

Povećanje specifične površine ugljikovog nitrida grafitne strukture

Crnčić, Dunja

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:235:286898>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Dunja Crnčić

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Čurković

Student:

Dunja Crnčić

Zagreb, 2024.

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

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pruženoj pomoći i savjetima tijekom izrade ovog završnog rada.

Također zahvaljujem se obitelji i prijateljima na pruženoj potpori tijekom studiranja i pisanja završnog rada.

Dunja Crnčić



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 / 24 - 06 / 1	
Ur.broj: 15 - 24 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Dunja Crnčić** JMBAG: **0035232207**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Povećanje specifične površine ugljikovog nitrida grafitne strukture**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Increasing the specific surface area of graphitic carbon nitride**

Opis zadatka:

Ugljikov nitrid grafitne strukture ($g-C_3N_4$) najstabilnija je alotropska modifikacija ugljikovog nitrida i ima široku uporabu. Jedno od područja primjene je u naprednim oksidacijskim procesima kao fotokatalizator. Ugljikov nitrid grafitne strukture može se dobiti iz različitih prekursora toplinskom polimerizacijom. Specifična površina $g-C_3N_4$ dobivena toplinskom polimerizacijom je mala što nije pogodno za primjenu u naprednim oksidacijskim procesima. Stoga je neophodno identificirati učinkovite metode kojima se može povećati specifična površina u svrhu poboljšanja fotokatalitičke učinkovitost $g-C_3N_4$.

U radu je potrebno:

- opisati metode sinteze ugljikovog nitrida grafitne strukture ($g-C_3N_4$),
- opisati načine povećanja specifične površine $g-C_3N_4$,
- navesti svojstva i primjenu $g-C_3N_4$.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

24. 4. 2024.

Datum predaje rada:

2. rok (izvanredni): 11. 7. 2024.
3. rok: 19. i 20. 9. 2024.

Predviđeni datumi obrane:

2. rok (izvanredni): 15. 7. 2024.
3. rok: 23. 9. – 27. 9. 2024.

Zadatak zadao:

prof. doc. dr. sc. Lidija Čurković

Predsjednik Povjerenstva:

prof. dr. sc. Damir Godec

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA	V
POPIS KRATICA	VII
POPIS OZNAKA	VIII
SAŽETAK.....	IX
SUMMARY	X
1. UVOD	1
2. STRUKTURA I SVOJSTVA G-C ₃ N ₄	2
2.1. Struktura	2
2.2. Svojstva ugljikov nitrida grafitne strukture.....	3
2.2.1. Mehanička svojstva	3
2.2.2. Kemijska stabilnost	3
2.2.3. Toplinska stabilnost.....	4
2.2.4. Optička i fotokemijska svojstva	4
2.2.5. Elektrokemijska svojstva.....	4
3. METODE SINTEZE UGLJIKOVG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE.....	6
3.1. Prekursori za sintezu g-C ₃ N ₄	6
3.1.1. Urea	6
3.1.2. Melamin	6
3.1.3. Cijanamid	6
3.1.4. Tiourea	7
3.2. Metode sinteze g-C ₃ N ₄	7
3.2.1. Toplinska polimerizacija	7
3.2.2. Solvotermalna metoda.....	9
3.2.3. Hidrotermalna metoda.....	10
3.2.4. Kemijsko i fizikalno prevlačenje iz parne faze (CVD i PVD).....	11
3.2.5. Sol-gel metoda.....	13
3.2.6. Mikrovalno potpomognuta metoda	14
3.2.7. Ionotermalna metoda.....	16
4. POVEĆANJE SPECIFIČNE POVRŠINE UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE	18
4.1. Utjecaj parametara sinteze na specifičnu površinu g-C ₃ N ₄	18

4.2.	Eksfolijacija g-C ₃ N ₄	23
4.2.1.	Ultrazvučna metoda potpomognuta tekućinom.....	23
4.2.2.	Litizacija potpomognuta tekućim amonijakom.....	23
4.2.3.	Naknadno toplinska oksidacijska nagrizanjem	24
4.2.4.	Kombinacija teopinskog nagrizanja i ultrzvučne eksfolijacije	24
4.3.	Sinteza u prisutnosti tvrde i meke šablone ili bez šablone	24
4.3.1.	Pristup pomoću tvrde šablone	24
4.3.2.	Pristup pomoću meke šablone.....	25
4.3.3.	Pristup bez šablone.....	26
4.4.	Dopiranje i kopolimerizacija g-C ₃ N ₄	27
4.5.	Stvaranje heterospojeva na bazi g-C ₃ N ₄	28
4.5.1.	Heterospoj tipa I.....	29
4.5.2.	Heterospoj tipa II.....	30
4.5.3.	Heterospoj tipa III	32
4.5.4.	Z-shema heterospoj	32
4.5.5.	Schottky heterospoj.....	33
4.5.6.	Primjeri nanokompozitnih heterospojeva na bazi g-C ₃ N ₄	34
5.	PRIMJENA G-C ₃ N ₄	37
5.1.	Fotokataliza i katalizatori	37
5.2.	Primjena g-C ₃ N ₄ u cijepanju vode na vodik i kisik.....	38
5.3.	Primjena g-C ₃ N ₄ za redukciju ugljičnog dioksida (CO ₂)	39
5.4.	Primjena g-C ₃ N ₄ za degradaciju zagađivača na bazi dušika	39
5.5.	Primjena g-C ₃ N ₄ za degradaciju otpadnih voda	39
5.6.	Primjena g-C ₃ N ₄ u desalinizaciji.....	40
5.7.	Primjena g-C ₃ N ₄ u dezinfekciji bakterija	40
5.8.	Primjena g-C ₃ N ₄ kao detektor tvari.....	40
5.9.	Primjena g-C ₃ N ₄ kao spremnika energije.....	41
6.	ZAKLJUČAK	42
7.	LITERATURA.....	43

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura g-C ₃ N ₄ na bazi a) triazina i b) heptazina [2]	2
Slika 2. Energetski procijepi [6].....	3
Slika 3. Oprema za toplinsku polimerizaciju – od a) do c) lončić i poklopac od Al ₂ O ₃ , d) sintetizirani uzorak g-C ₃ N ₄ [15].....	8
Slika 4. Toplinska polimerizacija [16]	9
Slika 5. Autoklav za solvotermalnu sintezu ugljikov nitrda grafitne stukture [19]	10
Slika 6. Autoklav za hidrotermalnu metodu [21]	11
Slika 7. Oprema za CVD postupak [22].....	12
Slika 8. Oprema za PVD postupak [21]	13
Slika 9. Koraci sol-gel metode [24]	14
Slika 10. Mikrovalna peć za mikrovalno potpomognutu metodu sinteze [26]	15
Slika 11. Ionotermalna metoda sinteze [29].....	16
Slika 12. Shematski prikaz heterospoja tipa I [30].....	30
Slika 13. Shematski prikaz heterospoja tipa II [30]	31
Slika 14. Shematski prikaz heterospoja tipa III [30].....	32
Slika 15. Shematski prikaz Z-shema heterospoja [30].....	33
Slika 16. Shematski prikaz Schottky spoja [30].....	34
Slika 17. Shematski prikaz naokompozitnih heterospojeva na bazi g- C ₃ N ₄ s a) ugljikovim nanocjevčicama (CNT), b) grafenom [30]	35
Slika 18. Shematski prikaz fotokatalize [34]	38

POPIS TABLICA

Tablica 1. Utjecaj parametara sinteze g-C ₃ N ₄ iz melamina na vrijednosti specifične površine i energije energetskog procjepa g-C ₃ N ₄ [30].....	19
Tablica 2. Utjecaj parametri sinteze g-C ₃ N ₄ iz tiouree na vrijednosti specifične površine i energije energetskog procjepa g-C ₃ N ₄ [30].....	20
Tablica 3. Utjecaj parametri sinteze g-C ₃ N ₄ iz uree na vrijednosti specifične površine i energije energetskog procjepa g-C ₃ N ₄ [30].....	21
Tablica 4. Iznosi specifičnih površina metodom heterospojeva [31].....	31
Tablica 5. Specifična površina za trojni nanokompozitni heterospoj [32].....	36

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Značenje oznake
Ag	srebro
Ag ₂ O	srebrov oksid
Al ₂ O ₃	aluminijev oksid
Ar	argon
Au	zlato
BiVO ₄	bizmutov vanadat
CH ₂ N ₂	cijanamid
CH ₃ OH	metanol
C ₃ H ₆ N ₆	melamin
CH ₄	metan
CH ₄ N ₂	amonijev cijanid
CH ₄ N ₂ O	urea
CH ₄ N ₂ S	tiourea
CH ₄ N ₂ Se	selenourea
(CHNO) ₃	cijanurna kiselina
C ₄ H ₄ N ₄	dicijandiamid
C	ugljik
C ₃ N ₃	triazin
C ₃ N ₃ Cl ₃	cijanurični klorid
C ₃ N ₄	ugljikov nitrid
α -C ₃ N ₄	α -faza ugljikov nitrida
β -C ₃ N ₄	β -faza ugljikov nitrida
<i>g</i> -C ₃ N ₄	ugljikov nitrid grafitne strukture
C ₆ H ₆	benzen
C ₆ N ₇	heptazin
CO	ugljikov monoksid
CO ₂	ugljikov dioksid
CaCO ₃	kalcijev karbonat
CdS	kadmijev sulfid
Cu	bakar
H ⁺	vodikov ion
H ₂	vodik
H ₂ CO ₃	ugljična kiselina
H ₂ O	voda
H ₂ O ₂	vodikov peroksid
H ₂ SO ₄	sumporna kiselina
H ₄ N ₂ O	hidroksihidrazin

HCHO	formaldehid
HCOOH	metanska kiselina
HCl	klorovodična kiselina
HF	vodikov fluorid
He	helij
KMnO ₄	kalijev pergamanat
LiCl · H ₂ O – KCl - NaCl	eutektička sol
Mn ₃ O ₄	manganov (II, III) oksid
Mo	molidben
MoO ₃	molidbenov trioksid
N ₂	dušik
NH ₃	amonijak
NH ₄ HF ₂	amonijev biflorid
NH ₄ SCN	amonijev tiocjanat
NaCl	natrijev klorid
NaNH ₂	natrijev amid
NaOH	natrijev hidroksid
·O ₂ ⁻	superoksidni radikal
·OH	hidroksidni radikal
SiO ₂	silicijev dioksid
TiO	titanijev oksid
Ti ₂ O	titanijev oksid
ZnO	cinkov oksid
ZnO ₂	cinkov dioksid
WO ₃	volframov trioksid

POPIS KRATICA

Oznaka	Značenje oznake
0D	nuldimenzionalni
1D	jednodimenzionalni
2D	dvodimenzionalni
3D	trodimenzionalni
AAO	anodični aluminijev oksid (engl. <i>Anodic Alumini Oxide</i>)
ABN	2-aminobenzonitril (engl. <i>2-Amino Benzonitrile</i>)
ATCN	2-aminotiofen-3-ugljikonitril (engl. <i>2-aminothiophene-3-carbonitrile</i>)
CB	vodljiva vrpca (engl. <i>Conduction Band</i>)
CN	ugljikov nitrid (engl. <i>Carbon Nitride</i>)
CNT	ugljikova nanocjevčica (engl. <i>Carbon NanoTube</i>)
CVD	kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. <i>Chemical Vapour Deposition</i>)
DAMN	dijaminomaleonitril (engl. <i>Diaminomaleonitrile</i>)
GCNS	nanoploča ugljikovog nitrida grafitne strukture (engl. <i>Graphitic Carbon Nitride Nanosheet</i>)
GCN	ugljikov nitrid grafitne strukture (engl. <i>Graphitic Carbon Nitride</i>)
GO	grafenov oksid
KCC-1	silicijev oksid
KIT-6	silicijev oksid
NHE	normalna vodikova elektrodna (engl. <i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
PACVD	plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (engl. <i>Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition</i>)
PTFE	politetrafluoretilen (engl. <i>Polytetrafluorethylen</i>)
PVD	fizikalno prevlačenje iz parne faze (engl. <i>Physical Vapour Deposition</i>)
rGO	reducirani grafenov oksid (engl. <i>Reduced Graphene Oxide</i>)
SBA-15	silicijev oksid
SBA-16	silicijev oksid
TAP	2,4,6-triaminopirimidin (engl. <i>2,4,6-triaminopyrimidine</i>)
VB	valentna vrpca (engl. <i>Valence Band</i>)

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
e_{CB}^-	-	elektron vodljive vrpce
E_G	eV	energija energetskog procjepa
$h\nu$	-	foton svjetlosti
h_{VB}^+	-	šupljina u valentnoj vrpci
S_{BET}	m ² /g	specifična površina

SAŽETAK

U ovom radu predstavljen je ugljikov nitrid grafitne strukture, polimerni materijal koji privlači sve veću pažnju znanstvenika za primjenu u raznim sferama.

U uvodu su opisane kratke opće informacije o samom ugljikovom nitridu grafitne strukture, za što se koristi i koje su mu prednosti. Dalje su opisana njegova struktura i svojstva koja privlače pozornost znanstvenika zbog svoje jedinstvenosti i široke mogućnosti primjene. Ugljikov nitrid grafitne strukture može se sintetizirati iz raznih prekursora i metoda sinteze, te su one pobliže opisane. On posjeduje malu specifičnu površinu kada ga se sintetizira određenim metodama sinteze, stoga će biti opisani načini povećanja specifične površine jer ona omogućuje bolja optička i električna svojstva koja su važna za njegovu primjenu u naprednim oksidacijskim procesima kao fotokatalizatora. Objasnjena je primjena ugljikovog nitrída grafitne strukture kao fotokatalizatora za razgradnju različitih organskih mikroonečišćavala u otpadnim vodama, za desalinizaciju, uklanjanje bakterija i dr.

Na kraju rada, u zaključku, naglasak je na važnosti i mogućnost primjene ugljikovog nitrída grafitne strukture, te mogućnost daljnjeg istraživanja ovog zanimljivog materijala.

Ključne riječi: ugljikov nitrid grafitne strukture, specifična površina, metode sinteze, primjena

SUMMARY

In this paper is introduced graphitic carbon nitride, polymeric material, which attract bigger and bigger attention of scientists for his application in various spheres.

In introduction are described short general information about itself graphitic carbon nitride, for what is using, and which are its advantages. Further are described its structure and properties that attract attention of scientists, because of its uniqueness and wide range of applications. Synthesis and preparation of graphitic carbon nitride is possible from different precursors and methods of synthesis, so they are closely described. He owns small specific surface area when is synthesised with certain method of synthesis, therefore will be describe ways to enhance specific surface area, because it provides better optical and electrical properties which are important for his application in photocatalysis as photocatalyst. Application of graphitic carbon nitride as photocatalyst, in degradation of waste waters, desalinization, disinfection of bacteria, etc. are explain.

At the end of the paper, in conclusion is pointed out on importance and opportunity of application of graphitic carbon nitride, and possibility on further investigation of this interesting material.

Key words: graphitic carbon nitride, specific surface area, synthesis methods, application

1. UVOD

Ugljikov nitrid grafitne strukture $g\text{-C}_3\text{N}_4$ je konjugirani polimerni materijal sačinjen od ugljika i dušika, koji sadrži slojeve ugljikovog nitrida (C_3N_4) zbog čega struktura podsjeća na grafitnu.

Razvoj ugljikovog nitrida (CN) kreće od prve sintetizacije 1834. godine, kada ga je prvi put sintetizirao Jöns Jakob Berzelius i dobio linearni CN polimer i nazvao ga „melon“. Stoga ga se smatra jednim od najstarijih umjetno stvorenih materijala. Ovo otkriće je bilo samo početak za razvoj ugljikovog nitrida grafitne strukture ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) kojeg je 1922. godine toplinskom polimerizacijom dobio Franklin [1].

Daljnijim istraživanjima saznalo se da postoji nekoliko alotropskih modifikacija ugljikovog nitrida. Neke od modifikacija su: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, kubični- C_3N_4 , pseudo- C_3N_4 i $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [1].

Ugljični nitrid grafitne strukture ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) je najstabilnija alotropska modifikacija ugljikovog nitrida. Strukturna jedinica $g\text{-C}_3\text{N}_4$ može biti izgrađena na bazi triazinskog (C_3N_3) i tri-s-triazinskog/heptazinskog (C_6N_7) prstena [2]. Zbog svojih povoljnih svojstava poput biokompatibilnosti, poluvodičkih i fotokatalitičkih svojstava, sve više plijeni pažnju znanstvenika [1].

Nakon što se otkrio potencijal $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kao fotokatalizatora, počeli su se istraživati i različiti načini za njegovo dobivanje. Metode sinteze koje se danas koriste su: toplinska polimerizacija, solvotermalna metoda, kemijsko i fizikalno prevlačenje iz parne faze (CVD i PVD postupak), sol-gel metoda, hidrotermalna metoda, mikrovalno potpomognuta metoda i ionotermalna metoda [3]. Za dobivanje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ koriste se različiti prekursori poput uree, melamina, cijanamida, tiouree i dicijanamida [3].

Danas se sve više primjenjuje u fizici, kemiji, inženjerstvu materijala, medicini, farmaciji upravo zbog svojih povoljnih fizikalnih i mehaničkih svojstava, niske cijene te ekološke prihvatljivosti [1].

