

^aUniversidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR-465, Km 7, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil

*E-mail: lais.petra@hotmail.com

Submissão: 7 de Março de 2025

Aceite: 12 de Agosto de 2025

Publicado online: 22 de Agosto de 2025

Nitreto de Carbono Grafítico: Uma Revisão sobre Possíveis Modificações no Material para o Aprimoramento da Fotocatálise da Água para a Produção de Hidrogênio

Graphitic Carbon Nitride: A Review on Possible Material Modifications for Enhancing Water Photocatalysis for Hydrogen Production

Lais P. Machado,^{a,*} Marcio S. Pereira,^a Clarissa O. da Silva^a

The global energy supply is predominantly composed of energy derived from fossil fuels, which causes irreversible harm to the environment and human populations. Therefore, significant efforts have been directed towards researching alternative energy sources. Hydrogen has gained attention as a renewable and clean energy source. However, the hydrogen currently used is still primarily produced through processes that rely on fossil fuels, compromising the sustainability of the process. To make hydrogen a fully green energy source, its production method must change. Water splitting has been widely studied, as it can generate hydrogen with zero greenhouse emissions and without relying on fossil materials. However, the reaction kinetics are slow, resulting in low efficiency. The use of a catalyst reduces activation energy, increasing reaction rates. Thus, catalysis is essential to make the process economically viable on a large scale. Catalysts based on metal oxides and noble metals have shown good results but are costly, scarce, and hard to acquire. Conversely, organic catalysts such as graphitic carbon nitride are accessible and exhibit favorable properties. Yet, its efficiency in hydrogen evolution remains unsatisfactory. This review addresses water splitting for hydrogen production, the characteristics of graphitic carbon nitride, and key modifications to improve its catalytic performance.

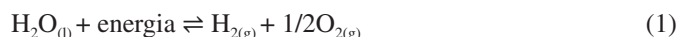
Keywords: g-C₃N₄; green hydrogen; photocatalysis; heterostructure.

1. Introdução

Diante dos significativos problemas ambientais decorrentes do uso excessivo de fontes de energia não renováveis, o desenvolvimento de novas alternativas renováveis e limpas se mostra necessário, e o gás hidrogênio (H₂) é um forte candidato.¹⁻³ Quando analisado para o consumidor final, é um gás que, assim como o gás natural, pode ser usado como combustível em veículos, por exemplo. Contudo, em relação ao meio ambiente, é um combustível que não emite CO₂ quando queimado. No quesito energético, cada quilograma do gás hidrogênio contém aproximadamente 2,4 vezes mais energia do que um quilograma do gás natural, o que equivale à energia gerada pela queima de quatro litros de gasolina.⁴

A maior parte de H₂ produzida atualmente, entretanto, ainda é proveniente de recursos fósseis, como pirólise de metano (CH₄), reforma a vapor de gás natural, gaseificação de carvão e oxidação parcial do petróleo ou gás natural. Isso faz com que a utilização do gás hidrogênio como fonte energética não seja totalmente limpa. Portanto, encontrar uma técnica verde e eficiente para a geração de hidrogênio é de suma importância. A produção de gás hidrogênio a partir da água (H₂O) surge como uma perspectiva promissora nesse campo de estudo, pois a reação de clivagem das ligações da molécula de água tem como produto o gás hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂). Ou seja, a reação gera um combustível com alta eficiência, ampla aplicação e não libera gases poluentes durante a fabricação e utilização.^{5,6}

A eletrólise da água, que constitui um dos possíveis caminhos para a produção de hidrogênio, pode ocorrer tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Nesse processo, ocorre a quebra da molécula da água e liberação dos gases H₂ e O₂, de acordo com a reação global descrita pela equação 1.



O processo ocorre através de duas semirreações: uma no catodo, que corresponde à reação

de redução, e a outra no anodo, que corresponde à reação de oxidação. A reação de desprendimento do hidrogênio (HER, do inglês *Hydrogen Evolution Reaction*) ocorre no catodo (eletrodo negativo). Já a reação de desprendimento do oxigênio (OER, do inglês *Oxygen Evolution Reaction*) ocorre no anodo (eletrodo positivo).

Em meio alcalino, o desprendimento do oxigênio apresenta uma cinética mais lenta quando comparado à reação em meio ácido, devido ao elevado número de etapas envolvidas na transferência de elétrons e na reorganização dos intermediários de oxigênio, o que aumenta o sobrepotencial e, conseqüentemente, o consumo de energia do processo. Na Figura 1, é possível ver a ilustração dessa reação em meio alcalino.^{7,8}

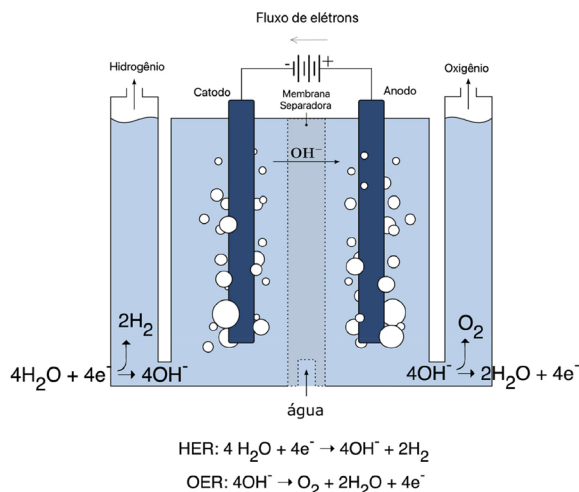


Figura 1. Semirreações da eletrólise da água em meio alcalino.

Fonte: Ilustração adaptada da referência 9 com autorização (Copyright© 2021 MDPI)

A membrana separadora, na Figura 1, em meio alcalino, permite a passagem seletiva de íons hidróxidos (OH^-) entre os eletrodos e impede a mistura dos gases H_2 e O_2 que foram produzidos. Ao permitir a passagem seletiva dos íons hidróxidos do catodo para o anodo, a barreira garante o fechamento do circuito iônico e evita reações indesejadas entre os produtos dos eletrodos opostos. Se nenhuma barreira for utilizada no processo, pode ocorrer uma mistura dos gases gerados, que além de diminuir a eficiência da eletrólise, ainda aumenta o risco de explosão. Embora sua presença represente um acréscimo na resistência ôhmica do sistema, o que pode contribuir para o aumento do sobrepotencial, a utilização da membrana é essencial para manter a condução iônica e a segurança do processo. Além disso ela ajuda a melhorar a eficiência da reação, uma vez que facilita o transporte dos íons.^{9,10}

Em meio ácido, diferentemente do meio alcalino, a HER envolve a redução dos íons H^+ presentes na solução ácida, resultando na formação de gás hidrogênio (H_2) na solução. Já na OER, a água é oxidada, formando gás oxigênio (O_2) e liberando prótons (H^+) na solução. Em meio ácido, a cinética da OER pode ser relativamente mais favorável

do que em meio alcalino devido à maior mobilidade dos prótons, o que contribui para a redução parcial do sobrepotencial necessário. No entanto, a estabilidade dos materiais eletrocatalíticos se torna um desafio, exigindo o uso de catalisadores à base de metais nobres para garantir a eficiência do processo.^{11,12} Na Figura 2, é possível ver a ilustração dessa reação em meio ácido. No caso, a membrana separadora tem o mesmo propósito, porém permite a passagem seletiva de prótons (H^+).^{9,10}

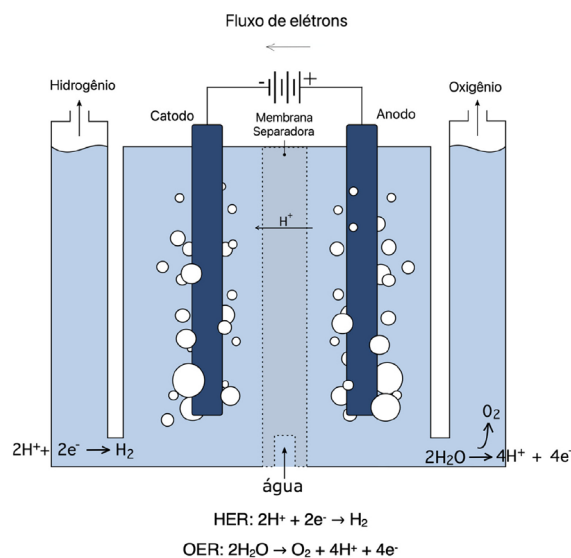


Figura 2. Semirreações da eletrólise da água em meio ácido.

Fonte: Ilustração adaptada da referência 9 com autorização (Copyright© 2021 MDPI)

Em condições normais de temperatura e pressão, a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio *via* eletrólise é uma reação endotérmica e não espontânea, o que faz com que a reação não seja favorável termodinamicamente. Além disso, devido a resistências no sistema, como reorganização de moléculas na interface eletrodo-eletrólito, fenômenos de adsorção na superfície do eletrodo, resistência elétrica e limitações na velocidade de transferência de cargas, por exemplo, a reação possui barreiras energéticas altas e a cinética é lenta. Esses fatos também contribuem para que essa reação tenha uma eficiência mais baixa.^{13,14}

Teoricamente o potencial necessário para que a reação de quebra da água ocorra é de 1,23 V, a partir das diferenças de potencial padrão de redução de OER e HER. Contudo, na prática, devido às resistências do sistema, o potencial elétrico real normalmente é maior. Isso exige o fornecimento de um sobrepotencial a fim de superar a barreira cinética imposta pelo processo. Ou seja, é necessário fornecer um potencial elétrico superior ao valor mínimo de 1,23 V, que é o valor determinado termodinamicamente, para que essa reação ocorra.^{15,16}

O sobrepotencial representa o excesso de voltagem necessário para compensar as perdas que o sistema sofre devido às resistências mencionadas. Esse excesso permite que a reação seja acelerada e ocorra de forma mais

eficiente. O sobrepotencial é definido pela diferença entre o valor do potencial elétrico real necessário para que a reação ocorra e o valor do potencial teórico, determinado termodinamicamente. De acordo com a equação 2 a potência elétrica (P) depende diretamente da voltagem (V) e da corrente elétrica (I).

$$P = V \times I \quad (2)$$

Pode-se dizer então que o excesso de voltagem fornecido à reação acarreta um aumento na potência elétrica. Como potência é a taxa de energia por unidade de tempo, pode-se dizer que o consumo de energia elétrica da reação também aumenta.^{17,18}

A produção de hidrogênio por vias eletrolíticas já é encontrada em processos comerciais, porém a implementação em larga escala só poderia ser realizada em locais muito específicos. A maioria dos métodos ainda apresentam desafios relevantes, como eficiência limitada da reação, custo elevado e a necessidade de materiais críticos e caros, como os metais nobres utilizados como catalisadores. Além disso, o elevado consumo energético da eletrólise afeta a viabilidade ambiental do processo, pois, em muitas regiões, não há infraestrutura suficiente de produção de energia renovável que atenda à demanda energética necessária, levando a indústria a recorrer a combustíveis fósseis.¹⁹

A conversão de energia solar em hidrogênio por meio da quebra da água, ou seja, a divisão fotocatalítica da água, também é uma alternativa promissora para a produção sustentável de combustíveis. A luz solar é a fonte de energia renovável mais abundante disponível, com cerca de $1,2 \times 10^{14}$ kJ atingindo a superfície terrestre a cada segundo. Diante desse potencial, há um crescente interesse na utilização da luz para impulsionar a eletrólise da água, um processo que pode ocorrer de forma indireta ou direta. No método indireto, células fotovoltaicas convencionais geram eletricidade, que posteriormente alimenta um sistema eletrolítico separado. No entanto, esse método sofre perdas de eficiência devido às etapas adicionais de conversão de energia. Já a abordagem direta busca integrar a absorção de luz e a quebra da água em um único dispositivo, potencialmente aumentando a eficiência do processo. Dentro desse contexto, a fotocatalise da água surge como uma estratégia promissora, na qual materiais semicondutores são utilizados para absorver a luz e promover reações redox, levando à produção de hidrogênio e oxigênio. O desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, capazes de operar de forma estável e com alto rendimento, é um dos principais desafios para viabilizar essa tecnologia em larga escala.²⁰

Um conceito indispensável para entender as reações de fotocatalise é o de sistema de bandas dos catalisadores, que inclui a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e o *bandgap*. Esse sistema caracteriza o comportamento dos elétrons em materiais semicondutores e isolantes, descrevendo a organização dos níveis de energia dos

elétrons no material. A BV é a banda de energia mais alta no estado fundamental e contém elétrons ligados aos átomos do material, que, por estarem presos, não participam da condução elétrica. Já a BC é a banda desocupada de menor energia, está acima da BV em termos de energia, podendo aceitar elétrons excitados, permitindo o movimento livre dos elétrons para conduzir corrente elétrica.^{21,22}

O *bandgap* é um intervalo de energia entre a BV e a BC e define o comportamento elétrico do material, sendo calculado pela diferença de energia entre as bandas.^{23,24} Quando a BV e BC estão sobrepostas, os elétrons se movem livremente, e o material é classificado como condutor, pois conduz eletricidade facilmente. Se o intervalo de energia for pequeno, o material é considerado semicondutor, pois pode sofrer excitação, e permite que os elétrons que foram excitados passem da BV para a BC. No caso de um *bandgap* grande, a excitação dos elétrons se torna difícil, o material não consegue conduzir eletricidade, e o material é classificado como isolante.^{22,25}

Para que a produção de hidrogênio ocorra com eficiência, as cargas fotogeradas (elétrons e buracos) devem migrar rapidamente até a superfície do catalisador antes de se recombinarem. A eficiência dessa reação depende da mobilidade das cargas e da eficácia na separação dos pares elétron-buraco. A recombinação mais vagarosa das cargas fotogeradas permite que os elétrons e os buracos fiquem separados por mais tempo, aumentando a eficiência do catalisador na reação, pois os portadores de carga ficam ativos por mais tempo.²⁶ O *bandgap* do material também exerce um papel crucial do desempenho do catalisador, visto que *bandgaps* muito estreitos favorecem a recombinação rápida dos pares elétron-buraco e os *bandgaps* excessivamente largos dificultam a absorção da luz visível e a excitação dos elétrons. Assim, um *bandgap* ideal deve equilibrar a absorção de luz e a separação eficiente de cargas, favorecendo assim a condução elétrica e as reações redox envolvidas na quebra da molécula da água.^{26,27,28}

Um obstáculo importante na produção fotoquímica de hidrogênio é a baixa eficiência de conversão da energia solar em hidrogênio, devido a *bandgaps* inadequados, por exemplo. A grande maioria das pesquisas abordam fotocatalisadores baseados em semicondutores inorgânicos, com o uso de recursos como dopagem, heterojunção e associação de cocatalisadores para ajustar as propriedades e aumentar o desempenho desses fotocatalisadores. Mais recentemente, na busca por catalisadores mais sustentáveis e livres de metais, o nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) tem ganhado bastante espaço.^{9,30}

O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é um semicondutor e possui um *bandgap* de 2,7 eV. Sua estrutura em camadas e sua configuração eletrônica permitem alguma mobilidade eletrônica, especialmente quando elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução. Assim, a condutividade do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ocorre principalmente devido à geração de portadores de carga excitados, e não pela presença de elétrons livres no estado fundamental, o que explica seu

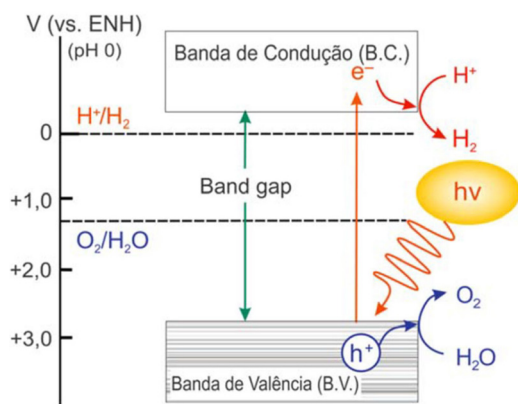


Figura 3. Produção generalizada de H_2 através da fotoexcitação de um semiconductor. Sendo V o potencial elétrico medido em volts e ENH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio. “ V (vs ENH)” indica que os potenciais elétricos (como o da banda de condução e o da banda de valência) estão sendo medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, que é um referencial eletroquímico universal. Fonte: Figura adaptada da referência 29 com autorização (Copyright© 2007 American Chemical Society)

comportamento semiconductor e sua baixa condutividade intrínseca. Esse tipo de condutividade é chamado de “imprópria”, porque não ocorre de forma convencional, ou seja, não é baseada em elétrons livres naturalmente presentes na estrutura, como ocorre em metais. Em vez disso, os elétrons que participam da condução são aqueles excitados ou elétrons provenientes de estados eletrônicos intermediários, o que torna o transporte de carga dependente de processos de excitação e recombinação.^{9,30} Durante a fotocatalise o $g-C_3N_4$ sofre excitação ao ser irradiado por uma fonte de luz visível e absorver fótons de energia. Com isso os pares elétron-buraco, que são os sítios reativos, são gerados. Essas espécies podem: recombinar diretamente os elétrons, atingir e permanecer em superfícies metaestáveis ou migrar para a superfície do semiconductor e agir como receptores/doadores dos elétrons que estão adsorvidos na própria superfície, que é o ideal.³¹⁻³³

