam fotokataliza se odnosi na promjenu u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatorima. Fotokataliza predstavlja vrlo važno polje u znanosti, a tome svjedoči eksponencijalan porast broja publikacija u posljednjih deset godina. Fotokataliza obuhvaća različite primjene, kao što su selektivne transformacije organskih spojeva, redukciju CO_2 do goriva, proizvodnju čiste energije (razlaganje vode do H_2 i O_2 , solarne ćelije), degradaciju organskih mikroonečišćavala (prečišćavanje vode, zraka, tla), sterilizaciju (uklanjanje bakterija, gljivica, algi), efekt samočišćenja, senzori i mnoge druge. Razvoj ugljikovog nitrida započeo je 1834. godine kada je švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius sintetizirao prvu verziju ovog materijala, poznatu kao "melon". Ovo otkriće otvorilo je put za daljnja istraživanja, koja su 1922. godine rezultirala razvojem stabilne grafitne forme ovog materijala pomoću toplinske polimerizacije, što je postigao Franklin. [1]

Razvoj $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kao fotokatalizatora pokrenuo je istraživanja različitih metoda njegove sinteze. Trenutno se za sintezu koriste metode poput toplinske polimerizacije, solvotermalne i hidrotermalne metode, mikrovalno potpomognutih tehnika te kemijskog i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (CVD i PVD). Kao prekursori, najčešće se koriste urea, melamin, tiourea, cijanamid i dicianamid. Cilj je ovih postupaka poboljšati njegova svojstva, poput specifične površine i separacije naboja, čime se značajno povećava njegova učinkovitost u fotokatalitičkim procesima. [2]

U ovom radu će se razmotriti primjena $g\text{-C}_3\text{N}_4$ u fotokatalizi, s posebnim naglaskom na tri ključna procesa:

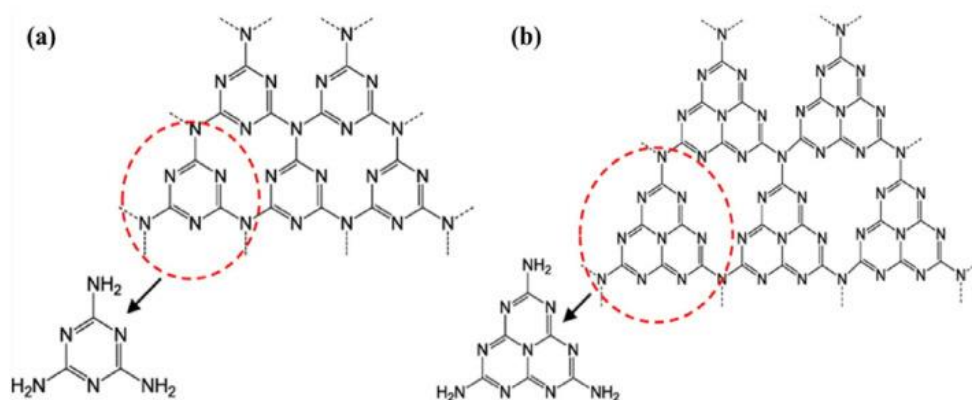
- **Fotokatalitička proizvodnja vodika**, proces održive proizvodnje čistog energetskog goriva.
- **Degradacija organskih mikroonečišćavala u otpadnim vodama**, što doprinosi zaštiti okoliša.

- **Fotoredukcija CO₂**, čime se omogućuje pretvorba ugljičnog dioksida u korisne ugljikovodike, što pomaže u smanjenju emisija stakleničkih plinova.

2. STRUKTURA G-C₃N₄

Ugljikovi nitridi su polimerne tvari, što znači da su njihova struktura i svojstva rezultat ponavljajućih jedinica. U ovom slučaju, osnovne jedinice su atomi ugljika (C) i dušika (N), koji zajedno formiraju specifične kemijske veze i strukture. Atomska struktura g-C₃N₄ temelji se na sp² hibridizaciji atoma ugljika i dušika. U sp² hibridizaciji tri hibridizirane orbitale formiraju σ-veze, koje definiraju osnovu slojevite strukture. Preostala nehibridizirana p-orbitala sudjeluje u stvaranju π-veza, omogućujući delokalizaciju elektrona, tj. slobodno kretanje duž cijelog sustava, pružajući materijalu električnu provodljivost i povećanu kemijsku stabilnost. [3]

Odabirom prekursora i toplinskom polimerizacijom mogu se dobiti dvije glavne vrste strukture g-C₃N₄: na bazi triazina (slika 1a) i na bazi heptazina (slika 1b).



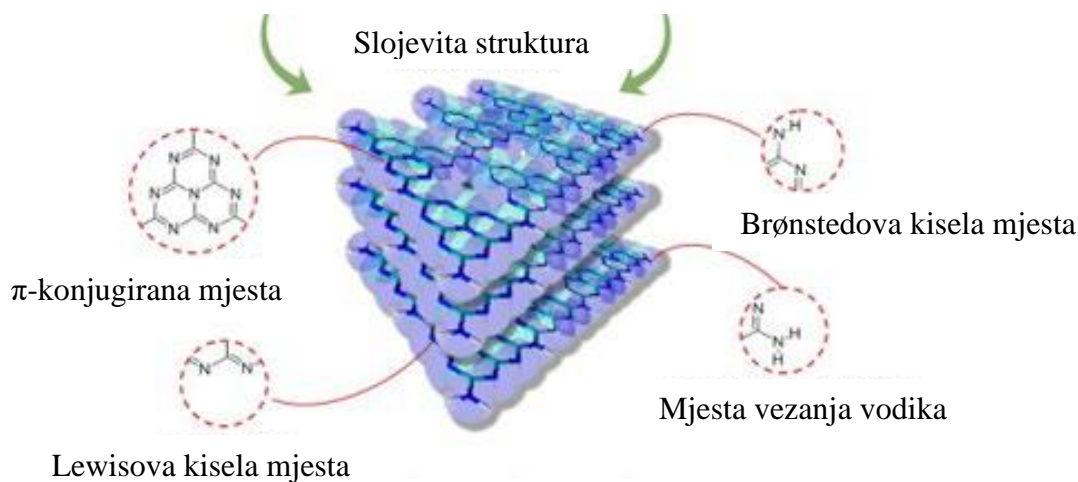
Slika 1. Struktura g-C₃N₄ na bazi a) triazina i b) heptazina. [4]

Prva vrsta sastoji se od kondenziranih s-triazin jedinica (prsten C₃N₃) s periodičnim nizom monougljikovih praznina. Druga vrsta g-C₃N₄ sastoji se od kondenziranih tri-s-triazin (tri-prstena C₆N₇) podjedinica povezanih planarno tercijarnim amino skupinama, ta struktura ima veće periodične praznine u rešetki što omogućuje bolju apsorpciju svjetlosti i učinkovitiju separaciju elektrona i šupljina, što poboljšava fotokatalitičku aktivnost. [5]

Što se tiče izbora između ove dvije vrste, ovisno o primjeni, tri-s-triazin struktura se često smatra boljom za fotokatalitičke procese, posebno zbog veće specifične površine i sposobnosti apsorpcije vidljivog svjetla, dok s-triazin struktura može biti povoljnija za primjene koje zahtijevaju bolju stabilnost i jednostavniju sintezu.

Od svih alotropskih modifikacija ugljikovog nitrida, uključujući α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , kubični- C_3N_4 , pseudo- C_3N_4 i g- C_3N_4 , najstabilnija je struktura g- C_3N_4 .

Njegova struktura je dvodimenzionalna slojevita u kojoj su slojevi međusobno povezani slabim Van der Waalsovima silama, dok su unutar slojeva atomi povezani čvrstim kovalentnim vezama. Osim toga može sadržavati zaostali vodik i različite površinske završetke, poput Brønstedovih i Lewisovih bazičnih mjesta, prikazanih na Slika 2. [6]



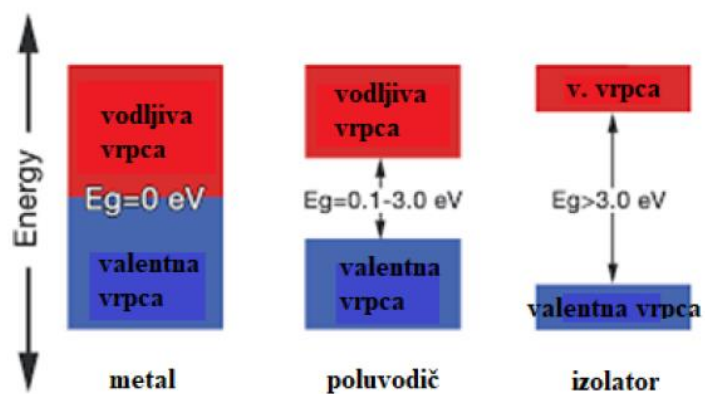
Slika 2. Shematski prikaz strukture g- C_3N_4 i završnih skupina. [6]

Lewisova kisela mjesta u g- C_3N_4 proizlaze iz prisutnosti praznih orbitala dušikovih atoma, omogućujući adsorpciju elektrona i stvaranje reakcijskih intermedijara. Brønstedova kisela mjesta mogu donirati protone tijekom kemijskih reakcija. Takva mjesta poboljšavaju prijenos naboja i olakšavaju interakciju s reakcijskim supstratima poput vode i ugljikovog dioksida, čime se povećava učinkovitost fotokatalitičkih reakcija. [7] [8]

Fotokatalizatori su po prirodi poluvodiči, a njihovu elektronsku strukturu čine najviša popunjena valentna vrpca (VB) i najniža prazna vodljiva vrpca (CB). Te vrpce odvojene su područjem u kojem se ne nalaze energetske nivoe, a razlika u energiji između te dvije vrpce je energija zabranjene zone, E_g (slika 3).

Širina zabranjene zone može biti različita i o tome će ovisiti energija koja je potrebna da bi se elektroni iz valentne vrpce pobudili u vodljivu. [9]

Iznos energije zabranjene zone kod g- C_3N_4 je $\approx 2,7$ eV. Za usporedbu normalna vodikova elektroda (NHE) sadrži iznos te energije od otprilike 0,5 eV.



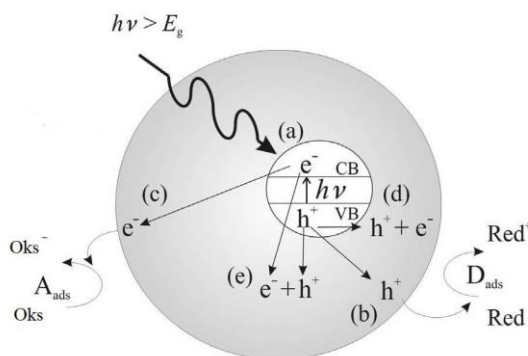
Slika 3. Energetski nivoi kod materijala s različitom električnom vodljivošću. [4]

3. FOTOKATALITIČKA PROIZVODNJA VODIKA

Proizvodnja vodika iz vode pomoću katalizatora i solarne energije predstavlja idealan izvor energije budućnosti, neovisan o fosilnim gorivima. Za ekonomičnu upotrebu vode i solarne energije potrebni su katalizatori koji su dovoljno učinkoviti, stabilni, jeftini i sposobni za iskorištavanje svjetlosti.

Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije, odnosno ubrzanje brzine reakcije potaknuto djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima koje se nazivaju fotokatalizatori.

Kada se poluvodički materijal, tj. fotokatalizator, obasja energijom fotona ($h \cdot \nu$) jednakom ili većom od energije zabranjene zone, doći će do pobuđivanja elektrona e^- iz valentne (VB) u vodljivu (CB) vrpce, pri čemu nastaje šupljina h^+ , kao što je prikazano na Slika 4a. Nastali slobodni nositelji naboja (elektroni i šupljine) transportiraju se kroz materijal.



Slika 4. Glavni procesi u čestici poluvodiča g-C₃N₄: (a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija naboja na površini čestice, (e) rekombinacija naboja u unutrašnjosti čestice. [10]

Par elektron–šupljina može reagirati na različite načine; može se dogoditi prijenos naboja na čestice adsorbirane na površini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ovo nam je poželjno jer omogućuje katalitičke procese oksidacije ili redukcije. Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako se adsorbirane molekule nalaze na površini poluvodiča, a vjerojatnost i brzina prijenosa naboja ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Osim prijenosa naboja, može doći i do rekombinacije, ponovnog spajanja para elektron–šupljina, čime se gubi sposobnost pokretanja fotokatalitičkih reakcija. Istraživanjem kinetike takvih reakcija zapravo se nastoji odrediti reakcijsko područje, brzina reakcije na površini fotokatalizatora, te ukupna brzina tih reakcija. [9]

Reakcije razvijanja vodika (HER, engl. *Hydrogen Evolution Reaction*) je elektrokemijski ili fotokatalitički proces u kojem dolazi do redukcije vodikovih iona (H^+) iz vode (ili drugih vodikovih spojeva) u molekularni vodik (H_2). U nastavku ćemo pokazati kako polimerni ugljikov nitrid grafitne strukture može biti pogodan za proizvodnju vodika iz vode pod vidljivom svjetlošću u prisutnosti žrtvenog donora elektrona. Za razliku od ostalih polimernih poluvodiča, ugljikov nitrid grafitne strukture je kemijski i toplinski stabilan te ne zahtijeva skupe uređaje za sintezu. Optimalni materijal trebao bi kombinirati sposobnost disocijacije molekula vode, imati energetski procijep koji apsorbira svjetlost u vidljivom spektru te ostati stabilan u kontaktu s vodom. Osim toga, trebao bi biti netoksičan, dostupan i jednostavan za obradu u željeni oblik. [11]

3.1 Razvoj anorganskih poluvodiča kao fotokatalizatora za proizvodnju vodika

Od kada su Fujishima i Honda 1972. godine otkrili da reakcija dobivanja vodika može biti aktivirana pomoću TiO_2 pod utjecajem zračenja krenuli su se razvijati razni anorganski poluvodiči i molekularni sklopovi kao katalizatori.