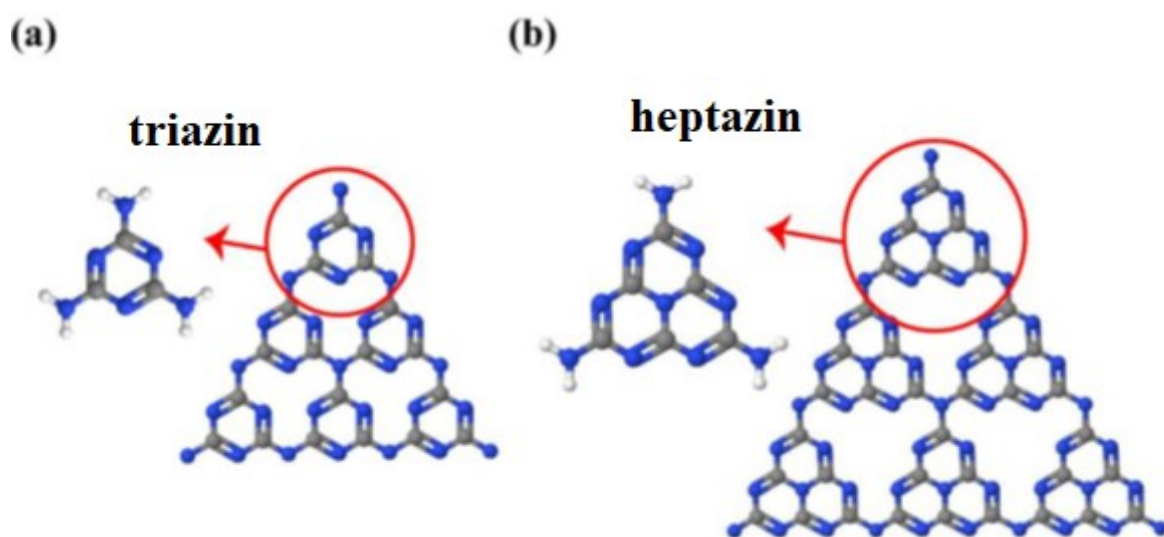
U ovom radu opisat će se njegova svojstva, najčešće korištene metode sinteze $g\text{-C}_3\text{N}_4$, postupci povećanja specifične površine kako bi se poboljšala fotokatalitička učinkovitost i određeni primjeri primjene.

2. STRUKTURA I SVOJSTVA G-C₃N₄

2.1. Struktura

G-C₃N₄ je građen od ugljika (C) i dušika (N) koji su spojeni kovalentnim vezama, omjer C:N atoma je 0,75 kada je potpuna polimerizacija polaznog prekursora [3]. Kako je uvedeno spomenuto postoji g-C₃N₄ na bazi dvije gradivne jedinice koje su triazinski (C₃N₃) prsten i tri-s-triazinski (heptazinski) (C₆N₇) prsten [3]. Struktura mu je slična grafitnoj zbog planarnih molekula unutar triazinskog prstena koje su povezne slabim Van der Walskim ili vodikovim vezama kako bi se stvorili slojevi [4].

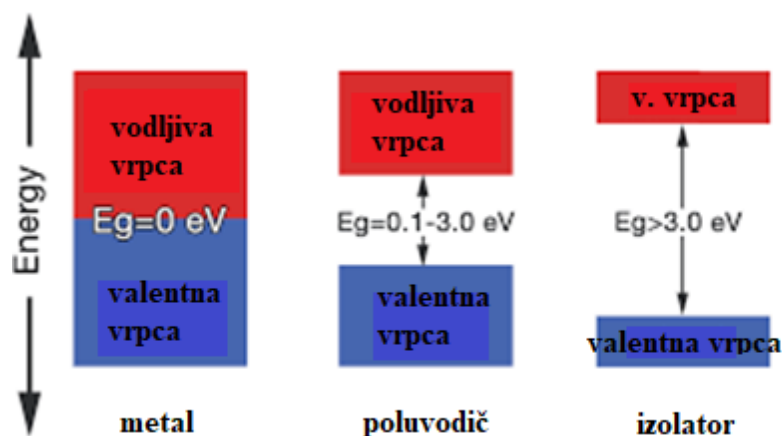
Zbog sličnosti s grafitom, triazinski prsten smatrao se elementarnom gradivom jedinicom kondenziranog g-C₃N₄. Daljnjim proučavanjem g-C₃N₄ s heptazinskim prstenom, došlo se do otkrića veće stabilnosti i energetske prednosti jer su prsteni umreženi u trokut s dušikovim atomima [3]. Na slici 1 pod a) prikazana je struktura g-C₃N₄ na bazi triazinskog prstena, a pod b) na bazi heptazinskog prstena.



Slika 1. Struktura g-C₃N₄ na bazi a) triazina i b) heptazina [2]

Kako je uvedeno rečeno, ugljikov nitrid grafitne strukture je konjugirani polimer, što znači da u njegovim lancima dolazi do izmjene dvostrukih i jednostrukih veza. Dolazi do preklapanja njihovih *p*-orbitala pri čemu dolazi do stvaranja delokaliziranih π -elektrona što rezultira zanimljivim i korisnim optičkim i električnim svojstvima.

Elektronska struktura g-C₃N₄ privlači pozornost znanstvenika zbog svoje jedinstvenosti i zbog vrijednosti energetskog procijepa. Iznos energetskog procijepa, odnosno udaljenost elektronskih vrpca kod g-C₃N₄ je $\approx 2,7$ eV, dok su energetske pozicije vodljive vrpce (conduction band – CB) i valentne vrpce (valence band – VB) nasuprot normalne vodikove elektrode (NHE) 1,1 i 1,6 eV [5]. Opisanom strukturom on spada u kategoriju poluvodičkih materijala. Na slici 2 prikazani su energija energetskog procjepa i položaji energetskih vrpca za vodiče, poluvodiče i izolatore. Upravo zbog povoljne elektronske strukture i strukture koja ne sadrži metalne elemente, najveća primjena je u fotokatalizi kao fotokatalizator [5].



Slika 2. Energija energetskog procjepa [6]

2.2. Svojstva ugljikov nitrida grafitne strukture

2.2.1. Mehanička svojstva

G-C₃N₄ pokazuje lagano izotropna mehanička svojstva, što znači da mu svojstva nisu jednaka u svim smjerovima. Ako bi se na g-C₃N₄ primijenilo dvoosno stanje naprezanja uočljiva je prvo velika linearna elastičnost prilikom rasta opterećenja (iz krivulje naprezanje-istezanje), što je slično ostalim 2D materijalima poput grafena, MoS₂ i borofena, čije su deformacije većinom izazvane istežanjem veza [7].

Kod g-C₃N₄ porozne strukture prva deformacija je više izazvana zbog konstrukcijskog izvijanja nego istežanjem veza, što može pokazati bolju savitljivost od ostalih 2D materijala poput grafena i ostalih. Yong-ov modul elastičnosti za g-C₃N₄ iznos 187 N/mm² [7].

2.2.2. Kemijska stabilnost

Zbog posjedovanja optimiziranih Van der Walsovih veza između slojeva, g-C₃N₄ ima odličnu kemijsku stabilnost. Neotopiv je u većini otapala poput vode, kiselina i drugih organskim otapalima. Ako ga se tretira u otopinama alkalijskih hidroksida ili u kalijevom pergamenatu

(KMnO₄) dolazi do hidrolize njegove strukture. Tretiranjem g-C₃N₄ u koncentriranim kiselinama nastaje koloidna disperzija. G-C₃N₄ može formirati raspršene nanoploče bez uništavanja njegove slojevite strukture, ako ga se tretira s koncentriranom kiselinom pri sobnoj temperaturi [8].

2.2.3. Toplinska stabilnost

G-C₃N₄ se počinje raspadati pri temperaturi od 600 °C, a potpuno se raspada kada temperatura dosegne 750 °C. Raspadanje pri visokim temperaturama mu donosi jednu od najvećih toplinskih stabilnosti kod anorganskih materijala. Različitim postupcima sinteze moguće je utjecati na toplinsku stabilnost g-C₃N₄. Visoka toplinska stabilnost g-C₃N₄ koristi se u raznim primjenama poput heterogene organske katalize, koja se događa na temperaturama ispod 500 °C [8].

2.2.4. Optička i fotokemijska svojstva

G-C₃N₄ posjeduje određena optička svojstva koja su proučavana eksperimentalnom i teorijskom kalkulacijom. Upotrebljava se u raznim područjima vezanim za fotokemiju poput ultraljubičaste vidljive apsorpcije, fotoluminiscencije i elektrokemijske luminiscencije. Zbog toga što je anorganski poluvodič ima tipični apsorpcijski pojasni razmak apsorpcije od približno 420 nm valne duljine svjetlosti [8].

Usporedbom potpuno kondenziranog g-C₃N₄ i g-C₃N₄ u obliku nanovlakana i njihovih vrijednosti energija energetske procjepa od 2,67 eV i 2,80 eV pokazuje pomak od 0,13 eV zbog bolje upakirane strukture, elektronskog sparivanja i efekta kvantnog ograničenja koji pomiču vodljivu i valentnu vrpcu kod g-C₃N₄ u obliku vlakana [8].

Fotoluminiscencijski intenzitet je veći kod kondenziranog g-C₃N₄, nego kod nanovlakana, što sugerira sporu brzinu rekombinacije fotogeneriranih elektrona i šupljina. Ti nedostaci su izvor za rekombinaciju elektrona i generiranih šupljina kod fotokatalize. Stoga pad u broju defekta u g-C₃N₄ u obliku nanovlakana povećava fotokatalitičke sposobnosti [8].

2.2.5. Elektrokemijska svojstva

Ugljikov nitrid grafitne strukture g-C₃N₄ se može koristiti kao elektrokatalizator za različite elektrokatalitičke reakcije poput redukcije kisika i reakcije razvijanja vodika. G-C₃N₄ može dati veću elektrokatalitičku aktivnost od čistog ugljika. To je zbog toga što posjeduje piridinske atome dušika, koji mogu primiti elektrone i koji mogu biti reakcijski aktivna mjesta. Svojstva i upotreba g-C₃N₄ u elektrokemijskim reakcijama su ograničena zbog njegove slabe vodljivosti i prijenosa

elektrona. Elektrokemijska aktivnost g-C₃N₄ može biti znatno povećana uparivanjem s drugim vodljivim nosačima kako bi se poboljšao prijenos elektrona [8].

3. METODE SINTEZE UGLJIKOVG NTRIDA GRAFITNE STRUKTURE

Kako bi se postigao ugljikov nitrid grafitne strukture ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) iz određenih tvari (prekursora), različitim metodama sinteze se omogućuje njihov prelazak u ugljikov nitrid grafitne strukture. Tvari iz kojih se dobiva $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nazivaju se prekursori. Prekursori koji se najčešće koriste u postupcima sinteze $g\text{-C}_3\text{N}_4$ su: urea, melamin, cijanamid i tiourea. [3] Neke od metoda sinteze koje će se pobliže objasniti su: toplinska polimerizacija, solvotermalna metoda, hidrotermalna metoda, kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD), fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD), sol-gel metoda, mikrovalno potpomognuta metoda i ionotermalna metoda [3].

3.1. Prekursori za sintezu $g\text{-C}_3\text{N}_4$

3.1.1. Urea

Urea je diamid ugljične kiseline (H_2CO_3), kristalne strukture, bez boje, kemijske formule $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Najčešće se koristi kao gnojivo i hranjivi suplement u poljoprivredi, na što otpada više od 90% svjetske proizvodnje uree. Još neki primjeri primjene uree su: supstance za proizvodnju polimernih materijala (aminoplasti), smola, lijepila, lijekova i nanomaterijala. Koristi se i za proizvodnju melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$). Otapa se pri temperaturi od $132,7\text{ }^\circ\text{C}$. Topiva je u vodi i alkoholu [9].

3.1.2. Melamin

Melamin je bezbojni kristalni spoj, kemijske formule $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$. Može se proizvesti iz dicijandiamida ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$), klorovodične kiseline (HCl) i uree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Dobivanje iz uree se provodi tako da se ona raspada na cijanurnu kiselinu ($(\text{CHNO})_3$) koja se može pretvoriti melamin. Temperatura tališta mu je $343\text{ }^\circ\text{C}$. Primjena melamina je široka, od raznih kućanskih predmeta (posuđe, pribori, stolovi), industrijskih podova, smola i lijepila do početnih tvari za sintezu materijala [10].

3.1.3. Cijanamid

Cijanamid je organski spoj, bijele boje, kemijske formule CH_2N_2 . Temperatura tališta mu je $44\text{ }^\circ\text{C}$. Topiv je u vodi i alkoholu. Koristi se u poljoprivredi kao gnojivo, u farmaceutskoj

industriji i drugi. Određenim reakcijama moguće ga je primijeniti za sintezu uree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), tiouree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) i selenouree ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{Se}$) [11, 12].

3.1.4. Tiourea

Tiourea je bijela kristalna tvar, kemijske formule $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Moguće ju je proizvesti zagrijavanjem iz amonijeva tijocianta (NH_4SCN). Temperatura tališta je $182\text{ }^\circ\text{C}$. Sličnih je kemijskih svojstava kao i urea, ali ima malu primjenu. Primjena tiouree je u fotografiji kao sredstvo za fiksiranje, akcelerator kod vulkanizacije gume, proizvodnji polimernih materijala i nekih lijekova [13, 14].

3.2. Metode sinteze g- C_3N_4

3.2.1. Toplinska polimerizacija

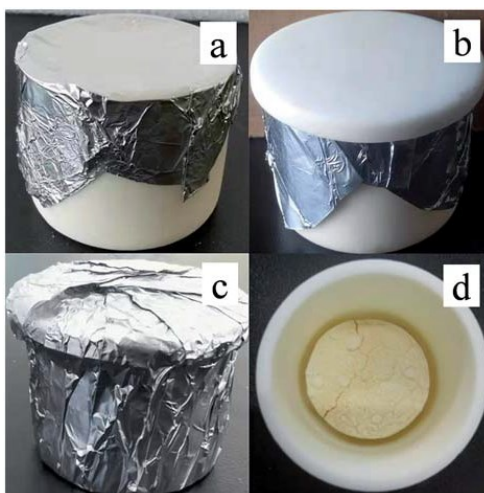
Toplinska polimerizacija (polikondenzacija) je jedna od najčešćih metoda sinteze ugljikovog nitrida grafitne strukture g- C_3N_4 . Ona uključuje kemijsku reakciju pretvorbe monomera u polimer upotrebom toplinske energije. Postoje dvije vrste polimerizacije, homopolimerizacija i kopolimerizacija. Kod homopolimerizacije dolazi do stvaranja polimera iz jedne vrste monomera te je potrebno uložiti znatno više toplinske energije nego kod kopolimerizacije pri čemu dolazi do stvaranja polimera iz više vrsta monomera [1].

Za toplinsku polimerizaciju potrebna oprema za sintezu je električna peć u kojoj će se provoditi zagrijavanje na temperaturu polimerizacije i posuda ili lončić u koji će se staviti prekursor. Posuda ili lončić u kojem se provodi polimerizacija najčešće je od aluminijskog oksida (Al_2O_3) koji ima pripadajući poklopac [15]. Također se sve može dodatno umotati aluminijskom folijom, kako bi se spriječilo izlaženje topline van posude i isparavanje prekursora. Prekursor koji se koristi tom prilikom (koji može biti neki od ranije navedenih) zagrijava se na određenu temperaturu polimerizacije i drži neko određeno vrijeme (ovisno o vrsti prekursora), najčešće nekoliko sati. Različitim prekursorima, temperaturama i vremenima polimerizacije mogu se dobiti različite mikrostrukture, kristalne strukture, optička i fotokatalitička svojstva.

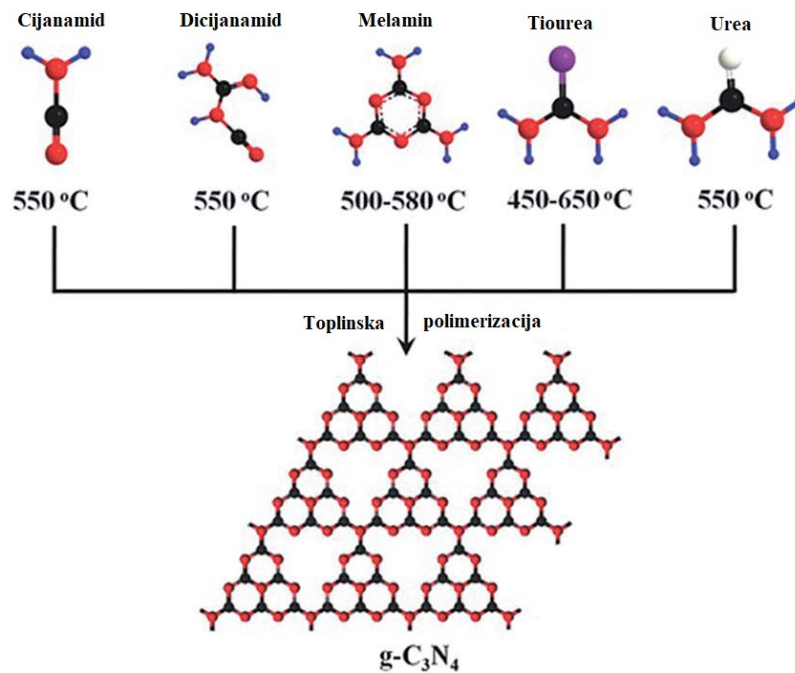
Primjer sinteze g- C_3N_4 je toplinskom polimerizacijom melamina pri temperaturama od 500, 550, 600, 650 i 700 $^\circ\text{C}$ i vremenima od 4, 6, 8 i 10 sati, dobili su se uzorci g- C_3N_4 koji su imali različita optička i električna svojstva, vrijednosti energetske pojasa, toplinske i kemijske stabilnosti, veličinu specifične površine. U provedenom istraživanju se metodom toplinske polimerizacije

htjela postići struktura nanoslojeva g-C₃N₄ koja se dobila pri temperaturi od 650 °C i vremenu od 10 sati, pri čemu je dobiveni uzorak pokazao najveću specifičnu površinu od 52,9 m²/g, bolju fotokatalitičku aktivnost pod vidljivim svjetlom i dr. [15].