O nitreto de carbono é um polímero derivado do C_3N_4 e possui cinco formas cristalinas: $a-C_3N_4$, $b-C_3N_4$, C_3N_4 gráfico, C_3N_4 cúbico e C_3N_4 pseudo-cúbico. O nitreto de carbono gráfico ($g-C_3N_4$), que é o polimorfo mais estável, pode atuar como um catalisador orgânico induzido por luz visível, pois consegue absorver luz de até 450 nm.³⁴ As unidades básicas de construção do material são a triazina ou a tri-s-triazina (ou heptazina), que são anéis aromáticos de nitrogênio e carbono, como mostrado na Figura 4.^{35,36} Os anéis de triazina ou de heptazina que constituem a estrutura do $g-C_3N_4$ se conectam por ligações covalentes entre as unidades e formam um arranjo periódico com estrutura planar. O $g-C_3N_4$ é um material isento de metal, de fácil funcionalização, alta estabilidade ambiental, térmica e química, e por isso, tem potencial de fornecer um alto desempenho como catalisador. O $g-C_3N_4$ é sintetizado de forma simples e pode ser preparado a partir de materiais disponíveis em abundância na Terra, como, por exemplo, cianamida, dicianodiamida, tioureia, ureia ou melamina.¹⁻³

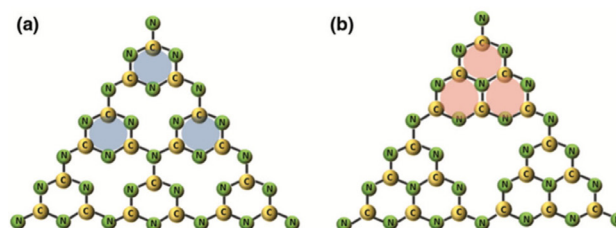


Figura 4. Modelos estruturais do $g-C_3N_4$: (a) com unidades de triazina e (b) com unidades de tri-s-triazina. Fonte: Reprodução da referência 36 com autorização (Copyright© 2022 Tech Science Press)

O nitreto de carbono gráfico possui um sistema π conjugado, sendo composto apenas por carbono e nitrogênio, com uma organização planar e cristalina. Os átomos de carbono podem ser substituídos por N-heteroátomos. Além disso, a estrutura desse material pode se apresentar em forma de folhas, que, ao serem empilhadas, formam uma estrutura plana semelhante ao grafite bidimensional (2D). Essa estrutura de folhas pode ocorrer devido à hibridização sp^2 dos átomos e à fraca interação de van der Waals entre as unidades de $g-C_3N_4$ das folhas empilhadas.¹⁵

Somado a isso, as ligações covalentes fortes entre os átomos de carbono e de nitrogênio conferem ao material uma excelente estabilidade térmica e química em meios ácidos e básicos.³⁷

O nitreto de carbono gráfico possui propriedades interessantes como uma área superficial elevada, útil para aplicação em catálises. Além disso, possui propriedades semicondutoras, o que faz dele promissor para fotocatalise, como a degradação de poluentes ou geração de hidrogênio a partir da fotólise da água. O material também permite que suas propriedades químicas e eletrônicas - como o *bandgap*, a mobilidade de cargas, a adsorção, a reatividade e a área superficial - sejam ajustadas por meio de diversas estratégias, as quais serão discutidas mais adiante.^{38,39}

Devido a essas propriedades, o $g-C_3N_4$ pode viabilizar a produção verde de hidrogênio por vias eletrocatalíticas ou fotocatalíticas, ao ser utilizado como catalisador nas reações de desprendimento do hidrogênio a partir da água. Além disso, o $g-C_3N_4$ pode ser aplicado em diversos outros processos, como conversão de energia, foto-oxidação de corantes, purificação de água contaminada e células combustíveis.^{38,39}

No $g-C_3N_4$, os átomos de nitrogênio tendem a atuar como centros oxidantes, enquanto os átomos de carbono favorecem processos redutivos. Essa característica está diretamente relacionada ao seu sistema π -conjugado, que influencia suas propriedades eletrônicas e catalíticas. Esse sistema permite a deslocalização de cargas, afetando a reatividade superficial do material. Além disso, o $g-C_3N_4$ apresenta funções básicas de Brønsted e Lewis, contribuindo para sua capacidade de interagir com moléculas adsorvidas. A presença de ligações de hidrogênio modificadas também desempenha um papel importante na estabilidade estrutural e na atividade catalítica do material, como ilustrado na Figura 5.⁴⁰

As propriedades nucleofílicas do $g-C_3N_4$ podem facilitar a ativação do CO_2 , promovendo interações químicas

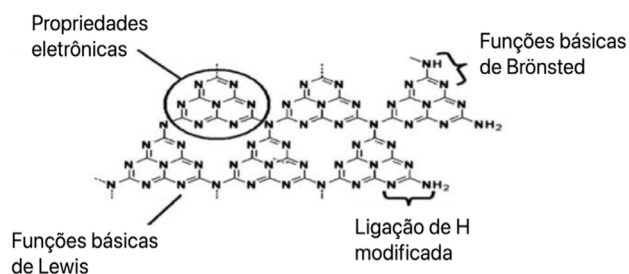


Figura 5. Estrutura planar do g-C₃N₄ e suas principais propriedades.

Fonte: Adaptada da referência 40 com autorização
(Copyright© 2008 Royal Society of Chemistry)

favoráveis. Além disso, suas propriedades eletrônicas especiais, como a deslocalização de cargas no sistema π -conjugado e a presença de sítios básicos de Lewis e Brønsted, contribuem para a ativação de reações como Friedel-Crafts, Diels-Alder e a trimerização de alcinos. Essas características tornam o material versátil para diferentes processos catalíticos.^{40,41}

O material possui inúmeros benefícios e características promissoras, mas também apresenta algumas desvantagens. Uma delas é a baixa eficiência quântica quando utilizado como catalisador. A eficiência quântica é a medida que indica a razão entre o número de elétrons gerados em um sistema e o número de fótons incidentes sobre o sistema. Uma das principais desvantagens observadas está relacionada à absorção de luz visível, que é limitada. O g-C₃N₄ possui uma absorção insignificante acima de 460 nm, ou seja, ele não consegue aproveitar todo espectro visível da luz solar, que vai até 700 nm.⁴²

Outro fator limitante do nitreto de carbono grafítico consiste na sua baixa área superficial específica. Apesar do g-C₃N₄ possuir uma estrutura em camadas, que favorece uma área superficial consideravelmente alta, a área superficial específica do material preparado é baixa ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) devido ao alto grau de condensação dos monômeros durante a síntese e à densidade do material.^{42,43}

A baixa condutividade elétrica também é um fator limitante para o desempenho do g-C₃N₄ em aplicações eletro e fotocatalíticas. Embora a excitação do material gere pares elétron-buraco essenciais para o transporte de carga, a rápida recombinação desses portadores reduz a eficiência da condução elétrica. Com isso, a conversão de energia do g-C₃N₄ é comprometida, e seu aproveitamento em processos catalíticos é menor. Isso evidencia a demanda de estratégias, como dopagem ou modificações estruturais, para aprimorar a separação e o tempo de vida dos portadores de carga.^{33,44}

2. Possíveis Modificações do Nitreto de Carbono Grafítico

Como foi discutido anteriormente, a produção de hidrogênio ainda não é totalmente sustentável, mas a obtenção do hidrogênio a partir da quebra da água é um processo promissor para a produção do hidrogênio de forma

limpa e verde.⁴⁵ É crucial fazer o uso de um catalisador na reação da quebra da água, seja por fotólise ou por eletrólise, pois o catalisador ajuda no aprimoramento dos resultados e reduz a energia necessária para que a reação ocorra.¹⁴

Diante das limitações dos catalisadores tradicionais, como baixa abundância, o alto custo e sensibilidade à desativação por sinterização ou envenenamento, materiais à base de compostos de carbono ou materiais 2D, que não contêm metais, têm ganhado destaque na atuação como catalisadores. Esses materiais são abundantes na natureza, de fácil obtenção e oferecem uma alternativa mais sustentável e econômica para catalisar reações.¹⁻³ Nesse contexto, o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) tem ganhado visibilidade como catalisador para a reação de quebra da água. Apesar dos benefícios observados, esse material ainda apresenta aspectos que podem ser aprimorados. Com isso, diversas estratégias como a introdução de metais nobres como cocatalisadores, a formação de heterojunções, técnicas de dopagem com metais e não metais, ajuste do pH e adição de cocatalisadores estão sendo investigadas para otimizar o desempenho do material.³⁶

O controle morfológico do semicondutor também é uma tática capaz de promover alteração na atividade fotocatalítica do semicondutor. Essas modificações da estrutura do material podem ser obtidas por meio da realização de diferentes procedimentos de síntese, que podem levar à formação de g-C₃N₄ mesoporoso, nanofolhas ou nanotubos de g-C₃N₄, por exemplo. Associar ajustes morfológicos com dopagem ou heterojunção pode potencializar de maneira significativa a fotoatividade do catalisador.^{46,47}

A utilização de dopantes de metais não preciosos, por exemplo, representa uma modificação com resultados promissores para eletrocatalise da reação de redução de oxigênio (ORR), trazendo melhorias em relação ao custo, acessibilidade, eficiência e durabilidade.⁴⁸ Nesse artigo, vamos revisar as principais técnicas de modificação e suas possíveis contribuições para a melhoria da aplicação do g-C₃N₄ como catalisador.

3. Diferentes Morfologias de G-C₃N₄ Mesoporoso com Poros Variando de 2 a 50 nm

Para que os nanomateriais sejam eficazes para a fotocatalise, é necessário que possuam uma morfologia porosa e uma grande área superficial específica, pois a maior área superficial proporciona mais sítios ativos, o que é de suma importância para as reações fotoquímicas.⁴⁶ O g-C₃N₄ (nanopó) é obtido através do processo de policondensação térmica de materiais ricos em nitrogênio e apresenta uma área específica considerada baixa, de aproximadamente $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso constitui uma grande desvantagem, pois a capacidade de interagir com outros materiais fica limitada. Já o material megaporoso (mpg-C₃N₄) pode apresentar uma área específica significativamente maior, de até $830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aproximadamente. Além disso, possui propriedades semicondutoras favoráveis à fotocatalise,

pois, com o aumento da área superficial, a interação com os reagentes, seja em maior quantidade ou com moléculas de maior tamanho, é melhorada. Mesmo com a modificação estrutural, as propriedades eletrônicas do $g-C_3N_4$ como capacidade de absorver luz visível e gerar pares de elétron-buraco, são mantidas. Adicionalmente, o material apresenta poros cristalinos que chegam a ter $1,25 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ de área, o que indica que o catalisador possui espaços vazios significativos e acessíveis para a transferência de massa, contribuindo para a adsorção das moléculas e difusão dos reagentes no interior dos poros. No caso do $g-C_3N_4$ mesoporoso, os poros são muito ordenados, com uma distribuição de poros estreita, o que favorece no aumento da área superficial.⁴⁹

O catalisador mesoporoso pode ser sintetizado de forma eficiente pelo processo de automontagem, utilizando moldes suaves ou flexíveis (*self-assembly*) e moldes rígidos (*nanocasting*). Quando usamos moldes rígidos, que são materiais sólidos altamente organizados, como sílica mesoporosa ou esferas de polímeros, o $g-C_3N_4$ é sintetizado dentro do molde escolhido, adquirindo uma estrutura semelhante à do molde. Esse processo resulta na formação de uma estrutura porosa no $g-C_3N_4$, cuja morfologia depende do molde utilizado. Após a síntese, o molde é removido usando técnicas adequadas, como ataques químicos ou, em alguns casos, calcinação. A técnica escolhida vai depender das propriedades do material que deve ser removido e da resistência térmica do $g-C_3N_4$, que pode sofrer degradação térmica em temperaturas acima de $600\text{--}650^\circ\text{C}$. A calcinação é especialmente eficaz quando o molde é feito de materiais orgânicos, como polímeros, que são queimados a baixas temperaturas, permitindo a remoção sem afetar o $g-C_3N_4$. Caso o molde seja inorgânico, como a sílica, pode-se recorrer a outros processos, como a dissolução química, para evitar danos à estrutura do $g-C_3N_4$.^{50,51}

Normalmente, a dimensão das partículas obtidas nesses processos varia na faixa de nanômetros e micrômetros. Essa técnica permite o controle do tamanho, da forma e da distribuição dos poros, resultando em estruturas bem definidas e uniformes.^{50,51} Por outro lado, os moldes suaves utilizam moléculas orgânicas ou até complexos moleculares, como materiais surfactantes e polímeros. Nesse caso, os precursores do $g-C_3N_4$ se organizam em torno dos agentes estruturantes (molde), e, concomitantemente à formação do material, os moldes vão sendo removidos por decomposição térmica controlada (baixa temperatura) ou processos químicos como extração por solvente, tratamentos com ácidos ou bases, troca iônica, ozonólise ou tratamento com peróxidos. No entanto, esse método pode resultar em estruturas menos uniformes e menos definidas.^{50,51}

O método escolhido para a síntese pode definir diferentes morfologias, porosidade, estrutura e até a área superficial. A montagem com moldes suaves é mais econômica e simples, pois possui menos etapas do que a montagem com moldes rígidos, embora seja menos precisa. Por outro lado, o uso do molde rígido proporciona uma modelagem mais controlada e precisa, mas o custo é mais elevado

devido ao maior número de etapas envolvidas. O processo de automontagem com moldes rígidos é bem semelhante ao processo de automontagem tradicional e é umas das técnicas mais utilizadas para a síntese de materiais $g-C_3N_4$ nanoestruturados. Os moldes rígidos mais comuns usados são nanopartículas de sílica, SBA-15 2D hexagonal e KIT-6 3D cúbico. Uma síntese de mpg- C_3N_4 utilizando nanopartículas de sílica apresentou um aumento da área superficial (que atingiu $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e o desprendimento catalítico de H_2 foi cerca de 4,5 vezes maior do que o $g-C_3N_4$ convencional.^{49,50} Além disso, o material não foi fotocorrodido durante alguns ciclos da reação, mantendo uma estabilidade excelente. No entanto, foi observado uma diminuição da cristalinidade, que causa prejuízos para a separação efetiva das cargas fotogeradas, diminuindo a eficiência da fotocatalise, pois os elétrons e os buracos ficam com uma mobilidade menor, resultando no aumento das chances de recombinação.^{49,50}

A diminuição da cristalinidade que foi observada pode ser causada pela criação de um material excessivamente poroso ou pela desordem no material durante a síntese. Portanto, aumentar a área superficial e ao mesmo tempo manter a cristalinidade do material é um desafio. O ideal é chegar em um meio termo que aumentasse a área superficial do material, mas deixasse uma cristalinidade suficiente para realizar uma separação de cargas de forma eficiente.⁴⁹

Também é possível realizar a síntese de $g-C_3N_4$ usando como precursor a etilenodiamida e CCl_4 , com molde rígido SBA-15. Nesse caso, a morfologia do catalisador se manteve semelhante à morfologia de bastonete do molde rígido, e a área superficial aumentou para $239 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Outra possibilidade de síntese utilizando nanopartículas de sílica (12 nanômetros) como molde rígido e cianamida como precursor de $g-C_3N_4$ também foi investigada.^{49,52} Neste caso, a interação entre as superfícies foi apropriada, o que fez com que as partículas de sílica se dispersassem de forma uniforme na cianamida. Depois do tratamento térmico, a cianamida foi condensada e o $g-C_3N_4$ /sílica formado. As partículas de sílica ficam dispersas no $g-C_3N_4$, e, com uma solução de NH_4HF_2 , o molde de sílica é retirado. A área superficial obtida varia entre 86 e $439 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dependendo da proporção de massa de sílica e cianamida utilizada (com proporção variando de 0 a 1,6).⁵³ Uma desvantagem de usar moldes rígidos é a utilização de reagentes perigosos e tóxicos, como HF e NH_4HF_2 , para a remoção dos moldes utilizados, o que acaba limitando a aplicação prática do método em processos em grande escala.⁵⁴ Por outro lado, o processo com moldes flexíveis são mais corretos ecologicamente e, além de alterarem a morfologia e a estrutura do catalisador, simplificam a síntese.^{55,56}

Os moldes flexíveis utilizados para formação do $g-C_3N_4$ são compostos por estruturas moleculares como líquidos iônicos, polímeros de blocos anfifílicos e surfactantes, entre outros. Alguns dos moldes flexíveis mais utilizados são: Triton-X-100, P123, F127, Brij30, Brij58 e Brij76.⁵⁷ A síntese do mpg- C_3N_4 utilizando o molde flexível Triton-X-100 e os precursores melamina

e glutaraldeído, através de polimerização e carbonização, apresentou a área superficial concentrada entre 3,8 nm (poros primários formados quando o molde é retirado – mesoporos pequenos) e 10 - 40 nm (poros maiores formados com a agregação de camadas ou placas de g-C₃N₄).⁵⁸ Esse método apresenta alguns problemas: dos moldes flexíveis, apenas o Triton-X-100 e os líquidos iônicos conseguiram realizar a síntese de partículas mesoporosas com altas áreas superficiais. Outro problema é a diminuição da atividade fotocatalítica devido à grande quantidade de carbono polimérico vindo do molde utilizado, o que altera consideravelmente a estrutura do g-C₃N₄. Por fim, a condensação para a formação do material polimérico acontece em uma temperatura próxima ou até acima da temperatura de decomposição dos moldes mais usados normalmente, o que pode fazer com que o material do molde se decomponha prematuramente, resultando no fechamento dos poros do g-C₃N₄.^{53,57} Na Figura 6, é possível ver os métodos de modificação na estrutura do material.