Metalni kompleksi (na primjer, kompleks s četiri mangana u fotosustavu II i di-željezo središte u hidrogenazama su u prirodnim enzimima aktivna mjesta koja fotokataliziraju razgradnju vode. Također su sintetički polimerni poluvodiči poput poliparafenilena korišteni za proizvodnju vodika; međutim, aktivni su samo u ultraljubičastom području i imaju umjerene performanse. Ovdje pokazujemo da drugi jednostavni polimerni poluvodič, sastavljen samo od ugljika i dušika, može se koristiti za izdvajanje vodika iz vode. [12]

Do sada istraženi poluvodiči izrađeni su od prijelaznih metala s d^0 elektronskom konfiguracijom (d orbitala u vanjskoj ljusci je prazna što ih čini dobrim vodičima i absorberima svjetlosti) [13] ili postprijelaznih metala s d^{10} konfiguracijom, zajedno s ionima iz VA (dušik, fosfor) ili VIA (kisik, sumpor) skupine kao protuanionima. [11]. Za kemijski učinkovitu fotokatalizu, u većini slučajeva moraju se koristiti plemeniti metali poput platine (Pt) i rutenijevog(IV) oksid (RuO_2) kao dodatni fotokatalizatori koji pomažu prijenos fotoinduciranih nositelja naboja na površinu. Ovi metali su skupi, rijetki i dugoročno neodrživi za masovnu

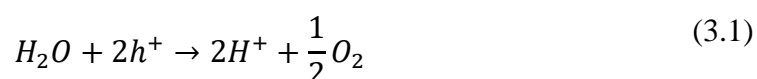
proizvodnju vodika. Također neki od poluvodičkih materijala poput CdS (kadmijevog sulfida) sadrže toksične elemente te su nestabilni u radu (fotokorozija).

3.2. Mehanizmi fotokatalitičke proizvodnje vodika

Fotokatalitička proizvodnja vodika putem cijepanja vode može se ostvariti na dva načina: fotokatalizom elektroda u fotoelektrokemijskoj ćeliji (PEC) ili izravnom fotokatalizom korištenjem heterogenog fotokatalizatora. Mehanizmi su prikazani na slici 5 i opisani su kako slijedi:

1. Osvjetljavanje poluvodiča svjetlom uzrokuje pobuđivanje elektrona u vodljivoj vrpici (CB), pri čemu za sobom ostavljaju šupljine (h^+) u valentnoj vrpici (VB) i stvaraju višak elektrona (e^-) u vodljivoj vrpici poluvodiča, pod uvjetom da energija svjetlosnog zračenja premašuje energetski procijep poluvodiča (vidi Slika 4).
2. Kao nositelji naboja, stvaraju se parovi elektrona i šupljina koji se prostorno razdvajaju, nakon čega migriraju prema površini fotokatalizatora ili poluvodiča kako bi inicirali reakciju razvijana vodika
3. Cijepanje vode i proizvodnja plinova putem sljedeća dva mehanizma:

- a. U fotoelektrokemijskoj ćeliji (PEC) (slika 5a), voda se oksidira na anodi, pri čemu nastaju kisik (O_2) i protoni (H^+) prema reakciji (3.1):

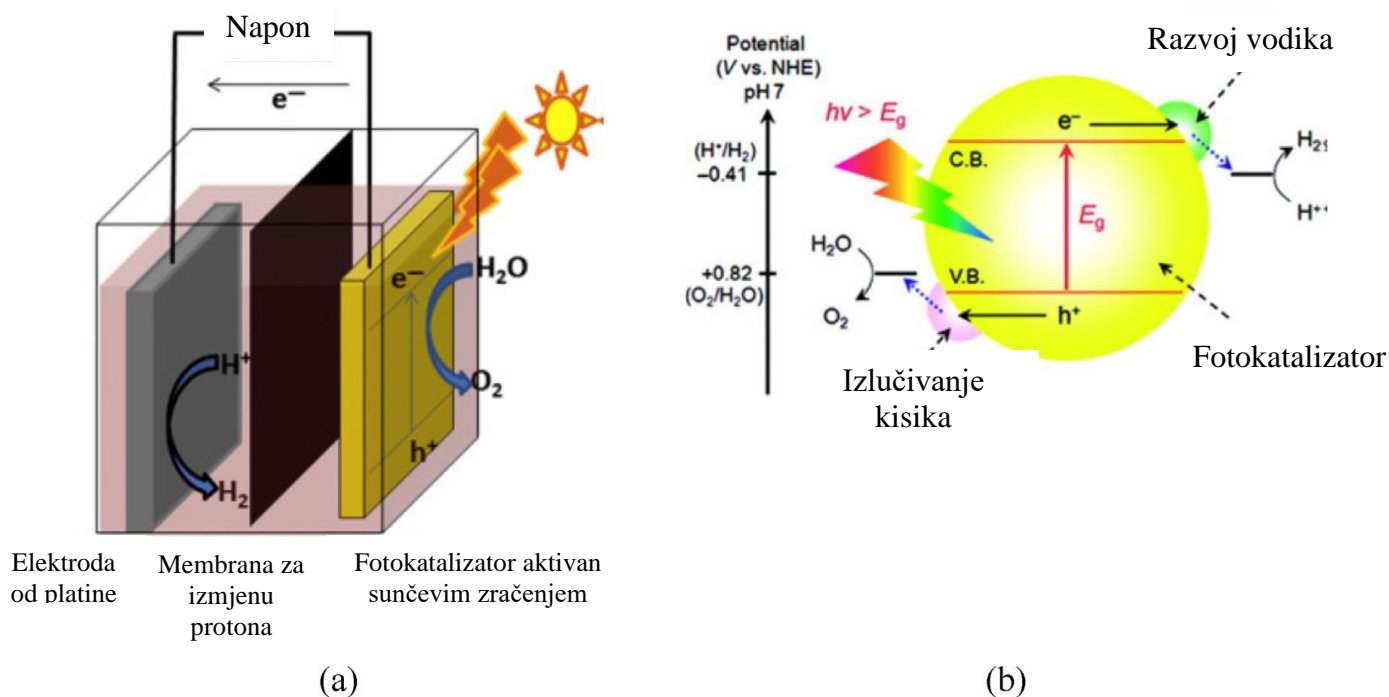


- b. Zatim se protoni (H^+) prenose kroz otopinu elektrolita do katode, dok se fotoinducirani elektroni prenose vanjskim strujnim krugom do katode. Na katodi dolazi do redukcije protona (H^+) u molekularni vodik prema reakciji 3.2:



- c. Na površini fotokatalizatora (slika 5b), elektroni reagiraju s vodom, pri čemu nastaju protoni (H^+), koji zatim prolaze kroz reakciju redukcije, jednadžba 3.2, dok reakcije šupljina s vodom rezultiraju stvaranjem kisika (O_2). Proces se završava desorpcijom plinova s površine fotokatalizatora.

Ukupna reakcija oba slučaja je:



Slika 5. Prikaz mehanizma fotokatalitičke reakcije razvijanja vodika (HER) (a) u tipičnoj fotoelektrokemijskoj ćeliji PEC i (b) heterogenom fotokatalizatorom. [14]

Metoda koja ne koristi fotoelektrokemijsku ćeliju (non-PEC) je relativno ekonomičnija i jednostavnija u usporedbi s metodom dobivanja u fotoelektrokemijskoj ćeliji (PEC), ali njena učinkovitost proizvodnje vodika je znatno niža, obično manja od 3%. [14]

3.3. Razvoj ugljikovog nitrida grafitne strukture (g-C₃N₄)

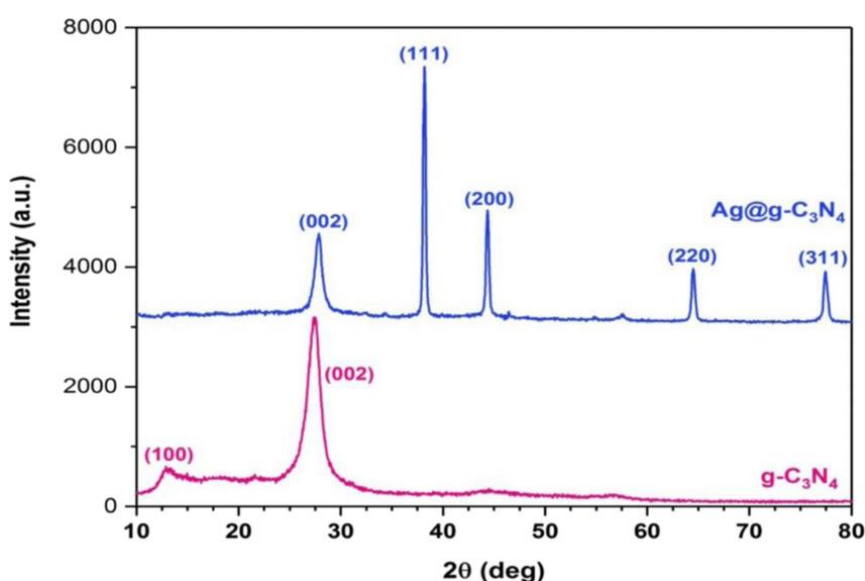
Ugljikov nitrid grafitne strukture (g-C₃N₄) prvi je put korišten za fotokatalizu pri reakciji razvijanja vodika pod vidljivim svjetlom 2009. godine od strane Wang i suradnika [11]. U početku je g-C₃N₄ sintetiziran pirolizom uree, dicijanamida, cijanamida, melamina i drugih spojeva bogatih dušikom. Dobiveni g-C₃N₄ pokazao je fotokatalitičku aktivnost, no njegova učinkovitost bila je ograničena zbog visoke brzine rekombinacije nositelja naboja.

Kako bi se smanjila brzina rekombinacije i poboljšala fotokatalitička učinkovitost za primjenu u reakciji razvijanja vodika (HER), naknadno su modificirane metode sinteze. Neke od korištenih metoda uključuju: mikrovalnu obradu [15], supramolekularnu preformaciju [16], primjenu ionskih tekućina [17], korištenje rastaljenih soli [18], hidrotermalnu prethodnu obradu, toplinsku polikondenzaciju [19] i sintezu pomoću predložaka [20].

3.4. Ugljikov nitrid grafitne strukture kao fotokatalizator za proizvodnju vodika

Ugljikov nitrid grafitne strukture idealni je kandidat za dobivanje vodika, a grafitna struktura je najstabilnija. Može apsorbirati svjetlost do valne duljine 460 nm, što odgovara plavom dijelu spektra. Njegov energetski procijep iznosi 2,7 eV, što je dovoljno za fotokatalitičko cijepanje vode.

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) pokazala je dva maksimuma pri 13° i $27,4^\circ$ što odgovara udaljenosti slojeva od 0,326 nm što nam ukazuje na grafitnu strukturu materijala (slika 6).



Slika 6. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD) g-C₃N₄ (crvena linija) i Ag@g-C₃N₄ (plava linija) [21]

Materijal kondenziran na 823 K pokazao je periodičnost ponavljanja unutar ravnine od 0,681 nm, što je manje od jedne tri-s-triazin jedinice (oko 0,713 nm), vjerojatno zbog prisutnosti blagih kutnih iskrivljenja u strukturi. [11]. Najčešće korištena metoda sinteze g-C₃N₄ je

toplinska polikondenzacija, pri čemu se koriste dušikom bogati prekursori s osnovnim C-N strukturama, poput uree, guanidin hidroklorida, cijanamida i melamina. [22]

Brzina fotokatalitičke reakcije ovisi o brzini adsorpcije tvari na površini te o brzini reakcije između adsorbiranih molekula reaktanta. [9] Još jedan bitan faktor je kvantna efikasnost, odnosno produženje životnog vijeka pobuđenih elektrona postupkom zarobljavanja. Energijski nivoi mjesta zarobljavanja trebaju biti „plitki“, to jest ne smiju biti duboko u zabranjenoj zoni. Ukoliko su elektroni čvrsto vezani za mjesto zarobljavanja neće doći do rekombinacije para elektron-šupljina i elektroni će duže biti dostupni za redoks reakcije. [9] U tablici 1 prikazane su brzine razvoja vodika kod različitih metoda modifikacije g-C₃N₄.

