



دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز
فصلنامه آلودگی‌های محیطی و توسعه پایدار شهری

دوره ۱، شماره ۳، پیاپی ۳
پاییز ۱۴۰۳، صفحات ۴۵-۲۹

"مقاله مروری"

طراحی فوتوکاتالیست‌های چندمنظوره با $g-C_3N_4$ و کاربردهای آن در فناوری‌های پایدار

زهرا محمدپور کوسه‌لر^۱، زهره قاضی طباطبایی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

۲. استادیار گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول: zghazibatabaei@yahoo.com

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۹/۰۸، پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۹/۱۹)

چکیده

فوتوکاتالیست‌های ناهمگن در تبدیل و ذخیره انرژی، در سوخت‌های خورشیدی پایدار و سبز و همچنین در بسیاری از حوزه‌های زیست‌محیطی به‌عنوان یک فناوری نوین به‌کار می‌روند. فوتوکاتالیست‌های نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$) به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، نوری و الکتریکی منحصر به فرد خود، طیف خاصی از فوتوکاتالیست‌های ناهمگن را تشکیل می‌دهند. در این مطالعه، مکانیسم‌های اصلی این فوتوکاتالیست‌ها، مزایا، چالش‌ها و طراحی فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر $g-C_3N_4$ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، خواص ساختاری، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطح، پایداری سطح، همچنین خواص الکتروشیمیایی، فوتوالکتروشیمیایی و نوری آن‌ها به تفصیل بررسی شد. همچنین، کاربردهای مهمی نظیر تخریب آلاینده‌ها، کاهش دی‌اکسید کربن، برخی تبدیلات آلی و گندزدایی نیز مورد توجه قرار گرفت. با توجه به پیشرفت‌های برجسته این حوزه، انتظار می‌رود که فرصت‌های جدیدی برای طراحی و ساخت فوتوکاتالیست‌های موثر مبتنی بر $g-C_3N_4$ برای کاربردهای مختلف فراهم شود.

واژه‌های کلیدی: نیتريد کربن گرافیتی، فوتوکاتالیست ناهمگن، فناوری‌های پایدار، طراحی فوتوکاتالیست

مقدمه

حال، شکاف باند بزرگ فاز آناتاز ($3/2 \text{ eV}$) استفاده از طیف وسیع نور خورشید را محدود کرده و تنها ۴ درصد از طیف ورودی نور خورشید را شامل می‌شود که عمدتاً نور ماوراء بنفش است. این امر منجر به کاهش قابل توجهی در بازده کوانتومی استفاده از طیف‌های خورشیدی می‌شود. به منظور افزایش کارایی فوتوکاتالیستی تیتانیا در زیر نور مرئی (حدود ۴۳ درصد از نور خورشید)، استراتژی‌های مختلفی از جمله دوپینگ، حساس‌سازی سطح، ایجاد نانوساختار، ایجاد نقص یا لایه‌های بی‌نظمی، بارگذاری کاتالیزورهای کمکی و جفت شدن با کربن به کار رفته است (۱۱). برای مقابله با این چالش‌ها، جستجوی مواد نیمه‌رسانای جدید مبتنی بر نور مرئی و ساختن سیستم‌های بسیار کارآمد برای تامین انرژی و اصلاح محیط بسیار ضروری است. نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)، به عنوان یک نیمه‌هادی پلیمری بدون فلز، دارای خواص الکتریکی، نوری، ساختاری و فیزیکوشیمیایی منحصر به فردی است که آن را به یک نانوساختار چندمنظوره برای کاربردهای الکترونیکی، کاتالیزوری و انرژی تبدیل می‌کند (۱۲). تحقیقات گسترده در چند دهه اخیر، ترکیبات مبتنی بر $g-C_3N_4$ را به عنوان ماده‌ای ایده‌ال، برای انواع کاربردهای فوتوکاتالیستی انرژی و محیطی، مانند کاهش و اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آب، تخریب آلاینده‌ها و کاهش دی‌اکسید کربن نشان می‌دهد (۱۳)، به طوری که $g-C_3N_4$ نسبت به فوتوکاتالیست TiO_2 به عنوان ماده‌ای پایدار در زمینه فوتوکاتالیستی تبدیل شده است. امروزه، پیشرفت در سنتز فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر

امروزه در میان امکانات مختلف برای کشف منابع و فناوری‌های جدید انرژی پایدار، فناوری فوتوکاتالیستی به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌های برداشت، تبدیل و ذخیره مستقیم انرژی خورشیدی به منظور تولید انرژی پایدار و سبز و همچنین در زمینه‌های گسترده‌ای از کاربردهای محیط‌زیستی شناخته می‌شود. در سال ۱۹۷۲، تولید فوتوالکتروشیمیایی H_2 از تجزیه آب با استفاده از یک سلول $n-TiO_2$ متصل به پلاتین برای اولین بار توسط فوجیشیما^۱ و هوندا^۲ گزارش شد (۱). متعاقباً، بارد^۳ اصل اساسی فوتوالکتروشیمیایی تجزیه آب را به سیستم‌های فوتوکاتالیستی ناهمگن با ذرات نیمه‌هادی معلق در آب گسترش داد (۲). از آن زمان، علاقه فزاینده‌ای به استفاده از نیمه‌هادی‌ها به عنوان فوتوکاتالیست برای کاربردهای مختلف مانند تجزیه آب (۳)، اصلاح محیطی (۴)، کاهش CO_2 (۵)، ضد عفونی (۶) و تبدیلات آلی انتخابی (۷) وجود داشته است. در طول چند دهه گذشته، مواد نیمه‌هادی متنوعی مانند Ta_3N_5 ، $BiVO_4$ ، CdS ، $SrTiO_3$ ، TiO_2 ، Ag_3PO_4 ، $g-C_3N_4$ و مجموعه‌های نانوساختار آن‌ها به طور گسترده به عنوان فوتوکاتالیست برای مهار مستقیم انرژی خورشیدی در واکنش‌های اکسایش-کاهش مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۸ و ۹). تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO_2) به عنوان یک فوتوکاتالیست طلایی یکی از پرکاربردترین فوتوکاتالیست‌های ناهمگن، به دلیل پایداری شیمیایی، بی‌اثر و غیرسمی بودن و هزینه کم تولید شناخته شده است (۱۰). با این

¹ Fujishima, A.² Honda, K.³ Bard, A. J.

شامل مراحل جذب نور (مرحله ۱)، برانگیختگی بار (مرحله ۲)، جداسازی و انتقال بار (مراحل ۳، ۴ و ۵) و واکنش‌های الکتروکاتالیستی سطحی (مراحل ۶ و ۷) می‌شود. فرآیند جذب نور (مرحله ۱) به شدت به ساختار سطح و فوتوکاتالیست‌ها بستگی دارد. از آنجایی که سطح صاف و هموار $g-C_3N_4$ دو بعدی برای جذب نور نامطلوب است معمولاً می‌توان آن را با ساختارهای ماکروپورس یا مزوپورس بهبود داد (۲۱). مرحله برانگیختگی بار (مرحله ۲) در یک نیمه‌رسانا به ساختارهای الکترونیکی خاص آن مرتبط است. به‌طور کلی، یک الکترون در نوار ظرفیت^۱ (VB) می‌تواند تحت تابش نور با انرژی بیشتر یا برابر با انرژی باند شکاف^۲ (Eg) آن، به نوار هدایتی^۳ (CB) منتقل شود و در نتیجه یک حفره مثبت در نوار ظرفیت ایجاد کند. $g-C_3N_4$ دارای باند شکاف متوسط (۲/۷ eV) است که کاربرد وسیع آن را در فوتوکاتالیست‌های نور مرئی نشان می‌دهد (۲۲). اما برای دستیابی به استفاده بیشتر از نور مرئی، باند شکاف $g-C_3N_4$ باید از طریق بهینه‌سازی، ایجاد نقص و سایر استراتژی‌های حساس‌سازی ممکن، بیشتر کاهش یابد. باز ترکیب نامطلوب بار در حجم (مرحله ۴) و بر روی سطح (مرحله ۵) یک نیمه‌رسانا به جداسازی و انتقال بار (مرحله ۳) به نقاط فعال سطحی مرزی آسیب می‌زند که به‌عنوان عامل تعیین‌کننده کارایی کوانتومی فوتوکاتالیستی در نظر گرفته شده است. معمولاً، کوتاه کردن طول انتشار حامل‌های بار تولید شده یا ساخت میدان‌های الکتریکی مرزی می‌تواند نرخ‌های باز

برای کاربردهای مختلف از طریق اصلاح مناسب سطح مانند، تشکیل فوتوکاتالیست‌های هیبریدی (۱۴) با ترکیبات قابل کنترل، ضخامت ساختار، ابعاد منافذ، توزیع اندازه و ریخت شناسی به عنوان موضوعات تحقیقاتی با اهمیت علمی و فناوری در زمینه‌های انرژی و شیمی محیطی در نظر گرفته می‌شود. البته، بسیاری از فوتوکاتالیست‌های جدید مبتنی بر نانو ساختار $g-C_3N_4$ ، از جمله نانومیله‌های یک بعدی، نانوصفحات دو بعدی و ساختارهای سه بعدی، به دلیل جذب مطلوب تابش خورشیدی و جداسازی کارآمد حامل‌های بار، به طور گسترده در تحقیقات و پژوهش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۶ و ۱۵) و چندین بررسی عالی نیز در حال حاضر موجود است که بر سنتز و اصلاح فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر $g-C_3N_4$ و کاربردهای آن‌ها در حل مسائل انرژی و محیطی تمرکز دارند (۱۷ و ۱۸).

