

논문

산소 기능화된 그래핀질 탄화질소(g-C₃N₄)의 제조 및 이를 활용한 기체상 톨루엔의 광촉매적 제거

Fabrication of Oxygen-functionalized Graphitic Carbon Nitride and Its Photocatalytic Removal of Gaseous Toluene

김유관, 이태우, 박종현, 권일한*

한양대학교 자원환경공학과

Youkwon Kim, Taewoo Lee, Jonghyun Park, Eilhann E. Kwon*

Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul, Republic of Korea

접수일 2025년 9월 9일
수정일 2025년 9월 18일
채택일 2025년 9월 24일

Received 9 September 2025
Revised 18 September 2025
Accepted 24 September 2025

*Corresponding author
Tel : +82-(0)2-2220-0542
E-mail : ek2148@hanyang.ac.kr

Abstract Photocatalytic oxidation is a promising approach to detoxify indoor air pollutants such as volatile organic compounds (VOCs). Among various photocatalysts, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) is notable for its relatively narrow bandgap (2.70 eV), which enables activation using visible light. However, its applications are hindered by the rapid electron-hole recombination. To overcome this issue, this study proposes the fabrication of oxygen-functionalized g-C₃N₄ and evaluates its performance in the removal of VOCs, especially toluene. To this end, the formation pathway of g-C₃N₄ was first examined using thermogravimetric analysis, identifying 550°C as the optimal production temperature. To enhance the photocatalytic activity, ammonia hydrothermal treatment was further processed to incorporate hydroxyl groups onto the surface of g-C₃N₄. The resulting OH-g-C₃N₄ exhibited an increased removal efficiency of 47.3% toward toluene compared with g-C₃N₄, corresponding to the degradation of 5.26 microgram of toluene. This improvement is attributed to the enhanced surface polarity facilitated by hydroxyl functionalization. During the photocatalytic oxidation, the CO₂ generation is a key indicator of complete oxidation. The toluene conversion efficiency into CO₂ induced by OH-g-C₃N₄ was 1.21-fold higher than that by g-C₃N₄, indicating reduced formation of partially oxidized intermediates. Therefore, these findings demonstrate that g-C₃N₄ functionalized by hydroxyl group offers enhanced photocatalytic performance for toluene removal under visible light, suggesting its potential for practical applications in indoor air purification.

Key words: Indoor air pollution control, Photocatalytic oxidation, Graphitic carbon nitride, Hydroxyl surface modification, Toluene degradation

1. 서론

휘발성 유기화합물 (Volatile organic compounds, VOCs)은 높은 증기압으로 인해 대기 중으로 쉽게 방출되는 유기성 화합물 (Verma *et al.*, 2024)이다. 대표적으로 벤젠 (Benzene), 톨루엔 (Toluene), 에틸벤젠 (Ethylbenzene), 자일렌 (Xylene), 스타이렌 (Styrene), 다이클로로벤젠 (Dichlorobenzene), 폼알데하이드 (Formaldehyde)

등이 이에 해당 (Zhou *et al.*, 2023)한다. 실내 거주 환경에서 VOCs는 요리, 흡연, 방향제 및 화장품 사용과 같은 일상 활동으로 인해 다양한 경로를 통해 배출 (Guo *et al.*, 2004)된다. 이러한 VOCs에 장기간 노출될 때 호흡기 및 신경계 질환, 피부 자극, 발암 등이 유발 (Rouf *et al.*, 2022)될 수 있다. 다양한 VOCs 중, 특히 한국에서 톨루엔은 실내 대기오염물질 중 55%나 차지할 정도로 많은 양이 발생 (Song *et al.*, 2023)하고 있다.

툴루엔은 주로 도로 또는 니스의 용제로 활용(Song *et al.*, 2023)한다. 이런 툴루엔은 인간에게 환각 작용을 일으키거나, 신장 손상, 황달, 단백뇨 등을 유발(Tran *et al.*, 2019)하고, 폐 세포의 발암률을 상승(El-Hagrasy *et al.*, 2025)시키고, 황체 형성 호르몬(Luteinizing hormone)과 난포 자극 호르몬(Follicle-stimulating hormone) 수치를 감소시켜 유산 발생률을 증가(Filley *et al.*, 2004)시키는 것으로 보고되었다. 이에 환경부에서는 툴루엔에 대하여 다중이용시설 등 실내공기질관리법 제9조를 통해 신축 공동주택의 실내공기질 권고 기준을 $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Kim *et al.*, 2022)로 정하고 있다. 따라서 대기 중 툴루엔 노출에 따른 인체 유해성을 완화하기 위해 실내공기질 개선을 위한 효과적인 처리 방법을 모색하는 것이 중요하다.