Na slici 3 prikazani su pod a) Al₂O₃ lončić koji je prekriven aluminijskom folijom, b) Al₂O₃ lončić i poklopac ispod kojeg je aluminijska folija, c) lončić i poklopac umotani aluminijskom folijom i d) uzorak sintetiziranog g- C₃N₄ [15]. Slika 4 prikazuje prekursore koji se koriste kod toplinske polimerizacije g-C₃N₄ [16].



Slika 3. Oprema za toplinsku polimerizaciju – od a) do c) lončić i poklopac od Al₂O₃, d) sintetizirani uzorak g-C₃N₄ [15]



Slika 4. Toplinska polimerizacija [16]

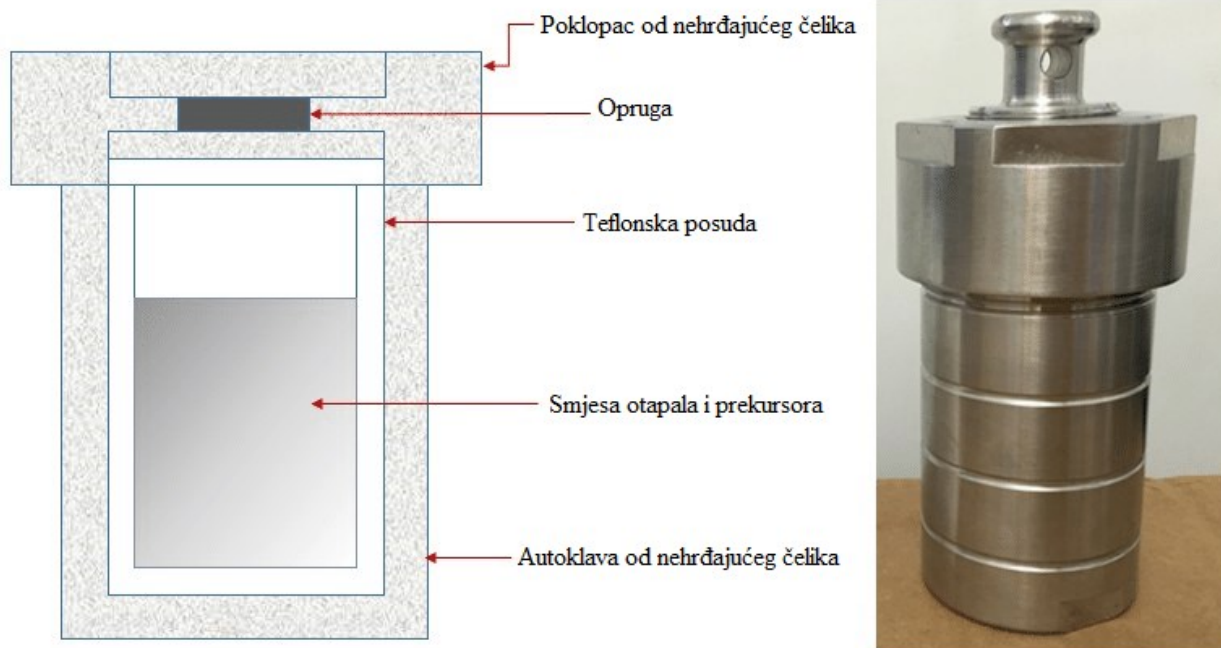
3.2.2. Solvotermalna metoda

Kod solvotermalne metode dolazi do grijanja otopine prekursora i organskog otapala, koji ima visoku temperaturu vrelišta. Reakcija sinteze se odvija najčešće u teflonskim autoklavama ili staklenim posudicama s navojnim čepovima pri određenim temperaturama i tlakovima [17].

Prednosti solvotermalne metode, zbog čega se sve više koristi, su:

- jednostavna oprema (autoklav)
- blaži reakcijski uvjeti (niža temperatura) [18]

Na slici 5 prikazan je autoklav od nehrđajućeg čelika za solvotermalnu metodu.

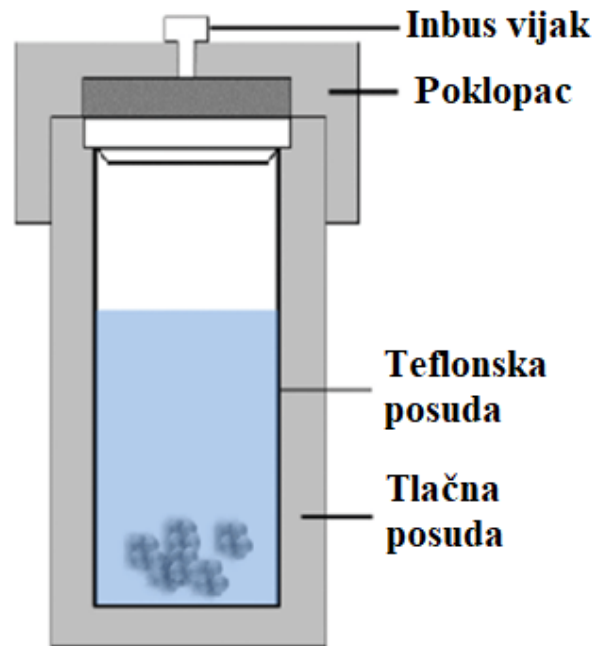


Slika 5. Autoklav za solvotermalnu sintezu ugljikov nitrida grafitne stukture [19]

Ugljikov nitrid grafitne stukture se može dobiti solvotermalnom metodom koristeći cijanurični klorid ($C_3N_3Cl_3$) i natrijev amid ($NaNH_2$) kao prekursore te benzen (C_6H_6) kao otapalo. Oba reaktanta $C_3N_3Cl_3$ i $NaNH_2$, od kojih svaki 0,003 mol-a, stavljaju se u teflonsku unutarnju posudu autoklave, gdje im se dodaje 45 ml C_6H_6 . Sve skupa stavlja se u peć na temperaturu od $200\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 6, 12, 24, 48 ili 72 sata. Dobiveni proizvod prvo se ispiru acetonom tri puta kako bi se uklonile organske nečistoće, a zatim još tri puta destiliranom vodom kako bi se uklonio natrijev klorid ($NaCl$) kao nusprodukt reakcije. Rezultat sinteze je žućkasti prašak, koji se dodatno suši na $100\text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumu, najmanje 24 sata, gdje nije došlo do promijene u boji [20].

3.2.3. Hidrotermalna metoda

Ova metoda sinteze prvo se počela koristiti u geologiji, sredinom 19. stoljeća, kako bi se proučavala sinteza minerala i kamenja. Zbog toga se počela koristiti za razvoj monokristala i pripremu prašaka. Metoda uključuje upotrebu vodene otopine kao reakcijskog sustava u specijalno zatvorenoj reakcijskoj posudi kako bi se stvorilo stanje visoke temperature i tlaka. Dolazi do rekristalizacije reaktanta koji je inače netopiv ili slabo topiv [21]. Na slici 6 prikazana je oprema (autoklav) od nehrđajućeg čelika s teflonskom posudom koja je potrebna za hidrotermalnu metodu.



Slika 6. Autoklav za hidrotermalnu metodu [21]

Koraci hidrotermalne sinteze su: određivanje sastava otopine, dozrijevanje otopine, prenošenje otopine u teflonsku posudu i hidrotermalna obrada, centrifugiranje, ispiranje te filtriranje, kalcinacija i sušenje [21].

Reaktanti se otapaju u hidrotermalnom mediju i ulaze u otopinu kao ioni ili molekule. Dolazi do razdvajanja zbog razlika u temperaturama između gornjeg i donjeg dijela posude. Premještaju se u područje gdje je niska temperatura gdje dolazi do rasta kristala. Ioni i molekule se apsorbiraju, razgrađuju i desorbiraju. Dolazi do pomicanja desorbiranog materijala, što na kraju završava s kristalizacijom otopljene tvari [21].

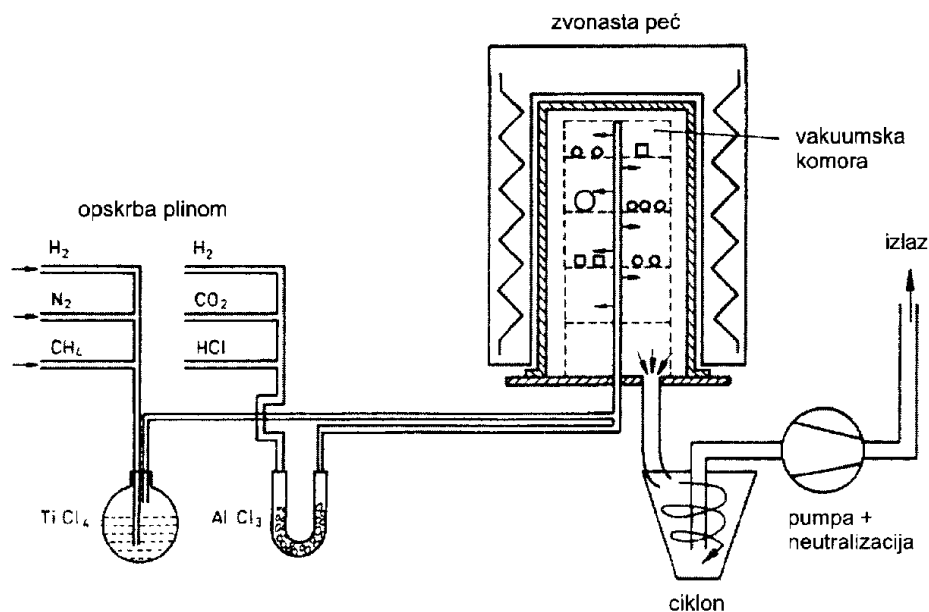
Metoda nosi naziv hidrotermalna jer voda ima važnu ulogu. Uloga vode u sintezi može biti ili kao kemijska komponenta ili kao otapalo [21].

3.2.4. Kemijsko i fizikalno prevlačenje iz parne faze (CVD i PVD)

Kemijsko prevlačenje iz parne faze (CVD) se većinom koristi za stvaranje tankih prevlaka, ali koristi se i za sintezu nanomaterijala. Općenito postupak se provodi pri visokim temperaturama (900-1000 °C) u struji reakcijskih plinova. Zbog različitih sastava plinova moguće je dobiti različite slojeve na substratu ili sintetizirane nanomaterijale.

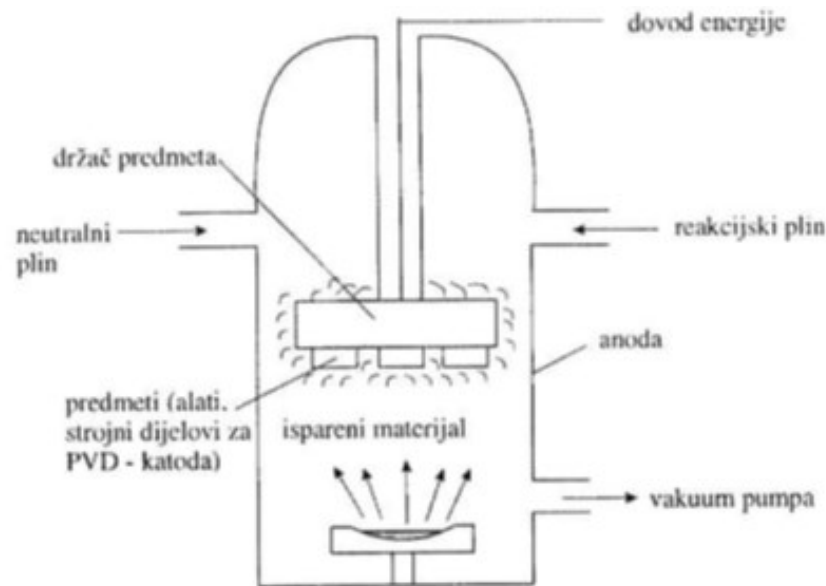
Postupak se temelji na kemijskoj reakciji unutar reaktora pri čemu dolazi do stvaranja međureaktanata i nusprodukata. Dolazi do adsorpcije i raspršenja na zagrijanoj površini substrata. Naknadnim reakcijama i nukleacijom stvara se tanki film [22].

CVD postupak se može podijeliti na kemijsko prevlačenje iz parne faze pri visokim temperaturama (900-1050 °C), kemijsko prevlačenje iz parne faze pri srednjim temperaturama (700-900 °C) i modificirani postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze (ispod 500 °C). U modificirane postupke ubrajamo i plazmom potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze (PAVCD). Slika 7 prikazuje potrebnu opremu za CVD postupak stvaranja prevlake [22].



Slika 7. Oprema za CVD postupak [22]

Fizikalno prevlačenje iz parne faze (PVD) je postupak u kojem se prevlake stvaraju kondenzacijom pare u vakuumu. Temperature postupka su znatno niže, oko 500 °C. Prevlake metala, keramike, intermetalnih spojeva ili nekih drugih komponenti mogu biti nanese na bilo kakvu podlogu poput metala, keramike, plastike ili čak papira. PVD postupci temelje se na postupcima isparavanja, raspršivanja i ionskog prevlačenja. Uz stvaranje prevlaka koje su otporne na trošenje, koroziju, oksidaciju, dekorativne svrhe i druga posebno tražena svojstva moguće je i sintetizirati nanomaterijale na podlozi. Slika 8 prikazuje opremu potrebnu za PVD postupak sinteze prevlake [22].



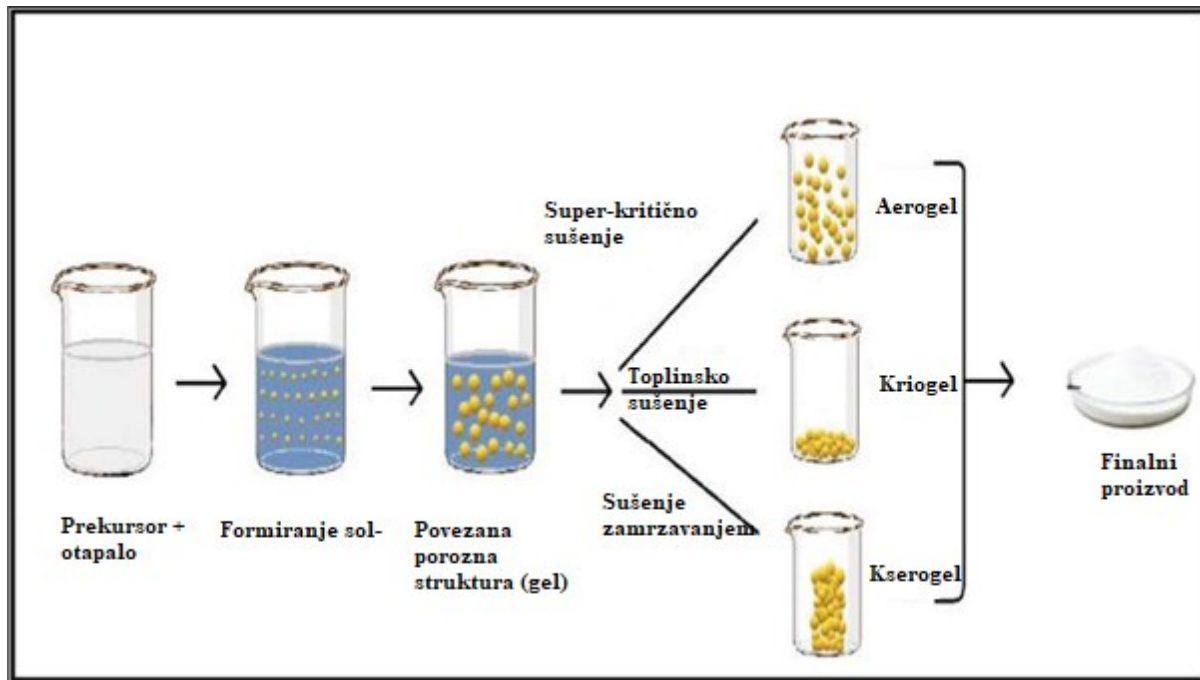
Slika 8. Oprema za PVD postupak [21]

Primjer gdje je pomoću CVD postupka nanesen $g\text{-C}_3\text{N}_4$ u obliku nanoploča je nanošenje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na celulozni papir obogaćen ugljikom, čime je dobiven mješoviti fotokatalizirani film koji je korišten za degradaciju dimetilne boje. Mješoviti film pokazao je visoku aktivnost i stabilnost [23].