در این مطالعه، ما به بررسی اصول، ویژگی‌های چندمنظوره، طراحی و کاربردهای ویژه فوتوکاتالیست‌های $g-C_3N_4$ پرداخته‌ایم. این بررسی می‌تواند به رفع چالش‌های استفاده گسترده از فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر $g-C_3N_4$ در تولید و ذخیره انرژی تجدیدپذیر و پایدار کمک کند.

مکانیزم فوتوکاتالیست‌های ناهمگن

مکانیزم بنیادی فوتوکاتالیست‌های ناهمگن شامل هفت مرحله کلیدی است (۲۰ و ۱۹) که مطابق با شکل (۱) معمولاً به چهار فرآیند اصلی تقسیم می‌شوند و

^۱Valence Band

^۲ Band gap energy

^۳ Conduction Band

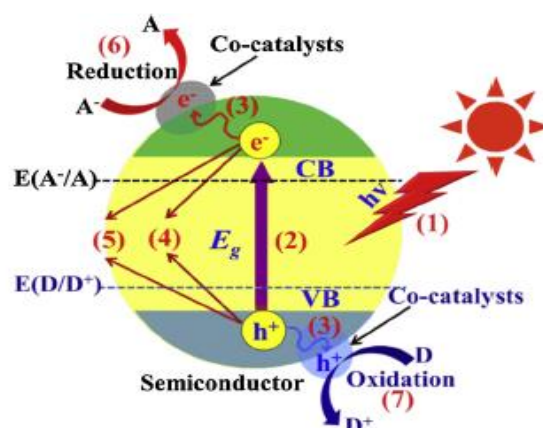
باز ترکیب بار بر روی سطح، (۶) واکنش‌های کاهش سطحی و (۷) واکنش‌های اکسیداسیون سطحی (۲۳ و ۲۴)

شکاف باند و ساختار نانو $g-C_3N_4$ در

کاربردهای فوتوکاتالیستی

تحلیل مکانیزم $g-C_3N_4$ نشان می‌دهد که شکاف باند و ساختار نانو این ماده برای کاربردهای فوتوکاتالیستی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. $g-C_3N_4$ دارای شکاف باند متوسطی به اندازه $2/7$ الکترون‌ولت است که به طول موج نوری 460 نانومتر مرتبط می‌شود. این ویژگی موجب می‌شود که $g-C_3N_4$ تحت نور مرئی فعال باشد. با در نظر گرفتن اتلاف‌های ترمودینامیکی و اضافه پتانسیل‌ها در فرآیند فوتوکاتالیستی، شکاف باند $2/7$ الکترون‌ولت به طور تصادفی بین 2 الکترون‌ولت و $3/1$ الکترون‌ولت قرار دارد که این امر امکان شکستن آب با نیروهای حرارتی کافی و جذب نور در محدوده مرئی را فراهم می‌کند (۲۵). موقعیت نوار هدایت $g-C_3N_4$ نیز برای واکنش‌های کاهش مختلف مناسب است. مطابق با داده‌های ارائه شده در شکل (۲)، سطح نوار هدایت $g-C_3N_4$ به طور قابل توجهی منفی‌تر از نیمه‌هادی غیرآلی هم‌تای آن است. این امر نشان می‌دهد که الکترون‌های تولید شده در $g-C_3N_4$ دارای نیروی محرکه ترمودینامیکی بالایی برای کاهش مولکول‌های کوچک نظیر H_2O ، CO_2 و O_2 است. لذا، ساختار الکترونیکی مناسب $g-C_3N_4$ آن را برای کاربردهای گسترده در زمینه‌هایی نظیر شکستن فوتوکاتالیستی آب، کاهش CO_2 ، تجزیه آلاینده‌ها، سنتز آلی و ضد عفونی بخوبی نشان می‌دهد (۲۶ و ۲۷). علاوه بر این، $g-C_3N_4$ دارای ساختار لایه‌ای دو بعدی است که در آن نانوصفحات گرافیتی با جایگزینی اتم نیتروژن به صورت تک لایه و از طریق هیبریداسیون sp^2 اتم‌های

ترکیب را به طور مؤثری کاهش دهد و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی را به طور قابل توجهی افزایش دهد (۲۳). در نهایت، واضح است که تنها الکترون‌ها و حفره‌هایی که انرژی کافی دارند به سطح نیمه‌رسانا مهاجرت می‌کنند و بدون باز ترکیب باقی می‌مانند و می‌توانند توسط نقاط فعال سطحی یا کاتالیزورهای هم‌زمان جذب شوند و به ترتیب واکنش‌های الکتروکاتالیستی کاهش (مرحله ۶) و اکسیداسیون (مرحله ۷) مواد واکنش‌دهنده جذب شده بر روی نیمه‌رسانا را تحریک کنند. باید توجه داشت که واکنش‌های سطحی ممکن است زمانی رخ دهند که پتانسیل‌های کاهش و اکسیداسیون مثبت‌تر و منفی‌تر از سطوح CB و VB باشند. علاوه بر این، برای واکنش‌های الکتروکاتالیستی سطحی (استفاده از بار سطحی)، شروع پتانسیل بیش از حد بزرگ و سینتیک کند، دو عامل کلیدی هستند که کارایی فوتوکاتالیستی واکنش‌های کاهش و اکسیداسیون را محدود می‌کنند. این دو عامل محدودکننده می‌توانند با بارگذاری هم‌زمان کاتالیزورهای مناسب (الکتروکاتالیست‌ها) برطرف شوند (۲۴).



شکل (۱): مکانیزم بنیادی فوتوکاتالیست‌های ناهمگن که شامل مراحل زیر است: (۱) جذب نور، (۲) برانگیختگی بار، (۳) جداسازی و انتقال بار، (۴) باز ترکیب بار در حجم، (۵)

واکنش‌های نوری منجر می‌شود (۲۹). همچنین، توان اکسیداسیون متوسط این ماده باعث می‌شود که حفره‌های نوری تولید شده تنها قادر به تولید اکسیژن از اکسیداسیون آب باشند و نتوانند رادیکال‌های هیدروکسیل غیرانتخابی (OH^\bullet) تولید کنند. این ویژگی‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ می‌توانند گزینه‌ای مناسب برای اکسیداسیون انتخابی و تبدیل ترکیبات آلی در محیط‌های آبی باشند، در حالی که از معدنی شدن مستقیم به CO_2 جلوگیری می‌کنند. بنابراین، برای بهبود قدرت اکسیداسیون آب در $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، توصیه می‌شود که سطح نوار ظرفیت این ماده کاهش یابد (۳۰). اگرچه این چالش‌ها بر عملکرد فوتوکاتالیستی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ تأثیر منفی می‌گذارند، اما هم‌زمان فرصت‌هایی را برای توسعه کاتالیست‌های نوری کارآمدتر مبتنی بر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در مطالعات آینده فراهم می‌آورند (۳۱).

