

은 장식 이종접합 질화탄소를 이용한 가시광선 조건에서의 항생제 분해 연구

Degradation of Antibiotics Using Silver Decorated Heterojunction Carbon Nitride under Visible Light

이 태 윤[†]

Taeyoon Lee

Received: February 5th, 2023; Revised: February 6th, 2023; Accepted: February 22nd, 2023

ABSTRACT : Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) has been used as effective photocatalyst for degradation of antibiotics under visible light irradiation. However, the fast recombination of hole-electron pair may limit their photocatalytic efficiency. In our study, Ag was grafted on $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ isotype heterojunction by a microwave-assisted decomposition method. The structure and physical properties of heterojunction photocatalyst were characterized through X-ray diffraction, UV-DRS, FT-IR, and Photoluminescence analyses. Ag decorated $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ isotype heterojunction exhibited excellent photocatalytic activity for degradation of sulfamethoxazole under irradiation under visible light irradiation within 210 min, which is higher than $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ isotype heterojunction and bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$. The addition of Ag may broaden the visible light absorption and restrict the recombination of hole-electron pair because of the surface plasmons resonance, resulting in the improving the photocatalytic activity.

Keywords : Graphitic carbon nitride, Photocatalyst, Antibiotics, Visible light, Heterojunction

요 지 : 흑연질화탄소($g\text{-C}_3\text{N}_4$)는 가시광선 조사 하에서 항생제 분해에 효과적인 광촉매로 사용되어 왔다. 그러나 정공-전자 쌍의 빠른 재결합은 광분해 효율을 제한하였다. 본 연구에서는 Ag를 마이크로파 보조 분해 방법에 의해 $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ iso-type 이종 접합 광촉매에 결합시켰다. X선 회절분석, UV-DRS, FT-IR, PL 분석을 통해 이종접합의 구조와 물성을 규명하였고, Ag 장식 $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 이종접합 광촉매는 $g\text{-C}_3\text{N}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ iso-type 이종접합 및 벌크 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 보다 우수한 성능을 보여주었다. Ag 장식 이종 접합 광촉매는 210분 이내에 가시광선 조사 하에서 설파메톡사졸 분해를 하여 우수한 광촉매 활성을 나타냈다. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 에 Ag의 첨가는 가시광선 흡수 범위를 넓히고 표면 플라즈몬 공명으로 인해 정공-전자쌍의 재결합을 제한하여 광촉매 활성을 향상시키는 것을 알 수 있었다.

주요어 : 질화탄소, 광촉매, 항생제, 가시광선, 이종결합

1. 서 론

급속한 산업화와 현대화의 측면에서 환경은 일반적으로 심각한 압력과 위협에 직면하고 있으며, 특히 음용수 자원은 다양한 오염원으로부터 위협받고 있다(Feng et al., 2020; Wu et al., 2020). 이 중 항생제는 박테리아 예방에 널리 사용되며 위험한 질병으로부터 인간과 동물의 건강을 보호하는데 사용되었다. 최근 몇 년 동안 설플폰아미드 작용기를 가진 항생제인 설파메톡사졸(Sulfamethoxazole, SMZ)은 자연 환경에서 분해에 대한 저항성을 가지기 때문에 보편적인 오염 물질이 되었다(Feng et al., 2020). 자연 수생 환경에서 SMZ의 현황은 일부 문헌에 설명되어 있으며, 폐수로부터

SMZ를 완전히 분해하기 위해 많은 수처리 방법(즉, 흡착, 응고, 오존 처리 및 생물학적 처리)이 사용되었지만 성공적이지 못한 것으로 알려졌다. 다양한 처리 방법 중 광촉매 처리는 생태계와 인간의 건강을 보호하기 위해 하천수나 폐수에 포함된 SMZ를 효과적으로 제거하는 접근 방식으로 알려져 있다(Habibi-Yangjeh et al., 2020; Nguyen et al., 2020; Vu et al., 2022; Song et al., 2017).