3.2.5. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda je metoda pomoću koje se mogu proizvesti visoko kvalitetne nanočestice. Ovom metodom je moguće proizvesti dva ili više tipova nanočestica istovremeno, što znači da su miješani proizvodi sintetizirani u jednom koraku miješajući dva ili više prekursora u određenim količinama. Metoda omogućuje proizvodnju visoko homogenog proizvoda s visokim postotkom čistoće. Temperature pri kojima se odvija sinteza su između 70 i 320 °C, što je znatno niže u odnosu na druge metode. Završni proizvod je dobiven brojnim ireverzibilnim kemijskim reakcijama. Prilikom tih reakcija primarne homogenizirane molekule (sol) postaju teške, trodimenzionalne molekule zvane gel [24].

Prednosti sol-gel metode su jednostavnost procesa, velika čistoća proizvoda, niska ulaganja, mogućnost upotrebe proizvoda specijalnih oblika kao vlakana i aerogelova te postignuće jednolične nanostrukture pri niskim temperaturama [24]. Na slici 9 prikazani su koraci kod sol-gel metode sinteze.



Slika 9. Koraci sol-gel metode [24]

Jedan od produkata sol-gel metode su aerogelovi. Oni su gelovi s nanometarskim porama, malom gustoćom, poroznostima i velikom unutarnjom površinom. Sinteza aerogela sastoji se od dva stupnja: u prvom stupnju otapalo prodire u gel, a u drugom je otapalo maknuto ili osušeno. Zbog gore navedenih svojstava aerogelovi se često koriste kao zvučni izolatori i za propuštanje svjetlosti [24].

Dobivanje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ je moguće sol-gel metodom tako da se pomiješaju prekursor za $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sa prekursorom za silicijev oksid (SiO_2). Miješanjem sola, formiranjem gela, kalcinacije gela i uklanjanjem silicijeva oksida dobije se ugljikov nitrid grafitne strukture [1].

Primjer dobivanja $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pomoću sol-gel metode je miješanje amonijeva cijanida (CH_4N_2) i prekursora za SiO_2 tijekom 5 sati. Zatim slijedi sušenje na $70\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 60 minuta kako bi se dobio prozirni gel. Gel se podvrgnuo kalcinaciji pri $550\text{ }^\circ\text{C}$ na 4 sata, nakon čega je uslijedilo ispiranje $g\text{-C}_3\text{N}_4$, čime se dobije žućkasti prah [1].

3.2.6. Mikrovalno potpomognuta metoda

Mikrovalno potpomognuta metoda koristi mikrovalove za ubrzanje kemijskih reakcija sinteze nanomaterijala. Mikrovalovi su elektromagnetski valovi koji imaju najmanju valnu duljinu valnog spektra. Energija mikrovalova je oko $0,0016\text{ eV}$ za 2450 MHz , što je jako nisko za pucanje bilo kakve kemijske veze. Međutim, energija mikrovalova može utjecati na brojne

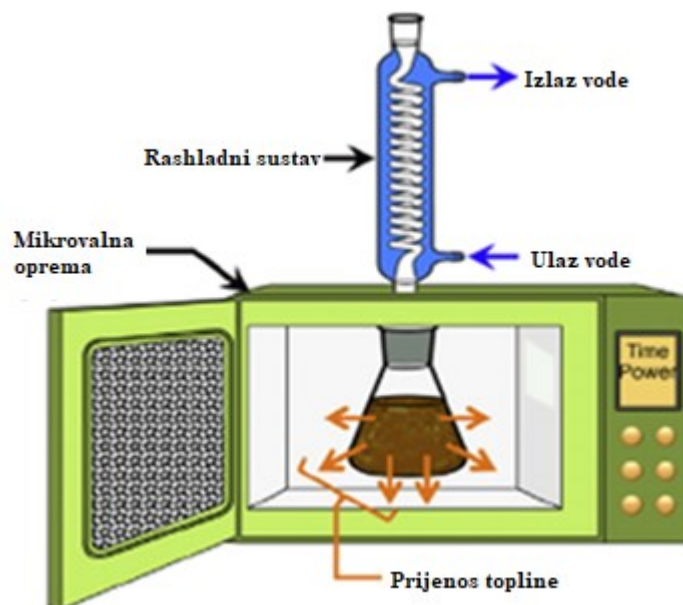
kemijske transformacije. Molekule se zagrijavaju zračenjem mikrovalova zbog dielektričnog zagrijavajućeg fenomena. Električni dipoli, koji su parcijalno pozitivno nabijeni s jedne strane i parcijalno negativno nabijeni s druge strane, rotiraju se kako se pokušavaju poravnati s naizmjeničnim električnim poljem mikrovalova. Dolazi do sudaranja molekula, što dovodi do oslobađanja energije. Oslobođena energija raspoređuje se kao molekularna rotacija i vibracija te dovodi do podizanja temperature [25].

Oprema za mikrovalnu potpomognutu sintezu sastoji se od peći koja ima snagu od 500-1500 W, a mikrovalovi su generirani magnetronom. Generirani mikrovalovi putuju u unutrašnjost peći i reflektirani su nazad pomoću zidova. Valovi ako nisu apsorbirani mogu se reflektirati nazad i oštetiti magnetron [25].

Dvije vrste mikrovalno potpomognute sinteze:

- koristeći otapala
- bez otapala ili uvjeti bez otapala [25]

Kod metode s otapalima može se izvesti nekoliko sinteza poput: hidrolize, oksidacije, esterifikacije, multi komponentnih reakcija i dr. Slika 10 prikazuje mikrovalnu peć za mikrovalno potpomognutu metodu sinteze.



Slika 10. Mikrovalna peć za mikrovalno potpomognutu metodu sinteze [26]

Metoda se koristi za sintezu organskih, anorganskih, hibridnih i bioloških nanomaterijala i nanočestica, koji se koriste za razne namjene poput katalizatora, lubrikante, biosensora, dostavu lijekova, elektronike i dr. [25].

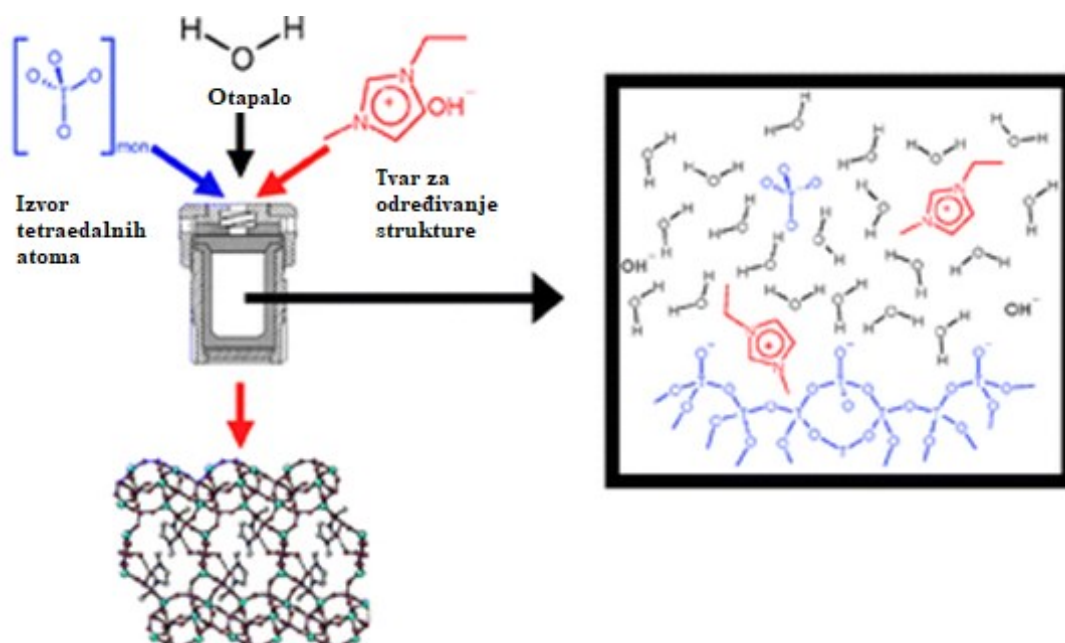
Dobivanja $g\text{-C}_3\text{N}_4$ pomoću mikrovalno potpomognute metode se postiže tako da se prah cijanuričnog klorida pomiješa s natrijev azidom. Zatim se smjesa premjesti u otopinu acetonirila

i miješa 15 minuta. Suspenzija se ulije u unutarnju posudu mikrovalnog reaktora. Potom se reaktor pozicionira u radijacijsku šupljinu i smjesa se grije pod mikrovalnim zračenjem na zadanim postavkama programa (350 W, 180 °C, zračenje 2 minute, držanje 30 minuta). Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, ozračena smjesa se skuplja i filtrira pomoću mikrofiltracijske membrane. Svijetlo žuti talog je ispran etanolom, acetonom i destiliranom vodom, a zatim sušen na 80 °C preko noći [27].

3.2.7. Ionotermalna metoda

Ionotermalna metoda koristi ionske tekućine istovremeno i kao otapalo i šablonu za stvaranje strukture. Ionske tekućine su otopljene soli koje su formirane od organskih kationa i imaju temperaturu taljenja ispod 100 °C. Reakcija sinteze odvija se u okolini nisko hlapljive reakcije iona s ionskom tekućinom kao reakcijskim medijem. Veze između samih iona u ionskim tekućinama su puno jače nego veze u ostalim otapalima poput vode ili organskih otapala. Zbog posjedovanja jakih veza, ionske tekućine imaju niski tlak para, čime bi se mogla riješiti sigurnosna i okolišna zabrinutost koja je povezana s primjenom konvencionalnih organskih otapala [16, 28].

Prednosti metode su: niski tlak para, dobra stabilnost, visoka ionska provodljivost, mogućnost stvaranja efektivnog plana sinteze za određene zahtjeve, mogućnost mijenjanja karakteristika otapala i dr. [16, 28]. Na slici 11 prikazani su segmenti koji su potrebni kod ionotermalne sinteze.



Slika 11. Ionotermalna metoda sinteze [29]

Pomoću ionotermalne metode g-C₃N₄ se dobije tako da se za otopinu soli koja je bila otapalo koristila eutektička sol LiCl · H₂O – KCl - NaCl u masenom omjeru 1:1:1 s niskom temperaturom taljenja od 355 °C, koja se pomiješa s melaminom u omjeru 15:1. Korištenjem ove metode kod sinteze g-C₃N₄ dobiva se bolji prijenos fotogeneriranih elektrona i šupljina te se rekombinacijski omjer elektrona i šupljina smanjuje [16].

4. POVEĆANJE SPECIFIČNE POVRŠINE UGLJIKOVOG NITRIDA GRAFITNE STRUKTURE

Ugljikov nitrid grafitne strukture ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) može se dobiti nekom od prije navedenih metoda sinteze navedene u poglavlju 3. Kako je rečeno, toplinska polimerizacija je najčešće korištena metoda sinteze $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ali se s njom dobiva mala specifična površina $g\text{-C}_3\text{N}_4$, što dovodi do slabijih optičkih i električnih svojstava, poroznosti i utjecaja na nanostrukturu $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Sve to dovodi do slabije mogućnosti primjene $g\text{-C}_3\text{N}_4$ u fotokatalizi kao fotokatalizatora, gdje je potrebno da specifična površina bude što veća kako bi došlo do veće apsorpcije vidljivog svjetla i time došlo do boljeg i bržeg prijenosa naboja između valentne i vodljive vrpce, a ujedno bi došlo do bolje fotokatalize (fotokataliza i princip rada fotokatalizatora bit će objašnjeni u sljedećem poglavlju).

$G\text{-C}_3\text{N}_4$ dobiven toplinskom polimerizacijom melamina i ostalih prekursora bogatih dušikom ima specifičnu površinu iznosa manjeg od $8 \text{ m}^2/\text{g}$, što nije dovoljno za primjenu u naprednim oksidacijskim procesima.

Kako bi se povećala specifična površina $g\text{-C}_3\text{N}_4$, a time i poboljšala svojstva bitna za fotokatalizu, znanstvenici su proučavali različite načine povećanja specifične površine.

Načini kako se može povećati specifična površina $g\text{-C}_3\text{N}_4$ su:

1. Mijenjanje parametara sinteze (utjecaj različitih prekursora, temperature, vremena i uvjeta sinteze na specifičnu površinu i svojstva $g\text{-C}_3\text{N}_4$)
2. Eksfolijacija bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$
3. Sinteza u prisutnosti tvrde, meke ili bez šablone
4. Dopiranje i kopolimerizacija $g\text{-C}_3\text{N}_4$
5. Stvaranje heterospojeva na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [30]

4.1. Utjecaj parametara sinteze na specifičnu površinu $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Prekursori koji su bogati dušikom poput melamina, uree, cijanamida, dicijanamida i tiouree imaju veliku ulogu u sintezi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dovoljno velike specifične površine i dobrih svojstava.

Svaki prekursor ima svoju temperaturu polimerizacije, ali mijenjanjem temperature može se utjecati na veličinu specifične površine i vrijednost energijskog procjepa. Veliku važnost ima i vrijeme sinteze, jer ukoliko je predugo vrijeme sinteze pri određenoj temperaturi može doći do razgradnje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ koji se sintetizirao, pri čemu dolazi do pada specifične površine. Još jedan bitan parametar koji može utjecati na povećanje specifične površine je sastav reakcijske

atmosfera, jer može doći do neželjenih reakcija između prekursora i atmosfere ili potpune razgradnje prekursora ako se ne osigura odgovarajuća atmosfera [30].

Melamin ($C_3H_6N_6$) polimerizira na temperaturama od 500-580 °C u g- C_3N_4 . Znanstvenici su došli do rezultata da povećanjem temperature polimerizacije za melamin dolazi do povećanja specifične površine i smanjenja energetskih procjeka što omogućuje bolja optička i elektronska svojstva, koja su potrebna za fotokatalizu, ali i za izgled strukture. U jednom provedenom istraživanju melamin se polimerizirao pri temperaturama od 600 do 650 °C pri čemu je struktura g- C_3N_4 postala labavija, tanja i bogata porama na površini [30]. Također, došlo je do pomaka u apsorpcijskom pojasu u razmaku od 470 do 570 nm vidljivog spektra svjetlosti, što dovodi do boljih optičkih svojstava. Uzorak pripremljen pri 650 °C pokazuje najveću gustoću struje s dobrom reprodukcijom i stabilnosti, što dovodi do bolje fotoaktivnosti. U tablici 1 prikazani su vrijednosti specifične površine i energija energetskog procjeka za različite uvjete sinteze kada je prekursor melamin [30].

Tablica 1. Utjecaj parametara sinteze g- C_3N_4 iz melamina na vrijednosti specifične površine i energije energetskog procjeka g- C_3N_4 [30]

Prekursor	Temperatura, vrijeme, atmosfera	Specifična površina (S_{BET}), m^2/g	Energija energetskog procjeka (E_G), eV
Melamin	470 °C, 2 h, zrak	6	2,87
	500 °C, 2 h, zrak	7,1	2,83
	550 °C, 2 h, zrak	8,6	2,78
	600 °C, 2 h, zrak	11,7	2,71
	650 °C, 2 h, zrak	46,8	2,74
	600 °C, 4 h, Ar atmosfera	8,6	2,69
	550 °C, 4 h, He atmosfera, zatim 550 °C, 3 h, H ₂ atmosfera	28	2,72
	400 °C, 1,5 h, N ₂ atmosfera, zatim 700 °C, 2 h, N ₂ atmosfera	99	2,48-2,96

Iz tablice 1 vidljivo je da atmosferski uvjeti polimerizacije mogu imati utjecaj na povećanje specifične površine, pri čemu atmosfera s inertnim plinovima omogućuje bolju sintezu jer ne dolazi do reakcija prekursora s atmosferom. Pad vrijednosti energetske procjepa govori da će se odvijati bolji prijenos naboja između elektronskih vodljivih vrpca, što će dovesti do bolje fotokatalize.

Kao prekursor se koristi i tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Tiourea u strukturi ima sumpora koji može pomoći pri povezivanju i spajanju $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ploča, što dovodi do gušće strukture i smanjenja energije energetske procjepa. Kristalnost i površina $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bile su povećane s povećanjem temperature i vremena sinteze. Jedno istraživanje je pokazalo da se dobije specifična površina od približno $36 \text{ m}^2/\text{g}$ pri temperaturi od $600 \text{ }^\circ\text{C}$ i vremenu od 2 sata sinteze [30]. U tablici 2 prikazani su rezultati istraživanja utjecaja parametara sinteze $\text{g-C}_3\text{N}_4$ iz tiouree na vrijednosti specifične površine i energije energetske procjepa.