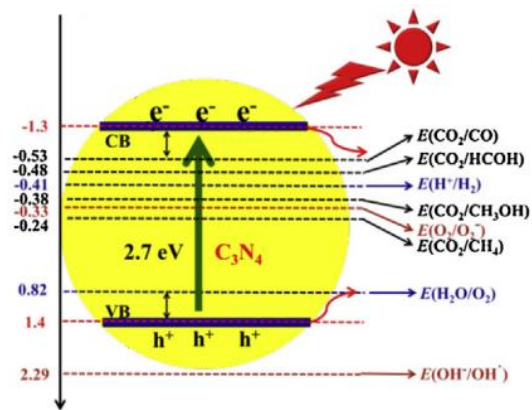
خواص متنوع فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر $\text{g-C}_3\text{N}_4$

C_3N_4

- خواص ساختاری بلوری

C_3N_4 دارای هفت فاز مختلف است، از جمله α - C_3N_4 ، β - C_3N_4 ، مکعبی، C_3N_4 نیمه مکعبی، گرافیت-هترازین، گرافیت-هپتازین و گرافیت-ترازین، که به ترتیب دارای شکاف‌های انرژی ۵/۴۹، ۴/۸۵، ۴/۳۰، ۴/۱۳، ۲/۹۷، ۲/۸۸ و ۰/۹۳ الکترون‌ولت هستند. در میان آن‌ها، فاز بلوری معروف β - C_3N_4 به عنوان فازی با سختی بسیار بالا شناخته می‌شود که سختی آن مشابه الماس است. به جز فازهای نیمه مکعبی و گرافیت-هترازین، پنج فاز دیگر دارای شکاف‌های انرژی غیرمستقیم در ساختار توده‌ای خود هستند. فازهای گرافیت-هترازین و گرافیت-هپتازین

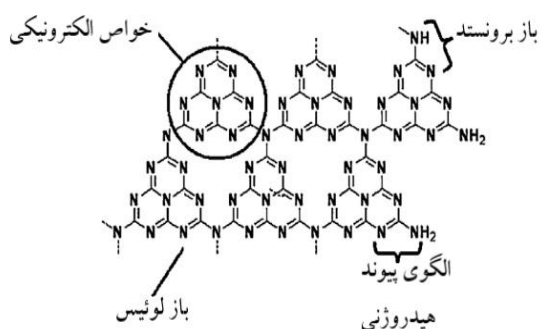
کربن و نیتروژن تشکیل شده و تنها توسط نیروهای واندروالس به هم متصل می‌شوند. این ماده تنها از دو عنصر فراوان کربن و نیتروژن، با نسبت مولی C/N برابر ۰/۷۵ تشکیل شده است که نشان‌دهنده قابلیت تولید آسان و کم‌هزینه آن می‌باشد. از دیگر مزایای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ می‌توان به زیست‌سازگاری و غیرسمی بودن آن اشاره کرد. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ می‌تواند به راحتی از طریق روش‌های تراکم حرارتی سنتی چندین پیش‌ماده آلی غنی از نیتروژن مانند اوره، تیواوره، ملامین، دی‌سیانید آمید، سیانامید و هیدروکلراید گوانیدین در دماهای ۵۰۰ الی ۶۰۰ درجه سلسیوس تولید شود (۲۸).



شکل (۲): پتانسیل‌های اکسایش-کاهش واکنش‌های مربوطه نسبت به موقعیت تخمینی لبه‌های باند $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (۲۷)

مزایا و چالش‌های فوتوکاتالیست‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ به‌عنوان یک کاتالیست بدون فلز، پایداری خوبی دارد و زیست‌سازگار است، که این ویژگی‌ها امکان استفاده از آن را در زمینه‌های مختلفی نظیر شکستن آب، کاهش CO_2 و تجزیه آلاینده‌ها فراهم می‌کند. با این حال، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ با چالش‌هایی نیز مواجه است که عملکرد کاتالیستی آن را محدود می‌کند. یکی از مهم‌ترین این چالش‌ها، میزان بالای باز ترکیب الکترون-حفره است که به کاهش کارایی در



شکل (۳): خواص سطحی چندمنظوره ماده پلیمری $g-C_3N_4$ با خواص الکترونیکی، باز برونستد و لوئیس و پیوند هیدروژنی.

- خواص پایداری

$g-C_3N_4$ دارای پایداری حرارتی بسیار بالایی است و به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر درجات مختلف پلیمریزاسیون در روش‌های مختلف تهیه قرار می‌گیرد. این پایداری حرارتی نه تنها ویژگی‌های عملکردی این ماده را در دماهای عملیاتی زیر ۵۰۰ درجه سلسیوس به‌عنوان یک کاتالیزور آلی ناهمگن نشان می‌دهد، بلکه امکان حذف آسان آن را در دماهای بالای ۶۰۰ درجه سلسیوس فراهم می‌کند. علاوه بر این، $g-C_3N_4$ پایداری شیمیایی فوق‌العاده‌ای را نشان می‌دهد و به‌عنوان یک ماده غیرمحلول در آب، اسید، باز و انواع مختلف حلال‌های آلی شناخته می‌شود. با این حال، باید توجه داشت که هیدروکسیدهای قلیایی ذوب‌شده و $KMnO_4$ می‌توانند منجر به هیدرولیز و تخریب اکسیداسیونی ساختارهای داخلی آن شوند (۳۷ و ۳۸).

- خواص الکترونیکی

خواص الکترونیکی $g-C_3N_4$ معمولاً با استفاده از روش‌هایی مانند نظریه چگالی^۱ (DFT) و طیف‌سنجی فوتوالکترونی^۲ (XPS) بررسی می‌شوند. این روش‌ها می‌توانند اطلاعات دقیق‌تری درباره موقعیت لبه‌های باند و ساختار الکترونیکی $g-C_3N_4$ ارائه دهند. ساختار

دارای شکاف‌های انرژی مناسب ۲/۹۷ و ۲/۸۸ الکترون‌ولت برای جذب نور مرئی هستند که این ویژگی به آن‌ها اجازه می‌دهد که در فرآیندهای فوتوکاتالیزوری به‌طور مؤثری عمل کنند (۳۳ و ۳۲).

- خواص فیزیکوشیمیایی سطح

وجود انواع نقص‌های سطحی در ترکیب $g-C_3N_4$ منجر به ویژگی‌های متنوع و خاصی می‌شود. به‌طور معمول، گروه‌های آمینی اولیه مانند C_2NH و CNH_2 در لبه‌های پایانی یک لایه از $g-C_3N_4$ ، که در شکل (۳) نشان داده شده‌اند، ممکن است به دلیل وجود ناخالصی‌های جزئی و یا پلیمریزاسیون ناقص ایجاد شوند. این نقص‌ها سبب می‌شوند که $g-C_3N_4$ رفتارهای نوکلئوفیلیک و خواصی غنی از الکترون را از خود نشان دهد (۳۵ و ۳۴).

علاوه بر این، گروه‌های پایه‌ای (NH ، N ، NH_2 و NC) در سطح $g-C_3N_4$ برای حذف مولکول‌های سمی اسیدی از طریق جذب شیمیایی بر اساس تعاملات الکترواستاتیک عمل می‌کنند. از سوی دیگر خاصیت آب‌گریزی $g-C_3N_4$ می‌تواند منجر به ایجاد لایه‌های بین‌سطحی با تعاملات ضعیف شود که به‌طور قابل توجهی انتقال الکترون، جداسازی و واکنش‌های الکتروکاتالیزوری سطح را محدود می‌کند. در این نقطه، آب‌دوستی مواد $g-C_3N_4$ (با کاهش زاویه تماس آب بر روی سطح آن‌ها) می‌تواند از طریق گروه‌های عملکردی حاوی اکسیژن (هیدروکسیل و کربوکسیل) و از طریق اکسیداسیون شیمیایی بهبود یابد. این تغییرات به‌طور قابل توجهی به پراکندگی خوب آن‌ها در محلول‌های آبی کمک می‌کند (۳۶).

¹ Density Functional Theory

² X-ray Photoelectron Spectroscopy

مختلف تهیه شده، نشان‌دهنده تغییرات مهمی در لبه جذب این ماده است. با افزایش دما در فرآیندهای تراکم، لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا می‌شود. این جابجایی به‌وضوح نشان‌دهنده کاهش شکاف باند ناشی از افزایش درجه پلیمریزاسیون است. رنگ زرد مایل به خاکستری $g-C_3N_4$ نیز نشان‌دهنده شکاف باند متوسطی است که برای جذب نور مرئی مطلوب است. جالب است که استراتژی‌های اصلاحی مانند آرایش با اتم‌های Fe، S، P، C، I، O و B، همچنین مدل اسید باربیتوریک می‌تواند منجر به جابجایی قرمز لبه‌های جذب شود. طیف فوتولومینسانس (PL) در دمای اتاق نشان‌دهنده یک باند قوی تابش آبی در دامنه ۴۰۰ تا ۶۵۰ نانومتر است که طول موج ماگزیم آن ۴۷۰ نانومتر می‌باشد. شدت سیگنال PL به‌عنوان معیاری برای ارزیابی نرخ بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در $g-C_3N_4$ استفاده می‌شود. شدت‌های پایین‌تر معمولاً به معنای بهبود جذب بار و انتقال مؤثر آن‌ها است که منجر به طولانی‌تر شدن عمر حامل‌های بار و بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود. با توجه به قابلیت‌های تغییر و بهبود این خواص از طریق روش‌های مختلف، $g-C_3N_4$ می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر در واکنش‌های شیمیایی و تبدیل انرژی مورد استفاده قرار گیرد (۴۳-۴۱).