실내 대기오염물질의 제거를 위해서 흡착, 촉매 산화, 열촉매, 광촉매 등 다양한 기술이 개발(Li *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2018a; Zhang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016)되어 왔다. 이 중 광촉매 반응은 태양광을 활용할 수 있어 비용 효율적일 뿐만 아니라 강력한 산화 능력으로 인해 실내 공기 정화에 적합한 방법(Chung *et al.*, 2025)으로 평가된다. 광촉매는 빛에너지를 흡수해 여기 전자와 정공을 생성하고, 가전자대(Valance band, VB)에서 대기오염물질이 직접 산화된다. 이때 상대습도는 VB에서의 산화 반응에 영향을 주며, 물의 산화 과정은 활성산소종을 발생시켜 대기오염물질의 산화를 촉진한다. 전도대(Conduction band, CB)에서는 여기 전자에 의한 산소가 환원되면서 활성산소종이 형성(Rao *et al.*, 2022)되고, 이는 추가적인 오염물질 산화(Wang *et al.*, 2019)를 유도한다. 이러한 광촉매 반응이 일어나기 위해서는 밴드갭(Bandgap) 이상의 빛 에너지가 필요(Meng *et al.*, 2018)하다. 그러나 대부분의 광촉매는 밴드갭이 커 자외선 영역의 고에너지 빛이 조사(Marcelino and Amorim, 2019)되어야 한다. 따라서 광촉매의 실용적 활용을 위해 가시광선(Visible spectrum) 영역에서 활성화될 수 있는 소재 개발이 필요하다.

그래핀질 탄소질소($g-C_3N_4$)는 밴드갭이 2.70 eV의

상대적으로 좁은 밴드갭을 가져 가시광선 영역에서 활성화(Vijayarangan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2018; Ong *et al.*, 2016)될 수 있으며, 탄소-질소 원자 간 강한 공유 결합으로 인해 열화학적 안정성(Paušová *et al.*, 2022)이 우수하다. 이러한 특성으로 인해 $g-C_3N_4$ 의 대기오염물질 산화 제거를 위한 광촉매 소재로 유망하다. 이러한 $g-C_3N_4$ 는 다양한 물질을 전구체로 하여 제조(Akple *et al.*, 2023)할 수 있다. 요소(Urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)는 상대적으로 낮은 온도에서 분해되어 표면적이 높아지고 그에 따른 비용이 적다는 장점이 있으나, 구조적으로 결합이 많아 전자 이동에 불리하여 실질적인 촉매 성능은 상대적으로 떨어진다. 시안아마이드(Cyanamide, CH_2N_2)는 나노 구조 형성에 적합하나 전구체 자체가 가지는 독성과 다루기 어렵다는 점이 단점으로 작용한다. 이에 반해, 멜라민(Melamine, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)은 질소 함량이 높고 구조가 안정적인 특징이 있어, 가장 일반적으로 활용되는 전구체 중 하나로 사용된다.