Tablica 2. Utjecaj parametri sinteze $\text{g-C}_3\text{N}_4$ iz tiouree na vrijednosti specifične površine i energije energetske procjepa $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [30]

Prekursor	Temperatura, vrijeme, atmosfera	Specifična površina (S_{BET}), m^2/g	Energija energetske procjep (E_G), eV
Tiourea	450 $^\circ\text{C}$, 2 h, zrak	11	2,71
	500 $^\circ\text{C}$, 2 h, zrak	17	2,70
	550 $^\circ\text{C}$, 2 h, zrak	27,1	2,46
	600 $^\circ\text{C}$, 2 h, zrak	27	2,62
	600 $^\circ\text{C}$, 4 h, zrak	18,5	2,74

Iz tablice 2 vidljivo je da povećanje temperature dovodi do povećanja specifične površine i pada energije energetske procjepa. Temperatura od $550 \text{ }^\circ\text{C}$ i vrijeme sinteze od 2 sata pokazali su se kao optimalni parametri za postizanje veće specifične površine, dok je kod temperature od $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pri povećanju trajanja sinteze na 4 sata došlo do pada specifične površine, što može biti znak da je došlo do razgradnje $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Isto kao i kod melamina pad vrijednosti energije energetske procjepa dovodi do boljeg prijenosa naboja.

Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) kao prekursor je bogata kisikom, što može pomoći prilikom sinteze $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Utjecaj temperature između 450 do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ je takav da dovodi do povećanja specifične površine

i kristalnosti g-C₃N₄. U jednom istraživanju pri temperaturi od 550 °C gledao se utjecaj vremena sinteze na povećanje specifične površine. Povećanje specifične površine uočeno je od 31 do 288 m²/g prilikom produženja trajanja sinteze od 0 do 240 minuta. Dolazi i do povećanja poroznosti i smanjenja debljine sloja g-C₃N₄ te zbog povećanja specifične površine i do promjene elektronske strukture zbog formiranja pristajajućih mjesta na površini što dovodi do poboljšanje fotoaktivnosti [30]. Tablica 3 pokazuje rezultate specifične površine i energije energetskog procjepa za različite parametre sinteze prilikom korištenja uree kao prekursora.

Tablica 3. Utjecaj parametri sinteze g-C₃N₄ iz uree na vrijednosti specifične površine i energije energetskog procjepa g-C₃N₄ [30]

Prekursor	Temperatura, vrijeme, atmosfera	Specifična površina (S_{BET}), m ² /g	Energija energetskog procjepa (E_G), eV
Urea	500 °C, 2 h, zrak	49	2,7
	550 °C, 2 h, zrak	58	5,66
	600 °C, 2 h, zrak	77	2,67
	600 °C, 4 h, zrak	43,8	2,85
	550 °C, 3 h, Ar atmosfera	65,9	2,7
	550 °C, 0,5 h, zrak	52	2,69
	550 °C, 1 h, zrak	62	2,68
	550 °C, 2 h, zrak	75	2,72
	550 °C, 4 h, zrak	288	2,78
	550 °C, 3 h, zrak, zatim 500 °C, 4 h, NH ₃ atmosfera	149	2,88

Iz tablice 3 vidljive su različite temperature, vremena i atmosfere sinteze, pri čemu se najveća specifična površina ostvaruje pri temperaturi od 550 °C što je temperatura polimerizacije uree, ali za nešto duži vremenski period. Vrijednosti energetskog procjepa osciliraju jer različite temperature, vremena i atmosfere sinteze mogu dovesti do različitih reakcija prekursora i nečistoća u atmosferi sinteze. Također, može se uočiti pozitivan utjecaj različitih atmosfera na povećanje specifične površine.

Prekursori se mogu prije same sinteze dodatno modificirati s određenim spojevima kako bi se poboljšala fizikalno-kemijska svojstva, nanostruktura, a time i sam iznos specifične površine g-C₃N₄ [30].

Određeni primjeri modificiranja prekursora su:

- Melamin tretiran s H₂SO₄: dolazi do povećanja specifične površine na 15,6 m²/g te do odgođene sublimacije melamina prilikom sinteze [30].
- Melamin tretiran s HCl i alkoholom: dolazi do pojave morfologije u obliku pojasa ili vrpce koja se sastoji od agregatnih snopova ili kablova s brojnim prazninama i velikim omjerom površina i volumena u odnosu na bulk g-C₃N₄. Takva struktura je porozna i ima veliku specifičnu površinu [30].
- Melamin i sumpor kao prekursori: povećanjem specifične površine na 46 m²/g, nastaje porozna struktura za olakšanje brze apsorpcije reaktanata i prijenos mase kod fotokatalize [30].
- Melamin sa saharozom: povećanje temperature tijekom sinteze dovodi do oksidacije i raspadanja saharoze na ugljične plinove koji oblikuju stvaranje poroznog g-C₃N₄. Specifična površina se znatno povećava na 128 m²/g primjenom melamina sa saharozom, pri čemu dolazi do većeg upijanja vidljive svjetlosti za proizvodnju više nosača naboja [30].
- Urea u prisutnosti vode: pri temperaturi od 450 °C uz ureu nalazi se i voda pri čemu dolazi do stvaranja NH₃ i CO₂ mjehurića koji pucaju pri polimerizaciji uree. Pojava mjehurića oblikuje brojne pore na površini koja izgledom podsjećaju na pčelinje saće. Uz povećanje površine dolazi i do poboljšanja prijenosa naboja i separacije, reduciranja površinskih nepravilnosti i povećanja prinosa proizvoda [30].
- Kao prekursor mogu se koristiti i spojevi na bazi gvanidina poput gvanidina tricijanmemaninata i gvanidina dicijanamida zbog potvrđene prisutnosti melamina. Korištenjem ovih prekursora moguće je postići nove nanostrukture g-C₃N₄ sa željenim svojstvima i funkcijama, poput veće specifične površine, niske gustoće površinskih nepravilnosti, visoke kristalnosti i poboljšanih optičkih svojstava u vidljivom svjetlosnom spektru [30].

4.2. Eksfolijacija g-C₃N₄

Monosloj g-C₃N₄ ima teorijski veliku specifičnu površinu, ali neeksfilirani g-C₃N₄ ima malu specifičnu površinu, manju od 10 m²/g zbog slaganja slojeva g-C₃N₄ [30]. Jedan od načina kako povećati specifičnu površinu je eksfolijacija ili delaminacija u nekoliko slojeva zbog poboljšanja optičkih i elektronskih svojstava i fotokatalitičkih performansi. Načini eksfolijacije su:

1. Ultrazvučna metoda potpomognuta tekućinom
2. Litizacija potpomognuta tekućim amonijakom
3. Naknadna toplinska oksidacija nagrivanjem
4. Kombinacija toplinskog nagrivanja i ultrazvučne eksfolijacije [30]

4.2.1. Ultrazvučna metoda potpomognuta tekućinom

Kod ultrazvučne metode potpomognute tekućinom za tekućinu se mogu koristiti izopropanol, n-metil-pirolidon, aceton i etanol. Korištenjem ultrasoničnih valova i njihove akustične energije dolazi do toga da oni mogu nadvladati Van der Walsove veze između slojeva i na taj način delaminirati višeslojni g-C₃N₄ u odgovarajućem otapalu. Izopropanol se pokazao kao najbolji medij za delaminaciju g-C₃N₄, zato što postiže specifičnu površinu od 384 m²/g i debljinu sloja od 2 nm. Također, dolazi do pada otpora prijenosa naboja u iznosu od 75%, čime je omogućen bolji prijenos fotoinduciranog naboja [30].

Umjesto organskih otapala mogu se koristiti i alkalni i kiseli mediji. Primjer alkalnog medija je NaOH pri čemu je postignuto povećanje specifične površine od 7,7 do 65 m²/g te dolazi do nastanka mezoporozne strukture. Kiseli medij koji se može koristiti je H₂SO₄ s naknadnim dodatkom deionizirane vode. S njime se postiže specifična površina od 205,8 m²/g i eksfolijacija oko 60% nanoploča g-C₃N₄ [30].

4.2.2. Litizacija potpomognuta tekućim amonijakom

Litizacija potpomognuta tekućim amonijakom omogućuje dobivanje nanaoploča s par slojeva g-C₃N₄. Zbog izostanka visokih temperatura i kratkog vremena postupka dobiva se velika količina proizvoda gdje se uočava prisutnost kisikovih nečistoća. Elektronska i optička svojstva i površinska struktura je znatno drugačija od neeksfiliranog g-C₃N₄, dok su kemijski stehiometrijski omjer i kristalna struktura jednaki [30].

4.2.3. Naknadno toplinska oksidacijska nagrivanjem

Naknadna toplinska oksidacijska nagrivanjem je metoda koja je ekološki prihvatljiva, troškovno efektivna i laka za povećanje količine dobivenog proizvoda. Korištenjem ove metode dobivaju se nanoploče g-C₃N₄ u debljini od 2 nm sa 6-7 slojeva g-C₃N₄. Takve 2D nanoploče pokazuju veliku specifičnu površinu od 306 m²/g, što dovodi do poboljšanja životnog vijeka fotogeneriranih parova elektron-šupnja i povećanje mogućnosti prijenosa naboja duž smjera ravnine zbog efekta kvantnog ograničenja za poboljšanu fotoaktivnost [30].

4.2.4. Kombinacija toplinskog nagrivanja i ultrazvučne eksfolijacije

Kombinacija toplinskog nagrivanja i ultrazvučne eksfolijacije se koristi za dobivanje atomskog monosloja g-C₃N₄ debljine 0,5 nm. Prvo je g-C₃N₄ dobiven iz melamina podvrgnut toplinskom nagrivanju kako bi se dobila nanoploča g-C₃N₄, zatim slijedi eksfolijacija u izopropanolu pomoću ultrazvuka kako bi se smanjila debljina slojeva. Takvi ultra tanki slojevi doprinose kraćoj udaljenosti nosača naboja, što dovodi do poboljšanja prijenosa naboja i efikasnosti razdvajanja zbog manjeg otpora prijenosa naboja i povećane fotostruje [30].

4.3. Sintaza u prisutnosti tvrde, meke šablone ili bez šablone

Pristup pomoću tvrde i meke šablone je još jedan obećavajući način kako modificirati svojstva i strukturu, pomoću različitih morfologija i određene poroznosti iz neeksfoliranog g-C₃N₄. Poroznost, morfologija, površina i veličina mogu biti lako modificirani pomoću različitih šablona. Tvrde i meke šablone se najčešće koriste u tekućim prekursorima. Pomoću pristupa tvrdom i mekom šablonom mogu se dobiti različite nanostrukture poput poroznog g-C₃N₄ 1D nanoarhitekture, šupljih g-C₃N₄ nanosfera, 2D nanostrukture i tako dalje [30].

4.3.1. Pristup pomoću tvrde šablone

Pristup tvrdom šablonom se smatra fleksibilnom tehnikom za stvaranje nanostrukturnih g-C₃N₄ materijala, koja je skoro identična konvencijalnom lijevanju. Najčešća korištena šablona je šablona od silicijeva dioksida (SiO₂) kontrolirane nanostrukture. Jedan od prvih primjera upotrebe silicijeva oksida kao šablone je bila sinteza mezoporoznog g-C₃N₄, gdje je prekursor bio cijanamid, a šablona silicijev dioksid u obliku nanočestica veličine 12 nm. Nakon provedene sinteze uočene su sferične pore i specifična površina u iznosu od 86 do 439 m²/g u mezopornom g-C₃N₄ [30].

Osim silicijeva oksida u obliku nanosfera, mogu se primijeniti i uređene mezoporozne šablone silicijeva oksida kao SBA – 15, SBA – 16, KCC – 1 i KIT – 6. Korištenjem SBA-15 šablone može se dobiti mezoporozan g-C₃N₄ sa specifičnom površinom od 239 m²/g i veličinom pora od 5,3 nm. Ako bi se koristila KIT-6 šablona, dobije se kubični mezoporozan g-C₃N₄ sa specifičnom površinom od 208 m²/g [30].

SBA-15 šablona se može koristiti s razrijeđenom HCl kako bi se povećala reakcijska površina silicijeva oksida preko kiselo-bazne reakcije i kako bi se oslobodio zarobljeni zrak u šablona koji je nastao u nanokanalima šablone uzrokujući nepotpunu infiltraciju organskog prekursora u šablona. Prilikom korištenja SBA-15 šablone s razrijeđenom HCl upotrebljava se kombinacija sonikacije i vakuumske metode kako bi se uklonio zrak. Rezultat je uređen mezoporozan g-C₃N₄ sa specifičnom površinom od 517 m²/g i boljim 2D heksagonskim okvirom [30].

1D fotokatalizatori poput nanoštapova, nanocijevi, nanožica, nanovrpce i nanoremena nastavljaju privlačiti pažnju zbog svojih odličnih elektroničkih, optičkih i kemijskih svojstava. Znanstvenici su pomoću raznih šablona uspjeli konstruirati 1D fotokatalizatore na bazi g-C₃N₄, pri čemu su korištene šablone poput anodičnog aluminijevog oksida (AAO), SBA-15, mezoporoznog silicijevog dioksida, kalcijeva karbonata (CaCO₃) i dr. Pomoću šablone anodičnog aluminijeva oksida dobiveni su nanoštapovi g-C₃N₄ s poboljšanom optičkom apsorpcijom. Korištenjem SBA-15 kao šablone sintetiziran je mezoporozan g-C₃N₄ nanoštap s visokom specifičnom površinom od 110-200 m²/g. Dodatni primjer 1D nanostrukturiranog g-C₃N₄ je zavojni nanoštap g-C₃N₄ s uvrnutom morfologijom. Za njegovu sintezu koristio se zavojni mezoporozni silicijev oksid kao šablona [30].

Prilikom korištenja tvrdih šablona iste se moraju ispirati kako bi se njihovi ostaci uklonili iz sintetiziranog g-C₃N₄. Ispiranje se provodi najčešće pomoću tekućina koje sadrže fluor poput HF i NH₄HF₂, ali one su opasne, toksične i skupe, stoga se trebaju koristiti tekućine koje će jednako dobro ispirati, ali neće biti opasne za ljudsko zdravlje i okoliš [30].

4.3.2. Pristup pomoću meke šablone

Osim tvrdih šablona postoje i meke šablone koje se smatraju relativno ekološko prihvatljivijim odabirom kojima se može postići sve što i s tvrdim šablonama. Mekim šablonama poput ionskih tekućina, amfifilnih blok polimera i surfaktanata mogu se konstruirati nanostrukturni g-C₃N₄ oblici s velikom poroznom nanograđom. Amfifilan blok polimer Triton X-100 i ionske tekućine bili su šablone za sintezu mezoporoznog g-C₃N₄ s velikom specifičnom površinom. Pomoću

Poluronic P123 sufrakanta konstruiran je porozni crvoliki g-C₃N₄ koji ima specifičnu površinu od 90 m²/g i apsorpcijski rub vidljivog svjetlosnog spektra mu je pomaknut do 800 nm za vodikovu proizvodnju ispod vidljivog svjetla [30].

Korištenjem ionske tekućine kao meke šablone za sintezu g-C₃N₄ može se dobiti mezoporozna struktura koja izgleda poput smrčka i poput spužve s raspoređenom uskom veličinom pora [30].

4.3.3. *Pristup bez šablone*

Pristup bez upotrebe šablone prilikom sinteze g-C₃N₄ također omogućuje konstruiranje nanostruktura poput nanoštapova, kvantnih točaka, mikrosfera, nanovlakana i tako dalje. Metoda bez šablone posjeduje određene prednosti u odnosu na pristup s tvrdom i mekom šablonom. Na primjer, ne upotrebljava opasne i toksične fluorne tekućine za ispiranje tvrde šablone te se izbjegavaju komplicirani postupci nakon sinteze s uporabom sufrakanata [30].

U jednom istraživanju upotrijebila se jednostavna refluks tehnika u smjesi otapala na bazi H₂O i CH₃OH za transformaciju g-C₃N₄ sintetiziranog iz dicijanamida, iz nanoploča u nanoštapice s različitim omjerima sastavnica mijenjajući trajanje refluksa i omjer otapala bez pomoći ikakve šablone. 1D g-C₃N₄ nanoštapici prošli su eksfolijacijsko-ponovo rastući proces i mehaničko valjanje. Dolazi do reduciranja površinskih nepravilnosti i poboljšanja aktivnosti rešetkaste površine, što je rezultiralo povećanom fotoaktivnosti vidljivim svjetlom [30].

Dodatni primjeri su:

- Upotreba infracrvenog zagrijavanja za direktno grijanje dicijanamidnih prekursora u odsutnosti bilo kakvih dodatnih organskih tvari, pri čemu se može uočiti da se rastom temperature zagrijavanja g-C₃N₄ mijenja nanostruktura [30].
- Kalcinacija melamina s umjerenim načinom kompaktnog pakiranja može se postići 1D g-C₃N₄ nanocijevi [30].
- Kombinacija zamrzavanja-sušenja-sklapanja hidrotermalno tretiranog dicijanamida iza čega slijedi termalna kalcinacija kako bi se postigla nanovlakna slična morskoj travi koja su bogata mezoporama. To dovodi do poboljšanog upijanja svjetlosti i povećanja broja aktivnih mjesta za fotokemijske reakcije [30].
- Kombinacija toplinsko-kemijskog nagrivanja i hidrotermalnog tretmana. Bulk g-C₃N₄ se izreže u 2D nanoploče, 1D nanovrpce i 0D kvantne točke. Kemijsko nagrivanje dovodi do prijelaza nanoploča u nanovrpce, a kvantne točke g-C₃N₄ su nakon hidrotermalnog tretmana postojane u vodi. Kvantne točke g-C₃N₄ pokazuju obećavajuće mogućnosti

upijanja vidljivog i skoro infracrvenog svjetla sunčevog spektra, što poboljšava fotokatalitička svojstva [30].