- خواص جذب

خواص جذب $g-C_3N_4$ به شدت تحت تأثیر میکروساختار متخلخل و ویژگی‌های شیمیایی سطح این ماده قرار دارد. مشابه با دیگر مواد دو بعدی مانند

الکترونیکی $g-C_3N_4$ تحت تأثیر پیوندهای کووالانسی و نوع اوربیتال‌های موجود در آن قرار دارد. محاسبات نظری نشان می‌دهد که شکاف باند بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده^۱ (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده^۲ (LUMO) به‌طور میانگین برای نمونه‌های مختلف $g-C_3N_4$ به ترتیب ۲/۱ تا ۳/۵ الکترون ولت است که کاربرد این ماده را در زمینه‌های انرژی تجدیدپذیر و کاتالیزوری نشان می‌دهد. باندهای ظرفیت و رسانایی $g-C_3N_4$ عمدتاً ناشی از اوربیتال‌های p_z نیتروژن و کربن هستند. این اوربیتال‌ها در واکنش‌های شیمیایی، به‌ویژه در تولید هیدروژن و اکسیژن، نقش کلیدی دارند. همچنین، این اوربیتال‌ها باعث می‌شوند که $g-C_3N_4$ بتواند به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر در واکنش‌های فوتوکاتالیستی عمل کند. تقویت با عناصر دیگر می‌تواند خواص الکترونیکی $g-C_3N_4$ را بهبود دهد. به‌عنوان مثال اضافه کردن عناصری مانند فسفر (P) یا کربن (C) می‌تواند لبه‌های باند رسانایی و ظرفیت را به‌طرز قابل توجهی تغییر دهد و واکنش‌های اکسیداسیون و کاهش را تسهیل کند. این تغییرات می‌توانند به توسعه فناوری‌های جدید در زمینه کاتالیست‌ها و ذخیره‌سازی انرژی کمک کنند (۴۰ و ۳۹).

- خواص نوری

خواص نوری $g-C_3N_4$ ، از جمله جذب نور UV/Vis، فوتولومینسانس^۳ و الکترومولومینسانس^۴، نقش کلیدی در کاربردهای فوتوشیمیایی این ماده ایفا می‌کند. طیف جذب UV/Vis، $g-C_3N_4$ که در دماهای

¹ Highest Occupied Molecular Orbital

² Lowest Unoccupied Molecular Orbital

³ Photoluminescence

⁴ Electroluminescence

بنابراین خواص جذب $g-C_3N_4$ به‌طور مستقیم به میکروساختار و ویژگی‌های شیمیایی سطح آن وابسته است. تعاملات الکتروستاتیکی و شیمیایی به‌عنوان مکانیسم‌های کلیدی در جذب مواد مختلف در $g-C_3N_4$ عمل می‌کنند و این ماده را به گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای فوتوشیمیایی و محیط‌زیستی تبدیل می‌کنند. با توجه به این ویژگی‌ها، $g-C_3N_4$ پتانسیل بالایی برای استفاده در سیستم‌های جذب و کاتالیزوری دارد (۴۶).

- خواص الکتروشیمیایی

واکنش‌های کاهش و اکسیداسیون فوتوکاتالیستی روی سطح نیمه‌هادی‌ها اساساً واکنش‌های الکتروکاتالیستی هستند که به‌وسیله الکترون‌های تولید شده از نور و حفره‌های مثبت هدایت می‌شوند. $g-C_3N_4$ به‌عنوان یک الکتروکاتالیست چندمنظوره با فعالیت بالایی نسبت به کربن خالص شناخته می‌شود. اتم‌های نیتروژن پیریدینی در $g-C_3N_4$ دارای قابلیت پذیرش الکترون قوی هستند و می‌توانند به‌عنوان سایت‌های فعال برای واکنش‌های الکتروشیمیایی عمل کنند. با این حال، رسانایی متوسط و توانایی انتقال الکترون ضعیف $g-C_3N_4$ به‌طور قابل توجهی بر عملکرد الکتروشیمیایی آن تأثیر می‌گذارد. به همین دلیل، در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای بر روی بهبود رسانایی الکتریکی و افزایش تعداد سایت‌های فعال در الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر $g-C_3N_4$ متمرکز شده است. این تلاش‌ها شامل استراتژی‌هایی مانند آرایش با عناصر مختلف و اصلاح ساختاری برای ارتقاء عملکرد $g-C_3N_4$ در واکنش‌های الکتروشیمیایی است. با این بهبودها، $g-C_3N_4$ می‌تواند به‌عنوان یک

گرافن، انواع مختلفی از مواد جاذب می‌توانند بر روی گروه‌های عملکردی متفاوت (مانند گروه‌های آمینی) و نقاط نقص $g-C_3N_4$ از طریق تعاملات مختلف جذب شوند. این تعاملات شامل جذب فیزیکی، جاذبه الکتروستاتیکی و تعاملات شیمیایی هستند. یکی از مهم‌ترین مکانیسم‌های جذب در $g-C_3N_4$ ، تعاملات الکتروستاتیکی بین بار منفی $g-C_3N_4$ و مولکول‌های جاذب با بار مثبت است. این نوع تعاملات به‌ویژه در جذب رنگ‌های کاتیونی مانند متیلن بلو بسیار مؤثر است. مطالعات نشان داده‌اند که $g-C_3N_4$ با بار منفی ظرفیت جذب بسیار بالاتری نسبت به رنگ‌های کاتیونی در مقایسه با رنگ‌های آنیونی مانند متیل اورانژ دارد (۴۵ و ۴۶). این ویژگی به $g-C_3N_4$ اجازه می‌دهد تا به‌طور مؤثری جاذب رنگ‌ها و آلاینده‌های کاتیونی باشد. علاوه بر جاذبه الکتروستاتیکی، تعاملات شیمیایی نیز به‌طور گسترده‌ای برای تغییر خواص جذب $g-C_3N_4$ مورد استفاده قرار می‌گیرند. بر اساس اصل سخت و نرم اسیدها و بازها که توسط پیرسون معرفی شده است، اسیدهای سخت و نرم تمایل دارند با بازهای سخت و نرم به‌طور ترجیحی تعامل کنند. مطابق این اصل، مولکول‌های اسیدی مانند دی‌اکسید کربن (CO_2) و هیدروژن سولفید (H_2S) می‌توانند به راحتی با گروه‌های نیتروژن حاوی اسید در $g-C_3N_4$ پیوند شیمیایی برقرار کنند. این تعاملات شیمیایی می‌توانند به بهبود خواص جذب و همچنین افزایش کارایی $g-C_3N_4$ در کاربردهای مختلف کمک کنند. به‌عنوان مثال، اصلاح سطح $g-C_3N_4$ با گروه‌های عملکردی خاص می‌تواند ظرفیت جذب آن را برای مولکول‌های خاص افزایش دهد و به ایجاد جاذب‌های مؤثرتر در فرآیندهای فوتوکاتالیستی منجر شود.

استراتژی‌های طراحی فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر $g-C_3N_4$

$g-C_3N_4$ به‌عنوان یک فوتوکاتالیست امیدوارکننده در زمینه‌های مختلفی از جمله تولید هیدروژن، کاهش CO_2 و تصفیه آب شناخته شده است. طراحی و بهینه‌سازی این فوتوکاتالیست‌ها نیازمند استراتژی‌های خاصی است که می‌تواند عملکرد آن‌ها را بهبود بخشد. در ادامه به بررسی برخی از این استراتژی‌ها پرداخته می‌شود.

- آلیش و اصلاح سطح

شکاف باند ایده‌آل برای نیمه‌هادی‌ها حدود 2 eV است تا بتوانند انواع نور مرئی را جذب کنند. اما $g-C_3N_4$ با شکاف باند 2.7 eV تنها نور با طول موج کمتر از 460 نانومتر را استفاده می‌کند. برای بهبود جذب نور، از استراتژی‌های مهندسی مانند افزودن اتمی (۵۰) و کوپلیمریزاسیون (۵۱) بهره گرفته می‌شود. دو نوع افزودن کاتیونی به نام‌های "افزودن حفره ای" و "افزودن بین لایه‌ای" وجود دارد (شکل ۴)، در افزودن بین لایه‌ای، یون‌های فلزی مانند M^{n+} در حفره‌های بزرگ $g-C_3N_4$ ادغام می‌شوند که می‌تواند حامل‌ها را تحریک کرده و جذب نور را بیشتر کند. در افزودن بین لایه‌ای دو لایه مجاور $g-C_3N_4$ با یون‌های قلیایی مانند K^+ موجب کاهش شکاف باند، گسترش سیستم‌های مزدوج و جابه‌جایی مثبت موقعیت نوار ظرفیت می‌شود. این تغییرات به افزایش جذب نور مرئی، جداسازی کارآمد بار و توانایی اکسیداسیون قوی منجر می‌شود. علاوه بر آلیش فلزی، آلیش غیرفلزی نیز به‌طور عمده از طریق

گزینه مناسب در کاربردهای کاتالیستی و انرژی تجدیدپذیر مورد استفاده قرار گیرد (۴۸ و ۴۷).