흑연 질화탄소는 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$, CN)는 가시광선 광촉매로 분류되며 높은 화학적 안정성, 낮은 비용, 대량 생산이 용이한 특성을 가지고 있다(Bellardita et al., 2018). 많은 학자들이 질화탄소를 연구하였지만, 질화탄소의 광촉매 성능은 빠른 전자-정공(e^-/h^+)쌍의 재결합으로 인해 낮은 것으로 평가

[†] Professor, Department of Environmental Engineering, Pukyong National University (Corresponding Author : badger74w@pknu.ac.kr)

되었다(Oh et al., 2017). 최근 몇 년 동안 많은 연구자들이 헤테로원자 도핑(Paragas et al., 2018), 헤테로접합(Gogoi et al., 2021), 신규 금속 장식 및 조촉매 헤테로구조(Zhang et al., 2021)와 같은 질화탄소의 광촉매 활성을 개선하기 위해 다양한 연구를 시도하였다. 요소와 티오요소로부터 합성된 CN-CN은 금속이 없는 구조로 합성이 쉽고 광촉매 성능도 우수한 것으로 보고되었다(Dong et al., 2013).

Ag, Au 또는 Pt와 같은 금속으로 장식된 광촉매 금속 입자 표면의 광자와 전도성 전자의 상호 작용에 의해 나타나는 국부적인 표면 플라즈몬 공명(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)에 의해 적색광을 포함한 보다 넓은 범위의 가시광선을 흡수할 수 있다(Leong et al., 2018). 또한, 귀금속에 의해 생성된 전자는 트래핑(trapping) 작용에 의해 재결합 시간이 지연되어 전도성 밴드의 전자와 원자가 밴드의 정공의 공존시간을 연장시키게 된다(Tian et al., 2015; Shi et al., 2021; Xue et al., 2015).

상기 문헌(Leong et al., 2018)은 CN-CN 구조에 Ag를 장식하였을 경우 물 분해를 통해 CN(우레아) 및 CN(티오우레아)에 비해 수소 생산을 상당히 향상시킨다는 것을 보여주었다. 그러나 위의 연구에서는 CN(우레아) 또는 CN(티오우레아) 광촉매 각각에 대한 Ag 장식에 대한 독립된 연구가 진행되지 않았다. 또한 이중접합 CN-CN 구조에 Ag를 장식하였을 경우 항생제 물질에 대한 광반응성 연구는 아직까지 시도되지 않았다.

따라서, 본 연구는 먼저 가시광선 조건에서 SMZ의 제거를 위해 CN(우레아), CN(티오우레아) 및 CN(우레아)-CN(티오우레아) 이중접합 광촉매를 합성하여 실험하였다. 또한, 처리된 용액의 독성은 TOC 분석을 통해 평가하였다.

2. 광촉매 합성 및 항생제 분해

2.1 실험 재료

실험에 사용된 모든 화학물질은 분석등급이었으며, 아래와 같은 화학물질을 사용하였다: 요소(99%)(Junsei), Thiourea(99%)(Junsei), 질산은(99%)(Merck), 메탄올(99%)(Daejung), *p*-벤조퀴논(99%), 이나트륨 EDTA(99.5%)(Junsei), *tert*-부탄올(Merck).

2.2 g-C₃N₄ / g-C₃N₄ 동형 이중접합 광촉매

CN-CN 이중접합 광촉매는 중축합 열법을 이용하여 합성하였다(Dong et al., 2013). 알루미늄 도가니에 물 30mL에

요소 6g과 티오요소 6g을 넣고, 알루미늄 도가니를 오븐에 넣었다. 60°C에서 밤새 건조시킨 후, 전구체를 획득하였다. 뚜껑이 있는 알루미늄 도가니에 분자 전구체를 넣은 후 머물 소성로(muffle furnace)로 옮기고 분당 15°C의 속도로 550°C까지 가열하고 2시간 동안 유지하였다. 이후 냉각된 샘플을 수집하고 다음 단계를 위해 데시케이터에 보관하였다. 또한 우레아, 티오우레아만을 이용하여 위와 같은 방법으로 각각의 CN을 합성하였다. 제조된 촉매는 CNU, CNT 및 CNU-T로 표기하였고 전구체는 각각 우레아, 티오우레아 및 우레아-티오우레아의 혼합물이었다.

2.3 Ag-CNU, Ag-CNT 및 Ag-CNU-T의 합성

Ag로 장식된 CN은 광증착법으로 합성하였다. 먼저, 0.2g의 CN을 100mL의 물, 20mL의 메탄올에 분산시키고 9.45mg의 AgNO₃(CN 상의 Ag 중량 3%에 해당)을 상기 현탁액에 첨가하였다. N₂ 퍼징 후, 현탁액을 교반하고 300W Xe 램프로 광을 조사하였다. 90분 후 현탁액을 여과하고, 탈이온수 및 에탄올로 여러 번 세척하여, 80°C에서 밤새 건조시켰다. 얻어진 샘플은 Ag-CNU(우레아), Ag-CNT(티오우레아) 및 Ag-CNU-T(우레아-티오우레아)로 표시하였다(Dong et al., 2013).