$g-C_3N_4$ 의 특성인 좁은 밴드갭은 여기 전자가 정공과 쉽게 재결합하는 한계(Lim *et al.*, 2020)에 직면한다. 이를 해결하기 위해 금속 이온 도핑(Nguyen *et al.*, 2021), 비금속 이온 도핑(Wu *et al.*, 2018b), 공극 구조 확장 및 개선(Zhang *et al.*, 2014), 이중 접합 구조 형성(Wang *et al.*, 2023), 표면 개질 등의 다양한 전략이 제안되었다. 이 중, $g-C_3N_4$ 는 2차원 평면 구조를 지녀 다양한 입자를 고정할 수 있는 지지체 역할(Wang *et al.*, 2022)을 할 수 있어, 표면 개질이 효과적인 접근법으로 주목된다. $g-C_3N_4$ 의 표면에 산(Acid) 및 수산화(Hydroxyl) 작용기를 도입하는 것은 표면 전자 밀도를 조절하여 전하이동 특성을 향상하여 VB에서 산화력을 증대시킬 수 있다. 이는 전자-정공 분리를 개선하여 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$)과 슈퍼옥사이드 라디칼($\cdot\text{O}_2^-$)과 같은 활성산소종의 생성을 촉진(Wang *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2015)한다. 동시에, 표면 극성 및 화학적 활성점을 증가시켜 VOCs의 표면 흡착능을 증가(Wang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015)할 수 있다. 이러한 특성은 $g-C_3N_4$ 의 밴드

값을 조정하여 가시광선 흡수 범위를 확장하고, 전자 분리 및 이동을 촉진함으로써 광촉매 성능을 향상 (Wang *et al.*, 2023)시킨다.

이러한 연구 배경을 바탕으로 본 연구에서는 멜라민을 전구체로 사용해 수산화 작용기가 도입된 $g-C_3N_4$ 를 합성하고, 이를 실내 대기오염물질 중 하나인 톨루엔의 광촉매 산화 제거에 활용하는 것을 목표로 한다. 광촉매 활용 톨루엔 저감 연구는 황(Sulfur)과 같은 비금속을 $g-C_3N_4$ 표면에 도핑해 가시광선 흡수를 위한 밴드갭을 넓히거나, 다른 광촉매와 이중 접합 구조를 형성하여 전자-정공 재결합 제어 (Kang *et al.*, 2024) 등이 중점적으로 수행됐다. 하지만 표면 작용기 도입을 통한 직접적인 산화성 조절에 관한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구는 수산화 작용기 도입과 관련한 방법론부터 톨루엔 제거 성능 평가까지 포괄적으로 다룬다. 이를 위해 멜라민의 열적 분해 경로를 열중량분석 (thermogravimetric analysis, TGA)과 열분해-가스 크로마토그래피/질량분석 (pyrolysis-gas chromatography/ mass spectrometer, Py-GC/MS)을 통해 규명하고, $g-C_3N_4$ 합성에 적합한 온도를 도출했다. 합성된 $g-C_3N_4$ 의 결정성 (crystallinity)이 X선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 분석을 통해 확인됐다. 수산화 작용기의 도입을 위해 암모니아 수열 처리를 수행하고, 푸리에 변환 적외선 분광계 (Fourier transform-infrared spectroscopy, FT-IR) 분석을 통해 수산화기의 부착 여부를 검증하였다. 마지막으로, 수산화기가 도입된 $g-C_3N_4$ 의 톨루엔 제거 성능을 평가하여 제조된 소재의 실용성을 검토하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료 및 시약

본 연구에 사용한 멜라민 (Melamine, $C_3H_6N_6$), 톨루엔 (Toluene, $C_6H_5CH_3$), 암모니아 (Ammonia, NH_3), 에탄올 (Ethanol, C_2H_5OH)은 미국 Sigma-aldrich사에서 구매했다. 초순수 질소 (99.999%)는 대한민국 그린가스사에서, 300 ppmv 고순도 톨루엔은 대한민국 동

아특수가스사에서 구매했다. 그래핀질 탄화질소 ($g-C_3N_4$)는 미국 ACS Materials사에서 구매했다.

2.2 $g-C_3N_4$ 제조 간 멜라민 열적 특성 분석

멜라민의 열적 분해 특성을 확인하기 위하여 열중량 분석 (TGA) 장비 (STA 449 F5, Netzsch, Germany)가 활용되었다. 10 mg의 시료를 알루미늄 재질의 도가니에 담았고, 도가니는 1 mm 이하의 구멍이 있는 같은 재질의 뚜껑을 씌어 마감되었다. 뚜껑은 열에 의해 휘발 (승화)되는 멜라민의 체류시간을 늘려 $g-C_3N_4$ 를 제조하기 위해 사용 (Zhang *et al.*, 2019)하였다. 무산소 조건을 위해, 100 mL/min의 유량으로 질소를 흘려주었다. 열중량 분석을 위한 온도 제어는 다음의 세 가지 다른 조건 1) 온도: 40~900°C; 승온 속도: 10°C/min, 2) 온도: 40~550°C; 승온 속도: 10°C/min; 등온 시간: 550°C에서 3시간, 3) 온도: 40~700°C; 승온 속도: 10°C/min; 등온 시간: 700°C에서 3시간)에서 수행되었다.