Tablica 1. Brzine razvoja vodika kod različitih metoda poboljšavanja

Metode	Modifikacija	Brzina razvoja vodika ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$)
0D	Kvante točke	2199,2
1D	Nanocjevčice	11850
2D	Nano listići	3140
3D	Nano vezikule	10300
Nemetalno dopiranje	Dopirano fosforom	1596
Metalno dopiranje	Dopirano kobaltom	560
Taloženje metala	Pt ko-katalizator	947,64
Osenčavanje bojiлом	Protoporfirin	1153,8
Heterogeni katalizator	CeO ₂	1240,9
Homospojnica	Visokokristalni g-C ₃ N ₄	5534

3.5. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture pomoću heterospojeva

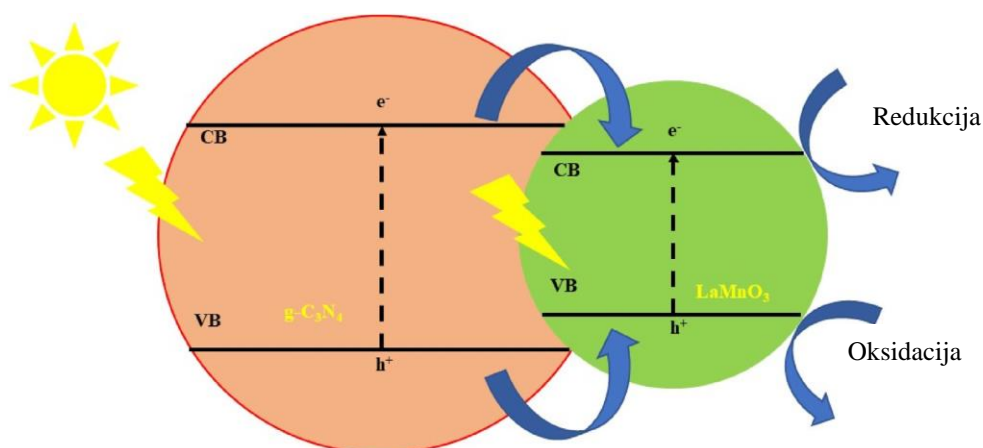
Kao što je ranije spomenuto, učinkovitost g-C₃N₄ kao fotokatalizatora za HER zahtijeva daljnja poboljšanja. To se može postići stvaranjem heterospojeva g-C₃N₄ s različitim materijalima poput metalnih oksid, metalnih sulfida, kvantnih točaka, vodljivih polimera i sferoida. [23]

Kada se svjetlost apsorbira u fotokatalizatoru, dolazi do stvaranja elektrona i šupljina (pozitivnih i negativnih naboja). Problem nastaje kada se oni brzo spoje (rekombiniraju), što smanjuje učinkovitost katalizatora jer se gubi energija potrebna za korisne kemijske reakcije. Heterospojevi pomažu riješiti ovaj problem jer između dva različita poluvodička materijala nastaje unutarnje električno polje. Ovo električno polje djeluje kao "sila" koja potiskuje elektrone u jednu stranu, a šupljine u drugu, sprječavajući njihovu rekombinaciju. Time se omogućuje dulje "trajanje" odvojenih naboja i povećava njihova učinkovitost u daljnjim reakcijama. Razine energetske pojaseva (vodljivi i valentni pojas) moraju biti postavljene tako da potiču kretanje naboja u željenom smjeru i smanjuju gubitke.

Na temelju energetske razina poluvodiča i mehanizama prijenosa naboja, heterospojevi se mogu klasificirati na sljedeće tipove:

- Tip 1 - Tip premošćivanja (engl. *Straddling type*)

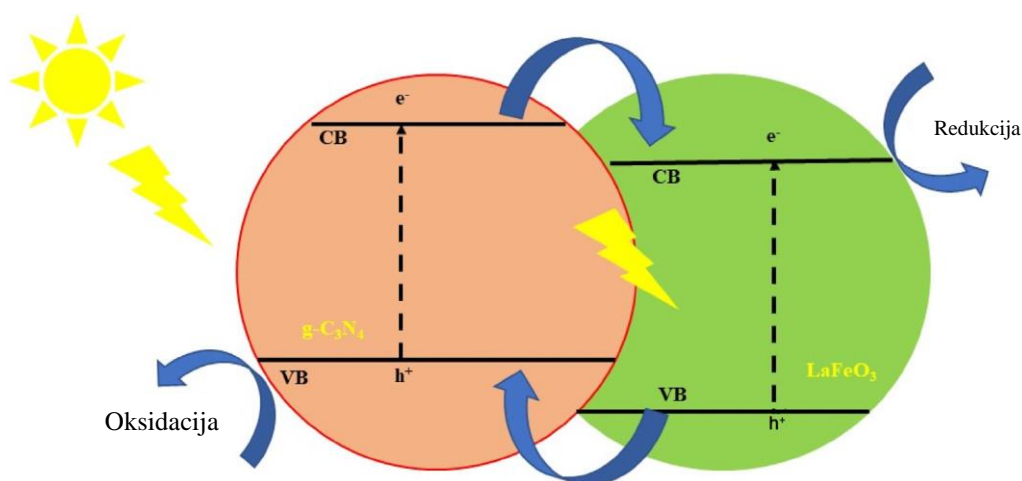
Kod ovog tipa heterospoja energetski procijep jednog poluvodiča u potpunosti je unutar procijepa drugog poluvodiča (slika 7). Kompoziti g-C₃N₄ sintetizirani s LaMO₃ (gdje M može biti Co, Mn, Fe) pokazali su da imaju nižu fotokatalitičku aktivnost u usporedbi tipom 2 heterospoja g-C₃N₄/LaFeO₃. To se može objasniti nakupljanjem naboja u poluvodiču s manjim energetskim procijepom, što dovodi do slabije separacije naboja i niže učinkovitosti. Međutim, heterospoj tipa 1 može se konstruirati s cvjetolikim ReS₂, koji je pokazao osmerostruko poboljšanje HER-a u odnosu na čisti g-C₃N₄. [23] [24]



Slika 7. Tip 1 heterospoja između $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (crveno) i LaMnO_3 (zeleno). [23]

- Tip 2 - Tip naizmjeničnog rasporeda (engl. *Staggered type*)

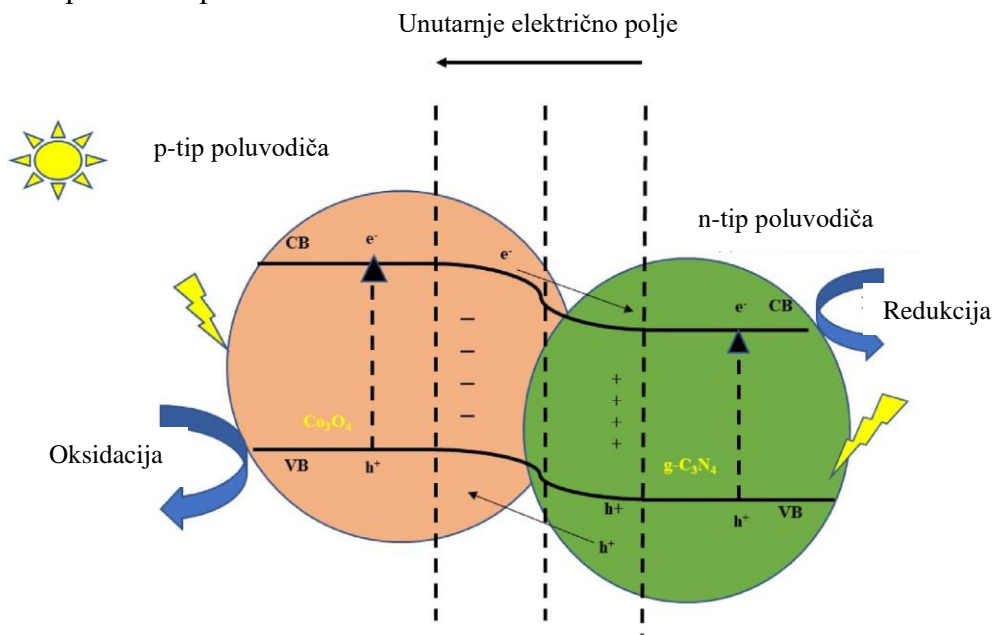
Ovaj tip heterospoja karakterizira nesimetrična struktura energetske vrpce između dva poluvodiča, pri čemu dolazi do djelomičnog preklapanja vrpce (slika 8). To rezultira prijenosom fotogeneriranih elektrona i šupljina u suprotnom smjeru i istovremenim potiskivanjem rekombinacije nosilaca naboja. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ može se spojiti s raznim materijalima kako bi nastao heterospoj tipa II kao što su MoS_2 , TiO_2 , NaNbO_3 i Nb_2O_5 . Ova struktura omogućuje poboljšanu fotokatalitičku stabilnost i aktivnost te mogućnost ponovne upotrebe. Tip 2 heterospojevi pokazuju veću učinkovitost separacije naboja i manju akumulaciju naboja u odnosu na tip 1. [23]



Slika 8. Tip 2 heterospoja između $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (crveno)/ LaFeO_3 (zeleno). [23]

- P-n heterospoj

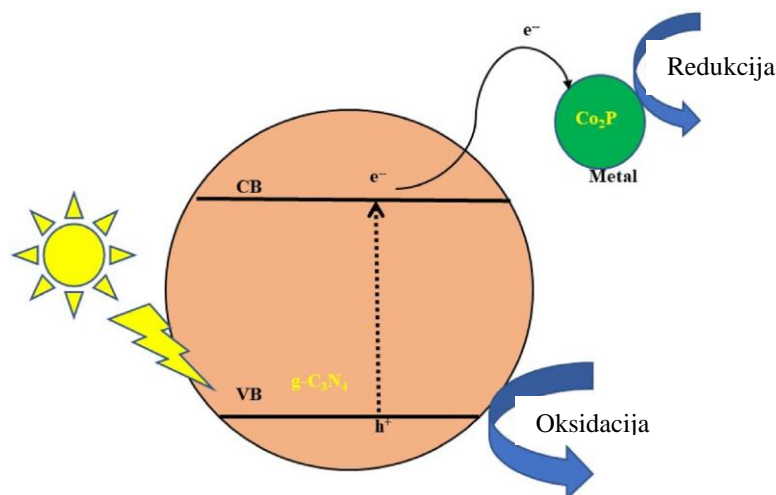
Ovi heterospojevi nastaju kombiniranjem dva poluvodiča – jednog p-tipa (npr. Co_3O_4) i jednog n-tipa (npr. $\text{g-C}_3\text{N}_4$). Na spoju se stvara unutarnje električno polje (slika 9), koje ubrzava prijenos parova elektrona, čime se povećava učinkovitost separacije naboja. Ova vrsta heterospoja također poboljšava sposobnost iskorištavanja sunčeve svjetlosti i mogućnost ponovne upotrebe.



Slika 9. P-n heterospoj između Co_3O_4 (crveno) i $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (zeleno) [23]

- Schottky heterospoj

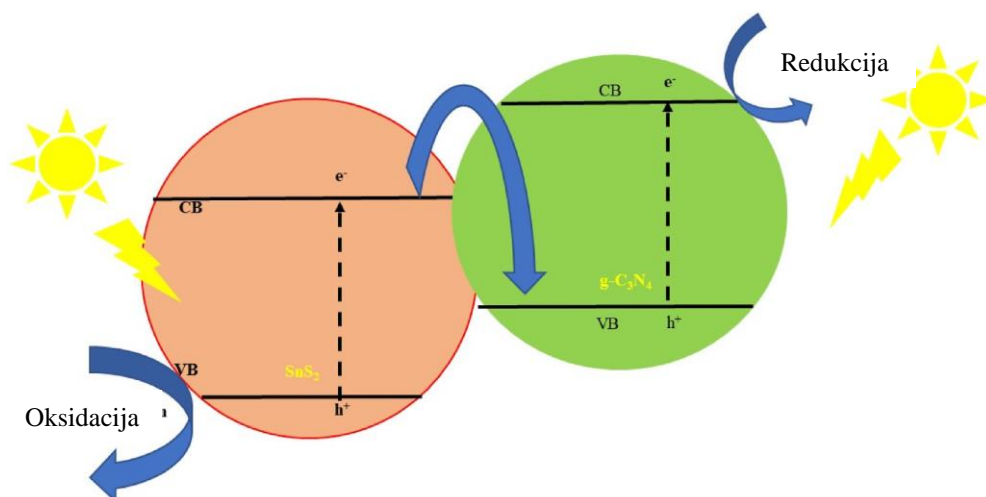
Ova vrsta heterospoja sastoji se od sloja poluvodiča i sloja polumetala (slika 10). Kontakt između poluvodičkog i polumetalnog sloja omogućuje stvaranje Schottky spoja, koji poboljšava separaciju naboja i smanjuje njihovu rekombinaciju. Unutarnji Schottky heterospoj također je razvijen i pokazao je poboljšano apsorpiranje sunčeve svjetlosti te bolju generaciju i separaciju nositelja naboja.



Slika 10. Schottkyjev heterospoj između $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (crveno)/ Co_2P (zeleno). [23]

- Z shema heterospoja

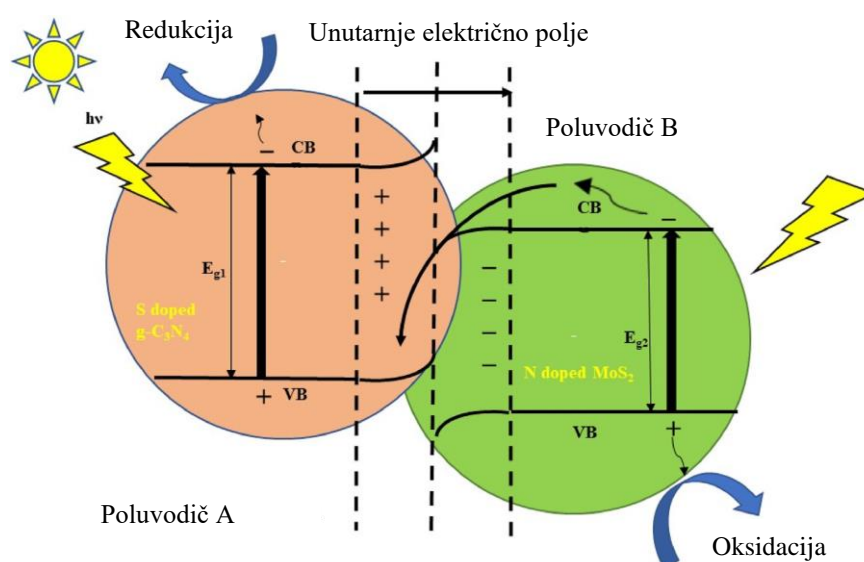
Ovaj koncept fotokatalizatora prvi su predložili Bard i suradnici 1979. godine, a temelji se na imitaciji prirodne fotosinteze u biljkama. Uključeni poluvodiči imaju stupnjevitu energetska konfiguraciju vrpca (slika 11). Z-shema heterospoj nastaje kada se na $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanese poluvodič n-tipa. S obzirom na to da je valentna vrpca $g\text{-C}_3\text{N}_4$ negativnija od većine postojećih poluvodiča n-tipa, nastaje Z-shema mehanizam prijenosa naboja. Za razliku od heterospoja tipa II, prednost Z-shema mehanizma je to što je njime moguće izbjeći gubitak energije elektrona zbog toga što se nosioci naboja ne prenose ka nižoj vodljivoj i valentnoj vrpca. Ova konfiguracija omogućuje učinkovitu redoks reakciju i poboljšava separaciju naboja te prijenos naboja. Z-shema heterospoj na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dobrih je optičko-elektroničkih svojstava poput poboljšane apsorpcije svjetlosti i efikasnog prijenosa naboja. Neki od materijala koji se mogu spojiti s $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kako bi nastao Z-shema heterospoj su TiO_2 , BiVO_4 i SnS_2 . [4]



Slika 11. Z-shema heterospoja, npr. heterospoj SnS_2 (crveno)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (zeleno). [23]

- Step shema heterospoja (S-shema)

U ovom tipu heterospoja kombiniraju se dva fotokatalizatora – redukcijски fotokatalizator s visokom vodljivom vrpcom (CB) i oksidacijski fotokatalizator s stupnjevitim vrpcoma (slično tipu 2.) (slika 12). Kada se spoje, elektroni iz redukcijskog fotokatalizatora brzo difundiraju prema oksidacijskom fotokatalizatoru, stvarajući pozitivne i negativne slojeve u blizini spoja. To rezultira unutarnjim električnim poljem koje djeluje kao pokretačka sila, ubrzavajući prijenos naboja i time omogućujući snažniji redoks kapacitet.