2.4 광촉매 분광학적 특성 분석

X선 분말 회절(XRD) 패턴은 리카구 울티마 IV(Cu K α 공급원)를 이용하여 분석하였다. UV-Vis 확산 반사율 스펙트럼(DRS)은 JASCO V670를 이용하여 측정하였다. 푸리에 변환 적외선(FT-IT) 스펙트럼은 브루커 CARY-600으로 분석하였다. 광발광(PL) 스펙트럼은 Horiba Fluorolog-QM 기기를 사용하여 얻었다.

2.5 항생제 분해 실험

광촉매 활성은 420nm 컷오프 필터가 있는 300W Xeon 램프에서 SMZ 분해를 통해 조사되었다. 30mg의 광촉매를 SMZ 용액(10mg L⁻¹, 0.1L)에 완전히 분산시켰다. 부유물을 암실에서 60분 동안 자기 교반한 후 조사하여 흡수 및 탈착 평형을 얻은 후 조사하여 광촉매 분해실험을 진행하였다. 조명하는 동안 2mL의 용액을 분리하고 여과한 다음 SMZ의 농도를 기록하였다. SMZ 농도는 파장 267nm에서 LC-20AT UV-VIS 검출기가 장착된 고성능 액체 크로마토 그래피(HPLC)를 사용하여 측정하였다. 총유기탄소(TOC)는 시마즈 TOC-L을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 광촉매 구조 및 특성

물질의 분자 구조를 조사하기 위하여, 모든 시료에 대해 FT-IR 분석을 수행하였다(Fig. 1(a)). 6개 시료의 IR 흡수 밴드는 유사하였는데, 이는 Ag로 장식하여도 CN 골격의 경우 안정한 공액 구조(conjugated structure)를 유지하는 것을 의미한다. 810cm^{-1} 에서의 특징적인 피크는 트리아진(triazine) 링의 굽힘진동을 의미한다(Pham & Shin, 2018; Han et al., 2016). 파장이 $1,250\sim 1,650\text{cm}^{-1}$ 범위에 있는 일련의 피크는 헵타진(heptazine)링의 방향족 C-N의 스트레칭 진동 형태와 일치한다(Chen et al., 2022). $3000\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 에서의 넓은 흡수 범위 피크는 응축되지 않은 아미노기와 표면에 흡수된 물 분자와 연관된 N-H와 O-H의 스트레칭에서 기인하는 것으로 보고되었다(Zhu et al., 2020; Gao et al., 2018). 동일한 형태의 FT-IR 분석결과를 통해 Ag 장식은 CN의 구조적 안정성에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

광촉매 시료의 결정상은 Fig. 1(b)에 표시하였다. 모든 샘플이 13.1° 및 27.4° (JCPDS 87-1526) 부근에 위치한 두 개의 회절 피크를 보여주고 있다. 이는 각각 (100) 및 (002) 회절 피크에 해당된다(Nguyen et al., 2019). 13.1° 에서의 회절 피크는 CN 공액 방향족 시스템과 관련이 있다. 상기 CN의 회절(002)평면은 CN의 방향족 단위의 층간 적층과 관련이 있는데, CNU-T에 대한 (002) 피크의 회절각(27.44°)는 CNU(27.50°) 및 CNT(27.35°) 값의 중간값에 해당이 된다. 이는 CN 이소타입 이종구조의 형성을 의미한다(Dong et al., 2013).

Fig. 1(b)의 추가 관찰 결과, Ag를 포함한 CN 시료의 경우 $2\theta=38.2^\circ$ 에서 회절 피크를 보여주었다. 이는 Ag 금속의 (111) 결정상에 해당하며(JCPDS 04-0783), Ag가 성공적으로 접합되었음을 의미한다. 또한, 이들 시료의 (100) 및 (002) 피크의 강도가 현저히 감소하였는데, 이는 Ag가 CN 표면에 고르게 분산된 것을 의미한다(Li et al., 2016; Wu et al., 2018).