$g-C_3N_4$ 제조 간에 발생하는 부산물의 정성하기 위해서, Py-GC/MS 장비 (Rx-3050TR (Frontier Lab., Japan)-8890/5977B (Aiglient technology, USA))가 활용되었다. 이 장비는 GC/MS 장비의 상단부에 마이크로 규모의 열분해 장비가 직렬로 연결된 구조를 갖는다. 이 구성은 시료 열분해 시 발생하는 생성물을 손실 없이 시스템 내에서 정성하는 데 효과적이다. 0.5 mg의 시료를 열분해 과정의 생성물은 컬럼 전단에 액화 질소를 활용하여 응축됐다. 이후, 응축된 열분해 생성물이 GC/MS를 활용해 정성분석되었다.

2.3 (OH)- $g-C_3N_4$ 제조 및 특성 분석

멜라민 활용 $g-C_3N_4$ 제조를 위해 연구실 규모의 열분해 설비가 활용되었다. 열분해 설비는 외경 76.2 mm, 두께 3.0 mm, 길이 30.0 mm를 갖는 석영 재질 반응기와 원형 전기로 (muffle furnace)로 구성되었다. 전기로의 중간에 5.0 g의 멜라민이 알루미늄 재질의 도가니에 담겼고, 같은 재질의 뚜껑이 활용되었다. 무산소 조건을 위해, 800 mL/min의 유량으로 질소를 흘려주었다. 전기로의 온도 제어는 40~550°C; 승온 속도: 10°C/min; 등온 시간: 550°C에서 3시간으로 수행되었

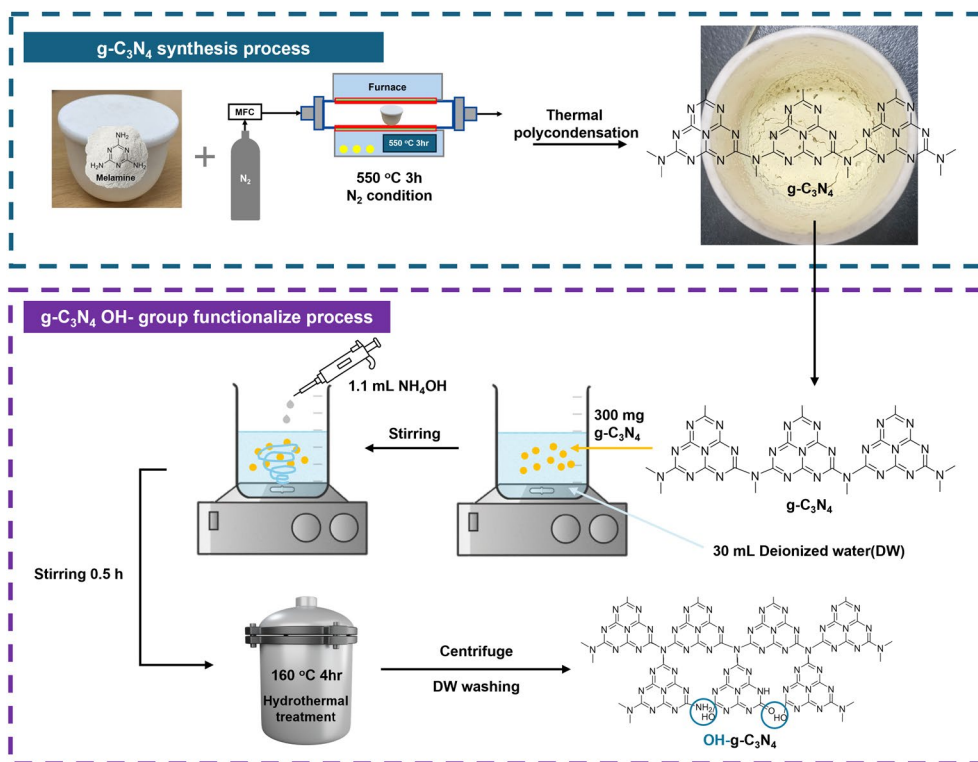


Fig. 1. Flow diagram to fabricate $g-C_3N_4$ functionalized with hydroxyl group through melamine pyrolysis and subsequent ammonia hydrothermal treatment.