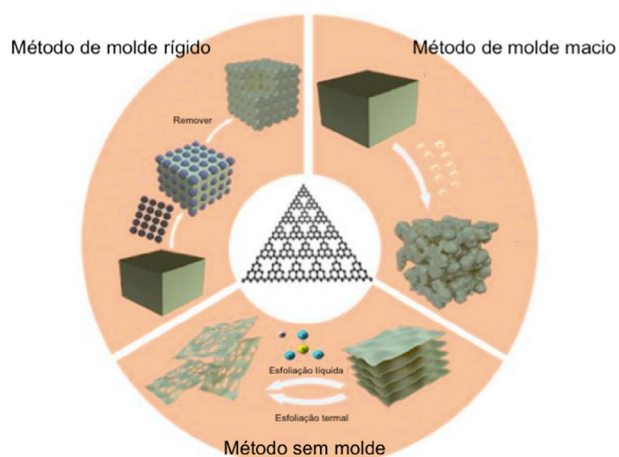


Figura 6. Métodos de síntese da estrutura do g-C₃N₄: com molde rígido, com molde flexível e sem molde. Fonte: Figura adaptada da referência 59 com autorização (Copyright© 2022 MDPI)

Devido às dificuldades encontradas, não é fácil obter o nitreto de carbono grafitico nanoestruturado. No entanto, devido aos resultados promissores relacionados ao aumento da atividade fotocatalítica quando associados a outros métodos, como dopagem ou formação de heterojunções, há muitos pesquisadores buscando moldes para obtenção do material de forma a otimizar a atividade fotocatalítica no desprendimento do hidrogênio.⁴⁹

4. Síntese de g-C₃N₄ em Nanofolhas

As nanofolhas possuem uma estrutura bidimensional, com cada camada plana possuindo espessura entre 1 e 100 nm. A grande relação entre superfície e volume confere ao material uma alta resistência mecânica. Elas são classificadas de acordo com sua constituição em nanofolhas poliméricas, metálicas ou não metálicas. No caso, as

nanofolhas de g-C₃N₄ são poliméricas.^{60,61}

Diante das desvantagens do uso de materiais corrosivos e tóxicos na síntese de materiais mesoporos, a síntese de nanofolhas se apresenta como uma alternativa viável e mais ecológica para a melhora da atividade fotocatalítica do g-C₃N₄. Diferentes rotas de esfoliação, como ataque por oxidação pós-térmica, esfoliação líquida assistida por ultrassom e esfoliação ácida já foram estudadas. No entanto, o ataque por oxidação pós-térmica se mostrou bastante favorável, pois pode ser facilmente realizado em larga escala e é ecologicamente viável. A oxidação pós térmica é um tratamento adicional que é realizado no material já sintetizado, no qual são utilizados ar ou um agente oxidante, como o O₂, a fim de modificar a estrutura e as propriedades do material sintetizado. Esse método pode remover algumas ligações ou camadas do material durante a oxidação, o que reduz a espessura do g-C₃N₄ e favorece a formação de folhas muito finas, com mais átomos expostos na superfície. Além disso, pode introduzir grupos funcionais na superfície ou na borda do material, modificar o grau de cristalinidade e aumentar a área superficial específica disponível para a reação, criando poros adicionais ou defeitos na estrutura. Todas essas modificações podem refletir na modificação das propriedades eletrônicas do nitreto de carbono grafitico e, consequentemente, melhorar a atividade fotocatalítica do material.⁶²

Um grupo de pesquisa, por exemplo, sintetizou nanofolhas de g-C₃N₄ por tratamento térmico sob atmosfera de NH₃ e constatou um aumento da absorção de luz, estendendo-se até a região do infravermelho.⁶³ Outra pesquisa demonstrou que nanofolhas ultrafinas de g-C₃N₄ foram sintetizadas sob atmosfera de argônio, utilizando esfoliação térmica de ureia porosa, sem qualquer tratamento estrutural. Isso significa que a ureia não sofreu alterações em seu tamanho, forma ou em qualquer outra propriedade estrutural. O material obtido apresentou uma atividade fotocatalítica significativamente superior no desprendimento do H₂ em comparação ao g-C₃N₄ na sua forma sólida não modificada. Depois da modificação estrutural, o *bandgap* diminuiu de 2,86 para 2,80 eV, e tanto a área superficial (131,2 m² g⁻¹) quanto a resposta à luz visível aumentaram. Os resultados apresentaram uma atividade fotocatalítica duas vezes maior do que a do catalisador na sua forma sólida não modificada. Esses resultados mostram que a síntese de nanofolhas ultrafinas é uma estratégia promissora para obtenção do aumento da fotoatividade do g-C₃N₄ no desprendimento de H₂.⁶² Das possíveis modificações estruturais, as nanofolhas ultrafinas tem se destacado como uma das mais eficazes na aplicação do desprendimento do hidrogênio.⁶⁴

5. Dopagem

A dopagem com elementos metálicos ou não metálicos, realizadas por métodos físicos ou químicos, tem se mostrado

satisfatória para melhorar a atividade fotocatalítica do material estudado. Essa técnica é capaz de causar modificações na absorção de luz, na densidade de estados, na mobilidade das cargas, na cristalinidade do material, reduzir o *bandgap* e até prolongar a vida útil dos pares elétron-buraco gerados. A introdução de heteroátomos na estrutura provoca modificações na distribuição de elétrons no g-C₃N₄, o que pode ocasionar uma migração mais efetiva dos elétrons e, consequentemente, em um atraso na recombinação dos elétrons e de buracos fotogerados.⁶⁵⁻⁶⁷

Normalmente, a dopagem com um não metal é realizada pela incorporação de um átomo na estrutura cristalina do g-C₃N₄. Dependendo do dopante escolhido, essa técnica pode diminuir o *bandgap* e com isso aumentar o espectro de luz visível absorvida. Elementos como boro (B), enxofre (S), bromo (Br), cloro (Cl), flúor (F), oxigênio (O), fósforo (P) e iodo (I), por exemplo, modificam as propriedades eletrônicas e texturais do material, além de melhorar a eficiência da separação das espécies fotogeradas, o que contribui para um aumento na atividade fotocatalítica.⁶⁸ Para cada elemento escolhido, é necessário estudar sua localização na estrutura do material. A Figura 7 mostra os possíveis locais para a dopagem. A estrutura em camadas, o sistema conjugado de ligações π e os inúmeros sítios insaturados presentes no g-C₃N₄ já facilitam a mobilidade de elétrons e a separação de cargas. No entanto, a implementação de um dopante pode ocasionar melhorias na interação entre as camadas de átomos de carbono e de nitrogênio do material, promovendo uma melhora tanto na transmissão de carga quanto na separação dos elétrons.⁶⁹

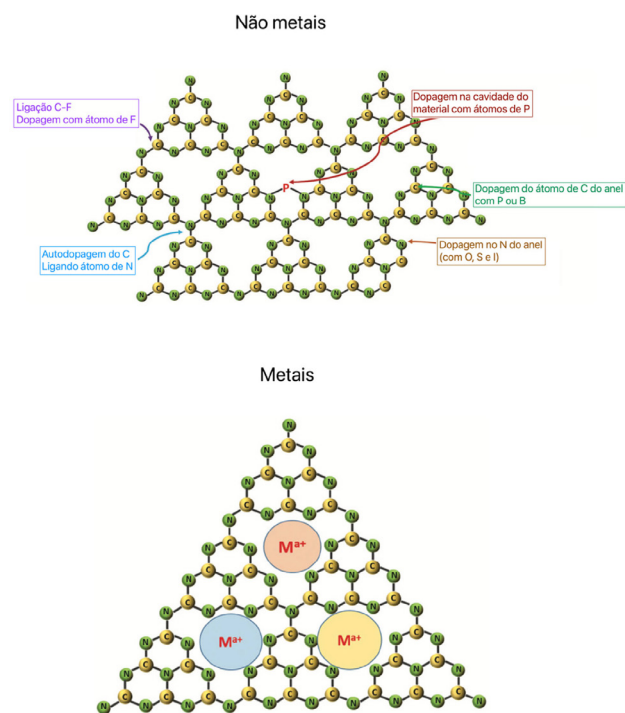


Figura 7. Possíveis sítios de dopagem no g-C₃N₄ para átomos metálicos e não metálicos. Figura adaptada da referência 36 com autorização (Copyright© 2022 Tech Science Press)

A dopagem provoca a dispersão da distribuição de contorno da banda de valência e da banda de condução, facilitando a separação dos pares elétron-buraco fotogerados e a mobilidade dessas cargas. A mobilidade desses buracos gerados depende da banda de valência; quanto mais larga for a banda de valência, maior será a mobilidade e melhor será a eficiência da fotooxidação. Para modificar e aumentar a largura da banda de valência, é preciso escolher um átomo dopante que tenha a eletronegatividade menor que a do átomo substituído. Além disso, a distribuição do dopante deve ser homogênea. A dopagem com enxofre, por exemplo, aumentou a fotorreatividade para o desprendimento do hidrogênio em aproximadamente 8 vezes.⁷⁰

Xia, Xie e seu grupo de pesquisa relatam que, ao dopar nanofolhas de nitreto de carbono gráfico com boro, é formada uma ligação N-B e o material atinge uma atividade fotocatalítica de 1639,29 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Trabalhar com nanofolhas ultrafinas do catalisador aumenta a área superficial específica e o número de sítios ativos, o que já melhora o desempenho fotocatalítico. A dopagem com boro melhorou a transferência de cargas e inibiu a rápida recombinação dos pares elétron-buraco gerados por fotoexcitação. Além disso, a amostra manteve uma alta estabilidade durante o experimento, o *bandgap* foi reduzido e a faixa espectral de absorção de luz visível aumentou.⁷¹ De forma semelhante, o fósforo também se liga à estrutura por meio do nitrogênio, e essa interação P-N acarreta a diminuição do *bandgap*, aumentando a absorção no espectro de luz visível. Além disso, por meio de técnicas de fotoluminescência e resposta de fotocorrente transiente, foi observado que a presença do dopante disponibiliza novos canais para a migração de carga, favorecendo a separação das cargas e, consequentemente, retardando a recombinação dos pares elétron-buraco.⁶⁵

A dopagem do g-C₃N₄ megaporoso com enxofre (S) foi relatada e levou a uma estrutura eletrônica única, com largura da banda de valência aumentada e a energia mínima da banda de condução elevada, quando comparadas ao g-C₃N₄ não dopado. Isso causou uma pequena redução na absorbância, mas um aumento de 7,2 a 8 vezes na fotorreatividade do desprendimento do H₂. Além disso, foi observada a criação de centros ativos para a reação.⁷⁰ Outro dopante investigado foi o NH₄F. Devido à alta eletronegatividade dos átomos de flúor (F) e de nitrogênio (N), o F se liga facilmente ao carbono (C), fazendo com que a hibridização de alguns carbonos mudem de sp^2 para sp^3 , ou seja, formando uma ligação C-F. Essa dopagem diminui o *bandgap* de 2,7 para 2,63 eV. Cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) mostraram que tanto a banda de valência como a banda de condução se deslocaram para valores energéticos mais elevados, resultando em uma atividade fotocatalítica aproximadamente 2,7 vezes maior do que a atividade fotocatalítica do material não dopado.⁷²

A dopagem com metais nobres apresenta resultados satisfatórios. No entanto, o alto custo inviabiliza a aplicação na prática, o que tem direcionado as pesquisas para o uso de

metais de transição.⁷³ Os elementos metálicos mais utilizados para dopagem atualmente são o zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), ferro (Fe), cobalto (Co) e o manganês (Mn). Como o material é formado por anéis de triazina e a estrutura possui cavidades com seis coordenações de nitrogênio insaturadas, a formação de uma estrutura eletrônica com os metais é facilitada.⁷³ Estudos realizados por Wang, Cui e seu grupo mostram que a dopagem de nanofitas de nitreto de carbono grafítico com manganês (Mn) resultou em modificações nas propriedades eletrônicas e na estrutura da nanofita de g-C₃N₄.⁷⁴ As mudanças observadas incluíram um ajuste no *bandgap*, que promoveu um aumento da região de absorção de luz no espectro do visível, além de uma separação de cargas mais eficiente, causando uma transferência de carga mais satisfatória. Os experimentos conduzidos pelo grupo com nanofita de nitreto de carbono grafítico dopado com Mn mostraram um desempenho superior na reação de geração de hidrogênio, quando comparado com o g-C₃N₄ sem modificações estruturais e sem dopantes. A eficiência fotocatalítica sob luz visível da quebra da água usando nanofitas de g-C₃N₄ dopadas com Mn foi 2,71 vezes maior do que a eficiência observada ao usar o g-C₃N₄ sem modificações na estrutura e sem dopantes, com um rendimento que atingiu 380,39 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de catalisador em 3 horas de reação (ou 126,79 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$). Além disso, o catalisador continuou apresentando uma boa atividade fotocatalítica em 5 ciclos experimentais. A superfície do catalisador dopado atingiu 134 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, enquanto o catalisador sem modificações na estrutura atingiu 58,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. O grupo também relatou que dopagem moderada com Mn aumentou significativamente a produção de H₂, porém que o excesso de Mn foi negativo para a fotocatalise: a amostra com 1,73% de Mn gerou 245,21 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de catalisador, enquanto a com 2,93% atingiu o valor máximo de 380,39 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de catalisador após 3 horas de reação. No entanto, o aumento excessivo da concentração de Mn para 3,72% levou a uma redução da atividade fotocatalítica para 320,09 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de catalisador, representando uma queda de cerca de 16% em relação ao valor ótimo. Esse declínio é atribuído à possível saturação de sítios ativos ou à formação de centros de recombinação de cargas, evidenciando que há uma faixa ideal de dopagem para maximizar o desempenho.⁷⁴

A dopagem, além de estar relacionada com o tamanho do raio atômico de cada elemento, também depende do procedimento utilizado para incorporar o átomo ao material.^{75,76} O fato do excesso de dopante trazer prejuízos para a fotocatalise também foi relatado por outro grupo de pesquisadores. Por isso, estabelecer a quantidade de elementos que serão utilizados na dopagem é fator importante. Jingtian Gao e seu grupo de pesquisa investigaram a dopagem do nitreto de carbono grafítico com diferentes quantidades de ferro e relataram que o excesso de ferro durante a dopagem causa a fragmentação das nanofolhas do catalisador. Esse fenômeno diminui a área de superfície do material e, consequentemente, faz com que a estrutura seja menos eficiente, uma vez que

compromete as propriedades fotocatalíticas. O excesso de ferro utilizado também pode se agrupar e formar outros centros de recombinação dos elétrons, o que diminui a atividade fotocatalítica do material. No entanto, o material dopado com quantidades menores de metal apresentou uma atividade fotocatalítica cerca de 1,4 a 1,7 vezes maior do que a do material puro, além de uma estabilidade excelente, mantendo a eficiência fotocatalítica estável em quatro ciclos, com uma ligeira diminuição após o quarto ciclo. A ligação entre o ferro e nitrogênio se mostrou estável e ainda aumentou a área superficial do material.⁷⁷

A pesquisa avaliou os teores de 0,2%, 0,5% e 1,5% de ferro. Com o teor de 0,2%, foi obtida uma taxa de desprendimento do hidrogênio de 425 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Ao aumentar o teor para 0,5% a taxa encontrada foi de 536 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. No entanto, com o aumento adicional do teor de ferro a atividade fotocatalítica foi diminuída, pois foi observado o rompimento da superfície das nanofolhas. A área superficial relatada para a amostra de Fe-CNS-0.5 foi de 236,52 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Em comparação, a nanofolha sem dopagem apresenta uma área superficial de 64,584 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e uma atividade fotocatalítica de 294 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ e é 3,3 vezes mais rápido do que o g-C₃N₄ bulk, que apresenta 8.9 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ e uma área superficial de 16,305 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (2,5 vezes menor do que a da nanofolha). Na Figura 8 é possível observar o espectro de fotoluminescência do g-C₃N₄ bulk (BCN), da nanofolha de g-C₃N₄ (CNS) e das nanofolhas de g-C₃N₄ dopadas com Fe em diferentes concentrações (Fe-CNS-1.5, Fe-CNS-0.2 e Fe-CNS-0.5). As nanofolhas dopadas com Fe apresentaram picos mais fracos de emissão, sendo que o material dopado com 0,5% de ferro mostrou o pico mais fraco e, consequentemente, as menores taxas de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados. Os resultados obtidos por esse método foram consistentes com os resultados obtidos da espectroscopia de reflectância difusa (UV-vis DRS, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*).⁷⁷