CNU, CNT, CNU-T, Ag-CNU, Ag-CNT, Ag-CNU-T의

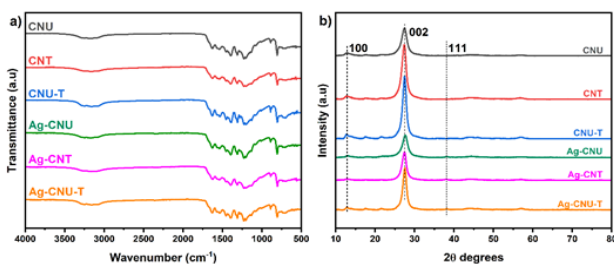


Fig. 1. (a) FT-IR spectra and, (b) XRD patterns of CNU, CNT, CNU-T, Ag-CNU, Ag-CNT, and Ag-CNU-T samples

분광학적 특성을 UV-vis DRS로 조사하였다(Fig. 2(a)). 위의 모든 광촉매는 가시광선 범위($400\sim 410\text{nm}$)에서 광흡수가 가능함을 알 수 있는데, CNU, CNT, CNU-T, Ag-CNU, Ag-CNT 및 Ag-CNU-T의 광 흡수 가장자리는 $457, 497, 470, 477, 518$ 및 497nm 까지 연장됨을 알 수 있다. 각 샘플의 흡수 강도는 Ag 금속의 존재와 합성 시 응축 온도(Niu et al., 2012)에 따라 달라짐을 알 수 있다. Wang et al.(2022)은 CNU와 CNT의 DRS 스펙트럼을 제시했으며, CNU는 CNT에 비해 약한 흡수 강도를 가졌다. CNU-T의 흡수강도는 CNU와 CNT의 흡수강도 사이에서 결정되며, 이는 CNU-T가 이소타입 이종접합체로 형성이 된 것을 의미한다(Dong et al., 2013). Ag가 장식된 CN 광촉매는 모두 흡수파장을 장파장까지 연장하였는데, 이는 Ag 금속이 가시광선 흡수를 증가시킬 수 있는 짙은 색을 가지고 있으며 LSPR 효과를 일으키기 때문으로 보고 되었다(Wu et al., 2018; Xue et al., 2015).

광촉매의 밴드 갭(E_g) 에너지는 광자 에너지 vs $(ah\nu)^{1/2}$ 의 도면에서 X절편으로부터 얻을 수 있는데, 이는 CNU, CNT, CNU-T에 대해 E_g 값은 각각 $2.72, 2.48$ 및 2.59eV 였다(Fig. 2(c)). Ag-CNU, Ag-CNT 및 Ag-CNU-T의 E_g 값은 각각 $2.66, 2.41$ 및 2.53 값을 나타내었다(Fig. 2(d)). Ag 장식된 CN 광촉매들이 CN 광촉매보다 낮은 E_g 값을 나타낸 것은 낮은 광에너지로도 충분히 광촉매 활성을 시작할 수 있다는 것을 의미한다(Chen et al., 2019).

3.2 항생제 분해 시험

가시광선($\lambda > 420\text{nm}$) 광 조사 하에서, 210분 동안 각 광촉매의 SMZ(10mg L^{-1}) 분해실험을 실시하였다. 먼저, 광촉매

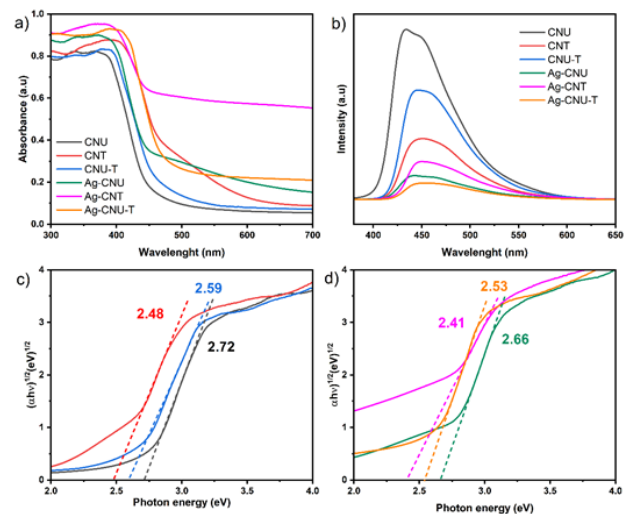


Fig. 2. (a) UV-vis DRS spectra, (b) PL spectra of all g-C₃N₄ samples, the plot of $(ah\nu)^{1/2}$ vs photon energy (eV) of, (c) CNU, CNT, CNU-T and (d) Ag-CNU, Ag-CNT and Ag-CNU-T samples