- Pomoću solvotermalne metode sinteze i naknadnog kalcinacijskog pristupa pod atmosferom argona postignuta je hijerarhična nanoporozna g-C₃N₄ mikrosfera. Takva nanoarhitektura pokazala je veliku apsorpciju vidljivog svjetla, reducirani energetski procjep, smanjeni otpor prijenosa naboja i selidbu fotoinduciranih parova elektron-šupljina od čestica iz jezgre do površine kako bi se potisnula rekombinacija nositelja naboja, što je ključno za fotokatalitičku primjenu [30].

4.4. Dopiranje i kopolimerizacija g-C₃N₄

Dopiranje g-C₃N₄ smatra se procesom uključivanja dodatnih elemenata i nečistoća u okvir g-C₃N₄ kako bi se poboljšala optička, električka, luminiscencija i druga fizikalna svojstva g-C₃N₄ poput povećanja specifične površine i poboljšanja izgleda površine. Vrste dopiranja su najčešće metalno i nemetalno dopiranje anionima, kationima ili obojima, pri čemu dolazi do modeliranja svjetlosne apsorpcije i potencijala redoks vrpce za tražena fotokatalitička svojstva. Dopiranje s anionima kisika, ugljika, fosfora, sumpora, bora, joda, flora i kombinacije su pobliže istraženi [30].

Dopiranje kisikom ili kisikom-dopiran g-C₃N₄ može se dobiti jednostavnom H₂O₂ hidrotermalnom sintezom, što dovodi do produženja odziva na vidljivu svjetlost s apsorpcijskim rubom do 498 nm, povećanja specifične površine i efikasnosti razdvajanja naboja za razvijanje H₂ [30].

Dopiranje ugljikom ili ugljikom-dopiran g-C₃N₄ povećava električnu vodljivost i stavlja u prvi plan transfer elektrona. Također, snižava vrijednost energetskog procjepa, što može dovesti do većeg upijanja spektra vidljivog svjetla. Dopiranje fosforom ili fosforom-dopiran g-C₃N₄ ima sličan utjecaj na svojstva i funkcije kao i dopiranje ugljikom [30].

Kod dopiranja sumporom ili sumporom-dopiranog g-C₃N₄ dovodi se do povećanja širine valentne vrpce i povećanja minimuma vodljive vrpce, što povećava proizvodnju H₂.

Dopiranjem borom ili borom-dopiran g-C₃N₄ dovodi do smanjenja energije energetskog procjepa i povećanja maksimuma valentne vrpce. Borovi atomi mogu promijeniti površinsku kemiju omogućavanjem kiselih mjesta na površini [30].

Osim dopiranja s nemetalima, može se dopirati i metalima. Najčešći metali s kojima se dopire su željezo, bakar, cink, nikal i ostali. Metalnim dopiranjem omogućuje se efikasno povećanje

svjetlosne apsorpcije, smanjenje energetske procjepa, ubrzanje mobilnosti naboja i produženje životnog vijeka nosioca naboja, što je sve važno za fotokatalitičku aktivnost [30].

Kopolimerizacija $g\text{-C}_3\text{N}_4$ s drugim strukturno odgovarajućim aromatskim skupinama ili organskim dodacima se provodi kako bi se poboljšala elektronska svojstva, optička apsorpcija, veličina specifične površine, vrijednost energetske procjepa sve kako bi bila bolja fotokatalitička djelotvornost. Prilikom sinteze uz prekursore za $g\text{-C}_3\text{N}_4$ koriste se i komonomeri poput barbiturine kiseline, ABN (2-aminobenzonitril), DAMN (dijaminomaleonitril) ACTN (2-aminotiofen-3-ugljikonitril), fenil-uree i dr. Stvara se modificirani $g\text{-C}_3\text{N}_4$ s organskim funkcionalnim grupama koje se dobivaju iz komonomera. Kod kopolimeriziranog $g\text{-C}_3\text{N}_4$ s različitim komonomerima dolazi do pomaka apsorpcijskog ruba (do bolje apsorpcije svjetlosti), povećanja prijenosa nositelja naboja, bolje električne vodljivosti i efikasnosti dijeljenja naboja kod razvijanja H_2 [30].

4.5. Stvaranje heterospojeva na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Kako bi se povećala specifična površina $g\text{-C}_3\text{N}_4$ primjenjuje se i metoda stvaranja nanokompozitnih heterospojeva na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$, što dovodi do poboljšanja fotokatalitičkih karakteristika. Čisti $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ima slabo razdvajanje fotogeneriranih naboja. Stvaranje heterospojeva uzrokuje smanjenje energije energetske procjepa $g\text{-C}_3\text{N}_4$, čime dolazi do veće apsorpcije svjetlosti i prijenosa naboja. Kod određenih heterospojeva na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ zabilježeno je povećanje specifične površine [30].

Heterospojevi na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$ su konstruirani koristeći poluvodički fotokatalizator $g\text{-C}_3\text{N}_4$ i drugi poluvodič ili kokatalizator. Za poluvodički $g\text{-C}_3\text{N}_4$ heterospoj nanokompozit potencijali valentne i vodljive vrpce poluvodiča mogu biti niže ili više u odnosu na $g\text{-C}_3\text{N}_4$ fotokatalizator. Spajanje $g\text{-C}_3\text{N}_4$ i drugog poluvodiča s različitim energijama energetske procjepa i električnom strukturom rezultira novom električnom strukturom nakon postupka hibridizacije. Također, preklapanjem energija energetskih procjepa stvara se sučelje nanokompozitnog heterospoja kao rezultat razlika potencijala između dvije strane [30].

Ovo sugerira ugrađeno električno polje unutar područja prostornog naboja kako bi prostorno razdvojili i premjestili fotogenerirane elektrone i šupljine. Na osnovu energije energetske procjepa i potencijala valentne i vodljive vrpce poluvodiča, elektronska struktura spojenih kompozita može se podijeliti na:

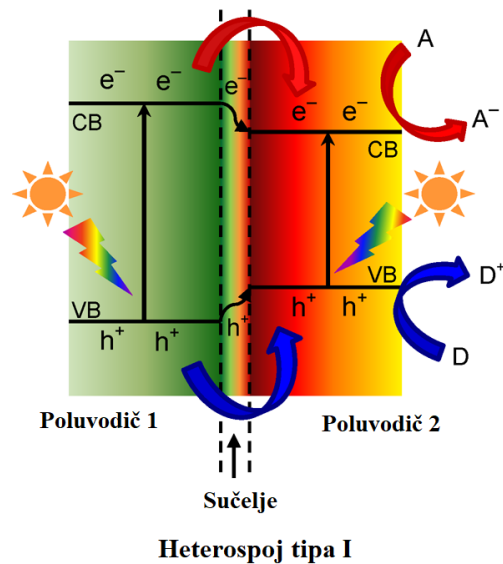
1. Heterospoj tipa I
2. Heterospoj tipa II
3. Heterospoj tipa III
4. Z-shema heterospoj
5. Schottky spoj [30]

Prema vrsti komponenti koji ulaze u nanokompozitni heterospoj na bazi g-C₃N₄ postoji šest glavnih kategorija, a to su:

1. metal/g-C₃N₄ heterospoj
2. neorganski poluvodič/g-C₃N₄ heterospoj
3. izotip g-C₃N₄/g-C₃N₄ heterospoj
4. ugljik/g-C₃N₄ heterospoj
5. vodljivi polimer/g-C₃N₄ heterospoj
6. trojni nanokompozit na bazi g-C₃N₄ [30]

4.5.1. Heterospoj tipa I

Kod heterospoja tipa I, koji se sastoji od dva poluvodiča, jedan poluvodič ima manju energiju energetske procjepa od drugog. Oba potencijala valentne i vodljive vrpce poluvodiča s manjom energijom energetske procjepa ograničeni su unutar većeg energetske i procjepa prvog poluvodiča. Prilikom obasjavanja svjetlom, stvaraju se fotogenerirani parovi elektron-šupljina, što dovodi do prijenosa i nakupljanja elektrona i šupljina u jednom od vodiča i time do rekombinacije nosilaca naboja. Primjer heterospoja tipa I je fotokatalizator Ag₂O/g-C₃N₄, pomoću koje se razgrađuje metil oranž [30]. Na slici 12 prikazan je shematski prikaz heterospoja tipa I, gdje je moguće vidjeti raspored poluvodiča i odnos njihovih energetskih vrpca.

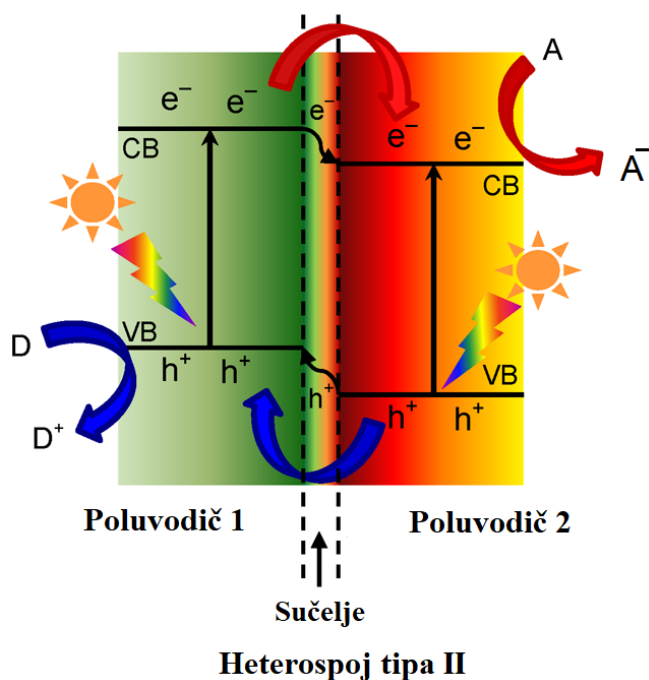


Slika 12. Shematski prikaz heterospoja tipa I [30]

4.5.2. Heterospoj tipa II

Razlika heterospoja tipa I od heterospoja tipa II je u tome što se valentna i vodljiva vrpca jednog vodiča nalazi ispod onih u drugom vodiču, čime dolazi do prijenosa fotogeneriranih elektrona i šupljina u suprotnim smjerovima. Ovo značajno povećava prostorno razdvajanje elektrona i šupljina na različitim dijelovima heterospoja kako bi se usporila rekombinacija naboja. Reakcije redukcije i oksidacije se odvijaju u različitim poluvodičima [30].

Slika 13 prikazuje shematski raspored poluvodiča, energetskih vrpca i prijenos elektrona i šupljina kod heterospoja tipa II.



Slika 13. Shematski prikaz heterospoja tipa II [30]

Primjer heterospoja tipa II je mezoporozni $\text{Ti}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ za razgradnju indigo karmin boje. U jednom istraživanju, u kojem se provodilo dobivanje karakterizacija i poboljšanje za razgradnje pomoću specifičnih površina, mjerile su se i specifične površine samo Ti_2O , samog $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i $\text{Ti}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [31]. U Tablica 4 prikazani su rezultati specifičnih površina ispitnih uzoraka samo Ti_2O , samog $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i $\text{Ti}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ [31].

Rezultati tablice 4 pokazuju da se stvaranjem nanokompozitnih heterospojeva na bazi $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i odgovarajućeg drugog poluvodiča može postići veća specifična površina, što dovodi do boljih fotokatalitičkih aktivnosti i do bolje razgradnje navedene boje, jer se u ispitivanju potvrdilo da je i razgradnja poboljšana sparivanjem $\text{g-C}_3\text{N}_4$ s Ti_2O .

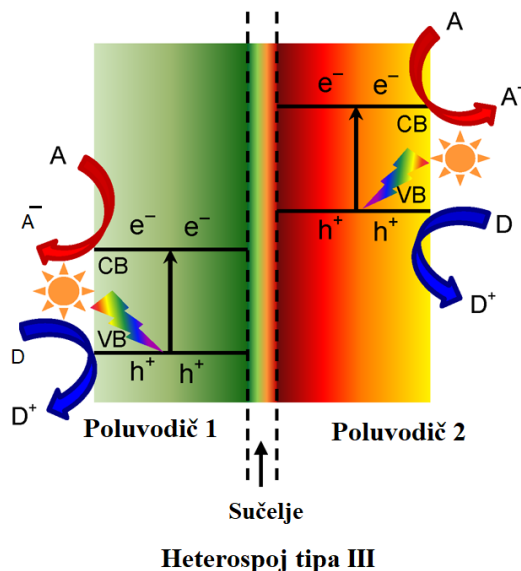
S $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mogu se spojiti i WO_3 , ZnO , ZnO_2 i drugi spojevi kako bi nastao heterospoj tipa II [30].

Tablica 4. Iznosi specifičnih površina metodom heterospojeva [31]

Uzorak	Specifična površina (S_{BET}), m^2/g
Čisti Ti_2O	111
Čisti $\text{g-C}_3\text{N}_4$	145
$\text{Ti}_2\text{O}/\text{g-C}_3\text{N}_4$	155

4.5.3. Heterospoj tipa III

Kod heterospoja tipa III valentna i vodljiva vrpca jednog poluvodiča nalazi se iznad vodljive vrpce drugog poluvodiča bez preklapanja jedne preko druge. Reakcije oksidacije i redukcije odvijaju se na svakom poluvodiču zasebno [30]. Na slici 13 shematski je prikazan raspored poluvodiča i njihovih elektronskih vrpca kod heterospoja tipa III.



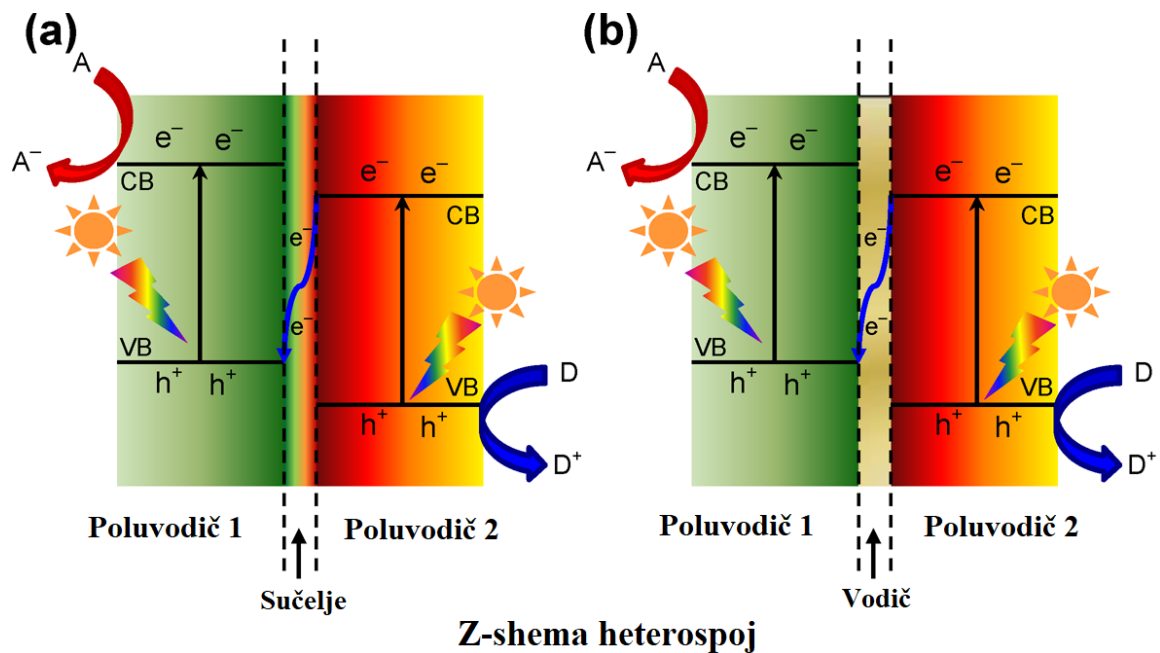
Slika 14. Shematski prikaz heterospoja tipa III [30]

4.5.4. Z-shema heterospoj

Razvoj Z-shema heterospojeva uslijedio je zbog provođenja moćnih redoks reakcija, provedenih raznih ispitivanja poput modifikacije površine, dopiranja, itd.

Postoje dvije vrste Z-shema heterospojeva: poluvodič-poluvodič Z-shema heterospoj bez elektronskog posrednika i poluvodič-vodič-poluvodič Z-shema heterospoj uz pomoć elektronskog posrednika. Općenito Z-shema heterospojevi imaju dvojnu funkciju: veliku efikasnost razdvajanja visokih naboja i značajno veliku redoks sposobnost zadržavanja visoko negativnog ruba vodljive vrpce i visoko pozitivnog ruba valentne vrpce [30].

Na slici 15 prikazani su pod a) poluvodič-poluvodič Z-shema heterospoj, a pod b) poluvodič-vodič-poluvodič Z-shema heterospoj s položajima komponenti i njihovih energija energetskog procjepa.