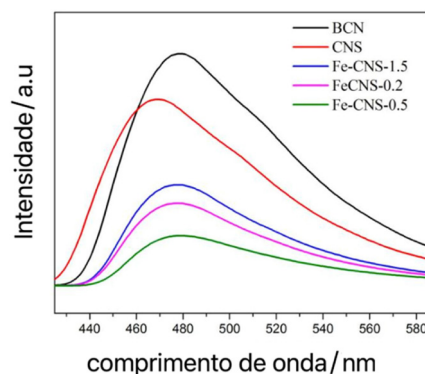


Figura 8. Espectro de fotoluminescência. Fonte: Adaptada da referência 77 com autorização (Copyright© 2017 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

Por meio de cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), foi visto que tanto a dopagem com potássio (K) quanto com o sódio (Na) podem diminuir

o *bandgap* do catalisador, aumentando o espectro de absorção da luz visível. No entanto, cada um influencia de forma diferente a estrutura eletrônica e o desempenho fotocatalítico do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Os átomos de K tendem a se posicionar entre as camadas do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por meio de pontes, o que permite que esses átomos se liguem nas duas camadas adjacentes do material, formando canais de distribuição de carga entre as camadas. Esse mecanismo contribui para a transferência e para a separação das cargas fotogeradas. Além disso, foi observado uma absorção de luz visível mais satisfatória e uma forte capacidade de oxidação, fatores que, combinados, contribuíram para um desempenho fotocatalítico maior do que do material não dopado. Por outro lado, os átomos de Na se ligam aos átomos de N na superfície das folhas por meio de ligações iônicas, aumentando a densidade eletrônica e, conseqüentemente, a recombinação dos pares elétron-buraco. Por isso, a atividade fotocatalítica foi menor do que a atividade do material puro. As estruturas do material dopado podem ser observadas na Figura 9.⁷⁸

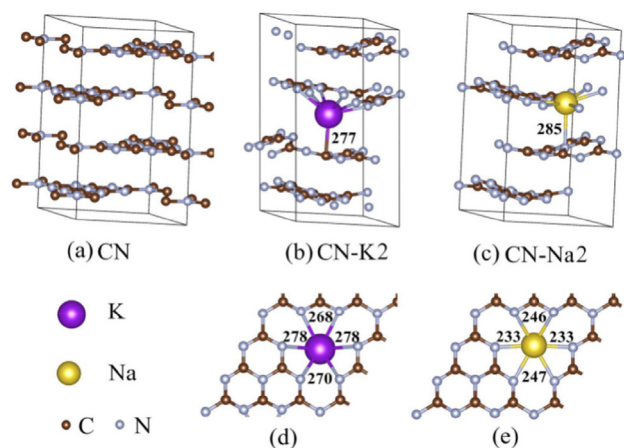


Figura 9. Estruturas cristalinas de (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro, (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado com potássio (K) e (c) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopado com sódio (Na). As Figuras (d) e (e) representam as camadas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopadas com K e Na, respectivamente, em uma vista superior. Todas as distâncias indicadas estão em picômetros (pm). Fonte: Figura da referência 78 com autorização (Copyright© 2016 American Chemical Society)

A autodopagem, ou dopagem intrínseca, é referente a processos que mudam a estrutura do material internamente, sem adicionar elementos externos. Exemplos de autodopagem incluem a criação de vacâncias, introdução de defeitos no material, ajuste de ligações químicas ou até mesmo a introdução de hidrogênio. Essas modificações podem causar alterações nas propriedades eletrônicas do material e contribuir para melhorar o desempenho fotocatalítico.^{79,80} No caso de sistemas dopados, a estabilidade térmica, que normalmente é baixa, é a principal limitação. Além disso, o excesso de dopantes pode, em alguns sistemas, fazer com que os agentes dopantes ajam como centros de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados e prejudiquem a fotoatividade do catalisador.⁸¹

6. Heterojunção

Outra estratégia para aumentar a eficácia geral da fotocatalise do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é a construção de compósitos, nos quais ocorre o alinhamento entre as bandas de energia dos semicondutores. Estudos mostram que quando os catalisadores são combinados com materiais semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de níquel II (NiO), redes metalorgânicas, entre outros, o desempenho fotocatalítico do catalisador é significativamente melhorado. Esses materiais se ligam ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ por meio de ligações π conjugadas. A formação de heterojunção pode induzir mudanças na estrutura das bandas de energia, através da criação de um campo elétrico interno que promove uma melhora na transferência e na separação de cargas e, conseqüentemente, na eficiência fotocatalítica.⁸²

A formação de compósitos pode ser realizada de quatro maneiras: heterojunção do Tipo I (*Straddling Gap*), Tipo II (*Staggered Gap*), Tipo III (*Broken Gap*) e Junção Schottky. A diferença entre os três tipos de heterojunção está no alinhamento das bandas de energia dos semicondutores, como ilustrado na Figura 10. No caso da Junção de Schottky, o mecanismo dela depende dos níveis de Fermi do metal utilizado como cocatalisador.²⁸

O nível de Fermi representa a energia máxima ocupada pelos elétrons em um material quando este se encontra à temperatura de zero Kelvin. Termodinamicamente ele corresponde ao potencial químico dos elétrons apenas nessa condição ideal. Acima de 0 K, segundo a estatística de Fermi-Dirac, o nível de Fermi passa a indicar a energia na qual a probabilidade de ocupação eletrônica é de 50%. Nos metais, o nível de Fermi está localizado dentro de uma banda de energia parcialmente preenchida, permitindo a movimentação livre de elétrons. Já nos semicondutores, como a banda de valência está completamente preenchida, o nível de Fermi se posiciona entre a banda de condução e a banda de valência, ou seja, dentro do *bandgap*. Nesses materiais, o nível de Fermi serve como referência para o comportamento de excitação eletrônica e transporte de carga. Em temperaturas próximas ao zero absoluto, esse nível se encontra exatamente no centro do *bandgap*.⁸³ Durante o processo de formação da heterojunção, elétrons fluem espontaneamente da região de maior nível de Fermi para a região de menor nível de Fermi até que o sistema alcance o equilíbrio e os níveis de Fermi se igualem. Essa migração de elétrons induz a formação de um potencial elétrico interno na interface. Esse potencial elétrico pode favorecer o processo de separação de pares elétron-buraco no fotocatalisador.²⁸

A heterojunção do Tipo II e a Junção de Schottky são mais eficazes em promover um aumento na atividade fotocatalítica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ do que as heterojunções do Tipo I e do Tipo III. Isso ocorre porque cada tipo de heterojunção afeta a separação dos pares elétron-buraco e a recombinação dessas cargas de maneira distinta.²⁸ Na heterojunção do Tipo I, a energia da banda de condução e a energia da

banda de valência de um dos materiais são respectivamente menor e maior em energia, como observado na Figura 10. Isso leva a uma migração dos elétrons para a banda de condução de menor energia e os buracos para a banda de valência de maior energia, portanto ambos elétrons e buracos se acumulam no mesmo semiconductor. Como não há uma separação espacial significativa dos pares elétron-buraco, tende-se a aumentar a recombinação entres esses portadores de carga. Consequentemente, a separação de carga é limitada, impedindo que a fotocatalise ocorra da forma mais eficiente possível.^{84,85}

Na heterojunção do Tipo III, como ilustrado na Figura 10, as bandas de energia dos materiais são desalinhadas. Isso significa que as bandas de energia do catalisador ficam distantes das bandas de energia do cocatalisador. Nesse caso, é observado que a banda de condução de um material está posicionada abaixo da banda de valência do outro material. Essa configuração pode criar uma barreira energética para a transferência de cargas entre os materiais, o que dificulta a movimentação dos portadores de carga e, consequentemente, pode prejudicar a formação dos pares elétron-buraco. Essa característica não é favorável para aumentar a atividade fotocatalítica do $g-C_3N_4$. Esse desalinhamento entre as bandas também pode prejudicar a capacidade redox dos pares elétron-buraco, devido à insuficiência energética para realizar as reações.^{84,86}

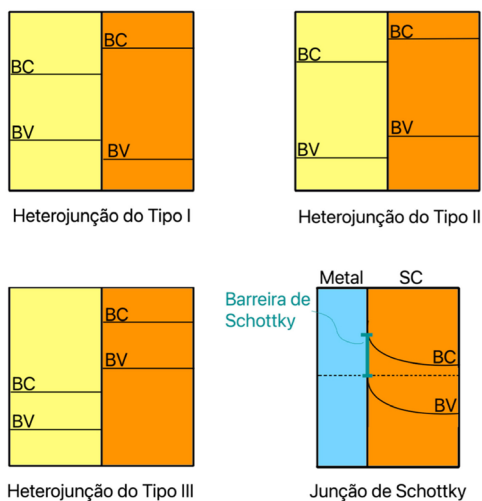


Figura 10. Esquema ilustrativo do alinhamento das bandas de energia em heterojunções dos Tipos I, II, III e Schottky. Fonte: Imagem de autoria própria

Na heterojunção do Tipo II, é observado uma separação eficiente entre os elétrons e os buracos fotogerados, o que melhora a movimentação dessas cargas, reduz a recombinação e aumenta a eficiência das reações. Já na Junção de Schottky, é formada uma heterojunção entre um semiconductor e um metal o que leva a um fluxo de elétrons do semiconductor para o metal. Esse fluxo gera um potencial interno e a formação da barreira Schottky que aprisiona os elétrons e evita a recombinação dos pares elétron-buraco no semiconductor. Isso provoca uma separação de cargas

mais eficiente, beneficiando a fotorreação. Devido a essas características, a heterojunção do Tipo II e a Junção de Schottky são mais utilizadas para o melhoramento da eficiência da fotocatalise.^{85,87,88}

Os ajustes das dimensões físicas do nitreto de carbono grafítico também constituem uma estratégia promissora para modificar as propriedades ópticas, elétricas e de oxirredução, visando conseguir o melhoramento da atividade fotocatalítica. Na literatura, é possível encontrar estudos com materiais de $g-C_3N_4$ em diversas formas, como estruturas 0D (pontos quânticos), 1D (nanofios, nanobastões e nanotubos), 2D (nanofolhas) e 3D, aplicados à fotocatalise.⁶⁴

A heterojunção entre os semicondutores pode ser formada por estruturas unidimensionais (0D/1D ou 1D/1D) ou estruturas bidimensionais (0D/2D, 1D/2D ou 2D/2D), como ilustrado na Figura 11. As junções em camadas 2D apresentam uma maior superfície de contato entre as folhas dos semicondutores, o que pode proporcionar uma separação de cargas fotogeradas mais eficiente e, consequentemente, um aumento apreciável da atividade fotocatalítica.⁸⁹

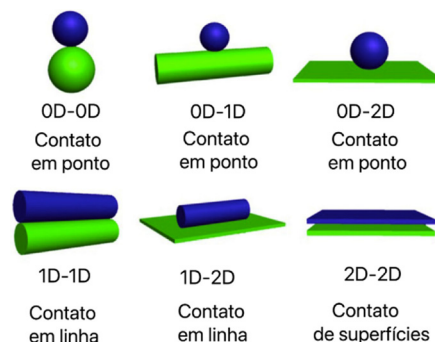


Figura 11. Esquema ilustrativo dos possíveis contatos entre diferentes tipos de superfícies de semicondutores. Fonte: Adaptada da referência 89 com autorização (Copyright© 2014 Royal Society of Chemistry)

7. Heterojunção de Schottky

Além da Heterojunção do Tipo II e de suas variações, que serão discutidas mais adiante, a heterojunção de Schottky, ilustrada na Figura 12 (e), é uma abordagem interessante para promover a separação espacial das cargas fotogeradas no semiconductor. Esse método se dá pela junção de um semiconductor, normalmente do tipo-n com partículas metálicas.^{90,91} Nesse caso, o semiconductor é dopado com elementos que adicionam elétrons livres na banda de condução, resultando em um excesso de elétrons (portadores de carga negativa) e, normalmente, um nível de Fermi superior ao do metal. Quando esse semiconductor entra em contato com o metal, é formada uma interface na qual o metal fica com o excesso de cargas negativas e o semiconductor com excesso de cargas positivas. Esse desequilíbrio faz com que um campo elétrico interno seja estabelecido e as bandas de energia do semiconductor sejam distorcidas para cima, formando a barreira de Schottky. O

potencial elétrico formado leva os elétrons fotoexcitados a se acumularem no semicondutor enquanto os buracos são conduzidos para o metal. Após sucessivas fotoexcitações, eventualmente, o semicondutor satura e os elétrons passam a fluir para o metal e os buracos passam a se acumular na banda de valência do semicondutor, onde podem promover reações de oxidação. A barreira de Schottky impede o retorno dos elétrons para o semicondutor, que ficam presos no metal, disponíveis para reações de redução. Dessa maneira, a barreira de Schottky formada na interface entre os materiais trabalha retardando a recombinação dos pares elétron-buraco. Como resultado, a vida útil dos elétrons é prolongada, e a atividade fotocatalítica do material é aprimorada significativamente.^{92,93}

A barreira de Schottky formada impede a transferência espontânea dos portadores de carga, porém, nesse caso, a barreira só bloqueia o fluxo de elétrons em uma direção (do metal para o semicondutor), enquanto permite o fluxo na direção oposta (do semicondutor para o metal). Esse comportamento é favorável para reações de redução (ganho de elétron). O fluxo seletivo se dá devido ao desbalanceamento inicial dos elétrons (semicondutor com alta concentração de elétrons e metal com baixa concentração de elétrons) e à formação da barreira de Schottky, que funciona como um muro, impedindo que os elétrons que migraram para o metal voltem ao semicondutor.^{90,94}

O metal mais utilizado na Junção de Schottky para o desprendimento fotocatalítico do hidrogênio é a platina (Pt). Por *via* de fotodeposição de Pt na superfície do g-C₃N₄, o sistema Pt/g-C₃N₄ foi sintetizado e apresentou uma atividade fotocatalítica de 4210,7 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.⁹⁵ O tamanho de partícula do metal utilizado também é de suma importância para a atividade fotocatalítica. Partículas de diferentes tamanhos da Pt foram estudados, variando desde átomos únicos até nanopartículas, e os resultados evidenciaram que, neste caso, a utilização de um único átomo de Pt é mais satisfatória do que a utilização das nanopartículas. Isso ocorre porque a utilização de átomos únicos pode proporcionar maior acessibilidade aos sítios ativos.⁹⁶ No entanto, como a platina é um metal nobre e possui o custo elevado, as pesquisas para substituição da platina, ou pelo menos, diminuição do uso, são importantes no desenvolvimento de um catalisador economicamente viável. É possível observar a Figura 12 abaixo.