의 SMZ 흡착을 고려하여 60분 동안 암실에서 평형상태를 유지하였다. 약 10% 미만의 SMZ가 제거된 것으로 확인이 되었는데, 이는 이후 반응에서 흡착은 SMZ 제거의 주요 요인이 아닌 것을 의미한다(Fig. 3(a)). CNU, CNT 및 CNU-T는 각각 SMZ 제거율이 21.1%, 14.3% 및 27.5%로 약한 광촉매 활성을 보였다. Ag 장식을 한 경우 SMZ는 Ag-CNU에서 약 92.8%, Ag-CNT에서 63.2%, Ag-CNU-T에서 99.2%가 제거되었다. 또한 Ag-CNU-T는 다른 광촉매에 비해 단 150분 만에 96.4%의 SMZ를 제거하여 가장 우수한 광촉매 활성을 나타내었다. 유사 1차 반응에 따른 SMZ의 광촉매 분해는 Eq. (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\ln(C_0/C) = k_{app}t \quad (1)$$

여기서, C는 특정시간에서의 SMZ 농도이고, C₀는 광조사 전 SMZ의 초기 농도이다. Fig. 3(b)에서 속도 상수는 Ag-CNU-T ($2.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), Ag-CNU ($1.19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), Ag-CNT ($0.44 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), CNU-T ($0.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), CNU ($0.10 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), CNT ($0.07 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) 순으로 감소하였다($r^2 = 0.998$). 또한, Ag-CNU-T의 SMZ에 대한 우수한 분해능을 입증하기 위해 TOC 농도를 측정하였다. Fig. 2(c)에 도시된 바와 같이, 210분 후, Ag-CNU-T는 80%의 TOC 제거를 하여 가장 높은 광물화 능력을 보여주었으며, Ag-CNU는 50%, Ag-CNT가 27%, CNU-T, CNU, CNT가 그 뒤를 이었다.

광촉매의 안정성은 실제 현장 적용을 위해 필요한 검증요소이다. 따라서, 반복 사용 시 Ag-CNU-T 광촉매의 안정성을 조사하였다. Fig. 4(d)에서, Ag-CNU-T는 5회 반복 사용 후에도 SMZ가 효율적으로 분해되는 것을 보여주고 있다. 네 번째

와 다섯 번째 반복 실험에서는 광촉매의 효율이 약간 감소하여 210 분에 SMZ의 약 90%가 분해되는 것을 확인하였다. 이는 반복 실험 시 사용 및 세척 할 때마다 광촉매의 손실이 발생하고 광촉매 표면에 중간 화합물이 축적되어 광효율을 낮출 수 있기 때문이다(Dong et al., 2013).

4. 결 론

Ag-CNU-T는 전구체 요소 및 티오요소와의 공중축합 및 광증착 방법을 통해 성공적으로 합성되었다. 광촉매의 특성은 UV-VIS, FT-IR, PL 및 XRD에 의해 확인되었다. XRD를 사용하여 Ag가 gC₃N₄의 결정 구조를 변경하지 않았음을 입증하였다. CNU-T와 비교하면 Ag-CNU-T의 밴드 갭이 2.59에서 2.53으로 감소함에 따라 전자 홀드 쌍의 광 분리가 더욱 향상되었음을 확인하였다. 이는 기존 CNU와 CNT 광촉매에 비해 광촉매 효율이 최소 2배 이상 증가한 것으로 평가된다(Dong et al., 2013; Han et al., 2016). Ag-CNU-T는 5번의 광촉매 테스트 후에도 안정성 및 광반응성을 보여 더 많은 응용 분야에서 안정적인 재료로 사용이 될 수 있음을 확인하였다. 특히, TOC 결과는 환경오염물질 처리에 의미가 있는데, 중간 화합물은 원래 SMZ와 유사한 독성이 있을 수 있는 상황에서 Ag-CNU-T는 이러한 중간화합물까지 분해할 수 있는 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 부경대학교 자율창의연구지원사업(과제번호: 202206610001)으로 수행되었습니다.