Slika 12. Prikaz STEP-shema heterospoja, npr. S-dopirani $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (crveno)/N-dopirani MoS_2 (zeleno). [23]

3.6. Modifikacija ugljikovog nitrida grafitne strukture pomoću homospojeva

Homospoj $g\text{-C}_3\text{N}_4$ odnosi se na strukturu u kojoj su slojevi istog materijala raspoređeni na način koji omogućuje različite elektronske osobine unutar materijala. Iako se sastoji od istog kemijskog sastava, varijacije u kristalnoj i amorfnoj strukturi (različita uređenost atoma) omogućuju stvaranje unutarnjeg električnog polja, poboljšavajući separaciju naboja i smanjujući njihovu rekombinaciju. Također, strukture tipa II i Z-scheme zahtijevaju optimizaciju putanje prijenosa elektrona u $g\text{-C}_3\text{N}_4$ homospojevima, budući da su redoks potencijali smanjeni, što ograničava fotokatalitičku aktivnost.

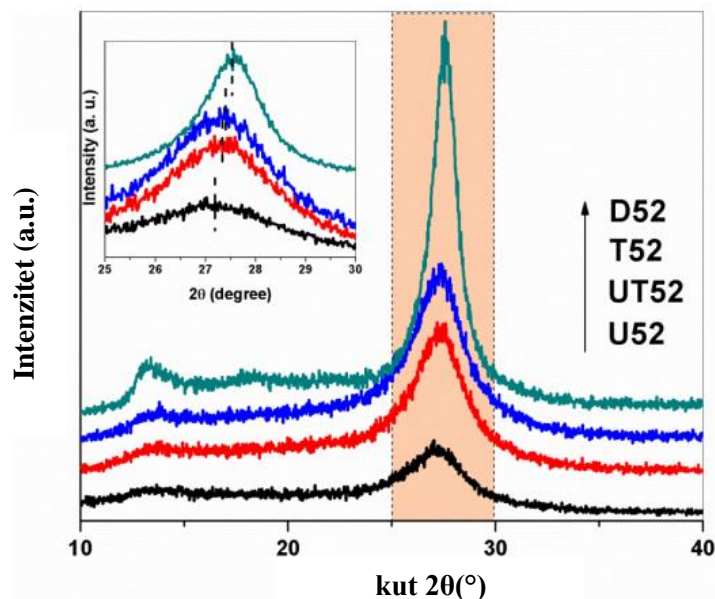
Ova prepreka može se prevladati inspiracijom S-scheme heterospojeva, koju je predložila Yuova istraživačka skupina [25]. Guo i suradnici izradili su S-shemu homospojeva s visokokristalnim/amorfim $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (HCCN/ACN) koristeći solvotermalnu metodu, koja je primijenjena u fotokatalitičkoj proizvodnji vodika. Dobiveni su visoke brzine razvijanja vodika od $5,534 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ u vodi i $3,147 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ u morskoj vodi [26]

3.7. Modifikacija pomoću pH vrijednosti otopine

Kod fotokatalitičke proizvodnje vodika sitne čestice $g\text{-C}_3\text{N}_4$ plutaju u otopini. Otopina služi kao izvor protona i iona, mediji je za njihov prijenos i može biti izvor dodatnih reaktanata.

Na temelju elektrokemijskih i fotonaponskih podataka, uočeno je da visoka alkalnost povećava brzinu razvoja vodika, što je rezultat povećane termodinamičke pokretačke sile za prijenos šupljina pri visokom pH.

Kako bi analizirali utjecaj pH vrijednosti otopine na dobivanje vodika znanstvenici su koristili $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sintetiziran zagrijavanjem dicianodiamida (D), uree (U), tiouree (T) i stehiometrijskih smjesa (U:T, omjer mase 1:1) na $520 \text{ }^\circ\text{C}$, čime su dobiveni uzorci D52, U52, T52 i UT52. Njihovi uzorci XRD analize prikazani su na slici 13.

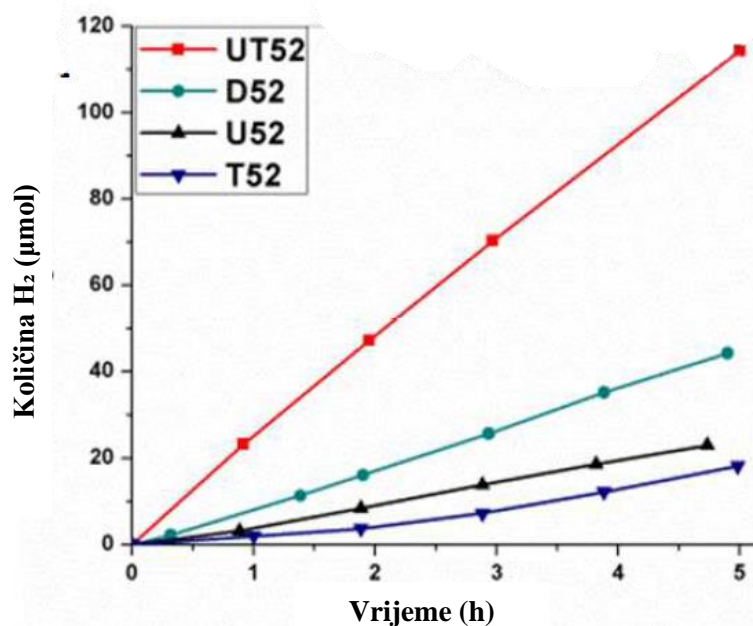


Slika 13. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD) uzoraka uzoraka U52, UT52, T52 i D52. [27]

XRD uzorci za T52 i UT52 bili su slični jer UT52 sadrži veliki udio g-C₃N₄ nastalog kondenzacijom tiouree. Veći prinos tiouree (8,5 mas. %) u usporedbi s ureom (4,4 mas. %) mogao bi objasniti ovu pojavu. Primjećuje se trend intenziteta XRD pikova: D52 > T52 > UT52 > U52, što ukazuje da je kristalizacija lošija za prekursore tiouree/uree. Na uvećanom prikazu vidimo pomak položaja pika prema nižim kutovima od D52 do U52, što znači da je međuslojna udaljenost proširena za U52. To može biti uzrokovano dodatnim uklanjanjem kisika tijekom procesa kondenzacije uree, a također može rezultirati poroznom morfologijom s velikom specifičnom površinom.

Za otopinu odabran je metanol jer je s njegovom upotrebom zabilježeno poboljšanje fotoelektrične učinkovitost, povećanje fotostruje s 0,6 na 1,2 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dodatnim dodavanjem baze kako bi se pH povećao na 12,8, fotostruja se povećala na 4,2 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. [27]

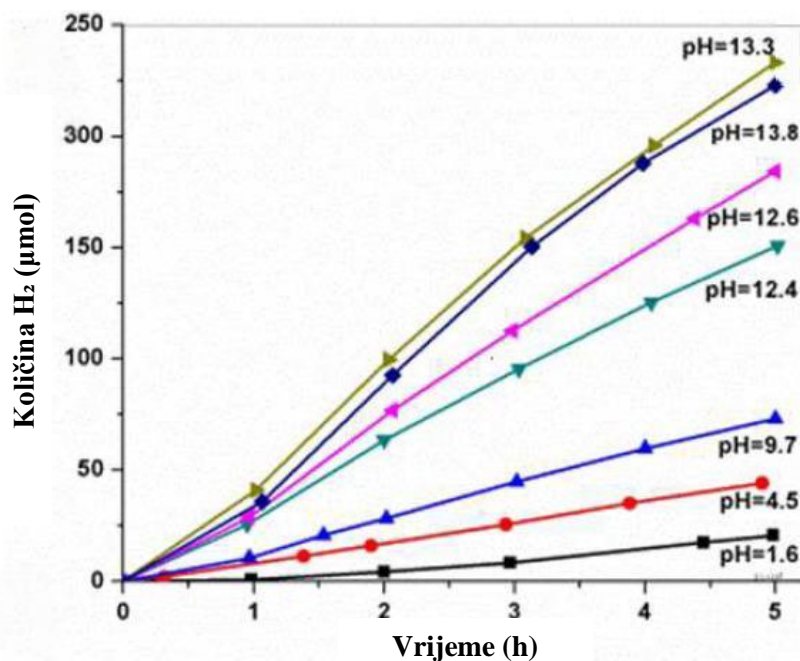
Razvoj vodika s pomoću g-C₃N₄ sintetiziranim zagrijavanjem različitih prekursora pod vidljivom svjetlošću u vodenoj otopini metanola pri pH 4,5 prikazana je na slici 14.



Slika 14. Razvoj vodika primjenom pirpravljenih fotokatalizatora (30 mg) u vodenoj otopini metanola (20 vol. %) pri pH = 4,5 uz vidljivi zračenje ($\lambda > 400$ nm). [27]

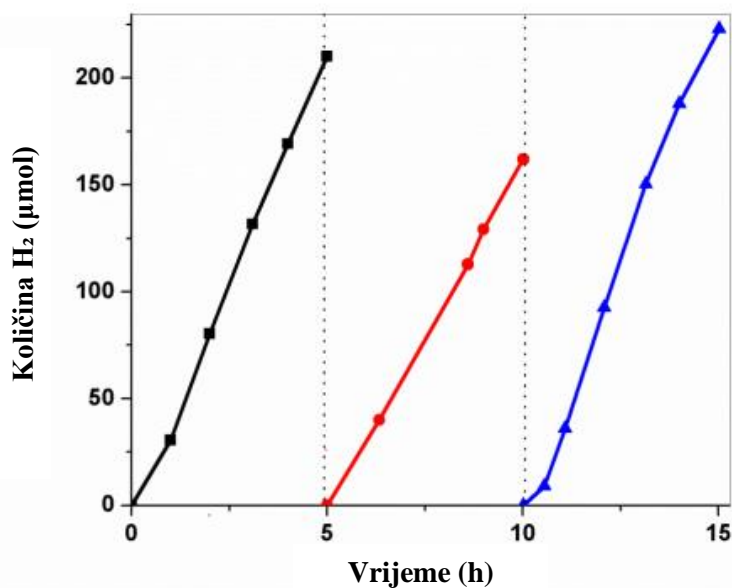
D52 je pokazao bolju učinkovitost od U52 i T52, što se pripisuje manjem broju defekata i boljoj kristalizaciji. UT52 je pokazao brzinu reakcije od približno $762 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, što je više od četiri puta više u odnosu na U52 i T52. Važno je napomenuti da je UT52 imao manju apsorpciju svjetlosti od T52, ali je pokazao znatno poboljšanu aktivnost razvoja H_2 . Poboljšanu učinkovitost UT52 prepisujemo u ovom radu spomenutom heterospoju (heterojunction), koji je dobiven sintezom g- C_3N_4 iz dvaju različitih prekursora, uree i tiouree.

Na slici 15 prikazana je ovisnost dobivenog vodika i pH vrijednosti otopine kod uzorka D52.



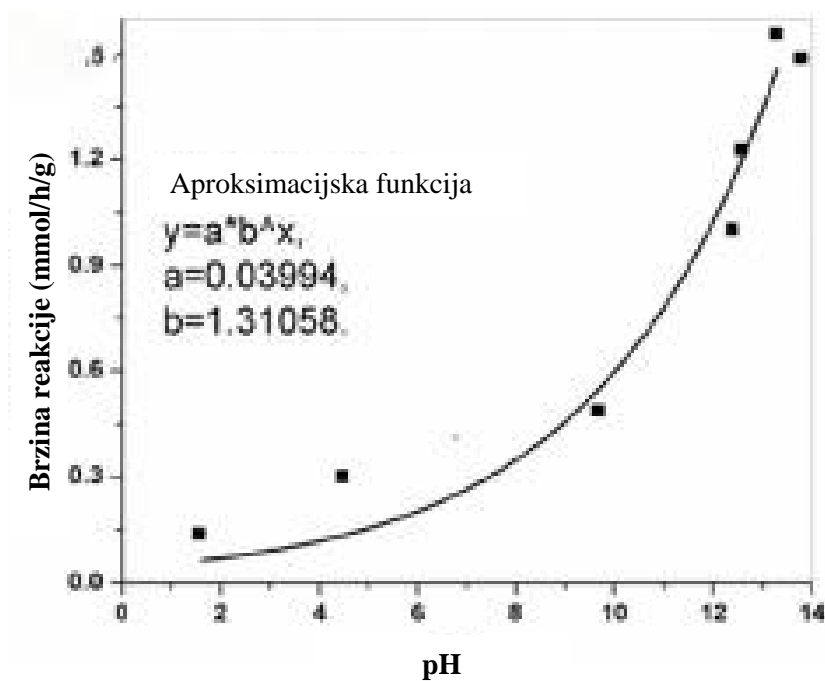
Slika 15. Razvoj vodika primjenom uzorka D52 (30 mg) u vodenoj otopini metanola (20 vol. %) pri različitim pH vrijednostima. [27]

D52 je odabran jer predstavlja najčešći oblik g-C₃N₄. Kao što je prikazano na slici 15, brzina razvoja vodika neprekidno se povećava s porastom pH vrijednosti. Najviša aktivnost iznosi 1,56 mmol·h⁻¹·g⁻¹ pri pH=13,3. Sa slike 16 vidimo da ovo povećanje aktivnosti nije privremeno, već se održava najmanje 15 sati.