다. 제조된 멜라민 유래 $g-C_3N_4$ 의 특성 분석을 위해 XRD 장비(D/MAX-2500V, Rigaku Co.)를 활용하였다. 분석 결과는 상용 $g-C_3N_4$ 의 XRD 패턴과 비교하여 결정성의 차이가 있는지 확인하였다.

제조된 $g-C_3N_4$ 의 광촉매 성능 제고 방안으로, 수산화 작용기의 부착이 본 연구에서 제안하였다. 이를 위해 암모니아 활용 수열처리(ammonia hydrothermal treatment)를 수행(Wang *et al.*, 2016)했다. 30 mL의 3차 증류수에 300 mg의 $g-C_3N_4$ 가 준비되었고, 이후 5 wt.% 암모니아 수용액 1.1 mL를 한 방울씩 떨어뜨리면서 교반했다. 준비한 시료를 160°C에서 4시간 동안 가압 반응기에서 처리되었다. 수열 처리 후, 원심분리기를 활용하여 수열 처리한 OH- $g-C_3N_4$ 를 분리하였고, 3차 증류수로 씻은 후 건조해서 최종 시료를 확보하였다. 제조된 OH- $g-C_3N_4$ 내 수산화기의 존재를 확인하기 위해서 FT-IR 장비(Cary 630, Agilent technol-

ogy, USA)가 활용되었고, $g-C_3N_4$ 의 결과와 비교되었다. OH- $g-C_3N_4$ 제조 과정에 대한 이해를 돕기 위해서 그림 1이 제시되었다.

2.4 (OH)- $g-C_3N_4$ 활용 톨루엔 제거 실험 및 분석

$g-C_3N_4$ 기반 톨루엔 산화 실험은 광음향분광식 기체 분석기(INNOVA 1512, LumaSense)와 410 nm UV-LED solar reactor(ICN14D-096, Luna Fiber Optic Korea)를 사용해 실시간으로 수행됐다. 해당 장비로 톨루엔과 그 분해 산물인 이산화탄소의 농도를 동시에 측정하여 광촉매 효율을 평가했다. 톨루엔 농도는 LumaSense사의 981 필터(검출한계 0.4 ppmv)로 측정하고 이산화탄소 농도는 LumaSense사의 983 필터(검출한계 0.5 ppmv)를 활용하여 측정했다. 부피 350 mL의 반응기 내에 20 mg의 $g-C_3N_4$ 또는 OH- $g-C_3N_4$ 를 배치했다. 실내 대기질 조건을 모사하기 위해 상대습도 65%

로 조절된 공기가 반응기에 주입되었다. 이후, 톨루엔 표준가스를 활용해 반응기 내부 농도를 50 ppmv로 맞추었다. 톨루엔과 광촉매의 유효 충돌 횟수를 증가시키기 위해 반응기 하단에 자력 젓개(Magnetic stirrer)를 설치하여 톨루엔의 대류를 유도했다. 톨루엔 초기 농도(50 ppmv)는 환경부 지정 실내공기질 권고 기준치(260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 약 0.069 ppm)를 크게 상회한다. 그러나 본 연구에서는 톨루엔 제거에 효과적인 촉매 설계를 모색하기 위해 이러한 고농도 조건을 적용했다. 고농도 톨루엔은 광촉매 반응에서 질량전달 제한(Akly *et al.*, 2010) 및 촉매 피독(Méndez-Román and Cardona., 1998)과 같은 성능 저하 요인을 유발하기 쉬우므로, 이러한 조건에서 평가는 촉매 성능 향상 전략을 검증하는 데 적합하다. 하지만 본 연구에서는 초기 톨루엔 농도의 큰 차이로 인해 실내공기질 수준에서 실용성을 검증할 수 없고, 이를 해소하기 위한 후속 연구가 요구된다.