Slika 15. Shematski prikaz Z-shema heterospoja [30]

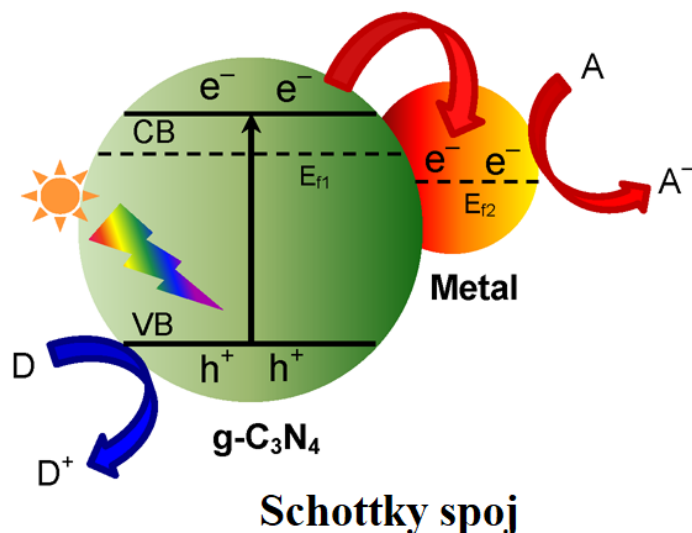
Kod poluvodič-poluvodič Z-sheme heterospoja, fotogenerirani naboji iz manje negativnog ruba vodljive vrpce drugog poluvodiča reagirat će s manje pozitivnim rubom valentne vrpce prvog poluvodiča, ostavljajući elektrone i šupljine u vodljivoj vrpici prvog poluvodiča i valentnoj vrpici drugog poluvodiča.

Kod poluvodič-vodič-poluvodič Z-sheme heterospoja, vodič služi kao most između poluvodiča za lakši prijenos elektrona iz poluvodiča 2 do poluvodiča 1. Ulogu vodiča najčešće imaju grafen, Ag, Au i Cu.

Primjeri Z-sheme heterospojeva su: $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{CdS}/\text{Au}/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ i dr. [30].

4.5.5. Schottky heterospoj

Vrsta spoja koja se javlja kada metal i $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dođu u bliski kontakt, koji se formira zbog različite radne funkcije i Fermi nivoa obje komponente. Na sučelju metal/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ javlja se područje prostornog naboja. Elektroni se stvaraju na metalu gdje dolazi do oksidacije, a šupljine u $\text{g-C}_3\text{N}_4$ gdje dolazi do redukcije [30]. Slika 16 prikazuje shematski prikaz Schottky spoja i odnos $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i metala kao komponenti nanokompozita.



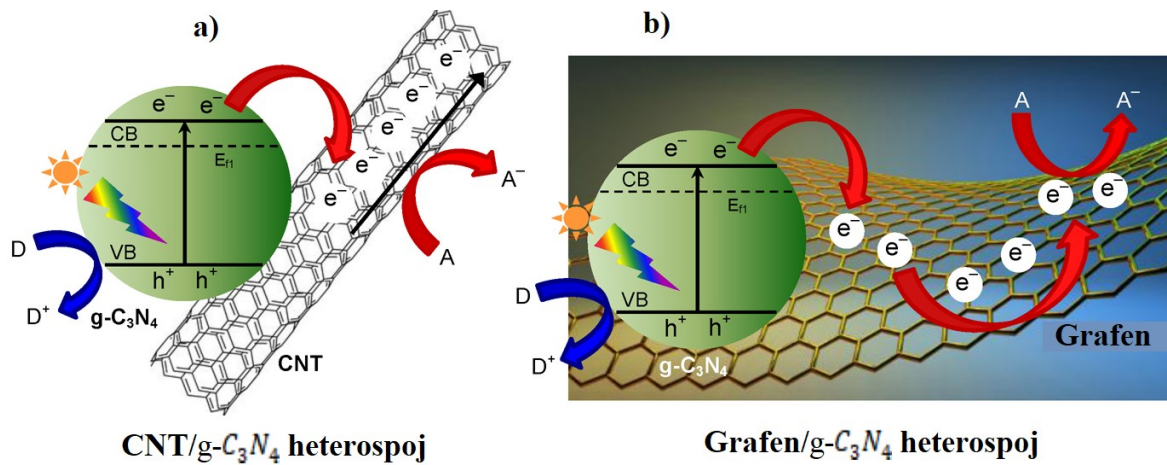
Slika 16. Shematski prikaz Schottky spoja [30]

4.5.6. Primjeri nanokompozitnih heterospojeva na bazi g-C₃N₄

Kako je ranije navedeno, jedna od šest vrsta nanokompozitnih heterospojeva na bazi g-C₃N₄ je spoj njega i ugljika. Jedan od najpoznatijih je spoj ugljikove nanocjevčice (CNT) i g-C₃N₄. Ugljične nanocjevčice posjeduju superiorna elektronička svojstva, veliku vlačnu čvrstoću, odličnu provodljivost i veliku specifičnu površinu. Spajanjem s CNT omogućuje se dobivanje veće površine, pri čemu g-C₃N₄ ima ulogu apsorpcije svjetlosti. Obje komponente imaju negativni polaritet na površini pri čemu njihovo spajanje nije lagano zbog elektrostatičkog odbijanja. Spajanje se može osigurati tako da potencijal na površini g-C₃N₄ postane pozitivan i onda će se površine lako spojiti zbog privlačenja suprotnih polariteta. Tako elektrostatički pokretan složeni spoj između CNT i g-C₃N₄ ima važnu ulogu za efikasno dijeljenje fotogeneriranih nositelja naboja zbog dobro povezanog sučelja spoja. Time se omogućuje prijenos fotopobuđenih elektrona do visoko vodljivog CNT, gdje će se odvijati oksidacija [30].

Drugi primjer upotrebe spoja s ugljikom i g-C₃N₄ je grafen/g-C₃N₄ heterospoj. Grafen ima odlična električna, mehanička i toplinska svojstva. Također, ima dobru mobilnost nositelja naboja, veliku specifičnu površinu, visoku toplinsku vodljivost, optičku prozirnost i dobru kemijsku stabilnost. Zbog svega navedenog odličan je kandidat za spajanje s g-C₃N₄. Spajanje s grafenom se provodi na isti način kao i s CNT, jer obje površine imaju negativni polaritet na površini. Takvo stvoreno sučelje omogućuje prijenos fotopobuđenih elektrona na vodljivi grafen, kako bi se na njemu odvijala oksidacija [30]. Na slici 17 shematski su prikazani nanokompozitni

heterospojevi na bazi g-C₃N₄ i ugljika, gdje je pod a) spoj CNT/g-C₃N₄, pod b) spoj grafe/g-C₃N₄.



Slika 17. Shematski prikaz naokompozitnih heterospojeva na bazi g-C₃N₄ s a) ugljikovim nanocjevčicama (CNT), b) grafenom [30]

Primjer trojnog nanokompozitnog heterospoja na bazi g-C₃N₄ je g-C₃N₄/rGO/Ti₂O nanokompozit. U jednom provedenom istraživanju uspoređivale su se struktura, optička apsorpcijska svojstva, fotokatalitička izvedba i stabilnost, ali i specifična površina šest različitih uzoraka kako bi se utvrdio onaj koji ima najbolju fotokatalitičku sposobnost za razgradnju rodamin plave boje [32].

U tablici 5 prikazani su rezultati ispitivanja specifične površine za pojedine uzorke.

Tablica 5. Specifična površina za trojni nanokompozitni heterospoj [32]

Uzorak	Specifična površina (S_{BET}), m ² /g
CN	9,54
PCN-NS	63,65
CNT-160	113,28
CNt-6	134,56
CNm-6	109,77
CNG-2	92,56

Značenja uzoraka:

- CN: bulk g-C₃N₄
- PCN-NS: porozne nanoploče g-C₃N₄
- CNT-160: nanokompozit g-C₃N₄/rGO/Ti₂O s 0,008 g GO, 4,8 ml Ti₂O i 0,1 g PCN-NS dobiven na temperaturi od 160 °C i vrijeme od 12 sati pomoću hidrotermalne metode
- CNt-6: nanokompozit g-C₃N₄/rGO/Ti₂O s istim masama komponenti, ali drugačiji parametri sinteze, sintetizirano na 160 °C i 6 sati pomoću hidrotermalne metode
- CNm-6: nanokompozit g-C₃N₄/rGO/Ti₂O s 0,008 g GO, 4,8 ml Ti₂O i različitim masama PCN-NS, pri čemu ovaj ima 0,6 g PCN-NS, parametri hidrotermalne sinteze: 160 °C i 6 sati
- CNG-2: nanokompozit g-C₃N₄/rGO/Ti₂O s 0,6 PCN-NS, 4,8 ml Ti₂O i 0,002 g GO, parametri hidrotermalne sinteze: 160 °C i 6 sati [32]

Iz tablice 5 vidljiv je rast specifične površine sparivanjem g-C₃N₄ s GO i Ti₂O, što nam govori da je postupak stvaranja heterospoja koristan za povećanje specifične površine. Također je vidljivo da je za uzorak CNt-6 dobivena najveća specifična površina, ali u provedenom istraživanju trebalo mu je duže vrijeme razgrađivanja rodamin plave boje. Uzorak CNG-2 sa specifičnom površinom od 92,56 m²/g je pokazao optimalnu fotokatalitičku razgradnju jer mu je trebalo samo 60 minuta da razgradi rodamin plavu boju pod vidljivim svjetlom [32].

5. PRIMJENA G-C₃N₄

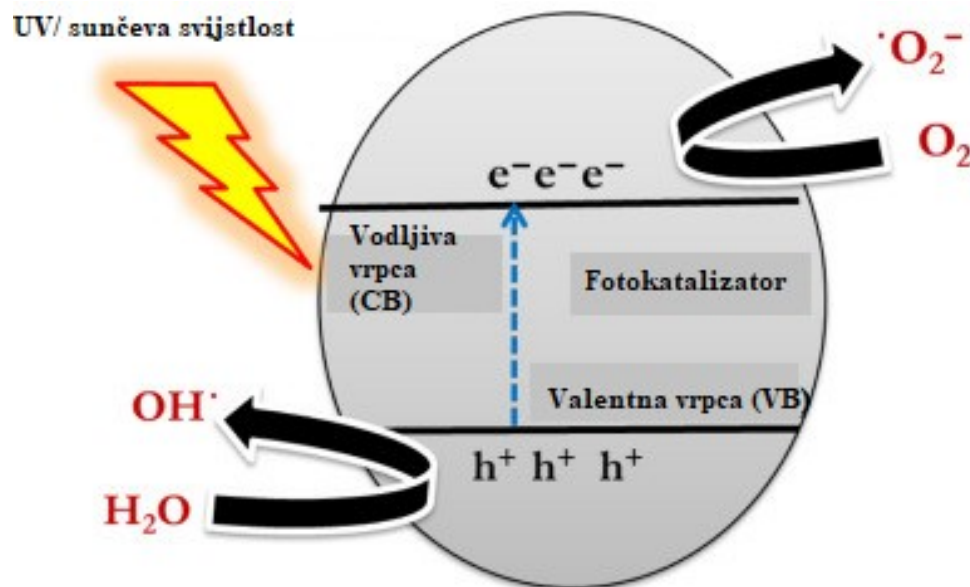
Zbog svoje zanimljive kemijske i elektronske strukture, odličnih optičkih i elektronskih svojstava, kemijske i toplinske stabilnosti, g-C₃N₄ je odličan izbor fotokatalizatora u raznim reakcijama. U primjeni g-C₃N₄ se može pojaviti samostalno ili u formi nanokompozita s raznim spojevima ili elementima. Neke primjene g-C₃N₄ su cijepanja vode na vodik i kisik, reduciranje CO₂ i razgradnja organskih i anorganskih zagađivala. Dodatne primjene g-C₃N₄ su za razgradnju otpadnih voda, desalinizaciju, dezinfekcije bakterija, u medicini, detektiranje određenih tvari, spremanje energije i dr. [30, 35, 36, 37].

5.1. Fotokataliza i katalizatori

Fotokataliza je proces gdje dolazi do ubrzanja brzine kemijske reakcije koje je potaknuto djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima. Fotokatalizatori omogućuju adsorpcije svjetla kojim će se pokrenuti reakcija fotokatalize. Oni su većinom poluvodiči kod kojih je elektronska struktura građena od elektronima popunjene valentne vrpce i elektronima prazne vodljive vrpce. Vrpce su odvojene područjem gdje nema energetskih nivoa, a razlika energija između valentne i vodljive vrpce se naziva energija zabranjene zone E_g ili vrijednost energije energetskog procjepa. Vrijednost energije energetskog procjepa može biti različita, a o tome će ovisiti energija koja je potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu [33].

Do fotokatalize dolazi kada se površina poluvodiča, odnosno fotokatalizatora obasja svjetlošću i dolazi do njihove međusobne interakcije. Energija kojom se obasja površina odnosno energija fotona svjetlosti ($h\nu$) mora biti jednaka ili veća od vrijednosti energije energetskog procjepa ($h\nu \geq E_g$) kako bi došlo do pobuđivanja elektrona valentne vrpce (e_{CB}^-) u vodljivu vrpcu pri čemu će nastati šupljina u valentnoj vrpci ($h\nu_B^+$). Sama apsorpcija svjetlosti potiče stvaranje para elektron-šupljina. Parovi elektron-šupljina mogu reagirati tako da dođe do prijenosa naboja do čestice koja se adsorbirala na površini poluvodiča i tekućine ili plina. Na površini će elektron reducirati tvari koje su elektron-akceptori poput kisika i vode, dok će šupljina primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) [33].

Fotokatalitičke reakcije se mogu odvijati na osnovi dva mehanizma. Kod jednog dolazi do izravne reakcije šupljine valentne vrpce poluvodiča s organskim spojevima, dok kod drugog hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini. Hidroksilni radikali mogu nastati na dva načina (slika 18). Prvi je reakcija šupljine s hidroksilnim ionom na površini poluvodiča, a drugi je reakcija šupljine s adsorbiranom molekulom vode [33].

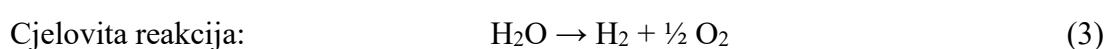
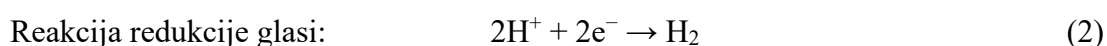
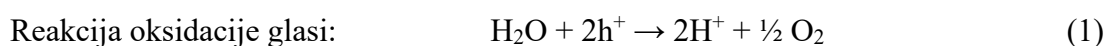


Slika 18. Shematski prikaz fotokatalize [34]

Ugljikov nitrid grafitne strukture koristi se kao poluvodički fotokatalizator, kako je već ranije rečeno. Iako ima određene nedostatke poput slabe kvantne efikasnosti, male specifične površine i visoku stopu rekombinacije fotogeneriranih parova elektron-šupljina, to se može poboljšati i promijeniti pomoću gore navedenih postupaka kako bi njegova fotokatalitička aktivnost došla u prvi plan.

5.2. Primjena g-C₃N₄ u cijepanju vode na vodik i kisik

Vodik se danas smatra čistim izvorom energije. S njime bi se moglo nositi s energetsom krizom i zagađenjem okoliša zbog korištenja fosilnih goriva. Najvažniji izvor vodika je voda. Kod korištenja g-C₃N₄ kao fotokatalizatora za cijepanje vode na vodik i kisik, prvo dolazi do apsorpcije svjetlosti, nakon čega će fotogenerirani parovi elektron-šupljina premjestiti do reakcijskih mjesta na površini. Nosioći naboja koji putuju prema površini g-C₃N₄ bez rekombiniranja mogu reducirati i oksidirati, odnosno adsorbirati molekule vode i proizvesti vodik i kisik.



Nanostrukture g-C₃N₄ koje se koriste za cijepanje vode su porozne mikrosfere, kvantne točke, 1D nanocijevčice, 2D nanoploče i 3D strukture. Također mogu se koristiti i kompozitni spojevi

na bazi g-C₃N₄ uz dodane plemenite metale (Au, Ag...), TiO₂ i druge metalne okside, sulfide ili željezo [30].

5.3. Primjena g-C₃N₄ za redukciju ugljičnog dioksida (CO₂)

Zbog stalnog rasta koncentracije ugljičnog dioksida, koji je veliki staklenički plin u atmosferi, ugljični dioksid doprinosi globalnom zatopljenju i klimatskim promjenama. Izgaranje fosilnih goriva najviše doprinosi velikim količinama ugljičnog dioksida u atmosferi. Motivirano prirodnom fotosintezom u zelenim biljkama, fotokatalitička pretvorba CO₂ u energetske održive proizvode se smatra kao alternativna opcija za rješavanje problema fosilnih izvora i ublažavanje efekta stakleničkih plinova za postizanje pretvorbe solarne energije. Fotokatalitička redukcija CO₂ s H₂O spaja obje - redukciju polovičnu reakciju CO₂ i oksidacijsku polovičnu reakciju H₂O, kako bi se postigao ugljično neutralni ciklus. Reakcija redukcije CO₂ fotokatalizom je reakcija u više koraka. Produkti koji izlaze iz reakcija su HCOOH, CO, HCHO, CH₃OH i CH₄. Sama porozna struktura g-C₃N₄ pomaže pri adsorpciji CO₂ [30].