Slika 16. Dugotrajni razvoj vodika iz D52 (30 mg) u vodenoj otopini metanola (20 vol. %) pri pH = 13,3, uz vidljivo zračenje ($\lambda > 400$ nm). Plin iz reakcijskog prostora uklanjao se svakih pet sati. [27]

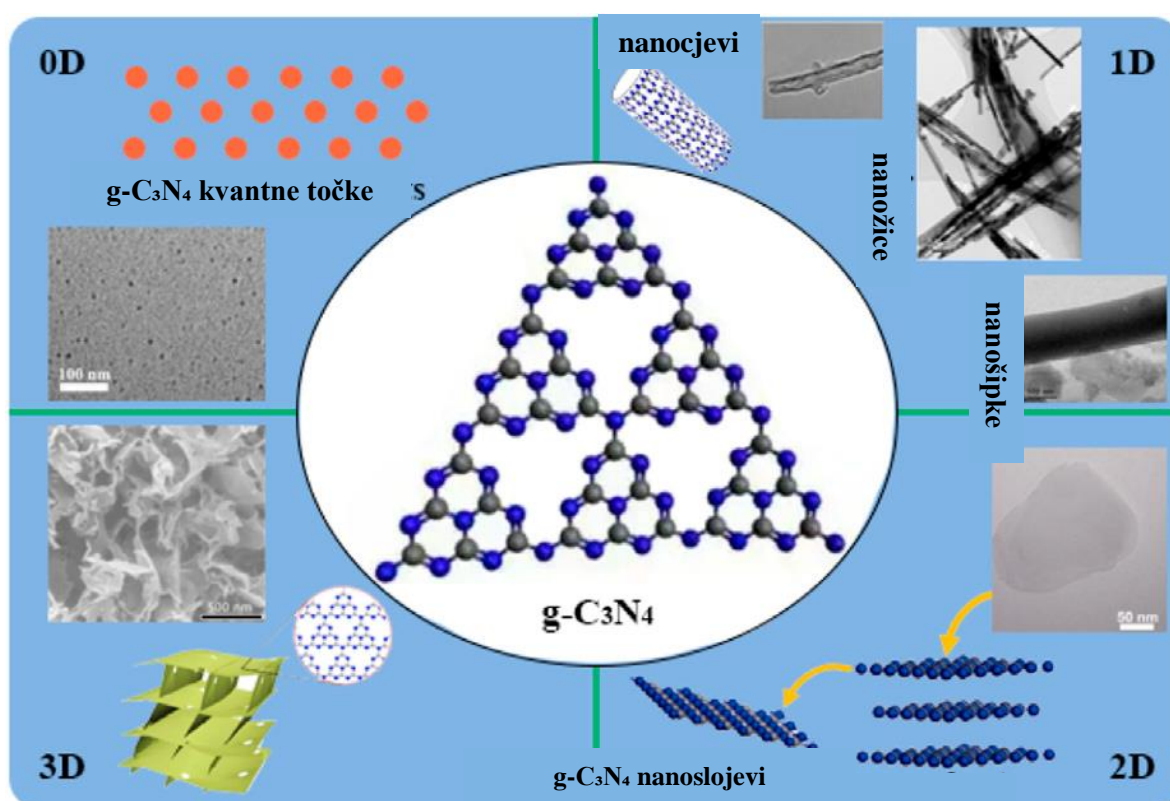
Kada se brzine reakcije prikažu u ovisnosti o pH (slika 17), uočava se gotovo eksponencijalna veza između pH vrijednosti i brzine reakcije. [27]



Slika 17. Ovisnost brzine razvoja H₂ o pH vrijednosti (iz slike 15), uz aproksimaciju eksponencijalne krivulje. [27]

3.8. Podešavanje g-C₃N₄ strukture na nano i mikro razini

Aktivnost g-C₃N₄ u proizvodnji vodika pod vidljivim svjetlom može biti određena morfologijom površine materijala. Ciljevi podešavanja strukture pri pripremi g-C₃N₄ su povećanje specifične površine i povećanje broja reaktivnih mjesta, čime se smanjuje brzina rekombinacije fotogeneriranih nositelja naboja. Različite nanostrukture g-C₃N₄ opisane su u ranijim istraživanjima, uključujući nultodimenzionalne (0D), jednodimenzionalne (1D), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D) oblike, kako je prikazano na slici 18.



Slika 18. Shematski prikaz različitih struktura g-C₃N₄ [26]

3.8.1 Nultidimenzijnski (0D) g-C₃N₄

Jedinstvene nano strukture poput kvantnih točaka (Quantum Dots, QD) pokazuju izvanredna svojstva zbog svojih izuzetno malih dimenzija. Za stvaranje kvantnih točaka korišten je proces termokemijskog jetkanja. Postupak termokemijskog jetkanja sastoji se od kratkog kemijskog jetkanja, nakon čega slijedi niskotemperaturno toplinsko žarenje (obično 10 minuta na $\leq 70\%$ temperature sinteriranja). [28]

Prvo se koncentrirane H_2SO_4 i HNO_3 koriste za jetkanje g- C_3N_4 u 2D nanoslojeve, koji se zatim termički eksfoliraju kako bi se dobile 1D nanovrpce. Funkcionalne skupine, poput karboksilne skupine, prisutne su na dnu i bočnim stranama tri-s-triazin jedinica kada se određena C-N veza oksidira. Nanovrpce promjera oko 10 nm i duljine nekoliko stotina nm nastaju kao rezultati preferirane orijentacije i selektivnog cijepanja. Hidrotermalna obrada pretvara nanovrpce u 0D QDs veličine 5-9 nm. [29]

3.8.2 Jednodimenzijski (1D) g- C_3N_4

Na površini 1D g- C_3N_4 došlo je do povećane aktivacije katalitičkih mjesta, što je zabilježeno kod nanocijevi, nanoniti i drugih struktura. Učinkovit prijenos fotogeneriranih elektrona može se ostvariti duž jednodimenzionalnih putanja, uz poboljšanu apsorpciju vidljivog svjetla i brzi prijenos elektrona na kratkim udaljenostima. [26]

Mo i suradnici razvili su nanocijevi g- C_3N_4 s velikim brojem dušikovih defekata pomoću ekološki prihvatljive metode sinteze bez upotrebe kiselina i baza, a postignuta proizvodnja vodika od $118,5 \mu\text{mol h}^{-1}$ bila je znatno veća u odnosu na izvorni g- C_3N_4 . [30]

3.8.3 Dvodimenzijski (2D) g- C_3N_4

U usporedbi s jednodimenzionalnim (1D) strukturama, dvodimenzionalni (2D) fotokatalizatori imaju veći potencijal zbog veće specifične površine i manje debljine, što omogućuje izlaganje većeg broja aktivnih mjesta i skraćivanje transportnog puta fotogeneriranih nositelja naboja.

Istraživačka skupina prof. Zhua uspješno je sintetizirala g- C_3N_4 nanolistiće s jednostrukim atomskim slojem debljine samo 0,4 nm, primjenom jednostavne kemijske eksfolijacije. Ovi nanolistići s jednostrukim atomskim slojem omogućili su bolju separaciju i prijenos fotogeneriranih nositelja naboja te su pokazali veću učinkovitost u fotokatalitičkom cijepanju vode za proizvodnju vodika i generiranje fotostruje u usporedbi s masivnim g- C_3N_4 .

Skupina prof. Chena predložila je da se prekursori pri niskoj snazi formiraju u nanoniti, dok pri visokoj snazi rastu u nanopločice, što ukazuje na to da je morfologija g- C_3N_4 uvjetovana kinetičkim procesom. Zhao i suradnici obradili su supramolekularne prekursore pod djelovanjem glicerola i etanola kako bi dobili porozne višeslojne g- C_3N_4 strukture.

Brzina evolucije vodika kod tankoslojnih g-C₃N₄ materijala procijenjena je na 159,8 μmol h⁻¹, što se pripisuje njihovoj velikoj specifičnoj površini, povećanom broju aktivnih mjesta i obilju dušikovih defekata u strukturi, koji ubrzavaju prijenos fotogeneriranih elektrona. [26]

3.8.4 Trodimenzijski (3D) g-C₃N₄

U usporedbi s dvodimenzionalnim (2D) g-C₃N₄, porozni trodimenzionalni (3D) g-C₃N₄ materijal može osigurati još veću specifičnu površinu. Porozni 3D g-C₃N₄ djeluje kao potporna struktura koja sprječava aglomeraciju ultratankih nanolistića i omogućuje efikasniji prijenos elektrona, što značajno poboljšava fotokatalitičku aktivnost.

Godine 2022. Guo i suradnici razvili su jednostavnu metodu samoudruživanja bez predložaka za sintezu trodimenzionalnih poroznih g-C₃N₄ nanovezikula, koje su pokazale visoku učinkovitost i dugotrajnost u fotokatalitičkoj proizvodnji vodika. Velike vezikule ostvarile su visoku brzinu proizvodnje vodika od 10,3 mmol·g⁻¹·h⁻¹. [26]

3.9. Modifikacija dopiranjem

Grafitni ugljikov nitrid (g-C₃N₄), kao konjugirani polimerni materijal s energetske procjepom od približno 2,7 eV, ima relativno ograničen odziv na vidljivo svjetlo. Brojna istraživanja pokazala su da se njegova optička i neka druga fizička svojstva mogu učinkovito modificirati dopiranjem s metalima ili nemetalima. [26]

3.9.1 Dopiranje metalima

Dopiranje metalnim atomima, poput alkalijskih metala (Li do Rb), u strukturu g-C₃N₄ dovodi do modifikacija energetske procjepa poluvodiča. UV-Vis spektroskopija pokazala je da se fotoaktivnost dopiranog fotokatalizatora pomaknula prema većim valnim duljinama u usporedbi s nedopiranim katalizatorom, čime se energetske procjep suzio.

Jedno istraživanje bavilo se dopiranjem alkalijskim metalima (Li, Na, K) primjenom visokotemperaturne obrade smjese MOH (M = Li, Na, K) i g-C₃N₄ praha. Fotoluminiscentna (PL) spektroskopija pokazala je smanjenje PL intenziteta (emisije svjetlosti iz materijala nakon što je apsorbirao fotone) nakon dopiranja, što ukazuje na smanjenu stopu rekombinacije i poboljšan prijenos naboja. Među ispitivanim metalima, dopiranje natrijem (Na) pokazalo je najbolju aktivnost jer je elektronska struktura bila optimizirana za učinkovit razvoj vodika.

Provedeno je i dopiranje željezom (Fe) čime je brzina proizvodnje vodika povećana 1,8 puta u odnosu na nedopirani g-C₃N₄. Povećanje fotokatalitičke učinkovitosti pripisuje se smanjenju energetske procjepa i povećanoj specifičnoj površini (236,5 m²·g⁻¹), koja je bila 2,5 puta veća od one kod čistog g-C₃N₄. [26]

Kod dopiranja kobaltom (Co), nisu zabilježene značajne promjene u strukturalnoj morfologiji g-C₃N₄. Međutim, energetski procjep Co/CN-10 iznosio je 2,91 eV, dok se vodljivi pojas (CB) Co/CN-10 nalazio niže od CB nedopiranog g-C₃N₄, što je potaknulo bolji razvoj vodika. Optimizirani takav fotokatalizator povećao je brzinu razvijanja vodika za pet puta (5394,35 mmol·g⁻¹·h⁻¹). [23]

3.9.2 Dopiranje nemetalima

Vidjeli smo kako dopiranje metalima utječe na svojstva g-C₃N₄ fotokatalizatora. Modifikacije elektronske strukture mogu se postići i dopiranjem nemetalnim elementima.

Dopiranje borom (B) provedeno je jednostavnom metodom korištenjem mikrovalnog zagrijavanja tijekom samo 35 minuta. Uspješno dopiranje potvrđeno je XPS analizom. Fotoluminiscentni (PL) spektar pokazao je da je nedopirani katalizator imao visoki PL intenzitet, dok je dopirani katalizator imao slabiji PL intenzitet. Ova promjena ukazuje na to da je dopiranjem borom omogućena učinkovita separacija fotogeneriranih elektrona i šupljina. Pобољшanje fotokatalitičke aktivnosti pripisuje se smanjenju energetske procjepa zbog prisutnosti bora. Fotokatalizator BCN-2 (B-dopirani g-C₃N₄ sa 0,25 težinskih % H₃BO₃ u prekursoru) pokazao je najvišu stopu fotokatalitičke proizvodnje vodika od 1439 mmol·g⁻¹·h⁻¹.