- خواص فوتو الکتروشیمیایی

$g-C_3N_4$ به‌عنوان یک ماده امیدوارکننده برای تبدیل انرژی خورشیدی در سلول‌های فوتوکاتالیستی الکتروشیمیایی شناخته می‌شود. این ماده به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و همچنین ساختار مناسب باند الکترونیکی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تحقیقات اولیه نشان داده‌اند که فیلم $g-C_3N_4$ در محلول‌های آبی KCl که حاوی یون‌های $Fe(II)$ هستند، می‌تواند پاسخ فوتوکاتدی حداکثری تا حدود 50 mA cm^{-2} را تحت نور مرئی نشان دهد. این ویژگی به $g-C_3N_4$ اجازه می‌دهد تا به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر در فرآیندهای تبدیل انرژی خورشیدی عمل کند. علاوه بر این، ظرفیت بالای جذب نور و توانایی در تولید الکترون و حفره‌های مثبت در پاسخ به تابش نور، موجب بهبود کارایی آن در واکنش‌های فوتوکاتالیستی می‌شود. با توسعه و بهینه‌سازی روش‌های سنتز و اصلاح ساختاری، $g-C_3N_4$ می‌تواند به‌طور قابل توجهی عملکرد خود را در کاربردهای انرژی‌های تجدیدپذیر افزایش دهد. بنابراین، $g-C_3N_4$ به‌عنوان یک گزینه مناسب در زمینه‌های مختلفی مانند تجزیه آب به هیدروژن، تصفیه آب و تولید سوخت‌های خورشیدی به شمار می‌آید و می‌تواند به توسعه فناوری‌های پایدار کمک کند (۴۹).

² Cave Doping

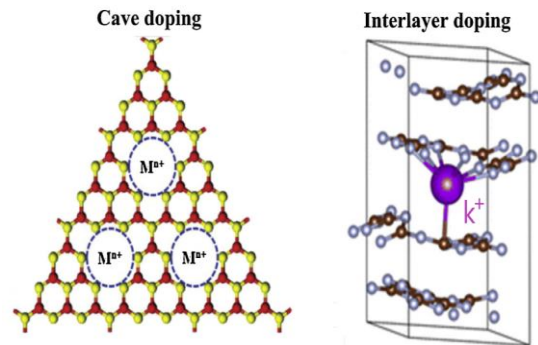
² Interlayer Doping

در سال‌های اخیر، نیمه‌هادی‌های ZnO به دلیل هزینه پایین، سازگاری با محیط زیست و روش‌های سنتزی ساده، بیشتر از TiO_2 مورد توجه قرار گرفته‌اند. به ویژه، عملکرد فوتوکاتالیستی ZnO در برخی گزارش‌ها بهتر از TiO_2 ارزیابی شده است (۶۴).

- مهندسی ساختار

یک استراتژی کلیدی در طراحی مواد فوتوکاتالیستی، تنظیم ساختارها و بافت متخلخل $g-C_3N_4$ است. این تنظیمات می‌توانند به طور قابل ملاحظه‌ای سطح در معرض و میزان تخلخل این مواد را افزایش دهند، که این امر به تسهیل انتقال جرم، جداسازی بار، واکنش‌های سطحی و جذب نور کمک می‌کند. این ویژگی‌ها به ویژه می‌توانند کارایی فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ را بهبود بخشند. انواع مختلف $g-C_3N_4$ مزو متخلخل با نانومعماری‌های متنوع از طریق چندین روش مرسوم از جمله قالب‌بندی سخت، قالب‌سازی نرم، و روش‌های بدون الگو تولید شده‌اند (۵۳-۵۵). قالب‌بندی سخت (نانوریخته‌گری) به عنوان یکی از مؤثرترین و ساده‌ترین روش‌ها برای تولید فوتوکاتالیست‌های $g-C_3N_4$ با اندازه سطح بالا شناخته شده است. به طور نظری، می‌توان از انواع مواد ماکروپور و مزوپور با مساحت سطح بالا به عنوان الگوهای سخت برای تولید $g-C_3N_4$ متخلخل استفاده کرد. تاکنون، قالب‌های سخت مختلفی از جمله آندی متخلخل Al_2O_3 ، $CaCO_3$ ، نانوصفحات گرافن اکسید و سیلیس مزو متخلخل در فرآیند توسعه $g-C_3N_4$ به کار رفته‌اند. از میان این‌ها، مواد سیلیکات به عنوان پرکاربردترین قالب‌های سخت شناخته شده‌اند. با این حال، مشکلاتی نیز وجود دارد؛ به عنوان مثال، هوای محبوس شده و دیواره‌های ضعیف اسیدی مزوپورها

افزودن شیمیایی انجام می‌شود. عناصر مختلف مانند S ، P و B می‌توانند شکاف باند $g-C_3N_4$ را کاهش دهند و قابلیت جذب نور را افزایش دهند. با این حال، افزودن بیش از حد می‌تواند به ایجاد نقص‌هایی منجر شود که عملکرد فوتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد. بنابراین، تحقیقات به آرایش مشترک فلزات و غیرفلزات توجه بیشتری دارد تا اثرات هم‌افزایشی بر جذب نور و خواص فوتوکاتالیستی را بررسی کند (۵۲). کوپلیمریزاسیون نیز به بهبود مکان‌یابی الکترون‌ها و فعالیت‌های فوتوشیمیایی کمک می‌کند.



شکل (۴): دو نوع آرایش یون‌های فلزی در چارچوب $g-C_3N_4$ (۶۱ و ۶۲)

- ساخت نانوکامپوزیت‌ها

مواد نیمه‌هادی با سطح انرژی بالا مانند ZnO ، TiO_2 و $SrTiO_3$ به عنوان فوتوکاتالیست‌های مؤثر شناخته می‌شوند، زیرا پتانسیل اکسایش-کاهش بالایی برای حامل‌های بار به وجود آمده توسط نور دارند (۶۳). ترکیب $g-C_3N_4$ با مواد نیمه‌هادی مانند ZnO و TiO_2 می‌تواند به بهبود انتقال بار و کاهش نرخ بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها منجر شود. این نانوکامپوزیت‌ها معمولاً دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتری هستند و می‌توانند در واکنش‌های شیمیایی مختلف به کار روند.

- استفاده از مواد حفره‌دار

استفاده از مواد حفره‌دار مانند MOF (چارچوب‌های آلی فلزی^۲) به‌عنوان حامل برای $g-C_3N_4$ می‌تواند به بهبود جذب نور و انتقال بار کمک کند. این ترکیبات می‌توانند به‌عنوان یک پشتیبان برای $g-C_3N_4$ عمل کرده و به افزایش کارایی فوتوکاتالیستی آن کمک کنند (۵۷). پشتیبان‌ها می‌توانند با افزایش سطح تماس میان فوتوکاتالیست و مواد واکنش‌دهنده خواص شیمیایی $g-C_3N_4$ را تنظیم و توانایی جذب و واکنش با آلاینده‌ها را بهبود بخشند. همچنین، این پشتیبان‌ها می‌توانند به حفظ یکپارچگی ساختاری $g-C_3N_4$ کمک کنند. پایداری بیشتر به‌ویژه در شرایط محیطی مختلف، نظیر دما و رطوبت، اهمیت دارد و موجب می‌شود که $g-C_3N_4$ در طول زمان به‌طور مؤثری کارایی خود را حفظ کند. علاوه بر این، MOFها می‌توانند به‌عنوان واسطه‌ای برای جذب نور عمل کنند و انرژی نور UV یا مرئی را به $g-C_3N_4$ منتقل کنند. این انتقال انرژی به افزایش تحریک الکترون‌ها و در نتیجه بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی منجر می‌شود. همچنین، پشتیبان‌ها می‌توانند با ایجاد مسیرهای بهینه برای الکترون‌ها و حفره‌ها، بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره را کاهش دهند که از عوامل مهم در افزایش کارایی فوتوکاتالیستی است (۶۵).