8. Heterojunção do Tipo II

A heterojunção do Tipo II é a mais comum e é formada pela junção de dois semicondutores. Como ilustrado na Figura 10, a energia da banda de valência e da banda de condução de um dos semicondutores é maior do que a do outro semicondutor, resultando em um alinhamento das bandas de energia em degraus. Quando o semicondutor é fotoexcitado, como ilustrado na Figura 12 (c), os buracos fotogerados (h^+) migram da banda de valência do semicondutor 2 (banda de valência de menor energia)

para a banda de valência do semicondutor 1 (banda de valência de maior energia). Simultaneamente, os elétrons fotoexcitados (e^-) migram da banda de condução do semicondutor 1 (banda de condução de maior energia) para a banda de condução do semicondutor 2 (banda de condução de menor energia). Ou seja, as espécies fotogeradas migram em direções opostas, o que leva a uma separação de carga mais eficiente e, conseqüentemente, a um melhor desempenho fotocatalítico. Nesse tipo de heterojunção, os elétrons acumulados na banda de condução do semicondutor 2 participam da reação de redução da água e geram H₂, enquanto os buracos acumulados na banda de valência do semicondutor 1 podem participar da reação de oxidação da água, gerando O₂.³³

A heterojunção de CdS com o nitreto de carbono gráfico foi estudada com estruturas de nanofios que continham 2% de CdS em peso do g-C₃N₄. Essa combinação demonstrou potencial para atingir uma atividade fotocatalítica de até 4152 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Com essa junção foi possível observar um fenômeno conhecido como efeito sinérgico positivo, em que o desempenho catalítico do conjunto é superior à soma do desempenho de cada componente isolado. Em outras palavras, a combinação de dois ou mais materiais melhora a eficiência da reação de forma superior ao esperado. O efeito sinérgico positivo observado nessa reação deve-se à melhor separação das cargas geradas (elétrons e buracos), ao promover um aumento na absorção de luz, na área superficial específica do material e na inibição da corrosão do CdS. Todas essas modificações resultam em um aumento significativo na atividade fotocatalítica e na estabilidade do material.⁹⁸

Uma heteroestrutura de núcleo e casca (*core@shell*) de g-C₃N₄ com óxido de cobre (Cu₂O) – (Cu₂O@g-C₃N₄), foi criada a partir de solvatação térmica e quimissorção, com objetivo de tentar melhorar a estabilidade fotocatalítica e a eficiência da produção de hidrogênio sob luz visível. A estrutura é formada por um núcleo de Cu₂O revestido por uma camada de g-C₃N₄. O contato entre esses dois semicondutores promove modificações positivas na estrutura e contribui para o aumento da eficiência da fotorreação.⁹⁹ A camada de g-C₃N₄ protege o Cu₂O, que poderia ser oxidado com mais facilidade, melhorando a estabilidade da estrutura híbrida e prevenindo que o óxido seja degradado durante a fotorreação. A estrutura híbrida apresentou uma boa durabilidade ao longo dos ciclos e alta fotoestabilidade. Ao ser comparada com as estruturas de cristais de Cu₂O puro e com as nanofolhas de g-C₃N₄, a estrutura híbrida mostrou uma atividade fotocatalítica de 795 $\mu\text{mol g}^{-1}$ após 3 horas de reação – aproximadamente 4,9 vezes maior do que a fotoatividade da nanofolha de g-C₃N₄ puro. Além disso, foi observado uma fotocorrente mais intensa, resultante do efeito sinérgico entre os materiais. Isso contribui para a melhoria da separação de cargas e para a melhoria do transporte das espécies fotogeradas na excitação do catalisador.⁹⁹

A heterojunção (tipo II) dos compósitos de g-C₃N₄

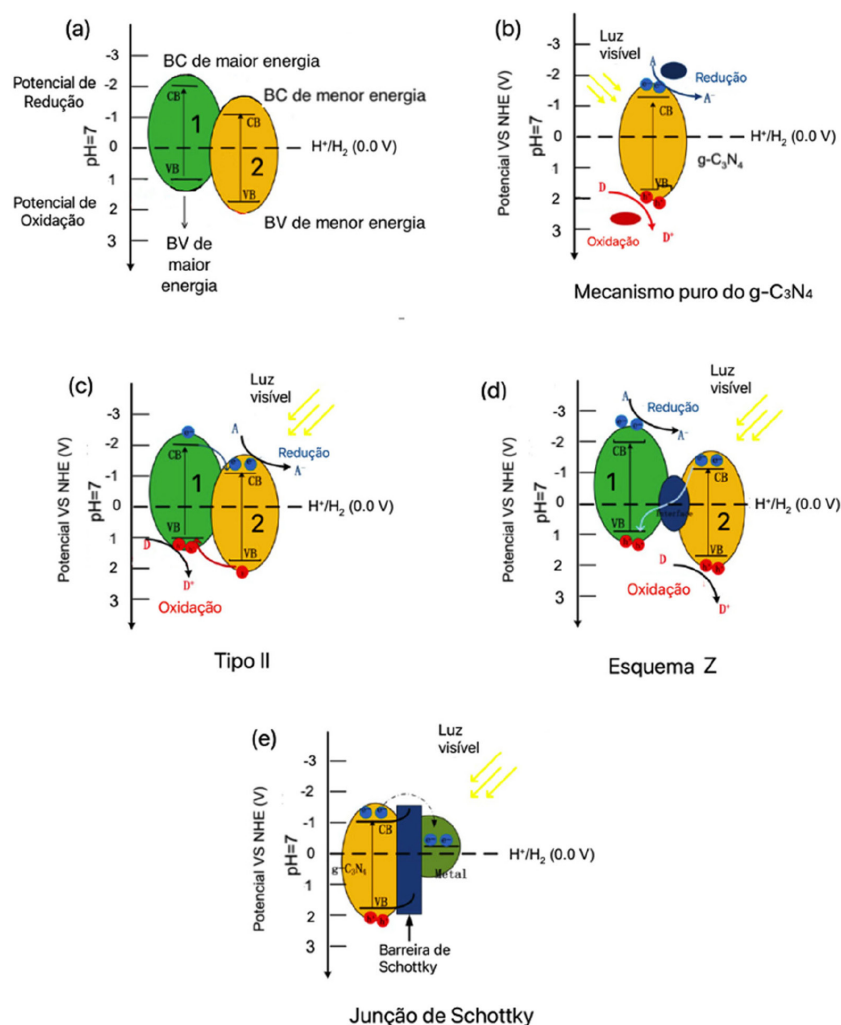


Figura 12. (a) Ilustração dos potenciais redox e referência utilizada no texto para definir bandas mais ou menos energéticas. O referencial adotado considera a comparação entre as bandas de condução e as bandas de valência dos dois semicondutores. (b) Mecanismo puro do g-C₃N₄. (c), (d) e (e) representam ilustrações das transferências de carga fotoinduzidas para diferentes tipos de heterojunção, sendo: (c) heterojunção do Tipo II, (d) heterojunção do Esquema Z, (e) Junção de Schottky. A figura verde representa o semiconductor 1, enquanto a figura amarela representa o semiconductor 2. Fonte: Adaptada da referência 97 com autorização (Copyright © 2018 American Chemical Society)

(CN) e S-g-C₃N₄ (CNS-CN) também foi estudada e exibiu intervalos de banda compatíveis com a produção de H₂. Como pode ser observado na Figura 13, a heterojunção provocou um aumento da fotocorrente gerada pelo semiconductor, favorecendo a separação de cargas e eficiência da reação.¹⁰⁰

Nanobelts 3D de dióxido de titânio (TiO₂) preto com o g-C₃N₄ foram fabricados por um processo hidrotérmico seguido de calcinação, a fim de aprimorar o desempenho fotocatalítico do g-C₃N₄ sob luz visível e resolver a separação ineficiente de cargas. Essa pesquisa explorou a heterojunção laminada entre nanofitas de TiO₂ preto e nanofolhas 2D de g-C₃N₄. O TiO₂ preto constitui uma forma do TiO₂ modificada, com defeitos de oxigênio, que apresenta uma capacidade de absorção de luz visível aprimorada em relação ao TiO₂ comum, devido às modificações na estrutura eletrônica do material. Como o g-C₃N₄ possui a estabilidade

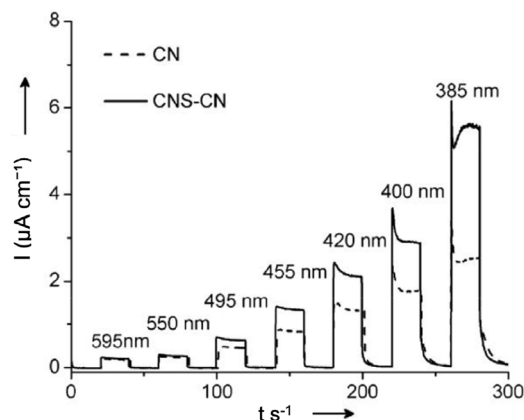


Figura 13. Geração de fotocorrente do g-C₃N₄ (CN) e do S-g-C₃N₄ (CNS-CN) de acordo com diferentes comprimentos de onda em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,2 M. Fonte: Adaptada da referência 100 com autorização (Copyright © 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

química alta e uma boa resposta à luz visível, estudar essa heterojunção é bastante promissor. Foi observado que, em comparação aos catalisadores puros: g-C₃N₄ e o TiO₂, o novo catalisador, que combina os dois materiais, apresentou uma separação de cargas mais eficiente e conseguiu reduzir a recombinação rápida entre os elétrons e os buracos.¹⁰¹ Por meio de cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT), as propriedades eletrônicas e ópticas do novo catalisador (Nanobelts 3D de TiO₂ preto com o g-C₃N₄) foram estudadas a fim de entender melhor o mecanismo da fotocatalise após a heterojunção. Como esperado, o contato próximo entre os componentes foi responsável por reduzir o *bandgap* e melhorar a captação de luz visível do catalisador. A estrutura laminada também é positiva para a reação pois facilita a transferência de elétrons entre o TiO₂ preto e o g-C₃N₄, que contribui para o desempenho do material. O alinhamento adequado das bandas também auxilia no melhoramento de separação das cargas. A atividade fotocatalítica do híbrido foi de 555,8 μmol h⁻¹ g⁻¹.^{101,102}

Zhang *et al.* investigaram o compósito ternário MoS₂/Ni@NiO/g-C₃N₄, sintetizado por método hidrotérmico, com foco na formação de heterojunções p-n e no seu desempenho na reação de fotoprodução de hidrogênio. O sistema apresentou uma taxa de 7980 μmol g⁻¹ h⁻¹, aproximadamente 5 vezes maior do que a do g-C₃N₄ puro, evidenciando um efeito sinérgico notável entre os componentes. A arquitetura do material combina o g-C₃N₄, um semiconductor tipo-n (doa elétrons), com o Ni@NiO, que atua como semiconductor tipo-p (aceita elétrons), formando uma interface p-n que gera um campo elétrico interno responsável por promover a separação de cargas fotogeradas. O MoS₂, também do tipo-n, contribui com sua elevada capacidade de absorção de luz, facilita o transporte eletrônico e fornece sítios catalíticos adicionais.¹⁰³ Nesse arranjo, os elétrons excitados no g-C₃N₄ tendem a migrar para o Ni@NiO, enquanto os buracos gerados no Ni@NiO seguem a direção oposta e migram para a superfície do g-C₃N₄, ou seja, elétrons e buracos migram para semicondutores diferentes, resultando em separação espacial das cargas — característica típica de heterojunções tipo II. Embora o MoS₂ não altere diretamente o alinhamento fundamental das bandas, ele potencializa a resposta óptica e a dinâmica de transporte, reforçando o desempenho geral do compósito. A formação da heterojunção também resultou em uma maior área superficial (66,39 m² g⁻¹), aumento no número de sítios ativos e significativa redução na taxa de recombinação de pares elétron-buraco. Além disso, o sistema alcançou um rendimento quântico aparente de 67,25%, indicando excelente aproveitamento da radiação incidente.¹⁰³

Na literatura há relatos de estudos com outros semicondutores como MoS₂, WO₃, BiVO₄, In₂O₃, ZnS, Ag₃PO₄, Fe₂O₃, Bi₂MoO₆, SiC, CeO₂, CoO, CdS, entre outros. O objetivo final da utilização da heterojunção é modificar o g-C₃N₄ e melhorar a absorção de luz visível, aumentar os sítios ativos do catalisador, e reduzir a

combinação dos pares elétron-buraco formados. Combinar a heterojunção com modificações na estrutura do sistema, como a fabricação de nanobastões, nanofitas e outras nanoestruturas, também pode ser um caminho que ajude a melhorar a eficiência, pois esses ajustes na estrutura podem influenciar não apenas as propriedades estruturais do material, mas também as propriedades químicas, a absorção e a dispersão da luz, o tamanho da superfície ativa para a reação e até mesmo propriedades eletrônicas e magnéticas.¹⁰⁴

No geral, os estudos com heterojunção do Tipo II relataram a melhora da fotoatividade para a produção de gás hidrogênio em comparação com a fotoatividade do g-C₃N₄ puro. No entanto, o método apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, ele pode enfraquecer a capacidade redox das espécies fotogeradas (h⁺ e e⁻), pois os elétrons ficam em uma banda de condução de menor potencial redutor, e os buracos ficam em uma banda de valência de menor potencial oxidante. Isso pode afetar a eficiência das reações redox. Outro problema é a recombinação indesejada nas interfaces, em que as cargas fotogeradas se recombinaem na própria interface antes de participarem da reação desejada. Além disso, o desalinhamento das bandas pode levar à formação de potenciais redox globais inadequados para a reação de quebra da água. É importante destacar que, enquanto a primeira limitação se refere ao enfraquecimento da força redutora e oxidante dos portadores de carga após a migração entre os semicondutores (isto é, um efeito da redistribuição das cargas), já a última limitação está associada ao posicionamento absoluto das bandas em relação aos potenciais eletroquímicos da reação da água. Para que a reação ocorra de forma eficiente, o nível de energia da banda de condução deve ser mais negativo que o potencial de redução do H⁺ para H₂, e o nível de energia da banda de valência deve ser mais positivo que o potencial de oxidação da água para O₂. No caso do g-C₃N₄, é difícil achar um material para fazer a heterojunção que apresente as bandas necessárias para satisfazer essas necessidades e alcançar esses potenciais. Quando esses potenciais não são alcançados, a estrutura Tipo II pode não fornecer uma força motriz suficiente para ambos os processos redox, limitando sua eficácia.^{105,106}

Devido a essas limitações, o Esquema Z foi proposto como uma alternativa para otimizar a transferência de carga em heterojunções do tipo II. Esse mecanismo busca melhorar a separação de cargas e aumentar a eficiência fotocatalítica da reação, tornando-se uma estratégia promissora para superar as desvantagens dos sistemas convencionais. A diferença entre a heterojunção do Tipo II e a heterojunção do esquema Z está no mecanismo de transferência de cargas.¹⁰⁴

9. Heterojunção do Esquema Z

Quando o esquema Z é aplicado na heterojunção do Tipo II o alinhamento das bandas de energia continua sendo

em degraus e o que muda é o mecanismo de transferência de carga. O sistema de transferência de cargas fotogeradas no esquema Z é inspirado na fotossíntese, simulando o transporte de elétrons em forma de “Z” observado nesse processo natural das plantas. Ao receber irradiação de luz, ambos os catalisadores absorvem fótons de energia e geram pares de elétrons (e^-) e buracos (h^+). No esquema Z, a transferência de cargas entre os semicondutores tem o objetivo de separar essas cargas fotogeradas: enquanto ocorre a transferência de elétrons (e^-) de um semicondutor para o outro, os buracos (h^+) seguem a direção oposta.¹⁰⁷

A heterojunção do esquema Z pode ser realizada de forma direta, sem a presença de um mediador de elétrons, ou com o auxílio de um mediador de elétrons (condutor de elétrons).^{108–110} Durante a irradiação, cada semicondutor sofre fotoexcitação separadamente, promovendo elétrons de sua BV para sua respectiva BC, deixando os buracos na BV. No esquema Z direto, como ilustrado Figura 12 (d), os elétrons da banda de condução do semicondutor 2 (banda de condução de menor energia) migram para a banda de valência do semicondutor 1 (banda de valência de maior energia), onde se recombinam com buracos gerados nesse semicondutor. Esse processo permite que os elétrons remanescentes na banda de condução do semicondutor 1 (de maior energia) e os buracos na banda de valência do semicondutor 2 (de menor energia) permaneçam disponíveis para reações redox. Essa separação eficiente de cargas aumenta a eficiência da fotocatalise ao reduzir a recombinação indesejada dos pares elétron-buraco e potencializar as reações desejadas. Dessa forma, a banda de condução do semicondutor 1 possui energia suficiente para reduzir íons de hidrogênio (H^+) e formar o gás hidrogênio (H_2), enquanto a banda de valência do semicondutor 2 pode oxidar a água (H_2O) e gerar gás oxigênio (O_2), sendo que o esquema favorece que a redução e a oxidação ocorram simultaneamente. Portanto, o método não prejudica o potencial redox e consegue realizar a transferência e a separação de cargas de forma satisfatória.^{107,111}

Como os espectros de absorção dos dois semicondutores são diferentes, ao se combinarem, o espectro de absorção de luz se torna mais amplo, aumentando a faixa de comprimento de onda absorvido. Isso é positivo para o aprimoramento da eficiência da reação de quebra da água, pois, além da absorção de luz visível aumentar, a capacidade redox e a fotoestabilidade do sistema também melhoram. Quando os semicondutores são colocados em contato, há a formação de uma interface e, conseqüentemente uma barreira de energia é criada. Essa barreira atua como um mecanismo adicional para a separação de cargas, prolongando o tempo de vida dos elétrons e buracos e retardando a recombinação dessas cargas. Dessa forma, as cargas permanecem separadas e ocupam posições energeticamente mais favoráveis, aumentando a probabilidade de participarem em reações redox desejadas, em vez de se recombinarem. Como resultado, a eficiência do catalisador é maximizada.