광촉매에 대한 톨루엔 노출은 암전(Dark) 조건과 광조사(Illumination) 조건에서 각각 수행되었다. 암전 조건에서는 50 ppmv 톨루엔을 주입하고 10분 동안 노출시켜 광촉매 표면에 흡착된 톨루엔의 양을 실시간으로 정량했다. 이후, 톨루엔 유입을 차단하고 410 nm UV-LED 광원을 점등하여 광촉매 반응을 60분 동안 진행했고, 반응 중 톨루엔 및 이산화탄소의 농도 변화를 연속 측정했다. 톨루엔 제거량 계산은 기체 상태 방정식(식 1)을 활용하여 농도(ppmv)를 질량(μg)으로 계산(식 2~6)했다. 구체적으로 식 1을 활용하여 반응기 내 기체의 전체 몰 수를 환산했다. 여기서, 기압(P), 온도(T), 반응기 부피(V)는 각각 1기압(atm STP), 298.15 K, 350 mL로 설정했다. 압축인자(z)는 표준상태에서 톨루엔의 거동이 이상적인 기체와 유사하다고 가정하여 1로 설정(Azizi *et al.*, 2010)했다. 식 2~4에서 톨루엔의 몰 수 및 초기 질량을 계산했다. 여기서, n_{toluene} 는 반응기 내 톨루엔의 몰 수, X_{toluene} 는 톨루엔 몰 분율, $\text{ppmv}_{\text{toluene}}$ 는 측정된 톨루엔 농도, Mw_{toluene} 는 톨루엔 분자량을 나타낸다. 이후, 측정된 톨루엔의 농도를 활용해 톨루엔의 시간에 따른 질량 변화(제거량)를 확인(식 5)했다. 여기서, $\Delta m_{\text{toluene}}(t)$ 는 시간 t까

지의 톨루엔 질량 변화량, $m_{\text{toluene}}(t_0)$ 는 초기 톨루엔 질량, $m_{\text{toluene}}(t)$ 는 시간 t에서의 톨루엔 질량을 의미한다. 결과적으로 톨루엔 제거율은 초기 톨루엔 양 대비 반응 후 제거된 톨루엔의 양(식 6)과 같다.

$$n_{\text{total}} = \frac{PV}{zRT} \quad (1)$$

$$X_{\text{toluene}} = \text{ppmv}_{\text{toluene}} \times 10^{-4} \quad (2)$$

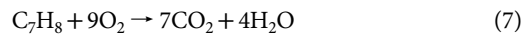
$$n_{\text{toluene}} = n_{\text{total}} \times X_{\text{toluene}} \quad (3)$$

$$m_{\text{toluene}} = Mw_{\text{toluene}} \times n_{\text{toluene}} \quad (4)$$

$$\Delta m_{\text{toluene}}(t) = m_{\text{toluene}}(t_0) - m_{\text{toluene}}(t) \quad (5)$$

$$\eta_{\text{remove, rate}} = \frac{(m_{i, \text{toluene}} - m_{f, \text{toluene}})}{m_{i, \text{toluene}}} \times 100 \quad (6)$$

톨루엔의 이산화탄소 전환율(산화율)을 도출하기 위해 광산화 화학 양론식을 활용됐다. 초기 톨루엔 양이 완전연소 시 생성된 이산화탄소 양을 이론적 발생량으로 계산했다. 반면, 측정된 이산화탄소 농도를 활용해 발생한 이산화탄소의 양을 계산(식 8~10)했다. 결과적으로 이산화탄소 발생량 대비 실험적 이산화탄소 생성량의 비율로 산정(식 11)하였다. 여기서, $\eta_{\text{oxidation, rate}}$ 는 광촉매 산화 효율, $m_{\text{CO}_2, \text{EXP}}$ 은 실험적 이산화탄소 생성량, $m_{\text{CO}_2, \text{Theo}}$ 은 초기 톨루엔이 완전 광산화 시 이론적 이산화탄소 생성량이다.