برخی از کاربردهای مهم $g-C_3N_4$

- فوتوکاتالیست‌ها

یکی از مهم‌ترین کاربردهای $g-C_3N_4$ ، به‌عنوان فوتوکاتالیست در فرایندهای شکافت آب و تولید هیدروژن است. این ماده قادر است با جذب نور

می‌تواند مانع نفوذ و انتشار سریع پیش‌ماده‌های^۱ آلی شوند و در نتیجه منجر به استفاده ناکافی از ساختارهای متخلخل و کاهش سطح موثر $g-C_3N_4$ گردند. همچنین، استفاده از الگوهای نرم به‌عنوان یک استراتژی "سبز" می‌تواند به جلوگیری از مشکلات مربوط به روش‌های قالب‌بندی سخت کمک کند. این الگوها می‌توانند به‌طور مؤثری به رشد ترکیب مورد نظر از پیش‌ماده‌ها در اطراف خود کمک کرده و ساختارهای ترکیبی مورد نظر را ایجاد نمایند. قالب‌های نرم متنوع مانند مایعات یونی و پلیمرها نیز در تولید فوتوکاتالیست‌های متخلخل $g-C_3N_4$ به‌کار رفته‌اند. با این حال، معایب این مواد شامل هزینه‌های بالا و مشکلات زیست‌محیطی، کاربردهای عملی آن‌ها را در مقیاس بزرگ محدود کرده است. در نهایت، روش‌های خود مونتاژ سوپرمولکولی و بدون الگو نیز به‌عنوان استراتژی‌های امیدوارکننده‌ای برای تولید $g-C_3N_4$ متخلخل معرفی شده‌اند (۵۶). با این حال، در مقایسه با روش‌های قالب‌بندی سخت، مساحت سطح $g-C_3N_4$ تولید شده توسط این دو استراتژی هنوز به اندازه لازم کافی نیست. بنابراین، نیاز به تحقیقات بیشتری برای بهبود این روش‌ها و افزایش کارایی فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ احساس می‌شود. بنابراین، تغییر در ساختار $g-C_3N_4$ ، مانند ایجاد نانوذرات، می‌تواند سطح فعال بیشتری را فراهم کند و بهبود قابل توجهی در فعالیت فوتوکاتالیستی ایجاد کند. این تغییرات می‌توانند به افزایش سطح تماس با واکنش‌دهنده‌ها و بهبود جذب نور منجر شوند.

² Metal-Organic Frameworks

¹ precursors

حسگرهای بیولوژیکی برای تشخیص بیماری‌ها و عفونت‌ها مورد استفاده قرار گیرد. این حسگرها می‌توانند به سرعت و با دقت بالا مواد هدف را شناسایی کنند (۶۰).

- توسعه فناوری‌های پایدار

$g-C_3N_4$ به‌عنوان یک ماده مؤثر در جمع‌آوری انرژی خورشیدی و تبدیل آن به انرژی الکتریکی شناخته شده است. این ماده می‌تواند در ساخت سلول‌های خورشیدی با کارایی بالا به کار رود. $g-C_3N_4$ به‌خودی‌خود می‌تواند به‌عنوان یک ماده جذب‌کننده نور عمل کند و با ترکیب با مواد دیگر، کارایی تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته را افزایش دهد. با توجه به نیاز روزافزون به منابع انرژی پاک، $g-C_3N_4$ می‌تواند به‌عنوان یک جزء کلیدی در توسعه فناوری‌های پایدار برای جمع‌آوری و ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی به کار رود (۵۱).

- بازیافت و ذخیره‌سازی انرژی

این ماده به‌عنوان یک کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی برای بازیافت انرژی و ذخیره‌سازی هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. توانایی $g-C_3N_4$ در تسریع واکنش‌های شیمیایی می‌تواند به بهبود فرآیندهای ذخیره‌سازی انرژی کمک کند. به‌خصوص در تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر، $g-C_3N_4$ می‌تواند نقش مهمی ایفا کند. استفاده از $g-C_3N_4$ به‌عنوان یک کاتالیست در تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن می‌تواند به کاهش هزینه‌ها و افزایش کارایی این فرآیندها کمک کند (۵۱).

نتیجه‌گیری

در این بررسی، مزایا و ویژگی‌های چندمنظوره فوتوکاتالیست‌های کامپوزیتی مبتنی بر $g-C_3N_4$ مورد

خورشید، انرژی آن را برای شکافت آب به هیدروژن و اکسیژن تبدیل کند. برای بهینه‌سازی فعالیت فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ با کاتالیست‌های دیگر مانند نانوذرات فلزی (به خصوص نقره و پلاتین) ترکیب می‌شود که می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی آن را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که بارگذاری نانوذرات Pt بر روی $g-C_3N_4$ ، به بهبود تفکیک بارهای الکتریکی و در نتیجه افزایش نرخ تولید H_2 منجر می‌شود (۵۹).

- حذف آلاینده‌ها

$g-C_3N_4$ به‌عنوان یک کاتالیست در فرایندهای حذف آلاینده‌ها از آب و هوا به کار می‌رود. این ماده می‌تواند در واکنش‌های اکسیداسیون برای تجزیه آلاینده‌های آلی (۵۷) و فلزات سنگین (۵۸) به کار رود. به‌ویژه در شرایط نوری، $g-C_3N_4$ می‌تواند به کاهش آلاینده‌ها کمک کند و به حفظ محیط زیست یاری رساند. با توجه به افزایش نگرانی‌ها درباره آلاینده‌ها، توسعه سیستم‌های پایدار برای حذف آلاینده‌ها با استفاده از $g-C_3N_4$ می‌تواند راه‌حلی مؤثر باشد. استفاده از این ماده در ترکیب با دیگر مواد کاتالیستی می‌تواند به بهبود کارایی سیستم‌های تصفیه آب و هوای آلوده کمک کند.

- حسگرها

$g-C_3N_4$ به‌عنوان یک ماده حسگر در تشخیص مواد شیمیایی و بیولوژیکی به کار می‌رود (۵۹). ویژگی‌های الکتریکی و نوری این ماده می‌تواند به طراحی حسگرهای با حساسیت بالا و انتخابی کمک کند. حسگرهای مبتنی بر $g-C_3N_4$ می‌توانند در صنایع داروسازی، بهداشت، محیط زیست و کشاورزی کاربرد داشته باشند. همچنین $g-C_3N_4$ به دلیل قابلیت اتصال به مولکول‌های بیولوژیکی، می‌تواند به‌عنوان

water splitting into H₂ and O₂ under visible light irradiation, *Chemistry Letters*, 33, 1348.

[4] Wang, C.-C., Li, J.-R., Lv, X.-L., Zhang, Y.-Q., Guo, G., 2014, Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks, *Energy & Environmental Science*, 7, 2831.

[5] Li, X., Wen, J., Low, J., Fang, Y., Yu, J., 2014, Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel, *Science China Materials*, 57, 70.

[6] Lang, X., Chen, X., Zhao, J., 2014, Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations, *Chemical Society Reviews*, 43, 473.

[7] Masih, D., Ma, Y., Rohani, S., 2017, Graphitic C₃N₄ based noble-metal-free photocatalyst systems: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 556.

[8] Patnaik, S., Sahoo, D.P., Parida, K., 2018, An overview on Ag modified g-C₃N₄ based nanostructured materials for energy and environmental applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1297.

[9] Ran, J., Gao, G., Li, F.-T., Ma, T.-Y., Du, A., Qiao, S.-Z., 2017, Ti₃C₂ MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production, *Nature Communications*, 8, 13907.

[10] Kumar, S., Karthikeyan, S., Lee, A.F., 2018, g-C₃N₄-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis, *Catalysts*, 8, 74.

[11] Chen, F., Yang, H., Wang, X., Yu, H., 2017, Facile synthesis and enhanced photocatalytic H₂-evolution performance of NiS₂-modified g-C₃N₄ photocatalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, 38, 296.

[12] Cao, S., Huang, Q., Zhu, B., Yu, J., 2017, Trace-level phosphorus and sodium co-doping of g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic H₂ production, *Journal of Power Sources*, 351, 151.

[13] Gomari, K.A., Hafeez, H.Y., Mohammed, J., Dankawu, U.M., Ndikilar, C.E., Suleiman, A.B., 2024, A recent development and future prospect of g-C₃N₄-based photocatalyst for stable hydrogen (H₂) generation via photocatalytic water-splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 85, 598.