No caso da reação de quebra da água, os elétrons terão mais tempo para reagirem com os íons H^+ e formar hidrogênio, enquanto os buracos terão mais tempo para oxidar a água e produzir oxigênio.¹¹² No esquema Z direto, como as cargas fotogeradas se recombinam na própria interface formada entre os semicondutores, a atividade fotocatalítica depende diretamente das propriedades da superfície do semicondutor que participa nas reações redox, bem como do alinhamento entre as bandas de energia dos semicondutores, que influencia a eficiência da separação das cargas fotogeradas.^{108–110}

O mediador de elétrons, também conhecido como mediador redox, é uma substância utilizada para facilitar a transferência de elétrons de um semicondutor para o outro. No esquema Z mediado, o mediador de elétrons (que pode ser composto por íons metálicos, compostos redox, metais ou até metais nobres) pode estar tanto no estado líquido quanto no estado sólido. Ele proporciona o local para a recombinação de cargas fotoinduzidas. Diferente do processo direto, no qual os elétrons da BC do semicondutor 2 migram diretamente para a BV do semicondutor 1, os elétrons da BC do semicondutor 2 migram primeiro para o mediador de elétrons, que é reduzido ao aceitá-los. Em seguida, o mediador, agora na forma reduzida, transfere os elétrons para a BV do semicondutor 1.¹⁰⁷

O esquema Z mediado proporciona melhora no desempenho dos catalisadores quanto ao quesito transferência de carga e aumento da atividade fotocatalítica, porém a utilização de mediadores sólidos como, por exemplo, óxido de manganês, óxido de titânio, nanotubos de carbono, nanopartículas de ouro, entre outros, pode acarretar reações reversas, onde o mediador reagiria indevidamente com o produto desejado ou com espécies intermediárias da reação ou da fotocorrosão ocasionando a degradação do mediador ou até do fotocatalisador. Esses dois efeitos são negativos pois diminuem a eficiência do sistema, reduzem o rendimento de H_2 e O_2 e diminuem a vida útil e a estabilidade do sistema. Já, ao utilizar como mediadores os metais e, principalmente, os metais nobres (como platina, ouro e prata) os desafios encontrados são outros. Metais sofrem um efeito de blindagem, no qual os elétrons internos blindam o núcleo do átomo e fazem com que a força de atração entre os elétrons de valência e o núcleo seja menor do que seria sem a blindagem. Como os elétrons estão menos presos ao núcleo, o metal pode reagir mais facilmente com alguma espécie do sistema e formar uma camada de óxido ou outros compostos em sua superfície. Essa camada serve como uma barreira física e química “blindando” o metal e atrapalhando o contato dele com outros materiais. A fotoatividade dos sistemas de esquema Z mediado com metal pode ficar limitada pois essa blindagem diminui a capacidade do metal trabalhar como mediador de elétrons.^{113,114} Portanto, o esquema Z direto é recomendável para sistemas com as bandas de energia alinhadas, nos quais a transferência de cargas ocorre de forma eficiente. Já o esquema Z mediado é aconselhável para os sistemas em que o alinhamento

das bandas de energia não é ideal, exigindo o uso de um mediador para facilitar a transferência de carga entre os semicondutores.

Relatos da heterojunção g-C₃N₄/TiO₂ a partir de calcinação e sem mediador de elétrons mostram que o contato entre as superfícies poderia ser satisfatório.¹¹⁵ No caso, as nanopartículas de g-C₃N₄ cobrem parcialmente as nanopartículas de TiO₂ e isso favoreceu a formação da heterojunção g-C₃N₄/TiO₂ e a melhora da atividade catalítica do sistema. O catalisador que corresponde à heterojunção (g-C₃N₄/TiO₂) mostrou uma constante de reação aparente de $7,36 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para a decomposição de formaldeído, superando significativamente o TiO₂ puro, cujo valor foi de $3,53 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Isso representa um aumento de aproximadamente 2,1 vezes na atividade catalítica devido à formação da heterojunção de esquema Z entre g-C₃N₄ e TiO₂. O excesso de nitreto de carbono gráfico, entretanto, pode cobrir totalmente as nanopartículas de TiO₂, consequentemente diminuir a incidência de luz na superfície do catalisador e a excitação das nanopartículas de TiO₂. Isso faz com que a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco gerados no g-C₃N₄ aumente. Esses resultados evidenciam a dependência do fotocatalisador em relação a uma determinada quantidade ótima de g-C₃N₄.^{116,117}

O estudo da heterojunção de folhas bidimensionais de g-C₃N₄ com CoTiO₃ também foi realizado com base no esquema Z direto e relatou $858 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para a atividade fotocatalítica de produção de hidrogênio, com eficiência quântica de 38,4% a 365 nm e 3,23% a 420 nm $\pm$ 20 nm. Esse valor elevado da atividade fotocatalítica se dá devido ao forte contato das superfícies dos semicondutores.¹¹⁸ Outra junção estudada nesse mesmo esquema foi a do g-C₃N₄ com WO₃. Nessa junção foi observado a formação de campos elétricos internos ao realizar o contato entre as duas superfícies e foi encontrada uma taxa de atividade fotocatalítica de $3120 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para a produção de H₂.¹¹⁹ Já a heterojunção de g-C₃N₄/nanocarbono/ZnIn₂S₄ foi analisado através de uma heterojunção do esquema Z mediado, em que as nanofolhas de carbono atuaram no melhoramento da transferência e separação de cargas, refletindo na melhora da atividade fotocatalítica da produção do H₂.¹²⁰ O conjunto CdS/RGO/g-C₃N₄ foi analisado e o RGO (óxido de grafeno reduzido) foi utilizado como mediador de elétrons da heterojunção do esquema Z. Como o RGO apresenta excelente condutividade, a migração dos elétrons entre as

superfícies do CdS e do g-C₃N₄ ocorreu de forma acelerada e resultou em alta produtividade de H₂.¹²¹

10. Síntese, Vantagens e Limitações

A compreensão dos diferentes mecanismos de transferência de carga no g-C₃N₄ é essencial para avaliar as estratégias de modificação estrutural discutidas ao longo deste trabalho. A Figura 16 reúne esquematicamente os principais mecanismos eletrônicos associados ao g-C₃N₄ puro e às heterojunções do Tipo I, Tipo II, Tipo III e junções de Schottky, frequentemente utilizadas para melhorar sua atividade fotocatalítica. Cada diagrama ilustra o alinhamento das bandas de valência (VB) e de condução (CB) dos semicondutores, com seus respectivos potenciais eletroquímicos referenciados ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (NHE). Esse panorama integrado permite visualizar como as modificações afetam a separação dos pares elétron-buraco e, consequentemente, o desempenho do catalisador na fotólise da água.

Na Figura 12, é apresentada uma visão comparativa dos esquemas de transferência de carga do g-C₃N₄ puro e dos diferentes tipos de heterojunções mostrados anteriormente que são utilizadas para melhorar a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄. A figura reúne, em um único painel, os mecanismos de separação de cargas de cada tipo de junção, o que permite uma análise integrada e facilita a comparação entre as estratégias discutidas. Na figura, são apresentados gráficos de Potencial Eletroquímico (Volts – V) em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (NHE – *Normal Hydrogen Electrode*). Esses gráficos ilustram o potencial de bandas dos semicondutores e suas respectivas energias em relação ao potencial redox do hidrogênio. O NHE é utilizado como referência com um potencial de 0 V quando o pH = 0. A referência 0,0 V corresponde ao potencial do par H⁺/H₂, ou seja, o potencial no qual o hidrogênio molecular pode ser gerado. Valores mais negativos (subindo na escala a partir de 0 V) indicam maior potencial de redução, ou seja, possuem mais facilidade para ganhar elétrons e sofrem redução. Por outro lado, valores mais positivos (descendo na escala a partir de 0 V) indicam menor potencial de redução (ou maior potencial de oxidação), ou seja, possuem mais facilidade em perder elétrons e sofrem oxidação. A banda de condução, mais negativa, está associada ao poder de redução, enquanto a banda de valência, mais positiva, está

Tabela 1. Comparação entre os métodos direto e mediado da heterojunção do esquema Z

Esquema Z Direto	Esquema Z Mediado
Não necessita mediador	Precisa de um mediador
Elétrons migram na interface dos semicondutores	Elétrons migram através do mediador, que atua como ponte
Esquema mais simples	Esquema mais complexo e custoso
Semicondutores precisam ser compatíveis para uma boa eficiência	Semicondutores menos compatíveis

relacionada ao poder de oxidação. Se a banda de condução de um semicondutor estiver em um potencial mais negativo do que 0V, ele possui energia suficiente para reduzir H^+ a H_2 . Já quando a banda de valência apresenta um potencial acima de +1,23V, o semicondutor é capaz de oxidar a H_2O , formando O_2 . Os níveis eletrônicos mais baixos no eixo Y correspondem a menores energias. Assim, bandas de valência (VB) e condução (CB) posicionadas mais abaixo possuem menor energia em comparação com aquelas localizadas mais acima.⁹⁷

A forma como as modificações estruturais do g- C_3N_4 vistas acima são implementadas influencia diretamente as propriedades morfológicas, eletrônicas e catalíticas. Dessa forma, a escolha do método de síntese adequado é um fator crucial para o desempenho do material como fotocatalisador e para alcançar bons resultados. Após entender os fundamentos teóricos por trás da transferência de cargas, torna-se possível comparar os métodos de modificação do g- C_3N_4 de maneira mais criteriosa. Para isso, nesta seção, serão apresentadas duas tabelas complementares: a Tabela 2, que resume os principais tipos de modificações estruturais do g- C_3N_4 descritos na literatura, os métodos utilizados para obtê-las, suas vantagens e limitações; e a Tabela 3, que compara quantitativamente o desempenho fotocatalítico de diferentes catalisadores modificados. A

tabela apresenta a atividade fotocatalítica ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$), o *bandgap*, a área superficial específica e o aumento relativo na taxa de produção de H_2 em relação ao g- C_3N_4 puro, considerando diferentes estratégias como dopagem, formação de heterojunções, modificação morfológica e combinação dessas abordagens.

Enquanto a Tabela 2 apresenta uma análise qualitativa das técnicas de modificação e suas implicações estruturais, a Tabela 3 aprofunda essa discussão por meio de uma abordagem quantitativa. Os dados compilados permitem visualizar com clareza os impactos diretos de cada modificação - ou combinação de modificações - sobre o desempenho do g- C_3N_4 na produção de hidrogênio, facilitando a comparação entre diferentes estratégias e identificando aquelas com melhores resultados práticos.

Os valores apresentados na Tabela 3 refletem o desempenho relativo dos catalisadores modificados em relação aos catalisadores de referência utilizados em cada estudo específico. Isso significa que os aumentos relatados não são comparáveis entre si, já que cada artigo utiliza um material de partida e condições experimentais distintas. A tabela tem como objetivo apenas oferecer uma noção geral do impacto das modificações no desempenho fotocatalítico do g- C_3N_4 , e não deve ser interpretada como uma comparação direta entre os diferentes sistemas. Diferenças como área superficial,

Tabela 2. Principais métodos de modificação do g- C_3N_4 aplicados à fotocatalise da água

Tipo de Modificação	Método Comum	Vantagens	Limitações	Referências
Dopagem com não metais	Calcinação; Polimerização térmica; Tratamento hidrotermal ou solvotérmico; Oxidação	Normalmente processos simples e de baixo custo; Melhora a absorção de luz visível; Facilita a separação de cargas	Pode resultar em distribuição não uniforme do dopante; O excesso pode distorcer a estrutura do g- C_3N_4 ; Baixa eficiência em alguns casos	Staruk <i>et al.</i> ¹²² Ahmed <i>et al.</i> ¹²³ Xing <i>et al.</i> ¹²⁴
Dopagem metálica	Polimerização térmica ou Coprecipitação	Melhora transferência de carga e ativa sítios catalíticos, a adsorção de moléculas reativas H_2O e H^+ e a mobilidade das cargas e a eficiência da fotocorrente	Excesso pode causar recombinação ou perda estrutural; Alguns metais podem ser tóxicos; Em meio aquoso pode ocorrer lixiviação e comprometer a estabilidade	Yang <i>et al.</i> ¹²⁵ Mishra <i>et al.</i> ¹²⁶ Tang <i>et al.</i> ¹²⁷
Nanofolhas	Esfoliação térmica, química ou ultrassônica; Polimerização térmica de melamina; Método hidrotermal; Síntese assistida por microondas	Aumenta área superficial e número de sítios ativos; Melhora a difusão de reagentes e a separação de cargas	Pode reduzir cristalinidade ou estabilidade; Podem ser pouco escaláveis; Se muito finas podem se reaglomerar com o tempo	Saman <i>et al.</i> ¹²⁸ Banu <i>et al.</i> ¹²⁹ Luo <i>et al.</i> ¹³⁰
Heterojunção do Tipo II	Método hidrotermal; Solvotermia; Coprecipitação ou calcinação mista; Precipitação In Situ	Facilita a separação de cargas, melhora eficiência; maximiza absorção solar	Pode ocorrer separação de fases ou desalinhamento de bandas	Ge <i>et al.</i> ¹³¹ Nguyen <i>et al.</i> ¹³² Pham <i>et al.</i> ¹³³
Junção de Schottky	Fotodeposição de metais nobres	O campo elétrico favorece retenção de elétrons e reação redox; Melhora a eficiência quântica	Custo elevado de metais nobres; Pode ser sensível a condições como pH ou corrosão; Requer controle preciso na interface	Yang <i>et al.</i> ¹³⁴ Huang <i>et al.</i> ¹³⁵

Tabela 3. Comparação quantitativa entre g-C₃N₄ puro e com diferentes modificações quando aplicadas à fotocatalise da água

Tipo de Modificação	Atividade Fotocatalítica (μmol h ⁻¹ g ⁻¹)	Bandgap (eV)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Aumento Relativo na Taxa da Reação	Ref.
g-C ₃ N ₄ tubular dopado com P (Schottky)	184	2,70	17,4	3x	134
g-C ₃ N ₄ /Ti ₃ C ₂ dopado com P (Schottky)	565	-	17,6	5,3x	134
g-C ₃ N ₄ mesoporoso ^{1*}	240	-	170	4,5x	49, 71
Nanofolhas de g-C ₃ N ₄ dopadas com B ²⁺	1639,29	2,44	129,03	1,8x	71
Nanofolhas 2D de g-C ₃ N ₄ dopado simultaneamente com S, P e O	2480	2,34	23,2	5,3x	65
g-C ₃ N ₄ dopado com S	-	2,85	63	7,2x a 8x	70
Nanotubos de g-C ₃ N ₄ dopado com NH ₄ F	12,5	2,63	38	2,7x	72
g-C ₃ N ₄ dopado com grafeno	451	2,7	20,4	3,7x	135
Nanofolhas de MoO ₃ @g-C ₃ N ₄ (estrutura núcleo/casca)	2530,35	2,39	10 poro 39 nm	2,41x	136
Nanotubos de g-C ₃ N ₄	740	2,99	206	5,3x	137
Nanofitas de g-C ₃ N ₄ dopadas com Mn	197,78	2,56	134	7,71x	74
Nanofolhas ultrafinas de g-C ₃ N ₄ dopadas com Fe (0,5%)	536	2,59	236,52	1,8x [§] 6x ^{§§}	77
Nanofolhas de g-C ₃ N ₄ dopadas com Pt	4210,8	2,78	103,5	4,33x	96
Nanofios CdS@g-C ₃ N ₄ (estrutura núcleo/casca)	4152	2,4	22,9	2,07x	98
Nanobelts 3D de TiO ₂ preto com o g-C ₃ N ₄ (b-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄)	555,8	2,32	29,3	5,01x	101
MoS ₂ /Ni@NiO/g-C ₃ N ₄	7 980	-	66,4	5x	138
WO ₃ /g-C ₃ N ₄ (Esquema Z)	110	2,8	-	2x	139
Nanocomposto de g-C ₃ N ₄ /CoO	651,3	-	111	3x	140
CoTiO ₃ /g-C ₃ N ₄ (esquema Z)	858	2,78	-	2x	117
g-C ₃ N ₄ /WO ₃ (tipo <i>host/guest</i>)	3120	2,6 e 2,7	34	7x	118
CdS/g-C ₃ N ₄ (com RGO*)	676,5	2,25	98,4	8,6x	120

^{1*}Síntese usando nanopartículas de sílica com molde rígido. ^{2*}Síntese por polimerização térmica. [§]Comparado com nanofolhas. ^{§§}Comparado com g-C₃N₄ Bulk. *Óxido de grafeno reduzido.

método de síntese e presença de cocatalisadores podem influenciar significativamente os resultados observados.

A análise comparativa apresentada na Tabela 3 evidencia que nenhuma modificação isolada é universalmente superior em todos os aspectos - eficiência, *bandgap*, área superficial e estabilidade. Entretanto, observa-se que abordagens combinadas, como a dopagem associada à modificação morfológica (ex.: nanofolhas 2D dopadas com S, P e O), apresentam resultados notavelmente elevados de produção de H₂, alcançando até 2480 μmol h⁻¹ g⁻¹, com aumentos relativos superiores a 5 vezes em relação ao catalisador puro.

A introdução de metais nobres como a platina (Pt), embora onerosos, também se mostrou altamente eficaz, com taxa de 4210,8 μmol h⁻¹ g⁻¹, o maior valor registrado entre os sistemas com metais nobres analisados, devido à formação de junções de Schottky que facilitam a separação de cargas. Por outro lado, estruturas morfológicas como nanotubos e nanofolhas, mesmo sem dopagem metálica, já propiciam melhorias expressivas, principalmente pela ampliação da área superficial e, conseqüentemente, do número de sítios ativos.