Nanocijevi g-C₃N₄ dopirane kisikom (O₂) sintetizirane su hidrotermalnim postupkom i kalcinacijom. Dopiranjem kisikom smanjen je energetski procjep, dok je prisutnost šupljikave strukture povećala učinkovitost apsorpcije svjetlosti, čime je značajno poboljšana ukupna fotokatalitička aktivnost.

Ugradnja fosforinih atoma (P) u strukturu g-C₃N₄ mijenja elektronska svojstva katalizatora. TEM analiza pokazala je da je čisti g-C₃N₄ imao slojevitú morfologiju površine, dok je dopirani katalizator bio sastavljen od nanolistića povezanih u nanostrukturirane cvjetne oblike. Dopiranje fosforom rezultiralo je smanjenjem energetske procjepa, dok su PL spektroskopska

mjerenja pokazala niže stope rekombinacije naboja, što je dovelo do učinkovitije separacije elektrona i šupljina.

Također, proučavano je istovremeno dopiranje dvama različitim nemetalnim elementima. U ovom fotokatalizatoru, mjesta dušika (N) zamijenjena su atomima kisika (O), dok su mjesta ugljika (C) zamijenjena atomima fosfora (P), što je potvrđeno NMR i XPS analizom. Povećana je specifična površina katalizatora te poboljšana učinkovitost separacije naboja.

Dopiranje kisikom također je postignuto dodavanjem amonijeva persulfata ((NH₄)₂S₂O₈) tijekom pirolize dicianodiamida. Zbog snažnih oksidacijskih svojstava amonijeva persulfata, kisik se učinkovito ugrađuje u strukturu g-C₃N₄. Porozna struktura dopiranog katalizatora osigurava veći broj aktivnih mjesta za reakciju razvoja vodika (HER), dok je vodljivi pojas (CB) sintetiziranog katalizatora bio negativniji u odnosu na nedopirani katalizator, što znači da dopirani g-C₃N₄ ima veću sklonost fotokatalitičkoj redukciji. Brzina proizvodnje vodika povećana je oko šest puta u odnosu na nedopirani katalizator. [23]

3.10. Senzibilizacija bojama

Kako bi se prevladao ograničeni apsorpcijski rub g-C₃N₄ s energetskim procjepom od 2,7 eV, korištene su organske boje kao pokretači za poboljšanje fotoaktivnosti pod vidljivim svjetlom. Ove boje značajno proširuju spektar apsorpcije vidljivog svjetla kod poluvodiča.

Ova metoda još se istražuje, a u istraživanju se koriste iduće boje tj. spojevi :

- metal-porfirini - organski spojevi koji sadrže porfirinske prstene s metalnim ionima u središtu.
- poli(3-heksiltiofena) - konjugirani polimer iz skupine tiopena - sumporni heterociklički spojevi.
- eozina Y (EY) - sintetička fluoresceinska (konjugirana aromatska struktura) boja.

Njihova upotreba je ograničena jer se organske boje degradiraju oksidacijskim reakcijama, no njihova stabilnost može se poboljšati primjenom porozne jezgre, koja ubrzava prijenos

elektrona s pobuđene molekule boje na aktivno mjesto kokatalizatora, obično plemenitog metalal poput platine (Pt). [26]

U tablici 2 prikazan je sažetak spomenutih metode poboljšavanja, njihove prednosti i nedostaci.

Tablica 2. Površinska modifikacija g-C₃N₄ - metode za poboljšanje fotokatalitičke učinkovitosti.

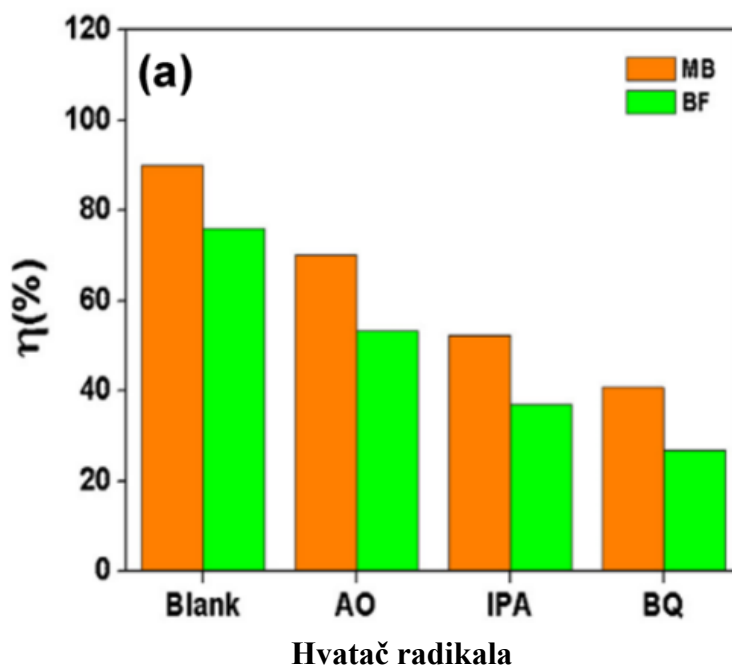
Metoda	Načelo	Prednosti	Nedostaci
Dopiranje metalima	Dodavanje različitih metalnih vrsta poput alkalijskih metala, rijetkih zemnih metala i plemenitih metala u g-C ₃ N ₄	Smanjenje širine zabranjenog pojasa, povećanje specifične površine, poboljšana separacija naboja i fino podešavanje energetske strukture	Može uzrokovati sekundarno onečišćenje zbog ispiranja metalnih iona
Dopiranje nemetala	Dopiranje g-C ₃ N ₄ nemetalnim elementima	Nema sekundarnog onečišćenja, poboljšana apsorpcija vidljive svjetlosti i separacija naboja	Nemetalni elementi ne sudjeluju u prijenosu naboja, što dovodi do stvaranja rekombinacijskih centara
Hibridizacija g-C ₃ N ₄ s ugljikovim nanomaterijalima (CNM)	Korištenje ugljikovih nanomaterijala poput ugljikovih nanocijevi (CNT), ugljikovih nanoslojeva (CNS), grafen oksida (GO) i reduciranog grafen oksida (RGO)	Visoka toplinska i elektronička vodljivost, izvanredna adsorpcijska svojstva za organske i anorganske spojeve	Višak CNM (npr. RGO) potiče adsorpciju velikih količina molekula boje na površinu katalizatora, smanjujući prodiranje svjetlosti do fotokatalizatora
Kombiniranje g-C ₃ N ₄ s poluvodičem	Kombiniranje dvaju ili više poluvodiča radi stvaranja poluvodičkog heterospoja	Poboljšana stabilnost, bolje iskorištavanje vidljive svjetlosti, poboljšana separacija naboja i učinkovitija tvorba oksidirajućih vrsta	Teško je pronaći odgovarajući poluvodički fotokatalizator s odgovarajućom pozicijom rubnog pojasa

4. DEGRADACIJA ORGANSKIH MIKROONEČIŠĆAVALA U OTPADNIM VODAMA

Zadnjih nekoliko desetljeća povećala se zabrinutost o osiguranju opskrbe pitkom vodom. Većina petrokemijskih, tekstilnih i prehrambenih industrijskih procesa dovodi do onečišćenja okoliša, osobito vodenih ekosustava. Ove industrije ispuštaju organske mikroonečišćivače, uključujući farmaceutske ostatke, pesticide i industrijske kemikalije, koji mogu negativno utjecati na zdravlje ljudi i ekosustave. Jedna od takvih je i metil oranž (MO) – sintetska, toksična i teško razgradiva sintetska boja. Kako bi se smanjila njihova prisutnost u vodi, razvijeni su različiti sustavi pročišćavanja koji se danas koriste, a ovdje ćemo analizirati upotrebu g-C₃N₄ kao takvog.

U kontekstu pročišćavanja vode, H₂O₂ (vodikov peroksid) jedan je od najšire korištenih zelenih oksidansa, koji obično zahtijeva katalizator za aktivaciju u reaktivnije oksidacijske intermedijere. Za to se koriste foto-Fentonovi agensi poput Fe²⁺ (fero) i Fe³⁺ (feri) iona za aktivaciju H₂O₂. Međutim, ovi agensi su učinkoviti samo u vrlo kiselim uvjetima (pH < 3), što ograničava njihovu primjenu. Profesor Cui i istraživačka skupina pokazali su novi način aktivacije H₂O₂ bez upotrebe metala s pomoću g-C₃N₄, a kao model reakcije, koristili su razgradnju Rodamina B, sintetskog bojila koje se često koristi u istraživanjima pročišćavanja vode. Rezultati dobiveni istraživanjem pokazali su da je g-C₃N₄ sposoban aktivirati H₂O₂ kako bi generirao reaktivne oksidacijske radikale, što je zauzvrat dovelo do mineralizacije boje. Osim toga, nije pokazao značajnu deaktivaciju tijekom cijele katalitičke reakcije, što ukazuje na dobru kemijsku stabilnost fotokatalizatora, čime se potvrđuje njegova primjerenost za primjenu u pročišćavanju okoliša.

Kako bi istražili mehanizme i reaktivne vrste u fotokatalitičkim reakcijama, Chen i suradnici su dodavali različite hvatače radikala (engl. *scavengers*) za razgradnju bojila metilensko modriilo (MB) i fuksina (BF) primjenom kompozitnog fotokatalizatora WO₃/g-C₃N₄. Amonijev oksalat (AO) korišten je za uklanjanje šupljina (h⁺), izopropanol (IPA) korišten je za inhibiciju hidroksilnih radikala (•OH), a benzokinon (BQ) primijenjen je za smanjenje superoksidnih radikala (O₂•⁻). Slika 19 prikazuje učinke različitih hvatače radikala na razgradnju bojila metilensko modriilo i fuksina uz primjenu 5,0 % WO₃/g-C₃N₄.



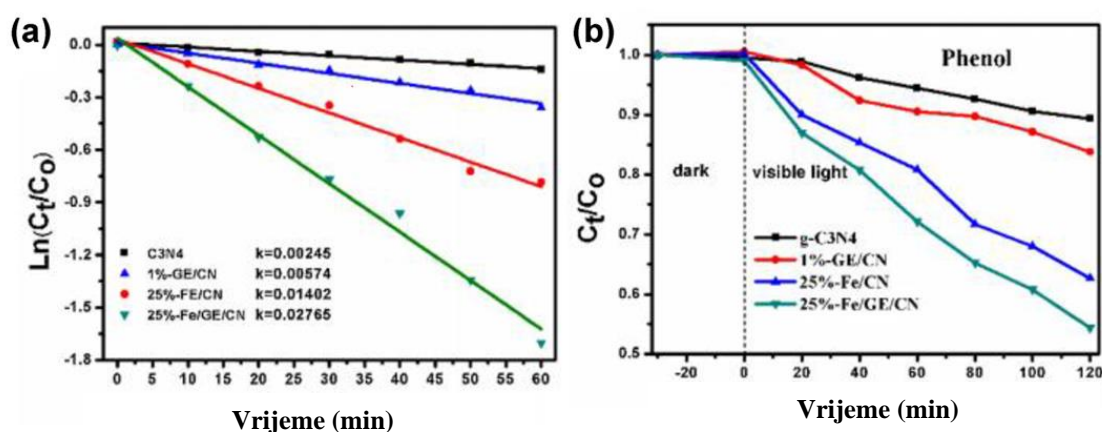
Slika 19. Utjecaj različitih hvatača radikala na razgradnju bojila metilensko modriilo (MB) i fuksina (BF) primjenom kompozitnog fotokatalizatora $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Kada nije dodan hvatač radikala, učinkovitost razgradnje (η) metilenskog plavog i fuksina iznosila je 87,9% odnosno 75,6%. Među korištenim hvatačima radikala, učinkovitost razgradnje najviše se smanjila kada je BQ dodan u reakcije. Na temelju rezultata potvrđeno je da su h^+ , $\bullet\text{OH}$ i $\text{O}_2^{\bullet-}$ glavne reaktivne vrste za kompozitni fotokatalizator $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ i imaju najveći utjecaj redom: $\text{O}_2^{\bullet-} > \bullet\text{OH} > h^+$.

Yang i suradnici nanjeli su tanki sloj nanočestica srebra (Ag) na površinu plazma fotokatalizaota na bazi $\text{g-C}_3\text{N}_4$, iskorištavajući tako rezonanciju površinskih plazmona (SPR) srebra. Rezonancija površinskih plazmona (SPR) je fenomen koji se događa kada elektroni u tankom metalnom sloju postanu pobuđeni svjetlom koje je usmjereno prema sloju pod određenim kutom upada, a zatim putuju paralelno s tim slojem. To uzrokuje kolektivno titranje elektrona na površini čestica, što stvara jako električno polje i povećava apsorpciju svjetlosti. Ista skupina istraživača kasnije je objavila izradu Z-scheme fotokatalizatora $\text{Ag@AgBr}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (vidi12) kako bi dodatno povećala fotokatalitičku aktivnost. Visoka fotoaktivnost postignuta u razgradnji metil naranče pripisana je Z-scheme sustavu, koji zadržava fotoinducirane elektrone s jakom redukcijskom moći u vodljivom pojasu (CB) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i šupljine (h^+) s jakom oksidacijskom moći u valentnom pojasu (VB) AgBr-a.

Profesor Fu i suradnici sintetizirali su organsko-anorganske kompozite sastavljene od dva poluvodiča g-C₃N₄ i CdS, koji su pokazali faktor povećanja od gotovo 20,5 i 3,1 u odnosu na razgradnju metil oranža u usporedbi s pojedinačnim g-C₃N₄ i CdS.

Godine 2016. Liu i suradnici izvjestili su o nanokompozitu Fe(III)/grafen/g-C₃N₄ koji je pokazao visoku učinkovitost u razgradnji metil oranža i fenola kako je prikazano na slici 20.