[14] Hao, P., Chen, Z., Yan, Y., Shi, W., Guo, F., 2024, Recent advances, application and

بحث قرار گرفت. g-C₃N₄ به‌عنوان یکی از گزینه‌های امیدوارکننده برای طراحی فوتوکاتالیست‌های پیشرفته در تولید هیدروژن، حذف آلاینده‌ها، حسگرها و سلول‌های خورشیدی شناخته شده و به‌عنوان یک گزینه جذاب در توسعه فناوری‌های پایدار و محیط زیست به‌شمار می‌آید. با وجود پیشرفت‌های قابل‌توجهی که در سال‌های اخیر حاصل شده است، هنوز چالش‌های زیادی برای ساخت فوتوکاتالیست‌های کارآمد مبتنی بر g-C₃N₄ وجود دارد. به‌طور کلی، باید به بررسی دقیق‌تر خواص فوتوکاتالیستی g-C₃N₄ پرداخته شود، زیرا تولید فوتوکاتالیست‌های بسیار مؤثر با شکاف باند باریک هنوز چالش‌برانگیز است. همچنین، کنترل دقیق عیوب سطحی و روش‌های آسان برای تولید نانوصفحات g-C₃N₄ از اهمیت بالایی برخوردار است. در میان استراتژی‌های طراحی مختلف، توجه به ابعاد، ساختار منافذ و طراحی پیوندهای ناهمگن می‌تواند به بهبود کارایی فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر g-C₃N₄ کمک کند. در نهایت، g-C₃N₄ با ویژگی‌های منحصر به فرد خود، پتانسیل بالایی در فناوری‌های نوین و توسعه راهکارهای پایدار برای حل چالش‌های جهانی مانند بحران انرژی و آلودگی محیط زیست دارد.

منابع

- [1] Fujishima, A., Honda, K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37.
- [2] Bard, A.J., 1979, Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors, *Journal of Photochemistry*, 10, 59.
- [3] Kato, H., Hori, M., Kōta, R., Shimodaira, Y., Kudo, A., 2004, Construction of Z-scheme type heterogeneous photocatalysis systems for

- [23] Song, B., Zeng, Z., Zeng, G., Gong, J., Xiao, R., Ye, S., Chen, M., Lai, C., Xu, P., Tang, X., 2019, Powerful combination of $g-C_3N_4$ and LDHs for enhanced photocatalytic performance: A review of strategy, synthesis, and applications, *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 101999.
- [24] Wudil, Y.S., Ahmad, U.F., Gondal, M.A., Al-Osta, M.A., Almohammed, A., Sa'id, R.S., Hrahsheh, F., Haruna, K., Mohamed, M.J.S., 2023, Tuning of graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) for photocatalysis: A critical review, *Arabian Journal of Chemistry*, 16, 104542.
- [25] Wang, J., Wang, S., 2022, A critical review on graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$)-based materials: Preparation, modification and environmental application, *Coordination Chemistry Reviews*, 453, 214338.
- [26] Li, Y., Gu, M., Zhang, X., Fan, J., Lv, K., Carabineiro, S.A.C., Dong, F., 2020, 2D $g-C_3N_4$ for advancement of photo-generated carrier dynamics: Status and challenges, *Materials Today*, 41, 270.
- [27] Huang, H., Jiang, L., Yang, J., Zhou, S., Yuan, X., Liang, J., Wang, H., Wang, H., Bu, Y., Li, H., 2023, Synthesis and modification of ultrathin $g-C_3N_4$ for photocatalytic energy and environmental applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173, 113110.
- [28] Khan, M.A., Mutahir, S., Shaheen, I., Qunhui, Y., Bououdina, M., Humayun, M., 2025, Recent advances over the doped $g-C_3N_4$ in photocatalysis: A review, *Coordination Chemistry Reviews*, 522, 216227.
- [29] Gorai, D.K., Kuila, S.K., Kumar, A., Ahmad, M.I., Kundu, T.K., 2023, Insight into the effect of Li/P co-doping on the electronic structure and photocatalytic performance of $g-C_3N_4$ by the first principle, *Applied Surface Science*, 623, 157031.
- [30] Liu, X., Kang, W., Zeng, W., Zhang, Y., Qi, L., Ling, F., Fang, L., Chen, Q., Zhou, M., 2020, Structural, electronic and photocatalytic properties of $g-C_3N_4$ with intrinsic defects: A first-principles hybrid functional investigation, *Applied Surface Science*, 499, 143994.
- [31] Liu, J., Cheng, B., 2018, New understanding of photocatalytic properties of zigzag and armchair $g-C_3N_4$ nanotubes from electronic structures and carrier effective mass, *Applied Surface Science*, 430, 348.
- prospect in $g-C_3N_4$ -based S-scheme heterojunction photocatalysts, *Separation and Purification Technology*, 330, 125302.
- [15] Li, Y., Zhou, M., Cheng, B., Shao, Y., 2020, Recent advances in $g-C_3N_4$ -based heterojunction photocatalysts, *Journal of Materials Science & Technology*, 56, 1.
- [16] Yang, X., Ye, Y., Sun, J., Li, Z., Ping, J., Sun, X., 2022, Recent advances in $g-C_3N_4$ -based photocatalysts for pollutant degradation and bacterial disinfection: Design strategies, mechanisms, and applications, *Small*, 18, 2105089.
- [17] Xing, J., Wang, N., Li, X., Wang, J., Taiwaikuli, M., Huang, X., Wang, T., Zhou, L., Hao, H., 2022, Synthesis and modifications of $g-C_3N_4$ -based materials and their applications in wastewater pollutants removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108782.
- [18] Sohail, M., Anwar, U., Taha, T.A., Qazi, H.I.A., Al-Sehemi, A.G., Ullah, S., Algarni, H., Ahmed, I.M., Amin, M.A., Palamanit, A. Iqbal, W., Alharthi, S., Nawawi, W.I., Ajmal, Z., Ali, H., Hayat, A., 2022, Nanostructured materials based on $g-C_3N_4$ for enhanced photocatalytic activity and potentials application: A review, *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 104070.
- [19] Yan, Y., Meng, Q., Tian, L., Cai, Y., Zhang, Y. Chen, Y., 2024, Engineering of $g-C_3N_4$ for photocatalytic hydrogen production: A review, *International Journal of Molecular Sciences*, 25, 8842.
- [20] Ismael, M., 2020, A review on graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) based nanocomposites: Synthesis, categories, and their application in photocatalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 846, 156446.
- [21] He, F., Wang, Z., Li, Y., Peng, S., Liu, B., 2020, The nonmetal modulation of composition and morphology of $g-C_3N_4$ -based photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 269, 118828.
- [22] Hayat, A., Sohail, M., El Jery, A., Al-Zaydi, K.M., Alshammari, K.F., Khan, J., Ali, H., Ajmal, Z., Taha, T.A., Ud Din, I., Altamimi, R., Hussein, M.A., Al-Hadeethi, Y., Orooji, Y., Ansari, M.Z., 2023, Different dimensionalities, morphological advancements and engineering of $g-C_3N_4$ -based nanomaterials for energy conversion and storage, *The Chemical Record*, 23, e202200171.