No que se refere à construção de heterojunções, os esquemas do tipo Z - especialmente os mediados por

nanocarbonos ou óxidos condutores - demonstraram grande potencial para a migração eficiente das cargas fotoexcitadas, com exemplos como o compósito CdS/g-C₃N₄/RGO, que apresentou uma atividade 8,6 vezes maior que o catalisador puro. Essa estratégia, além de melhorar a eficiência quântica, também favorece a estabilidade dos materiais frente a ciclos sucessivos de uso.

Outra heterojunção significativa é o sistema ternário MoS₂/Ni@NiO/g-C₃N₄, que atingiu a taxa de produção de hidrogênio de 7980 μmol h⁻¹ g⁻¹ - o maior valor registrado entre todos os sistemas analisados. A presença simultânea do MoS₂ (bom condutor e catalisador) e da fase Ni@NiO (facilitadora da separação de cargas) contribui decisivamente para a eficiência fotocatalítica observada.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que as estratégias mais eficazes para otimização da atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ são aquelas que integram diferentes mecanismos sinérgicos, como: Modificações morfológicas para aumento da área superficial; dopagens controladas (principalmente com não-metais) para ajuste do *bandgap*; formação de heterojunções e junções de Schottky, que favorecem a separação e migração de cargas.

Esses dados reforçam a ideia de que a associação de múltiplas abordagens é, até o momento, a *via* mais eficiente

para elevar o desempenho do g-C₃N₄ na fotoprodução de hidrogênio. A escolha entre essas rotas deve considerar também fatores como custo, escalabilidade e estabilidade dos materiais ao longo dos ciclos catalítico.

11. Conclusão

O g-C₃N₄ tem recebido grande atenção como fotocatalisador para o desprendimento do hidrogênio devido às suas propriedades químicas e alta estabilidade. No entanto, a eficiência do processo catalítico ainda não atingiu um nível satisfatório. Diante disso, e considerando a importância de buscar por novas formas de energia, diversos grupos de pesquisa têm explorado estratégias para obter o melhoramento da eficiência dessa reação. Além de modificações como controle de defeitos, efeito de ressonância plasmonica de superfície (SPR) e sensibilização por corante, as principais estratégias de aprimoramento do g-C₃N₄ incluem dopagem, heterojunção e ajustes morfológicos. Esta revisão destacou possíveis modificações que podem contribuir para uma separação de cargas fotogeradas mais eficiente, redução do *bandgap*, ampliação do espectro de absorção de luz visível e diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron-buraco.

A seleção do método de modificação do g-C₃N₄ depende dos objetivos específicos da modificação. Por exemplo, dopagens com não-metais são úteis para ajustar o *bandgap* e expandir a absorção na faixa do visível, enquanto a formação de heterojunções visa principalmente a separação eficiente de cargas fotogeradas. Já as junções de Schottky são eficazes na retenção de elétrons para reações redox, embora impliquem em custos mais altos quando metais nobres são utilizados. Dessa forma, compreender essas opções e suas implicações é essencial para guiar o desenvolvimento racional de catalisadores baseados em g-C₃N₄ com desempenho otimizado.

Embora avanços significativos já tenham sido alcançados, ainda há muitos desafios a serem superados para viabilizar o uso do g-C₃N₄ como catalisador no desprendimento do hidrogênio em larga escala. Entre as heterojunções estudadas, o Esquema Z se destaca como uma abordagem mais promissora, merecendo maior atenção em comparação com a heterojunção tradicional. Além disso, a associação da heterojunção e da dopagem com modificações morfológicas pode potencializar os ganhos em eficiência. Nesse contexto, o g-C₃N₄ em estrutura 2D tem despertado grande interesse devido ao seu desempenho promissor.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

1. Martha, S.; Nashim, A.; Parida, K. M. Facile synthesis of highly active g-C₃N₄ for efficient hydrogen production under visible light. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 7816. [Crossref]
2. Wu, P.; Wang, J.; Zhao, J.; Guo, L.; Osterloh, F. E. Structure defects in g-C₃N₄ limit visible light driven hydrogen evolution and photovoltage. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 20338. [Crossref]
3. Martin, D. J.; Qiu, K.; Shevlin, S. A.; Handoko, A. D.; Chen, X.; Guo, Z.; Tang, J. Highly Efficient Photocatalytic H₂ Evolution from Water using Visible Light and Structure-Controlled Graphitic Carbon Nitride. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 9240. [Crossref]
4. Li, Z.; Li, B.; Peng, S.; Li, D.; Yang, S.; Fang, Y. Novel visible light-induced g-C₃N₄ quantum dot/BiPO₄ nanocrystal composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange. *RSC Advances* **2014**, *4*, 35144. [Crossref]
5. Zhu, J.; Hu, L.; Zhao, P.; Lee, L. Y. S.; Wong, K.-Y. Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 851. [Crossref]
6. Liu, F.; Shi, C.; Guo, X.; He, Z.; Pan, L.; Huang, Z.-F.; Zhang, X.; Zou, J.-J. Rational Design of Better Hydrogen Evolution Electrocatalysts for Water Splitting: A Review. *Advanced Science* **2022**, *9*, 2200307. [Crossref]
7. Khan, M. A.; Zhao, H.; Zou, W.; Chen, Z.; Cao, W.; Fang, J.; Xu, J.; Zhang, L.; Zhang, J. Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. *Electrochemical Energy Reviews* **2018**, *1*, 483. [Crossref]
8. Tahir, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J.; Wang, Z. L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. *Nano Energy* **2017**, *37*, 136. [Crossref]
9. Vidas, L.; Castro, R. Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with a Focus on Green-Electrolysis. *Applied Sciences* **2021**, *11*, 11363. [Crossref]
10. Grigoriev, S. A.; Fateev, V. N.; Bessarabov, D. G.; Millet, P. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 26036. [Crossref]
11. Schalenbach, M.; Tjarks, G.; Carmo, M.; Lueke, W.; Mueller, M.; Stolten, D. Acidic or Alkaline? Towards a New Perspective on the Efficiency of Water Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*, F3197. [Crossref]
12. Zoulias, E.; Varkarakis, E.; Lymberopoulos, N.; Christodoulou, C. N.; Karagiorgis, G. N. A REVIEW ON WATER ELECTROLYSIS 2004.
13. Gomes, J. Eletrólise da água na obtenção de hidrogênio. *Revista de Ciência Elementar* **2022**, *10*. [Crossref]
14. Acar, C.; Dincer, I.; Naterer, G. F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. *International Journal of Energy Research* **2016**, *40*, 1449. [Crossref]
15. Rahman, M. Z.; Kibria, M. G.; Mullins, C. B. Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 1887. [Crossref]

16. Du, Y.; Li, B.; Xu, G.; Wang, L. Recent advances in interface engineering strategy for highly-efficient electrocatalytic water splitting. *InfoMat* **2023**, *5*, e12377. [\[Crossref\]](#)
17. Appel, A. M.; Helm, M. L. Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst. *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 630. [\[Crossref\]](#)
18. Anantharaj, S.; Ede, S. R.; Karthick, K.; Sam Sankar, S.; Sangeetha, K.; Karthik, P. E.; Kundu, S. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment. *Energy Environmental Science* **2018**, *11*, 744. [\[Crossref\]](#)
19. Terlouw, T.; Bauer, C.; McKenna, R.; Mazzotti, M. Large-scale hydrogen production via water electrolysis: a techno-economic and environmental assessment. *Energy Environmental Science* **2022**, *15*, 3583. [\[Crossref\]](#)
20. Roger, I.; Shipman, M. A.; Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 0003. [\[Crossref\]](#)
21. William D. Callister, Jr., D. G. R. *Materials Science and Engineering An Introduction* Wiley, 2017.
22. Narang, P.; Garcia, C. A. C.; Felser, C. The topology of electronic band structures. *Nature Materials* **2021**, *20*, 293. [\[Crossref\]](#)
23. Almomani, F.; Al-Rababah, A.; Tawalbeh, M.; Al-Othman, A. A comprehensive review of hydrogen generation by water splitting using 2D nanomaterials: Photo vs electro-catalysis. *Fuel* **2023**, *332*, 125905. [\[Crossref\]](#)
24. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL* 1998.
25. Lima, P. H. C.; Fonseca, D. F.; Braz, C. J. F.; Cunha, C. T. C. Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromáticas: Uma Revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2018**, *13*, 1. [\[Crossref\]](#)
26. Patnaik, S.; Martha, S.; Parida, K. M. An overview of the structural, textural and morphological modulations of g-C₃N₄ towards photocatalytic hydrogen production. *RSC Advances* **2016**, *6*, 46929. [\[Crossref\]](#)
27. Zuluaga, S.; Liu, L.-H.; Shafiq, N.; Rupich, S. M.; Veyan, J.-F.; Chabal, Y. J.; Thonhauser, T. Structural band-gap tuning in g-C₃N₄. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 957. [\[Crossref\]](#)
28. Wen, J.; Xie, J.; Chen, X.; Li, X. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science* **2017**, *391*, 72. [\[Crossref\]](#)
29. Maeda, K.; Domen, K. New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 7851. [\[Crossref\]](#)
30. Tan, X.; Kou, L.; Tahini, H. A.; Smith, S. C. Conductive Graphitic Carbon Nitride as an Ideal Material for Electrocatalytically Switchable CO₂ Capture. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 17636. [\[Crossref\]](#)
31. Chen, S.; Hu, Y.; Meng, S.; Fu, X. Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *150–151*, 564. [\[Crossref\]](#)
32. Ling, G. Z. S.; Oh, V. B.-Y.; Haw, C. Y.; Tan, L.-L.; Ong, W.-J. g-C₃N₄ Photocatalysts: Utilizing Electron–Hole Pairs for Boosted Redox Capability in Water Splitting. *Energy Material Advances* **2025**, *4*, 0038. [\[Crossref\]](#)
33. Fu, J.; Yu, J.; Jiang, C.; Cheng, B. g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1701503. [\[Crossref\]](#)
34. Zhang, J.; Chen, X.; Takanebe, K.; Maeda, K.; Domen, K.; Epping, J. D.; Fu, X.; Antonietti, M.; Wang, X. Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 441. [\[Crossref\]](#)
35. Wang, X.; Maeda, K.; Chen, X.; Takanebe, K.; Domen, K.; Hou, Y.; Fu, X.; Antonietti, M. Polymer Semiconductors for Artificial Photosynthesis: Hydrogen Evolution by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1680. [\[Crossref\]](#)
36. Su, K.; Deng, S.; Li, L.; Qin, Q.; Yang, J.; Chen, Y.; Zhang, S.; Chen, J. g-C₃N₄ Derived Materials for Photocatalytic Hydrogen Production: A Mini Review on Design Strategies. *Journal of Renewable Materials* **2022**, *10*, 653. [\[Crossref\]](#)
37. Wan, Y.; Zhao On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2821. [\[Crossref\]](#)
38. Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 68. [\[Crossref\]](#)
39. Long, B.; Lin, J.; Wang, X. Thermally-induced desulfurization and conversion of guanidine thiocyanate into graphitic carbon nitride catalysts for hydrogen photosynthesis. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 2942. [\[Crossref\]](#)
40. Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4893. [\[Crossref\]](#)
41. Goettmann, F.; Thomas, A.; Antonietti, M. Metal-Free Activation of CO₂ by Mesoporous Graphitic Carbon Nitride. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 2717. [\[Crossref\]](#)
42. Iqbal, O.; Ali, H.; Li, N.; Al-Sulami, A. I.; F Alshammari, K.; Abd-Rabboh, H. S. M.; Al-Hadeethi, Y.; Din, I. U.; Alharthi, A. I.; Altamimi, R.; Zada, A.; Wang, Z.; Hayat, A.; Zahid Ansari, M. A review on the synthesis, properties, and characterizations of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for energy conversion and storage applications. *Materials Today Physics* **2023**, *34*, 101080. [\[Crossref\]](#)
43. Rono, N.; Kibet, J. K.; Martincigh, B. S.; Nyamori, V. O. A review of the current status of graphitic carbon nitride. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2021**, *46*, 189. [\[Crossref\]](#)
44. Reza Gholipour, M.; Dinh, C.-T.; Béland, F.; Do, T.-O. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. *Nanoscale* **2015**, *7*, 8187. [\[Crossref\]](#)
45. Ribeiro, G. F.; Junior, A. B. The global energy matrix and use of agricultural residues for bioenergy production: A review with inspiring insights that aim to contribute to deliver solutions for society and industrial sectors through suggestions for future

- research. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy* **2023**, *41*, 1283. [Crossref]
46. Wang, J.; Zhang, C.; Shen, Y.; Zhou, Z.; Yu, J.; Li, Y.; Wei, W.; Liu, S.; Zhang, Y. Environment-friendly preparation of porous graphite-phase polymeric carbon nitride using calcium carbonate as templates, and enhanced photoelectrochemical activity. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 5126. [Crossref]
 47. Taguchi, A.; Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77*, 1. [Crossref]
 48. Deng, P.; Gan, M.; Zhang, X.; Li, Z.; Hou, Y. Non-noble-metal Ni nanoparticles modified N-doped g-C₃N₄ for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 30084. [Crossref]
 49. Shi, L.; Liang, L.; Wang, F.; Liu, M.; Chen, K.; Sun, K.; Zhang, N.; Sun, J. Higher Yield Urea-Derived Polymeric Graphitic Carbon Nitride with Mesoporous Structure and Superior Visible-Light-Responsive Activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3*, 3412. [Crossref]
 50. Lu, A.-H.; Schüth, F. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1793. [Crossref]
 51. Yang, H.; Zhao, D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 1217. [Crossref]
 52. Kumar, S.; Surendar, T.; Kumar, B.; Baruah, A.; Shanker, V. Synthesis of highly efficient and recyclable visible-light responsive mesoporous g-C₃N₄ photocatalyst via facile template-free sonochemical route. *RSC Advances* **2014**, *4*, 8132. [Crossref]
 53. Goettmann, F.; Fischer, A.; Antonietti, M.; Thomas, A. Metal-free catalysis of sustainable Friedel–Crafts reactions: direct activation of benzene by carbon nitrides to avoid the use of metal chlorides and halogenated compounds. *Chemical Communications* **2006**, 4530. [Crossref]
 54. Fukasawa, Y.; Takanabe, K.; Shimojima, A.; Antonietti, M.; Domen, K.; Okubo, T. Synthesis of Ordered Porous Graphitic-C₃N₄ and Regularly Arranged Ta₃N₅ Nanoparticles by Using Self-Assembled Silica Nanospheres as a Primary Template. *Chemistry - An Asian Journal* **2011**, *6*, 103. [Crossref]
 55. Zhang, Y.; Schnepf, Z.; Cao, J.; Ouyang, S.; Li, Y.; Ye, J.; Liu, S. Biopolymer-Activated Graphitic Carbon Nitride towards a Sustainable Photocathode Material. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2163. [Crossref]
 56. Xu, J.; Wang, Y.; Zhu, Y. Nanoporous Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Performance. *Langmuir* **2013**, *29*, 10566. [Crossref]
 57. Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M.; Zhang, Y. Facile One-Pot Synthesis of Nanoporous Carbon Nitride Solids by Using Soft Templates. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 435. [Crossref]
 58. Shen, W.; Ren, L.; Zhou, H.; Zhang, S.; Fan, W. Facile one-pot synthesis of bimodal mesoporous carbon nitride and its function as a lipase immobilization support. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3890. [Crossref]
 59. Dong, J.; Zhang, Y.; Hussain, M. I.; Zhou, W.; Chen, Y.; Wang, L. N. g-C₃N₄: Properties, pore modifications, and photocatalytic applications. *Nanomaterials* **2022**, *12*. [Crossref]
 60. Li, X.; Shan, J.; Zhang, W.; Su, S.; Yuwen, L.; Wang, L. Recent Advances in Synthesis and Biomedical Applications of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Small* **2017**, *13*, 1602660. [Crossref]
 61. Wu, M.; Hou, P.; Dong, L.; Cai, L.; Chen, Z.; Zhao, M.; Li, J. Manganese dioxide nanosheets: from preparation to biomedical applications. *International Journal of Nanomedicine* **2019**, *14*, 4781. [Crossref]
 62. Yang, Y.; Chen, J.; Mao, Z.; An, N.; Wang, D.; Fahlman, B. D. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets with an extended visible-light-responsive range for significant enhancement of photocatalysis. *RSC Advances* **2017**, *7*, 2333. [Crossref]
 63. Liang, Q.; Li, Z.; Huang, Z.-H.; Kang, F.; Yang, Q.-H. Holey Graphitic Carbon Nitride Nanosheets with Carbon Vacancies for Highly Improved Photocatalytic Hydrogen Production. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 6885. [Crossref]
 64. Liu, J.; Wang, H.; Antonietti, M. Graphitic carbon nitride “reloaded”: emerging applications beyond (photo)catalysis. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 2308. [Crossref]
 65. Liu, Q.; Shen, J.; Yu, X.; Yang, X.; Liu, W.; Yang, J.; Tang, H.; Xu, H.; Li, H.; Li, Y.; Xu, J. Unveiling the origin of boosted photocatalytic hydrogen evolution in simultaneously (S, P, O)-Codoped and exfoliated ultrathin g-C₃N₄ nanosheets. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *248*, 84. [Crossref]
 66. Yang, C.; Teng, W.; Song, Y.; Cui, Y. C-I codoped porous g-C₃N₄ for superior photocatalytic hydrogen evolution. *Chinese Journal of Catalysis* **2018**, *39*, 1615. [Crossref]
 67. Wu, M.; Zhang, J.; He, B.; Wang, H.; Wang, R.; Gong, Y. In-situ construction of coral-like porous P-doped g-C₃N₄ tubes with hybrid 1D/2D architecture and high efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *241*, 159. [Crossref]
 68. Qi, K.; Cui, N.; Zhang, M.; Ma, Y.; Wang, G.; Zhao, Z.; Khataee, A. Ionic liquid-assisted synthesis of porous boron-doped graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen production. *Chemosphere* **2021**, *272*, 129953. [Crossref]
 69. Wang, Y.; Li, Y.; Zhao, J.; Wang, J.; Li, Z. g-C₃N₄/B doped g-C₃N₄ quantum dots heterojunction photocatalysts for hydrogen evolution under visible light. *International Journal Hydrogen of Energy* **2019**, *44*, 618. [Crossref]
 70. Liu, G.; Niu, P.; Sun, C.; Smith, S. C.; Chen, Z.; Lu, G. Q. (Max); Cheng, H.-M. Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 11642. [Crossref]
 71. Xia, X.; Xie, C.; Xu, B.; Ji, X.; Gao, G.; Yang, P. Role of B-doping in g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic NO removal and H₂ generation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2022**, *105*, 303. [Crossref]
 72. Wang, Y.; Di, Y.; Antonietti, M.; Li, H.; Chen, X.; Wang, X. Excellent Visible-Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5119. [Crossref]
 73. Pan, H.; Zhang, Y.-W.; Shenoy, V. B.; Gao, H. Ab Initio Study on a Novel Photocatalyst: Functionalized Graphitic Carbon Nitride Nanotube. *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 99. [Crossref]