5.4. Primjena g-C₃N₄ za degradaciju zagađivača na bazi dušika

Dušikov dioksid i dušikov oksid spadaju u zagađivače zraka zbog kojih raste ekološka zabrinutost te se smatra da su odgovorni za zagađenje atmosfere smogom i kiselim kišama. Kod fotokatalizatora g-C₃N₄ fotogenerirani elektroni reagiraju s adsorbiranim molekularnim O₂ kako bi proizveli 'O₂⁻ superoksidni radikal koji će proizvesti 'OH radikal i H⁺. Reakcija 'OH i radikala organskim zagađivačem će postepeno dovesti do mineralizacije ovih komponenti. Primjeri fotokatalizatora na bazi g-C₃N₄ su: porozni g-C₃N₄, TiO₂/g-C₃N₄, g-C₃N₄ kopolimeriziran s TAP-om (2,4,6-triaminopirimidin) i dr. [30].

5.5. Primjena g-C₃N₄ za degradaciju otpadnih voda

Otpadne vode su nusprodukt raznih industrija poput automobilske, naftne, petrokemijske, prehrambene, farmaceutske, tekstilne, kozmetičke i mnogih drugih. Sve ove industrije koriste različite supstance koje mogu biti toksične za ljudsko zdravlje. Organske boje poput metil oranža, metilensko plave, Rodamina b i drugih teško su razgradive i predstavljaju opasnost za vodene ekosustave. Fenolne komponente koje mogu biti otpuštene u atmosferu također predstavljaju opasnost za okoliš i ljude. Farmaceutici su sastavni dio za zdraviji život, ali njihovo neispravno ispuštanje iz bolnica, proizvodnih pogona, farmi, može naštetiti vodenom životu i ljudskom zdravlju. Ostali zagađivači poput raznih ulja, bojila i teških metala vrlo su štetni za ljudsko zdravlje

jer su mutagenski, imunogeni i kancerogeni, ali imaju jednako loš utjecaj na vodeni svijet te mogu dovesti do pomora vodenih životinja i biljaka. Svi ovi navedeni zagađivači mogu se razgraditi na jednostavnije komponente ili u potpunosti razgraditi pomoću nanokompozitnih membrana na bazi g-C₃N₄. Za razgradnju organskih bojila koriste se nanoploča g-C₃N₄ koja je nanosena na površinu membrane anodičnog aluminijskog oksida (AAO), za uklanjanje fenolnih komponenti GO/GCNS/TiO₂-CNT nanosen na membranu od aluminijskog oksida, za uklanjanje farmaceutika Mn₃O₄/GCN na PTFE membrani [35].

5.6. Primjena g-C₃N₄ u desalinizaciji

Postupak desalinizacije uključuje pročišćavanje morske vode u pitku vodu uklanjanjem viška soli i minerala. U određenim dijelovima svijeta taj postupak se uveliko primjenjuje zbog nedostatka prirodnih izvora vode (Saudijski poluotok). Proces se sastoji od natrag/naprijed osmoze i nanofiltracije (NF) gdje se koriste hibridne membrane na bazi g-C₃N₄ nanočestica. Nanočestice na bazi g-C₃N₄ imaju hidrofilna svojstva i poroznu strukturu, koja su idealna za prijenos vode i prosijavanje molekula u desalinizacijskom procesu. Nanofiltracijska membrana koja ima inkorporiran g-C₃N₄ i haloizitnu nanocjevčicu je primjer membrane na bazi g-C₃N₄ za desalinizaciju [35].

5.7. Primjena g-C₃N₄ u dezinfekciji bakterija

1985. godine, znanstvenici su prvi puta demonstrirali primjenu g-C₃N₄ u dezinfekciji bakterija u fotokatalitičkoj sterilizaciji mikrobnih stanica u vodi. Nakon toga, provedena su ispitivanja postojanja bakterijskog utjecaja na *Escherichia coli* (*E.coli*) K-12 u vodi pod osvjetljenjem vidljivim svjetlom. Naknadnim ispitivanjima utvrđeno je da dolazi do raspada *E. coli* preko g-C₃N₄ zbog oksidacijsko dominantnog procesa u rupama ispod osvjetljenja vidljivim svjetlom. Raspad stanice *E. coli* bilo je potvrđeno pregledavanjem morfologije i mikrostrukture prije i nakon fotokatalitičke razgradnje. Za dezinfekciju se mogu primijeniti jednoslojni g-C₃N₄, Ag/g-C₃N₄ ili g-C₃N₄ s kitozonom (CS) [30, 36].

5.8. Primjena g-C₃N₄ kao detektor tvari

Posjedovanjem odlične kemijske stabilnosti, optičkih i električnih svojstava, niske cijene i netoksičnosti, g-C₃N₄ počeo se koristiti kao detektor metala poput olova, žive, kadmija, bakra, željeza i ostalih u vodi, zraku i tako dalje. Koristi ga se i za detekciju plinova poput dušikovog oksida i dioksida, amonijaka, etanola i acetona. Također se primjenjuje kao detektor za

farmaceutike u vodi ili kao detektor bioloških molekula poput glukoze, dopamina i ostalih. Navedene tvari kao metali, plinovi i farmaceutici predstavljaju opasnost za okoliš, vodene sustave i ljudsko zdravlje zbog negativnog djelovanja na njih, stoga je važno da se razvijaju detektori na bazi g-C₃N₄ kako bi se spriječio njihov negativan učinak. Za detektiranje žive mogu se koristiti g-C₃N₄ kvantne točke, nanokompozit s g-C₃N₄ i zlatom ili čisti g-C₃N₄. Čisti g-C₃N₄ se može koristiti i za detektiranje željeza, a za detektiranje bakra može se koristiti i nanokompozit s g-C₃N₄ i kitozanom. Za detektiranje određenih farmaceutika mogu se koristiti g-C₃N₄ kvantne točke ili nanokompozit g-C₃N₄ i cinkova oksida. Prilikom detektiranja bioloških detektiranja mogu se koristiti i nanokompoziti na bazi g-C₃N₄ s bakrovim oksidom, cinkovim oksidom, željeznim oksidom i dr. [35,36].

5.9. Primjena g-C₃N₄ kao spremnika energije

Gorive ćelije privlače pozornost zbog pružanja čišće i održivije energije. G-C₃N₄ kao goriva ćelija se primjenjuje i vrijedan je istraživanja zbog pružanja dovoljno aktivnih mjesta prilikom reakcija redukcije kisika. Najčešće se koristi kao nanokompozit s grafenom.

Još jedna moguća primjena g-C₃N₄ kao spremnika energije je kao baterija. Određene litijske baterije zbog relativno visoke specifične energije i dobre stabilnosti privlače pozornost za primjenu u električnim vozilima. Te baterije imaju slabu kinetiku reakcija na elektrodama, stoga tu dolazi do mogućnosti upotrebe g-C₃N₄ kao baterije. G-C₃N₄ može ponuditi više aktivnih mjesta za elektrodne reakcije zbog visokog udjela dušika, ali on ima malu električnu vodljivost, što se može promijeniti kombiniranjem g-C₃N₄ s materijalima koji imaju bolju vodljivost [8, 37].

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu dan je uvid u ugljikov nitrid grafitne strukture, svojstva, metode sinteze te načine povećanja specifične površine. Otkrićem i razvojem znanosti razvijalo se otkrivanje posebnosti i mogućnosti upotrebe ugljikovog nitrda grafitne strukture u fotokatalizi. Specifična površina $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ima veliku ulogu u poboljšanju fotokatalitičkih svojstava i aktivnosti. Nakon proučavanja literature određeni postupci su se pokazali efikasniji od drugih. Primjena uree kao prekursora za toplinsku polimerizaciju $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dovodi do najvećeg povećanja površine pri određenoj temperaturi, vremenu i atmosferi sinteze. Modificiranje prekursora s određenim tvarima prije sinteze se pokazao kao učinkovit način povećanja površine, jer se dobivaju znatno viši iznosi specifične površine. Također, odlični rezultati specifične površine se postižu primjenom određenih eksfolijacijskih metoda, pristupa sinteze pomoću tvrde šablone i stvaranje heterospojeva na bazi $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Zbog posjedovanja odlične strukture i svojstava, primjena $g\text{-C}_3\text{N}_4$ može se samo još više širiti i poboljšavati, jer predstavlja jedan od najprogresivnijih nanomaterijala za primjenu u raznim područjima, što nas može usmjeriti prema boljim rješenjima po pitanju ekologije, održivosti i napretka.

7. LITERATURA

- [1] Azeez Idris, Ekemena Oseghe, Titus Msagati, Alex Kuvarega, Usisiph Feleni, Bhekile Mamba; Graphitic Carbon Nitride: A Highly Electroactive Nanomaterial for Environmental and Clinical Sensing, *Sensors*, 2020, 20(20), 5743; <https://doi.org/10.3390/s20205743>
- [2] Amirhossein Alaghmandfard, Khashayar Ghandi; A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing, *Nanomaterials*, 2022, 12(2), 294; <https://doi.org/10.3390/nano12020294>
- [3] Mohamad Fakhrul Ridhwan Samsudin, Nurfatien Bacho and Suriati Sufian; Recent Development of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalyst for Environmental Pollution Remediation, *Nanocatalysts*, Chapter 3, 2018, <https://doi.org/10.5772/intechopen.81639>
- [4] Ivan Petrinšak; Priprava i karakterizacija ugljikovog nitrida grafitne strukture, diplomski rad, Zagreb, 2024, <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:505969>
- [5] Yamuna Ezhumalai, Prabakaran Kumaresan, Tirupathy; Jayapalan Graphite Carbon Nitride, *Photocatalysts - New perspectives*, Chapter 5, 2022, <https://doi.org/10.5772/intechopen.104976>
- [6] Muhammad Abdelhamid, Anthony O'Mullane, Graeme Snook; Storing energy in plastics: a review on conducting polymers & their role in electrochemical energy storage, *RSC Adv.*, 2015, 5, 11611-11626; <https://doi.org/10.1039/C4RA15947K>
- [7] Li-Hua Qu, Zun-Yi Deng, Jin Yu, Xiao-Ke Lu Chong-Gui Zhong, Peng-xia Zhou, Tong-suo Lu, Jian-Min Zhang, Xiao-Long Fu; Mechanical and electronic properties of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) under biaxial strain, *Vacuum*, 2020, 176, 109358; <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109358>
- [8] Wen Zhao, Zhaoqian Yan, Lei Qian; Graphitic Carbon Nitride, Preparation, Properties and Applications in Energy Storage, *Engineered Science*, 2020, 10, 24–34; <https://dx.doi.org/10.30919/es8d1008>
- [9] Urea: Definition, Formula, Production, Uses and Facts, *Britannica*, <https://www.britannica.com/science/urea>
- [10] Melamine: Industrial, Food and Mecanical Application, *Britannica*, <https://www.britannica.com/science/melamine>

- [11] Cyanamide, National Library of Medicine, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyanamide>
- [12] Cijanamid, Proleksis, <https://proleksis.lzmk.hr/15351/>
- [13] Thiourea: Thiocyanate, Sulfur, Nitrogen, Britannica, <https://www.britannica.com/science/thiourea>
- [14] What is Thiourea?, Camachem, <https://camachem.com/pt/blog/post/frequently-asked-question-about-thiourea>
- [15] Liyan Wang, Yangwen Hou, Shanshan Xiao, Fei Bi, Li Zhao, a Yingqi Li, Xiaojia Zhang, Guangqing Gai, Xiangting Dong; One-step, high-yield synthesis of g-C₃N₄ nanosheets for enhanced visible light photocatalytic activity, RSC Advances., 2019, 9, 39304-39314; <https://doi.org/10.1039/C9RA08922E>
- [16] Danna Ma, Xiaomeng Li, Xiaoqing Wang, Yunjun Luo; Research development on graphitic carbon nitride and enhanced catalytic activity on ammonium perchlorate, RSC Advances., 2021, 11, 5729-5740; <https://doi.org/10.1039/D0RA09079D>
- [17] Andreas Puškarić; Solvotermalna i mehanokemijska sinteza dipeptidnih i imidazolatnih metaloorganskih mreža, doktorska disertacija, Zagreb, 2020., <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:207168>
- [18] Xinjiao Bai, Jie Li, Chuanbao Cao, Sajad Hussain; Solvothermal synthesis of the special shape (deformable) hollow g-C₃N₄ nanospheres, Materials Letters, 2011, 65(7), 1101-1104; <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.008>
- [19] Wan Ahmad Wan Rosmaria, M. Mamat, Ahmad Zoolfakar, Zuraida Khusaimi, Mohamad Rusop; A Review on Hematite α -Fe₂O₃ Focusing on Nanostructures, Synthesis Methods and Applications, IEEE, 2016, 1-6; doi: [10.1109/SCORED.2016.7810090](https://doi.org/10.1109/SCORED.2016.7810090)
- [20] Yohei Kojima, Hiroaki Ohfujii; Reexamination of Solvothermal Synthesis of Layered Carbon Nitride, Journal of Materials, 2018, 6576457; <https://doi.org/10.1155/2018/6576457>
- [21] Guijun Yang, Soo-Jin Park; Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review, Materials, 2019, 12(7), 1177; <https://doi.org/10.3390/ma12071177>
- [22] Predavanja iz kolegija Tribologija i inženjerstvo površina, prof. Landek i prof. Matijević, 2024; <https://e-ucenje.fsb.hr/course/view.php?id=500>
- [23] Caifang Li, Xianliang Wu, Junyue Shan, Jing Liu, Xianfei Huang; Preparation, Characterization of Graphitic Carbon Nitride Photo-Catalytic Nanocomposites and Their

- Application in Wastewater Remediation: A Review, *Crystals* 2021, 11, 723; <https://doi.org/10.3390/cryst11070723>
- [24] Dmitry Bokov, Abduladheem Turki Jalil, Supat Chupradit, Wanich Suksatan, Mohammad Javed Ansari, Iman H. Shewael, Gabdrakhman Valiev, Ehsan Kianfar; Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 5102014; <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
- [25] Anjali Jha; Microwave Assisted Synthesis of Organic Compounds and Nanomaterials, *Nanofibers*, Chapter 11, 2021; <https://doi.org/10.5772/intechopen.98224>
- [26] Biswa Mohan Sahoo, Bimal K. Banik, Jnyanaranjan Panda; Microwave-Assisted Green Chemistry Approach: A Potential Tool for Drug Synthesis in Medicinal Chemistry, *Advances in Microwave Chemistry*, Chapter 12, 2018; doi: 10.1201/9781351240499-12
- [27] Hongzhe Dai, Xuchun Gao, Enzhou Liu, YuHao Yang, WenQian Hou, LiMin Kang, Jun Fan, Xiaoyun Hu; Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition, *Diamond & Related Materials*, 2013, 38, 109–117; <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2013.06.012>
- [28] Hyun-Chang Oh, Sukwoo Jung, Il-Ju Ko, Eun-Young Choi; Ionothermal Synthesis of Metal-Organic Framework, *Recent Advancements in the Metallurgical Engineering and Electrodeposition*, Chapter 6, 2018; <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.79156>
- [29] Russell. Morris; Ionothermal synthesis—ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials, *Chemical Communications*, 2009, 21, 2990-2998; doi: <https://doi.org/10.1039/B902611H>
- [30] Wee-Jun Ong, Lling-Lling Tan, Yun Hau Ng, Siek-Ting Yong, Siang-Piao Chai; Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chem. Rev.*, 2016, 116(12), 7159-7329; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- [31] Arafat Toghan, Hany Abd El-Lateef, Kamal Taha, A. Modwi; Mesoporous TiO₂@g-C₃N₄ composite: construction, characterization, and boosting indigo carmine dye destruction, *Diamond and Related Materials*, 2021, 118, 108491; <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108491>
- [32] Faguan Hu, Shiping Sun, Hongliang Xu, Mingliang Li, Xiaofei Hao, Gang Shao, Hailong Wang, Deliang Chen, Hongxia Lu, Rui Zhang; Investigation on g-C₃N₄/rGO/TiO₂ nanocomposite with enhanced photocatalytic degradation performance, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, 156, 110181; <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110181>

- [33] Klara Zadro; Fotokataliza u zaštiti okoliša i proizvodnji energije, završni rad, Zagreb, 2018; <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:504450>
- [34] Rakshit Ameta Meenakshi Solanki, Surbhi Benjamin, Suresh Ameta; Chapter 6- Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology, 2018, 135-175; doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- [35] Muhammad Azam Qamar, Mohsin Javed, Sammia Shahid, Mohammad Shariq, Mohammed M. Fadhali, Syed Kashif Ali, Mohd. Shakir Khan; Synthesis and applications of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) based membranes for wastewater treatment: A critical review, Heliyon, 2023, 9(1), e12685, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12685>
- [36] Clauida Rosa Santiago-Ramírez, Pooja Raveendran Nair, C. A. Vela-Monroy, Cinthia G. Aba-Guevara, Norma Alicia Ramos-Delgado, Miguel Angel Gracia-Pinilla; A Minireview on the Use of g-C₃N₄ Chitosan Biocomposite for Potential Applications, Frontiers in Materials, 2022, 9, 856350; doi: <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.856350>
- [37] Guoping Dong, Yuanhao Zhang, Qiwen Pan, Jianrong Qiu; A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2014, 20, 33-50; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>