- [41] Tahir, M., Cao, C., Mahmood, N., Butt, F.K., Mahmood, A., Idrees, F., Hussain, S., Tanveer, M., Ali, Z., Aslam, I., 2014, Multifunctional g-C₃N₄ nanofibers: A template-free fabrication and enhanced optical, electrochemical, and photocatalyst properties, ACS Applied Materials & Interfaces, 6, 1258.
- [42] Zhou, X., Zhao, C., Chen, J., Chen, L., 2021, Influence of B, Zn, and B-Zn doping on electronic structure and optical properties of g-C₃N₄ photocatalyst: A first-principles study, Results in Physics, 26, 104338.
- [43] Zhang, H., Tang, Y., Liu, Z., Zhu, Z., Tang, X., Wang, Y., 2020, Study on optical properties of alkali metal doped g-C₃N₄ and their photocatalytic activity for reduction of CO₂, Chemical Physics Letters, 751, 137467.
- [44] Li, J., Liu, Y., Li, H., Chen, C., 2016, Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 317, 151.
- [45] Zhao, S., Chen, S., Yu, H., Quan, X., 2012, g-C₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation, Separation and Purification Technology, 99, 50.
- [46] Pan, Y., Zhang, Y., Li, Z., Yang, N., Deng, W., Fang, Z., Li, C., Long, Z., 2020, A selective cataluminescence sensor with a homemade gaseous sample introduction system for accurate and sensitive determination of H₂S using catalytic g-C₃N₄@Fe, Microchemical Journal, 156, 104833.
- [47] Ansari, S.A., Cho, M.H., 2017, Simple and large scale construction of MoS₂-g-C₃N₄ heterostructures using mechanochemistry for high performance electrochemical supercapacitor and visible light photocatalytic applications, Scientific Reports, 7, 43055.
- [48] Bu, Y., Chen, Z., Li, W., 2014, Using electrochemical methods to study the promotion mechanism of the photoelectric conversion performance of Ag-modified mesoporous g-C₃N₄ heterojunction material, Applied Catalysis B: Environmental, 144, 622.
- [49] Nguyen-Dinh, M.-T., Bui, T.S., Bansal, P., Jourshabani, M., Lee, B.K., 2021, Photocatalytic and photo-electrochemical behavior of novel SnO₂-modified-g-C₃N₄ for complete elimination of tetracycline under
- [32] Xu, Q., Ma, D., Yang, S., Tian, Z., Cheng, B., Fan, J., 2019, Novel g-C₃N₄/g-C₃N₄ S-scheme isotype heterojunction for improved photocatalytic hydrogen generation, Applied Surface Science, 495, 143555.
- [33] Li, Y., Yang, M., Xing, Y., Liu, X., Yang, Y., Wang, X., Song, S., 2017, Preparation of carbon-rich g-C₃N₄ nanosheets with enhanced visible light utilization for efficient photocatalytic hydrogen production, Small, 13, 1701552.
- [34] Bandyopadhyay, A., Ghosh, D., Kaley, N.M., Pati, S.K., 2017, Photocatalytic activity of g-C₃N₄ quantum dots in visible light: Effect of physicochemical modifications, The Journal of Physical Chemistry C, 121, 1982.
- [35] Dong, S., Cai, W., Sheng, L., Wang, W., Liu, H., Xia, J., 2020, Combined effect of physicochemical factors on the retention and transport of g-C₃N₄ in porous media, Chemosphere, 256, 127100.
- [36] Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q., Qiu, J., 2014, A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 20, 33.
- [37] Pomilla, F.R., Cortes, M.A.L.R.M., Hamilton, J.W.J., Molinari, R., Barbieri, G., Marci, G., Palmisano, L., Sharma, P.K., Brown, A., Byrne, J.A., 2018, An Investigation into the stability of graphitic C₃N₄ as a photocatalyst for CO₂ reduction, The Journal of Physical Chemistry C, 122, 28727.
- [38] Pawar, R.C., Kang, S., Park, J.H., Kim, J.-H., Ahn, S., Lee, C.S., 2016, Room-temperature synthesis of nanoporous 1D microrods of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) with highly enhanced photocatalytic activity and stability, Scientific Reports, 6, 31147.
- [39] Cherkasov, N., Ibadon, A.O., Fitzpatrick, P., 2015, A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 90, 24.
- [40] Ling, G.Z.S., Ng, S.-F., Ong, W.-J., 2022, Tailor-engineered 2D cocatalysts: harnessing electron-hole redox center of 2D g-C₃N₄ photocatalysts toward solar-to-chemical conversion and environmental purification, Advanced Functional Materials, 32, 2111875.

- based photocatalysts: A review, *Environmental Research*, 216, 114660.
- [59] Yuan, Q., Li, L., Tang, Y., Zhang, X., 2020, A facile Pt-doped $g-C_3N_4$ photocatalytic biosensor for visual detection of superoxide dismutase in serum samples, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 318, 128238.
- [60] Çapar, N., Yola, B.B., Polat, İ., Bekerecioğlu, S., Atar, N., Yola, M.L., 2023, A zearalenone detection based on molecularly imprinted surface plasmon resonance sensor including sulfur-doped $g-C_3N_4/Bi_2S_3$ nanocomposite, *Microchemical Journal*, 193, 109141.
- [61] Xiong, T., Cen, W., Zhang, Y., Dong, F., 2016, Bridging the $g-C_3N_4$ interlayers for enhanced photocatalysis, *ACS Catalysis*, 6, 2462.
- [62] Niu, X., Yi, Y., Bai, X., Zhang, J., Zhou, Z., Chu, L., Yang, J., Li, X., 2019, Photocatalytic performance of few-layer graphitic C_3N_4 : Enhanced by interlayer coupling, *Nanoscale*, 11, 4101.
- [63] Mohini, R., Lakshminarasimhan, N., 2016, Coupled semiconductor nanocomposite $g-C_3N_4/TiO_2$ with enhanced visible light photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, 76, 370.
- [64] Pestana, C.J., Hui, J., Camacho-Muñoz, D., Edwards, C., Robertson, P.K.J., Irvine, J.T.S., Lawton, L.A., 2023, Solar-driven semiconductor photocatalytic water treatment (TiO_2 , $g-C_3N_4$, and $TiO_2+g-C_3N_4$) of cyanotoxins: Proof-of-concept study with microcystin-LR, *Chemosphere*, 310, 136828.
- [65] Duan, C., Meng, X., Liu, C., Lu, W., Liu, J., Dai, L., Wang, W., Zhao, W., Xiong, C., Ni, Y., 2019, Carbohydrates-rich corncobs supported metal-organic frameworks as versatile biosorbents for dye removal and microbial inactivation, *Carbohydrate Polymers*, 222, 115042.
- visible-light irradiation: Slurry and fixed-bed approach, *Separation and Purification Technology*, 267, 118607.
- [50] Yu, X., He, X., Zhang, X., Peng, Y., Zhao, P., Zhang, Z., Liu, Y., Zhang, L., Zhao, P., 2024, Effect of P and Ce co-doping on the photocatalytic performance of $g-C_3N_4$: Experimental and theoretical studies, *Diamond and Related Materials*, 143, 110906.
- [51] Liu, E., Lin, X., Hong, Y., Yang, L., Luo, B., Shi, W., Shi, J., 2021, Rational copolymerization strategy engineered C self-doped $g-C_3N_4$ for efficient and robust solar photocatalytic H_2 evolution, *Renewable Energy*, 178, 757.
- [52] Zou, H., Yan, X., Ren, J., Wu, X., Dai, Y., Sha, D., Pan, J., Liu, J., 2015, Photocatalytic activity enhancement of modified $g-C_3N_4$ by ionothermal copolymerization, *Journal of Materiomics*, 1, 340.
- [53] Tong, Z., Yang, D., Shi, J., Nan, Y., Sun, Y., Jiang, Z., 2015, Three-dimensional porous aerogel constructed by $g-C_3N_4$ and graphene oxide nanosheets with excellent visible-light photocatalytic performance, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 25693.
- [54] Mo, Z., Zhu, X., Jiang, Z., Song, Y., Liu, D., Li, H., Yang, X., She, Y., Lei, Y., Yuan, S., Li, H., Song, L., Yan, Q., Xu, H., 2019, Porous nitrogen-rich $g-C_3N_4$ nanotubes for efficient photocatalytic CO_2 reduction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117854.
- [55] Zhou, X., Jin, B., Chen, R., Peng, F., Fang, Y., 2013, Synthesis of porous $Fe_3O_4/g-C_3N_4$ nanospheres as highly efficient and recyclable photocatalysts, *Materials Research Bulletin*, 48, 1447.
- [56] Fattahimoghaddam, H., Mahvelati-Shamsabadi, T., Lee, B.-K., 2021, Efficient photodegradation of Rhodamine B and tetracycline over robust and green $g-C_3N_4$ nanostructures: Supramolecular design, *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123703.
- [57] Chen, Y., Zhai, B., Liang, Y., Li, Y., Li, J., 2019, Preparation of $CdS/g-C_3N_4/MOF$ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for dye degradation, *Journal of Solid State Chemistry*, 274, 32.
- [58] Balakrishnan, A., Chinthala, M., Polagani, R.K., Vo, D.-V.N., 2023, Removal of tetracycline from wastewater using $g-C_3N_4$

“Review article”

Design of multifunctional photocatalysts with g-C₃N₄ and its applications in sustainable technologies

Zahra Mohammadpour Koselar, Zohreh Ghazi Tabatabaei*

Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

*Corresponding author: zghazitabatabaei@yahoo.com

(Received: 28 November 2024, Accepted: 9 December 2024)

Abstract

Heterogeneous photocatalysts are utilized as a novel technology in energy conversion and storage, particularly in sustainable and green solar fuels, as well as in a variety of environmental applications. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) photocatalysts form a specific group of heterogeneous photocatalysts due to their unique physicochemical, optical, and electrical properties. In this review, the fundamental mechanisms of heterogeneous photocatalysts, their advantages, challenges, and the design of g-C₃N₄-based photocatalysts are examined. The structural properties, surface physicochemical characteristics, surface stability, as well as their electrochemical, photoelectrochemical, and optical properties are highlighted. Key applications, such as pollutant degradation, carbon dioxide reduction, certain organic transformations, and disinfection, are also addressed. By reviewing significant advancements in this field, new opportunities for the design and fabrication of highly efficient g-C₃N₄-based photocatalysts for diverse applications are expected to arise.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Graphitic carbon nitride, Heterogeneous photocatalyst, Sustainable technologies, Photocatalyst design