74. Wang, J.-C.; Cui, C.-X.; Kong, Q.-Q.; Ren, C.-Y.; Li, Z.; Qu, L.; Zhang, Y.; Jiang, K. Mn-Doped g-C₃N₄ Nanoribbon for Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting Coupling with Methylene Blue Degradation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 8754. [Crossref]
75. Liu, H.; Liang, J.; Fu, S.; Li, L.; Cui, J.; Gao, P.; Zhao, F.; Zhou, J. N doped carbon quantum dots modified defect-rich g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic combined pollutions degradation and hydrogen evolution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, *591*, 124552. [Crossref]
76. Wang, Y.; Zhao, S.; Zhang, Y.; Fang, J.; Chen, W.; Yuan, S.; Zhou, Y. Facile Synthesis of Self-Assembled g-C₃N₄ with Abundant Nitrogen Defects for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 10200. [Crossref]
77. Gao, J.; Wang, Y.; Zhou, S.; Lin, W.; Kong, Y. A Facile One-Step Synthesis of Fe-Doped g-C₃N₄ Nanosheets and Their Improved Visible-Light Photocatalytic Performance. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1708. [Crossref]
78. Xiong, T.; Cen, W.; Zhang, Y.; Dong, F. Bridging the g-C₃N₄ Interlayers for Enhanced Photocatalysis. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 2462. [Crossref]
79. Song, Y.; Li, Z.; Yang, C.; Zhang, X.; Wang, Q.; Wen, X.; Zhang, H.; Huang, L. Facile synthesis method of C self-doped g-C₃N₄ and its performance in photodegradation of sulfamethoxazole. *Separation and Purification Technology* **2024**, *338*, 126548. [Crossref]
80. Wei, F.; Liu, Y.; Zhao, H.; Ren, X.; Liu, J.; Hasan, T.; Chen, L.; Li, Y.; Su, B.-L. Oxygen self-doped g-C₃N₄ with tunable electronic band structure for unprecedentedly enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale* **2018**, *10*, 4515. [Crossref]
81. Patnaik, S.; Sahoo, D. P.; Parida, K. Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: A review. *Carbon NY* **2021**, *172*, 682. [Crossref]
82. Liu, Q.; Chen, T.; Guo, Y.; Zhang, Z.; Fang, X. Ultrathin g-C₃N₄ nanosheets coupled with carbon nanodots as 2D/0D composites for efficient photocatalytic H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *193*, 248. [Crossref]
83. Kittel, C.; Kroemer, H. *Thermal Physics*, second edition 1980.
84. Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1601694. [Crossref]
85. Yang, H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin* **2021**, *142*, 111406. [Crossref]
86. Que, M.; Cai, W.; Chen, J.; Zhu, L.; Yang, Y. Recent advances in g-C₃N₄ composites within four types of heterojunctions for photocatalytic CO₂ reduction. *Nanoscale* **2021**, *13*, 6692. [Crossref]
87. Molaei, M. J. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) synthesis and heterostructures, principles, mechanisms, and recent advances: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 32708. [Crossref]
88. Li, X.; Shen, R.; Ma, S.; Chen, X.; Xie, J. Graphene-based heterojunction photocatalysts. *Applied Surface Science* **2018**, *430*, 53. [Crossref]
89. Low, J.; Cao, S.; Yu, J.; Wageh, S. Two-dimensional layered composite photocatalysts. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 10768. [Crossref]
90. Eshete, M.; Yang, L.; Sharman, E.; Li, X.; Wang, X.; Zhang, G.; Jiang, J. Enabling Efficient Charge Separation for Optoelectronic Conversion via an Energy-Dependent Z-Scheme n-Semiconductor–Metal–p-Semiconductor Schottky Heterojunction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 3313. [Crossref]
91. You, J.; Si, C.; Zhou, J.; Sun, Z. Contacting MoS₂ to MXene: Vanishing p-Type Schottky Barrier and Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 3719. [Crossref]
92. Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5234. [Crossref]
93. Qin, M.-Z.; Fu, W.-X.; Guo, H.; Niu, C.-G.; Huang, D.-W.; Liang, C.; Yang, Y.-Y.; Liu, H.-Y.; Tang, N.; Fan, Q.-Q. 2D/2D Heterojunction systems for the removal of organic pollutants: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2021**, *297*, 102540. [Crossref]
94. Xu, Q.; Zhang, L.; Cheng, B.; Fan, J.; Yu, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. *Chem* **2020**, *6*, 1543. [Crossref]
95. Liu, M.; Xia, P.; Zhang, L.; Cheng, B.; Yu, J. Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of g-C₃N₄ Nanosheets via Optimal Photodeposition of Pt as Cocatalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, *6*, 10472. [Crossref]
96. Cao, S.; Jiang, J.; Zhu, B.; Yu, J. Shape-dependent photocatalytic hydrogen evolution activity over a Pt nanoparticle coupled g-C₃N₄ photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 19457. [Crossref]
97. Huang, D.; Yan, X.; Yan, M.; Zeng, G.; Zhou, C.; Wan, J.; Cheng, M.; Xue, W. Graphitic Carbon Nitride-Based Heterojunction Photoactive Nanocomposites: Applications and Mechanism Insight. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 21035. [Crossref]
98. Zhang, J.; Wang, Y.; Jin, J.; Zhang, J.; Lin, Z.; Huang, F.; Yu, J. Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution and Enhanced Photostability of Core/Shell CdS/g-C₃N₄ Nanowires. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 10317. [Crossref]
99. Liu, L.; Qi, Y.; Hu, J.; Liang, Y.; Cui, W. Efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution and enhanced photostability of core@shell Cu₂O@g-C₃N₄ octahedra. *Applied Surface Science* **2015**, *351*, 1146. [Crossref]
100. Zhang, J.; Zhang, M.; Sun, R.-Q.; Wang, X. A Facile Band Alignment of Polymeric Carbon Nitride Semiconductors to Construct Isotype Heterojunctions. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10145. [Crossref]
101. Shen, L.; Xing, Z.; Zou, J.; Li, Z.; Wu, X.; Zhang, Y.; Zhu, Q.; Yang, S.; Zhou, W. Black TiO₂ nanobelts/g-C₃N₄ nanosheets Laminated Heterojunctions with Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Scientific Reports* **2017**, *7*, 41978. [Crossref]
102. Lin, Y.; Shi, H.; Jiang, Z.; Wang, G.; Zhang, X.; Zhu, H.; Zhang, R.; Zhu, C. Enhanced optical absorption and photocatalytic H₂ production activity of g-C₃N₄/TiO₂ heterostructure by interfacial

- coupling: A DFT+*U* study. *International Journal do Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9903. [Crossref]
103. Chunjuan Zhang; Xuejun Cao; Chunjie Zheng Preparation of MoS₂/Ni@NiO/g-C₃N₄ composite catalyst and its photocatalytic performance for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *51*, 1078. [Crossref]
 104. Zhou, P.; Yu, J.; Jaroniec, M. All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 4920. [Crossref]
 105. Salazar-Marín, D.; Oza, G.; Real, J. A. D.; Cervantes-Urbe, A.; Pérez-Vidal, H.; Kesarla, M. K.; Torres, J. G. T.; Godavarthi, S. Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. *Applied Surface Science Advances* **2024**, *19*. [Crossref]
 106. Balapure, A.; Ray Dutta, J.; Ganesan, R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials. *RSC Applied Interfaces* **2024**, *1*, 43. [Crossref]
 107. Malefane, M. E.; Mafa, P. J.; Managa, M.; Nkambule, T. T. I.; Kuvarega, A. T. Understanding the Principles and Applications of Dual Z-Scheme Heterojunctions: How Far Can We Go?. *The Journal Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 1029. [Crossref]
 108. Xu, Q.; Zhang, L.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A.; Jaroniec, M. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* **2018**, *21*, 1042. [Crossref]
 109. Jia, Q.; Iwase, A.; Kudo, A. BiVO₄-Ru/SrTiO₃-Rh composite Z-scheme photocatalyst for solar water splitting. *Chemical Science* **2014**, *5*, 1513. [Crossref]
 110. Sasaki, Y.; Nemoto, H.; Saito, K.; Kudo, A. Solar Water Splitting Using Powdered Photocatalysts Driven by Z-Schematic Interparticle Electron Transfer without an Electron Mediator. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17536. [Crossref]
 111. Jia, J.; Zhang, Q.; Li, K.; Zhang, Y.; Liu, E.; Li, X. Recent advances on g-C₃N₄-based Z-scheme photocatalysts: Structural design and photocatalytic applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 196. [Crossref]
 112. Zheng, Y.; Lin, L.; Wang, B.; Wang, X. Graphitic Carbon Nitride Polymers toward Sustainable Photoredox Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 12868. [Crossref]
 113. Maeda, K. Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1486. [Crossref]
 114. Wang, Q.; Hisatomi, T.; Jia, Q.; Tokudome, H.; Zhong, M.; Wang, C.; Pan, Z.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Li, Y.; Sharp, I. D.; Kudo, A.; Yamada, T.; Domen, K. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nature Materials* **2016**, *15*, 611. [Crossref]
 115. Yu, J.; Wang, S.; Low, J.; Xiao, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 16883. [Crossref]
 116. Jo, W.-K.; Adinaveen, T.; Vijaya, J. J.; Sagaya Selvam, N. C. Synthesis of MoS₂ nanosheet supported Z-scheme TiO₂/g-C₃N₄ photocatalysts for the enhanced photocatalytic degradation of organic water pollutants. *RSC Advances* **2016**, *6*, 10487. [Crossref]
 117. Jo, W.-K.; Natarajan, T. S. Influence of TiO₂ morphology on the photocatalytic efficiency of direct Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ photocatalysts for isoniazid degradation. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 549. [Crossref]
 118. Ye, R.; Fang, H.; Zheng, Y.-Z.; Li, N.; Wang, Y.; Tao, X. Fabrication of CoTiO₃/g-C₃N₄ Hybrid Photocatalysts with Enhanced H₂ Evolution: Z-Scheme Photocatalytic Mechanism Insight. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 13879. [Crossref]
 119. Yu, W.; Chen, J.; Shang, T.; Chen, L.; Gu, L.; Peng, T. Direct Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ photocatalyst with atomically defined junction for H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *219*, 693. [Crossref]
 120. Shi, F.; Chen, L.; Chen, M.; Jiang, D. A g-C₃N₄/nanocarbon/ZnIn₂S₄ nanocomposite: an artificial Z-scheme visible-light photocatalytic system using nanocarbon as the electron mediator. *Chemical Communications* **2015**, *51*, 17144. [Crossref]
 121. Jo, W.-K.; Selvam, N. C. S. Z-scheme CdS/g-C₃N₄ composites with RGO as an electron mediator for efficient photocatalytic H₂ production and pollutant degradation. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *317*, 913. [Crossref]
 122. Starukh, H.; Praus, P. Doping of Graphitic Carbon Nitride with Non-Metal Elements and Its Applications in Photocatalysis. *Catalysts* **2020**, *10*, 1119. [Crossref]
 123. Ahmed, M. A.; Mahmoud, S. A.; Mohamed, A. A. Unveiling the photocatalytic potential of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄): a state-of-the-art review. *RSC Advances* **2024**, *14*, 25629. [Crossref]
 124. Xing, W.; Cheng, K.; Zhang, Y.; Ran, J.; Wu, G. Incorporation of Nonmetal Group Dopants into g-C₃N₄ Framework for Highly Improved Photocatalytic H₂ Production. *Nanomaterials* **2021**, *11*. [Crossref]
 125. Yang, Y.; Niu, W.; Dang, L.; Mao, Y.; Wu, J.; Xu, K. Recent Progress in Doped g-C₃N₄ Photocatalyst for Solar Water Splitting: A Review. *Frontiers in Chemistry* **2022**, Volume 10-2022. [Crossref]
 126. Mishra, S. R.; Gadore, V.; Ahmaruzzaman, Md. Sustainability-driven photocatalysis: oxygen-doped g-C₃N₄ for organic contaminant degradation. *RSC Sustainability* **2024**, *2*, 91. [Crossref]
 127. Tang, J.; Guo, C.; Wang, T.; Cheng, X.; Huo, L.; Zhang, X.; Huang, C.; Major, Z.; Xu, Y. A review of g-C₃N₄-based photocatalytic materials for photocatalytic CO₂ reduction. *Carbon Neutralization* **2024**, *3*, 557. [Crossref]
 128. Saman, F.; Se Ling, C. H.; Ayub, A.; Rafeny, N. H. B.; Mahadi, A. H.; Subagyo, R.; Nugraha, R. E.; Prasetyoko, D.; Bahruji, H. Review on synthesis and modification of g-C₃N₄ for photocatalytic H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy* **2024**, *77*, 1090. [Crossref]
 129. Banu, A.; Sinha, B.; Sikdar, S. Synthesis of polymeric 2D-graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets for sustainable photodegradation of organic pollutants. *Heliyon* **2024**, *10*, e33354. [Crossref]
 130. Luo, X.; Dong, Y.; Wang, D.; Duan, Y.; Lei, K.; Mao, L.; Li, Y.; Zhao, Q.; Sun, Y. Facile synthesis of g-C₃N₄ nanosheets for effective degradation of organic pollutants via ball milling. *Reviews on Advanced Materials Science* **2023**, *62*. [Crossref]

131. Ge, F.; Li, X.; Wu, M.; Ding, H.; Li, X. A type II heterojunction $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for the heterogeneous photo-Fenton degradation of phenol. *RSC Advances* **2022**, *12*, 8300. [[Crossref](#)]
132. Nguyen Thi, T. H.; Huu, H. T.; Phi, H. N.; Nguyen, V. P.; Le, Q. D.; Thi, L. N.; Trang Phan, T. T.; Vo, V. A facile synthesis of $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2022**, *7*, 100402. [[Crossref](#)]
133. Pham, M.-T.; Luu, H. Q.; Nguyen, T.-M. T.; Tran, H.-H.; You, S.-J.; Wang, Y.-F. Rapid and Scalable Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Heterojunction for Highly Efficient Photocatalytic NO Removal under Visible Light. *Aerosol and Air Quality Research* **2021**, *21*, 210276. [[Crossref](#)]
134. Yang, Y.; Zhuotong, Z.; Zeng, G.; Huang, D.; Xiao, R.; Zhang, C.; Zhou, C.; Xiong, W.; Wang, W.; Cheng, M.; Xue, W.; Guo, H.; Tang, X.; he, R. Ti_3C_2 MXene/porous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ interfacial Schottky junction for boosting spatial charge separation in photocatalytic H_2O_2 production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *258*, 117956. [[Crossref](#)]
135. Huang, K.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, L.; Wang, W.; Meng, X. Self-assembly synthesis of phosphorus-doped tubular $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene Schottky junction for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *Green Energy & Environment* **2023**, *8*, 233. [[Crossref](#)]