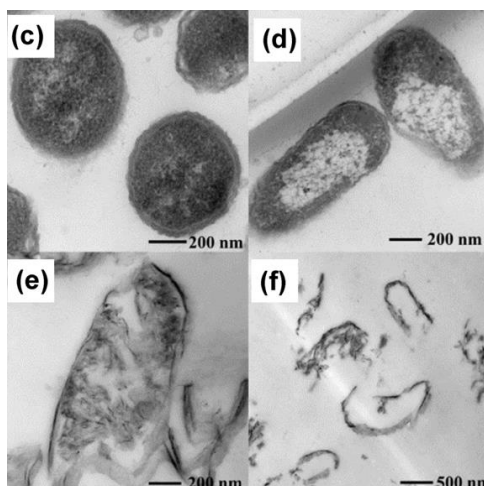


Slika 20. Fotokatalitička učinkovitost nanokompozita Fe(III)/grafen/g-C₃N₄ u razgradnji pod vidljivom svjetlošću (a) metil oranža i (b) fenola. [31]

Krivulja prikazuje smanjenje koncentracije (a) metil oranža i (b) fenola koje je najveće pri korištenju nanokompozita Fe(III)/grafen/g-C₃N₄. [31]

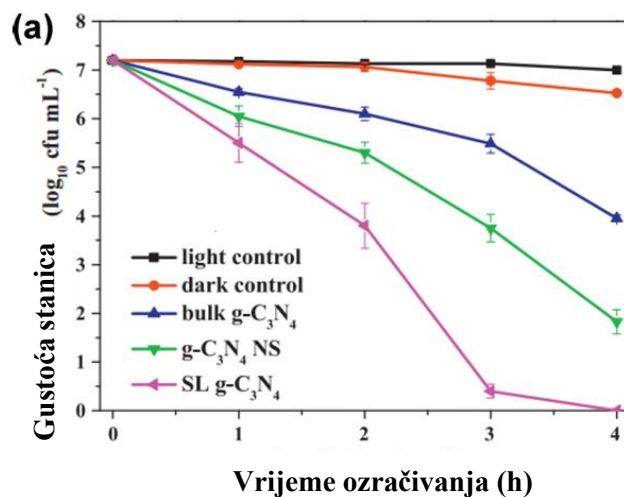
4.1 Dezinfekcija bakterija

Godine 1985. Matsunaga i suradnici prvi su demonstrirali fotokatalitičku sterilizaciju mikrobnih stanica u vodi. Huang i suradnici bili su prvi koji su otkrili da g-C₃N₄ pokazuje dezinfekcijske učinke na Escherichiu coli (E. coli) K-12 u vodi pod utjecajem vidljive svjetlosti. Na slici 21 vidljivo je razlaganje bakterije E. coli nakon određenog vremena.



Slika 21. TEM snimke bakterije *E. coli* prije i nakon fotokatalitičke dezinfekcije: (c) Prije reakcije, te nakon djelovanja od (d) 4 h, (e) 8 h, i (f) 12 h. [31]

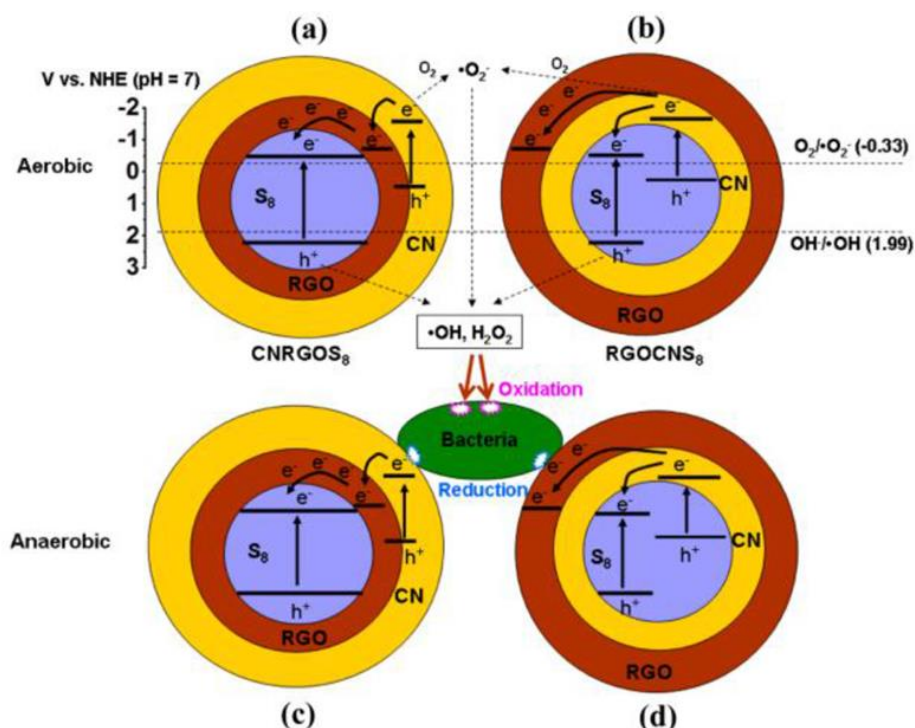
Studije su pokazale kako hidroksilni radikali $\bullet\text{OH}$ nisu glavni faktor kod dezinfekcije bakterija, već rupe na površini $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Sa slike 22. uočljivo je kako jednoslojni $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ima najbolje performanse kod dezinfekcije.



Slika 22. Fotokatalitička dezinfekcija kod različitih struktura $\text{g-C}_3\text{N}_4$. SL označuje jednoslojni, a NS $\text{g-C}_3\text{N}_4$ u nanolistićima. [31]

Munoz-Batista i suradnici istraživali su biocidnu sposobnost Ag/g-C₃N₄ protiv E. coli pod utjecajem UV i vidljive svjetlosti. Bez obzira na valnu duljinu korištenu za zračenje uzoraka, kompozitni sustav pokazao je visoke antibakterijske sposobnosti u usporedbi s pojedinačnim komponentama Ag i g-C₃N₄, čemu je doprinio već spomenuti SPR efekt srebra. Također, Ag/g-C₃N₄ ima sposobnost razgradnje proteina, egzopolisaharida i nukleinskih kiselina. Budući da ovaj kompozit sadrži metalne elemente ne radi se o potpuno "zelenoj" dezinfekciji vode.

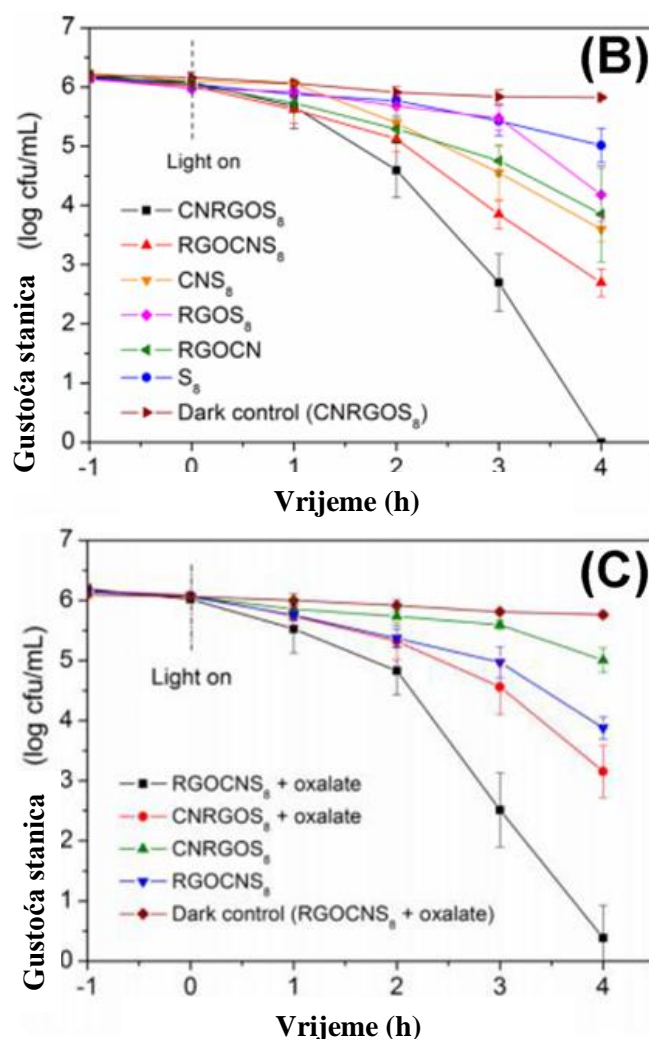
U radu Wanga i suradnika razvijen je novi heterospoj fotokatalizatora bez metala korištenjem α -sumpora (α -S₈) umotanog u polimerni g-C₃N₄ i listiće reduciranog grafenovog oksida (rGO). Za prvu strukturu (označenu kao CNRGOS8), rGO listovi bili su smješteni između α -S₈ i g-C₃N₄ listova (slika 23a i 23c).



Slika 23. Shematski prikaz fotokatalitičke dezinfekcije kod (a) CNRGOS8 i (b) RGO CNS8 u aerobnim uvjetima, te (c) CNRGOS8 i (d) RGO CNS8 u anaerobnim uvjetima. [31]

S druge strane, za drugu strukturu (označenu kao RGO CNS8), g-C₃N₄ listovi bili su smješteni između rGO i α -S₈ (slika 23b i 23d). Zanimljivo je da su uzorci sintetizirani različitim redoslijedom umatanja (CNRGOS8 i RGO CNS8) pokazali različitu fotokatalitičku

dezinfekcijsku aktivnost prema stanicama *E. coli* K-12 pod različitim aerobnim i anaerobnim okruženjima (slika 24).



Slika 24. Učinkovitost fotokatalitičke dezinfekcije *E. coli* K-12 u (B) aerobnim i (C) anaerobnim uvjetima pod utjecajem vidljive svjetlosti primjenom fotokatalizatora na bazi g-C₃N₄. [31]

Kao što se može vidjeti sa slike 24b, mnogo veća učinkovitost fotokatalitičke dezinfekcije postignuta kod CNRGOS₈ nego kod RGO CNS₈ u aerobnoj atmosferi. Suprotno tome, RGO CNS₈ je pokazao poboljšanu učinkovitost u anaerobnim uvjetima u usporedbi s CNRGOS₈ (slika 24c).

5. FOTOREUKCIJA CO₂ U UGLJIKOVODIKE

Ispuštanje CO₂ u atmosferu smatra se jednim od glavnih uzročnika globalnog zagrijavanja. Ovaj problem može se ublažiti pristupom s dvostrukom koristi, pri čemu se atmosferski CO₂ uklanja korištenjem solarne energije i pretvara u vrijedne proizvode. Svakodnevna potrošnja goriva i kemikalija dovodi do emisije CO₂, no katalitička konverzija CO₂ omogućuje njegovo recikliranje u korisne ugljikove resurse.

Od svih mogućih produkata redukcije CO₂, spojevi nastali C–C vezanjem, poput C₂H₂, koji se formiraju putem spore višeelektronske redukcije i stvaranja C–C veza, smatraju se najperspektivnijima. Oni imaju visoku energetska gustoću i značajnu ekonomsku vrijednost.

Nedavni napreci u fotokatalitičkoj konverziji jednoatomnih - jednogljivičnih (C₁) molekula (uključujući CO, CO₂, CH₄, CH₃OH i HCHO) u višeatomne - višegljivične (C₂⁺) spojeve (poput C₂H₄, C₃H₆, C₂H₅OH i HOCH₂CH₂OH) našli su primjenu u kemijskoj i energetska industriji. Proizvodnja C₂⁺ produkata općenito je složenija od sinteze C₁ produkata. [32]

Lin i suradnici otkrili su da optimizirani BiSeX/g-C₃N₄ fotokatalizatori pokazuju postupnu selektivnu tranziciju, pri čemu se CO₂ prvo reducira u CH₄, a potom u visokovrijedne (C₂⁺) ugljikovodike. [33]

5.1 Mehanizmi fotoredukcije CO₂

Fotokatalitička redukcija CO₂ odvija se putem jednog od tri mehanizma: (i) formaldehidnog, (ii) karbenskog ili (iii) glioksalski puta. Glioksalski put nije toliko istražen kao prva dva. Predložene su dvije metode fotokatalitičke redukcije CO₂, ovisno o tome koji je mehanizam dominantan – hidrogenacija ili deoksigenacija.

U mehanizmu brze hidrogenacije, CO₂ se reducira sljedećim redoslijedom: CO₂ → HCOOH → HCHO → CH₃OH → CH₄. (vidi -).

Nasuprot tome, u mehanizmu brze deoksigenacije, redukcija se odvija ovako: CO₂ → CO → C• → CH₂• → CH₃• → CH₄.

Nadalje, opisan je rekacijski put fotoredukcije CO₂:

1. Formiranje CO_2^- slobodnih radikala

CO_2 mora prvo formirati CO_2^- radikal, ali taj proces ima visoku energetska barijeru od 2.19 eV, što znači da je on najsporiji (limitirajući) korak u reakciji.

Poboljšanje adsorpcije CO_2 na površinu fotokatalizatora ključno je za povećanje učinkovitosti.

2. Tri konkurentna reakcijska puta nakon adsorpcije CO_2 na fotokatalizator

- Put 1: Dodavanje vodikovog iona (H^+) na kisikov atom (O) u funkcionalnoj skupini $-\text{C}=\text{O}$, čime nastaje $\text{C}=\text{OH}$.
- Put 2: Povezivanje dviju susjednih $-\text{C}=\text{O}$ skupina, stvarajući intermedijer $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-$.
- Put 3: Dodavanje vodikovog iona na ugljikov atom $-\text{C}=\text{O}$, što dovodi do stvaranja $-\text{CH}=\text{O}$ (formaldehid)

3. Hidrogenacija i dehidracija

Kisik se uklanja iz intermedijera hidrogenacijom i dehidracijom, čime nastaju različiti ugljikovodici:

Ako se generira $-\text{CH}_3 \rightarrow$ dvije $-\text{CH}_3$ skupine mogu se povezati i formirati etan (CH_3-CH_3).