References

- Bellardita, M., García-López, E. I., Marci, G., Krivtsov, I., García, J. R. and Palmisano, L. (2018), Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in water by using P-doped g-C₃N₄, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 220, pp. 222~233.
- Chen, M., Guo, C., Hou, S., Wu, L., Lv, J., Hu, C., Zhang, Y. and Xu, J. (2019), In-situ fabrication of Ag/P-g-C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 366, pp. 219~228.
- Chen, K., Guo, H., Zhang, J., Wang, L. and Wu, M. (2022), 2D/2D Boron/g-C₃N₄ Nanosheet Heterojunction Boosts Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance, *ACS Applied Energy Materials*,

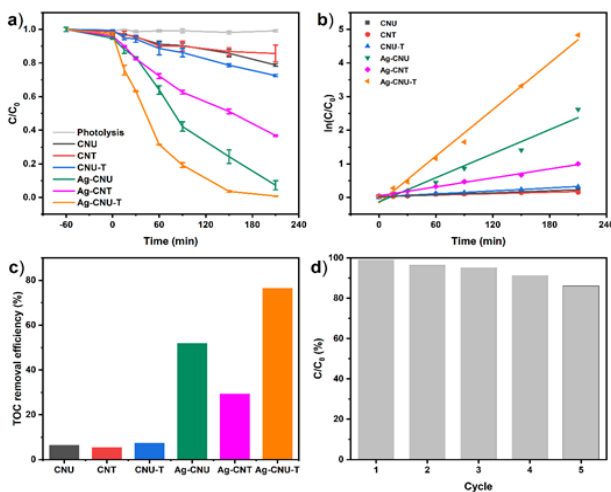


Fig. 3. (a) Photocatalytic activity, (b) Kinetic, (c) TOC removal efficiency of CNU, CNT, CNU-T, Ag-CNU, Ag-CNT, Ag-CNU-T and (d) Stability of Ag-CNU-T sample in photocatalytic degradation efficiency under visible light irradiation