Ako se generira $=\text{CH}_2 \rightarrow$ dvije $=\text{CH}_2$ skupine mogu tvoriti eten ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$).

Ako se ne dogodi umrežavanje \rightarrow krajnji proizvod je metan (CH_4). [32]

5.2 Termodinamički aspekti selektivnosti fotokatalizatora

Selektivnost fotokatalizatora pod utjecajem je mnogih čimbenika, uključujući termodinamičke i kinetičke čimbenike. Termodinamički se razmatra energija fotona potrebna za fotoredukciju CO_2 te rubovi E_{CB} i E_{VB} fotokatalizatora.

Jednadžbe (5.1) do (5.8) pokazuju da redukcija s različitim brojem elektrona rezultira različitim produktima. Kao što je prikazano redukcijom potencijalom u jednadžbi (5.1), CO_2 je teško izravno reducirati. Nijedan od postojećih fotokatalizatora nema redukcijom potencijal potreban za direktni prijenos prvog elektrona na CO_2 (5.1).

	Redukcijski potencijal (V)	
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\cdot-}$	-1.9	(5.1)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53	(5.2)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61	(5.3)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48	(5.4)
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38	(5.5)
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-0.24	(5.6)
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.044	(5.7)
$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.209	(5.8)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41	(5.9)

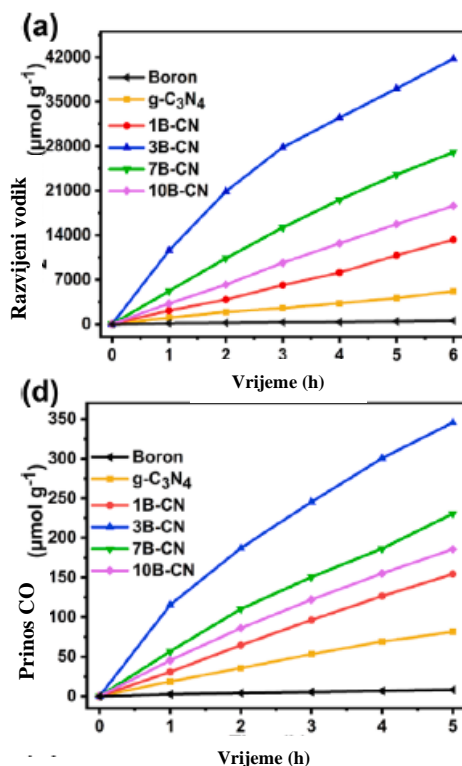
Također, budući da je razlika u redukcijskim potencijalima H^+ (-0,41 V) i CO_2 (od -0,24 do -0,61 V) mala, pod određenim uvjetima može biti termodinamički lakše reducirati H^+ nego CO_2 . To može dovesti do u ovom slučaju neželjene proizvodnje H_2 umjesto željenih redukcijskih proizvoda CO_2 . Stoga je važno kontrolirati uvjete reakcije i odabrati odgovarajući katalizator kako bi se potaknula redukcija CO_2 . [32]

5.3 Dopiranje borom (B)

Dopiranje borom u g- C_3N_4 poboljšava apsorpciju vidljivog svjetla, smanjuje rekombinaciju naboja i povećava efikasnost prijenosa naboja. Bor ima manje elektrona od ugljika, što stvara elektronski deficitarne stranice koje povećavaju delokalizaciju π -elektrona i jačaju π -konjugirani sustav. Uz to dodavanjem amonijevog klorida (NH_4Cl) tijekom sinteze stvara se

porozne nanostrukture koje povećavaju površinu materijala i omogućuju bolju apsorpciju svjetla.

Eksperimentalni rezultati optimiziranog 3B-CN (borov doping 0.3%) pokazuje izvrsnu fotokatalitičku aktivnost za redukciju CO₂ u CO, s brzinom redukcije od 69.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, što je 4.2 puta veće od čistog g-C₃N₄. Također 3B-CN pokazuje visoku efikasnost u proizvodnji vodika (H₂) pod vidljivim svjetlom, s brzinom proizvodnje od 6959 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, što je 8.1 puta veće od čistog g-C₃N₄.



Slika 25. Fotokatalitička proizvodnja H₂ i redukcija CO₂ s pomoću bora, grafitnog ugljikovog nitrída i borom dopiranog ugljikovog nitrída. [32]

ZAKLJUČAK

Industrijske aktivnosti, posebno one koje se temelje na fosilnim gorivima, značajno zagađuju okoliš emisijama stakleničkih plinova, otpadnim tvarima i kemikalijama. Kako bi se suprotstavili ovim negativnim utjecajima, znanstvenici su krenuli razvijati fotokatalizatore kako bi pomoću svjetlosti aktivirali određene kemijske procese, poput proizvodnje vodika iz vode pomoću fotokatalizatora i sunčeve energije, što predstavlja idealni izvor energije za budućnost. Jedan od najpoznatijih i najviše istraživanih fotokatalizatora je titan(IV) oksid (TiO_2). On je aktiviran samo pomoću UV svjetlosti, što samnjuje njegovu učinkovitost. Također neki od anorganskih fotokatalizatora sadrže skupe, rijetke i dugoročno neodržive plemenite metale poput platine (Pt). Dobro rješenje ovih problema nudi ugljikov nitrid grafitne strukture. Čisti g- C_3N_4 ima brzinu razvijanja vodika u rasponu od 1,5 do 3,5 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Kao daljnje poboljšanje predstavljene su razne metode modifikacije. Na primjer S-shema homospoja s visokokristalnim i amorfnim g- C_3N_4 (HCCN/ACN) dala je visoke brzine razvijanja vodika od oko 5,5 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Provedeno je i dopiranje željezom (Fe) čime je brzina razvijanja vodika povećana 1,8 puta u odnosu na nedopirani g- C_3N_4 . Uočen je i eksponencijalan porast brzine razvoja vodika s povećanjem pH vrijednosti otopine.

Za pročišćavanje vode bitan je oksidans vodikov peroksid (H_2O_2) kojem g- C_3N_4 aktivira oksidacijske intermedijare. Nanokompozit Fe(III)/grafen/g- C_3N_4 pokazao je visoku učinkovitost u razgradnji štetnih i teško razgradiv spojeva metil oranža i fenola.

Fotoredukcija ugljikovog dioksida (CO_2) pretvara štetni CO_2 u energetske vrijedne spojeve poput metana (CH_4) i metanola (CH_3OH) koje bi dalje koristili kao gorivo i za proizvodnju električne energije. Čisti g- C_3N_4 je pokazao stupanj redukcije u ugljikovo monoksid (CO) od približno 0,24 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ pod vidljivim svjetlom, a eksperimentalni rezultat optimiziranog 3B-CN (borov doping 0,3%) pokazali su brzinu redukcije od 69,1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

LITERATURA

- [1] W. Zhu, Y. Yue, H. Wang, B. Zhang, Recent advances on energy and environmental application of graphitic nitride, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 2023, 110164.
- [2] S. Asadzadeh-Khaneghah, A. Habibi-Yangjeh, g-C₃N₄/carbon dot-based nanocomposites serve as efficacious photocatalysts for environmental purification and energy generation: A review, *Journal of Cleaner Production*, 276, 2020, 124319.
- [3] Y. Zheng, L. Lin, B. Wang, Graphitic Carbon Nitride Polymers toward Sustainable Photoredox Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 2015, 12868-12884.
- [4] I. Petrinšak, Priprava i karakterizacija ugljikovoga nitrida grafitne strukture, Diplomski rad, *Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu*, 2019.
- [5] W. K. Darkwah, Y. Ao, Mini review on the structure and properties (photocatalysis), and preparation techniques of graphitic carbon nitride nano-based particles, *Nanoscale Research Letters*, 13, 2018, 388.
- [6] L. H. Madkour, Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots (g-C₃N₄): Fundamentals and Applications, *International Research Journal of Basic and Clinical Studies*, 8, 2023, 1-14.
- [7] W. Contributors, *Lewis Acids and Bases*, Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2025. [Mrežno].
- [8] E. Generalić, *Brønstedova kiselina*, Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar, 2022. [Mrežno].
- [9] K. Zadro, Fotokataliza u zaštiti okoliša i proizvodnji energije, *Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*, 2018.
- [10] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u industriji*, 60(7-8), 2011, 387-403.
- [11] X. Wang, Maeda Kazuhiko, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen i M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature Materials*, 8(1), 2009, 76-80.
- [12] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Photocatalyst releasing hydrogen from water, *Nature*, 440(7082), 2006, 295.
- [13] *Hrvatska enciklopedija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža. [Mrežno].
- [14] A. Nawaz, A. Kuila, A. Rani, N. S. Mishra, Industrial application of light-driven nanomaterial, *Industrial Applications of Nanomaterials*, 2019, str. 151–179.
- [15] Y.-P. Yuan, L.-S. Yin, S.-W. Cao, L.-N. Gu, G.-S. Xu, P. Du, H. Chai, Y.-S. Liao, C. Xue, Microwave-assisted heating synthesis: a general and rapid strategy for large-scale production of highly crystalline g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic H₂ production, *Green Chemistry*, 16, 2014, 4663–4668.
- [16] Y.-S. Jun, E. Z. Lee, X. Wang, W. H. Hong, From melamine-cyanuric acid supramolecular aggregates to carbon nitride hollow spheres, *Advanced functional materials*, 23, 2013, 3661-3667.
- [17] Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, H. Li, Boron- and fluorine-containing mesoporous carbon nitride polymers: metal-free catalysts for cyclohexane oxidation, *Angew Chem Int*, 49(19), 2010, 3356-3359
- [18] K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, Triazine-based carbon nitrides for visible-light-driven hydrogen evolution, *Angewandte Chemie International Edition*, 52(9), 2013, 2435–2439.

- [19] S. Wan, J. Xu, S. Cao, J. Yu, Promoting intramolecular charge transfer of graphitic carbon nitride by donor–acceptor modulation for visible-light photocatalytic H₂ evolution, *Interdisciplinary Materials*, 1(2), 2022, 294-308.
- [20] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. Hou, X. Fu, M. Antonietti, Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous
- [21] H. Azizi-Toupkanloo, M. Karimi-Nazarabad, M. Shakeri, M. Eftekhari, Photocatalytic mineralization of hard-degradable morphine by visible light-driven Ag@g-C₃N₄ nanostructures, *Environmental Science and Pollution Research*, 26(30), 2019, 30941-30953.
- [22] K. Wang, Q. Li, B. Li, Sulfur-doped g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 2015, 44–52.
- [23] Y. Rajput, P. Kumar, T. Zhang, D. Kumar, Recent advances in g-C₃N₄ based photocatalysts for hydrogen evolution reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(91), 2022, 52–80.
- [24] C. Xing, H. Zhao, G. Yu, L. Guo, Modification of g-C₃N₄ photocatalyst with flower-like ReS₂ for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution, *ChemCatChem*, 12(24), 2020, 276–282.
- [25] Q. Xu, L. Zhang, B. Cheng, J. Fan, J. Yu, S-scheme heterojunction photocatalyst, *Chem*, 6(7), 2020, 1543–1559.
- [26] R.-H. Gao, Q. Ge, N. Jiang, H. Cong, M. Liu, Y.-Q. Zhang, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalytic materials for hydrogen evolution, *Frontiers in Chemistry*, 10, 2022, 1048504.
- [27] P. Wu, J. Wang, J. Zhao, L. Guo, F. E. Osterloh, High alkalinity boosts visible light driven H₂ evolution activity of g-C₃N₄ in aqueous methanol, *Chemical Communications*, 50(98), 2014, 15521–15524.
- [28] R. Freer, Israel, O. Owate, Thermochemical etching method for ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 75(9), 2005, 1266-1268.
- [29] M. A. Qadeer, I. Fareed, A. Hussain, M. Asim, Nanostructured graphitic carbon nitride for photocatalytic and electrochemical applications, *Journal of Electrochemistry*, 2024.
- [30] Z. Mo, X. Hui, Z. Chen, X. She, Self-assembled synthesis of defect-engineered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy, *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 2017.
- [31] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong i S.-P. Chai, Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chemical Reviews*, 116(12), 2016, 7159-7329.
- [32] H.-L. Chen, C.-S. Lu, F.-Y. Liu, Y.-Y. Lin, C.-C. Chen i D. Zou, Efficiency of CO₂ photoreduction to hydrocarbons with K₂Fe₂O₄/rGO heterojunction as a photocatalyst, *Journal of CO₂ Utilization*, 85, 2024, 102858.
- [33] H.-L. Chen, F.-Y. Liu, X. Xiao, J. Hu, B. Gao, D. Zou i C.-C. Chen, Visible-light-driven photocatalysis of carbon dioxide by BiSeX and BiSeX/g-C₃N₄ (X = Cl, Br, I), « *Materials Today Sustainability*, 2023, 100473.
- [34] C. Honsberg, PV Education, 2015. [Mrežno].
- [35] V. K. Yachandra, V. J. DeRose, M. J. Latimer, I. Mukerji, K. Sauer, M. P. Klein, Where plants make oxygen: a structural model for the photosynthetic oxygen-evolving manganese cluster, *Science*, 260(5108), 1993, 675–679.
- [36] X. Wang, K. Maeda, X. Chen, K. Takanabe, Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light, *Journal Name*, 131(5), 2009, 1680-1681.
- [37] "Standard Gibbs free energy of formation," *Wikipedia: The Free Encyclopedia*, [Mrežno].

[38] "Elektronvolt," *Hrvatska enciklopedija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, [Mrežno].