- Vol. 5, No. 9, pp. 10657~10666.
- Dong, F., Zhao, Z., Xiong, T., Ni, Z., Zhang, W., Sun, Y. and Ho, W.K. (2013), In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 5, No. 21, pp. 11392~11401.
 - Feng, L., Cheng, Y., Zhang, Y., Li, Z., Yu, Y., Feng, L., Zhang, S. and Xu, L. (2020), Distribution and human health risk assessment of antibiotic residues in large-scale drinking water sources in Chongqing area of the Yangtze River, *Environmental Research*, Vol. 185, p. 109386.
 - Gao, M., Feng, J., Zhang, Z., Gu, M., Wang, J., Zeng, W., Lv, Y., Ren, Y., Wei, T. and Fan, Z. (2018), Wrinkled Ultrathin Graphitic C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Degradation of Organic Wastewater, *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 1, No. 12, pp. 6733~6741.
 - Gogoi, D., Shah, A. K., Qureshi, M., Golder, A. K. and Peela, N. R. (2021), Silver grafted graphitic-carbon nitride ternary hetero-junction Ag/gC₃N₄(Urea)-gC₃N₄(Thiourea) with efficient charge transfer for enhanced visible-light photocatalytic green H₂ production, *Applied Surface Science*, Vol. 558, p. 149900
 - Habibi-Yangjeh, A., Asadzadeh-Khaneghah, S., Feizpoor, S. and Rouhi, A. (2020), Review on heterogeneous photocatalytic disinfection of waterborne, airborne, and foodborne viruses: Can we win against pathogenic viruses?, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 580, pp. 503~514.
 - Han, Q., Wang, B., Gao, J., Cheng, Z., Zhao, Y., Zhang, Z. and Qu, L. (2016), Atomically Thin Mesoporous Nanomesh of Graphitic C₃N₄ for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Nano*, Vol. 10, No. 2, pp. 2745~2751
 - Leong, K. H., Aziz, A. A., Sim, L. C., Saravanan, P., Jang, M. and Bahnemann, D. (2018), Mechanistic insights into plasmonic photocatalysts in utilizing visible light, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Vol. 9, No. 1, pp. 628~648.
 - Li, Y., Ouyang, S., Xu, H., Wang, X., Bi, Y., Zhang, Y. and Ye, J. (2016), Constructing Solid-Gas-Interfacial Fenton Reaction over Alkalinized-C₃N₄ Photocatalyst to Achieve Apparent Quantum Yield of 49% at 420 nm, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, No. 40, pp. 13289~13297.
 - Nguyen, T. B., Huang, C. P. and Doong, R. (2019), Enhanced catalytic reduction of nitrophenols by sodium borohydride over highly recyclable Au@graphitic carbon nitride nanocomposites, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 240, pp. 337~347.
 - Nguyen, T. B., Huang, C. P., Doong, R. and Chen, C. W. and Dong, C. di (2020), Visible-light photodegradation of sulfamethoxazole (SMX) over Ag-P-codoped g-C₃N₄ (Ag-P@UCN) photocatalyst in water, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 384, p. 123383.
 - Niu, P., Liu, G. and Cheng, H.M. (2012), Nitrogen vacancy-promoted photocatalytic activity of graphitic carbon nitride, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 20, pp. 11013~11018.
 - Oh, W. da, Chang, V.W.C., Hu, Z. T., Goei, R. and Lim, T. T. (2017), Enhancing the catalytic activity of g-C₃N₄ through Me doping (Me = Cu, Co and Fe) for selective sulfathiazole degradation via redox-based advanced oxidation process, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 323, pp. 260~269.
 - Paragas, L.K.B., de Luna, M.D.G. and Doong, R.A. (2018), Rapid removal of sulfamethoxazole from simulated water matrix by visible-light responsive iodine and potassium co-doped graphitic carbon nitride photocatalysts, *Chemosphere*, Vol. 210, pp. 1099~1107.
 - Pham, T. T. and Shin, E. W. (2018), Influence of g-C₃N₄ Precursors in g-C₃N₄/NiTiO₃ Composites on Photocatalytic Behavior and the Interconnection between g-C₃N₄ and NiTiO₃, *Langmuir*, Vol. 34, No. 44, pp. 13144~13154.
 - Shi, H., Li, Y., Wang, X., Yu, H. and Yu, J. (2021), Selective modification of ultra-thin g-C₃N₄ nanosheets on the (110) facet of Au/BiVO₄ for boosting photocatalytic H₂O₂ production, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 297, p. 120414.
 - Song, Y., Tian, J., Gao, S., Shao, P., Qi, J. and Cui, F. (2017), Photodegradation of sulfonamides by g-C₃N₄ under visible light irradiation: Effectiveness, mechanism and pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 210, pp. 88~96.
 - Vu, T. T., Gulfam, M., Jo, S. H., Park, S. H. and Lim, K. T. (2022), Injectable and biocompatible alginate-derived porous hydrogels cross-linked by IEDDA click chemistry for reduction-responsive drug release application, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 278, p. 118964.
 - Tian, K., Liu, W. J. and Jiang, H. (2015), Comparative investigation on photoreactivity and mechanism of biogenic and chemosynthetic Ag/C₃N₄ composites under visible light irradiation, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Vol. 3, No. 2, pp. 269~276.
 - Wang, W., Xin, X., An, K., Chen, Y., Zhao, Z., Tan, J., Yang, D. and Jiang, Z. (2022), Bioinspired construction of g-C₃N₄ isotype heterojunction on carbonized poly(tannic acid) nanorod surface with multistep electron transfer path, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 431, p. 114045.
 - Wu, Y., Zhou, Y., Xu, H., Liu, Q., Li, Y., Zhang, L., Liu, H., Tu, Z., Cheng, X. and Yang, J. (2018), Highly Active, Superstable, and Biocompatible Ag/Polydopamine/g-C₃N₄ Bactericidal Photocatalyst: Synthesis, Characterization, and Mechanism, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Vol. 6, No. 11, pp. 14082~14094.
 - Wu, D. L., Zhang, M., He, L. X., Zou, H. Y., Liu, Y. S., Li, B. B., Yang, Y. Y., Liu, C., He, L. Y. and Ying, G. G. (2020), Contamination profile of antibiotic resistance genes in ground water in comparison with surface water, *Science of the Total Environment*, Vol. 715, p. 136975.
 - Xue, J., Ma, S., Zhou, Y., Zhang, Z. and He, M. (2015), Facile photochemical synthesis of Au/Pt/g-C₃N₄ with plasmon-enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 7, No. 18, pp. 9630~9637.
 - Zhang, M., Yang, Y., An, X. and Hou, L. (2021), A critical review of g-C₃N₄-based photocatalytic membrane for water purification, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 412, p. 128663.
 - Zhu, Q., Qiu, B., Du, M., Ji, J., Nasir, M., Xing, M. and Zhang, J. (2020), Dopant-Induced Edge and Basal Plane Catalytic Sites on Ultrathin C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Water Reduction, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Vol. 8, No. 19, pp. 7497~7502.