$$X_{\text{CO}_2} = \text{ppmv}_{\text{CO}_2} \times 10^{-4} \quad (8)$$

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{total}} \times X_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

$$m_{\text{CO}_2} = Mw_{\text{CO}_2} \times n_{\text{CO}_2} \quad (10)$$

$$\eta_{\text{oxidation, rate}} = \frac{m_{\text{CO}_2, \text{EXP}}}{m_{\text{CO}_2, \text{Theo}}} \times 100 \quad (11)$$

모든 톨루엔 광산화 실험에 앞서, 광촉매가 존재하지 않는 조건에서 대조 실험을 수행하여 톨루엔의 산화 여부를 검토했다. 그러나 톨루엔과 이산화탄소의 농도 변화는 관찰되지 않았으며, 이는 광촉매 부재 시 톨루엔의 산화가 진행되지 않음을 시사한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 멜라민의 열적 특성 분석

$g-C_3N_4$ 를 제조하기에 앞서, 멜라민의 열적 거동을 확인하는 것은 $g-C_3N_4$ 제조를 위한 적절한 열분해 온도를 설정하는 데 중요한 기준이 된다. 이를 위해, 그림 2(a)에 나타낸 바와 같이 멜라민의 TGA 분석을 수행했다. TGA 실험은 40°C에서 900°C까지의 분당 10°C의 승온 속도로 진행하였으며, 이를 통해 멜라민의 분해 시작 온도, 주요 분해 온도 구간, 잔류물의 양 등을 확인할 수 있었다.

그림 2(a)의 TGA 결과를 통해, 멜라민의 열적 분해는 세 단계로 구분되는 것을 확인할 수 있다. 분해는 273°C에서 시작되어 400°C까지 총 72.91 wt.%의 질량 감소가 관찰되었다. 멜라민은 분자 간 강한 수소결합으로 인해 상온에서 안정적인 고체 상태로 존재(Praus *et al.*, 2017)하는데, 해당 온도 범위의 질량 감소는 수소결합이 해리될 만큼의 열이 가해지며 멜라민의 승화에 의한 중량 감소와 일부 멜라민의 축합 중합 과정에서 출현하는 암모니아의 해리로부터 발생하는 것으로 해석된다.

400°C에서 약 27 wt.%의 잔류 질량이 확인되며, 이는 멜라민의 응축 반응에 기인한다. 구체적으로, 승화된 멜라민은 트리아진(Triazine) 고리로부터 아미노기

(-NH₂)가 열적으로 탈리되기 쉬우며, 이 과정에서 축합 중합을 통해 멜람(melam; C₆N₁₁H₃)으로 전환된다. 생성된 멜람은 연속적으로 축합 반응을 거쳐 세 개의 트리아진 고리가 결합된 헵타이진(heptazine) 골격을 갖는 멜렘(melēm; C₆N₁₀H₆)이 생성된다.

두 번째 질량 감소는 500~600°C에서 발생하며, 6.41 wt.% 미만의 감소가 관찰되었다. 이 구간의 중량 감소는 생성된 멜렘이 멜론(melon)으로 중합(polymerization)되는 과정에 기인한다. 멜론은 멜렘의 10개 정도 되는 반복 단위 구조를 가진 고분자 구조로, $g-C_3N_4$ 의 형성에 필수적인 전구체로 작용한다. 특히, $g-C_3N_4$ 의 기능적 특성을 결정짓는 평면성 및 결정성을 고려(Vijayarangan *et al.*, 2022)할 때, 멜론의 형성은 $g-C_3N_4$ 의 안정적인 생성에 핵심적인 역할을 담당한다. 한편, 650°C 이상의 온도에서는 $g-C_3N_4$ 가 낮은 열적 안정성을 보이며, 암모니아와 같은 부산물을 방출하면서 완전히 분해된다.

열적 분해 과정에서 발생하는 부산물을 규명하기 위해 멜라민의 Py-GC/MS 분석을 수행하였으며, 그 결과는 그림 2(b)에 제시하였다. 이 분석은 멜라민 열분해 시 발생하는 화합물을 직접적으로 확인할 수 있는 유용한 방법(Rial-Otero *et al.*, 2009)이다. 분석 결과, 주요 생성물로 암모니아와 미처 축합되지 못한 멜라민이 검출되었다. TGA 결과를 종합하면, 전체 멜라민

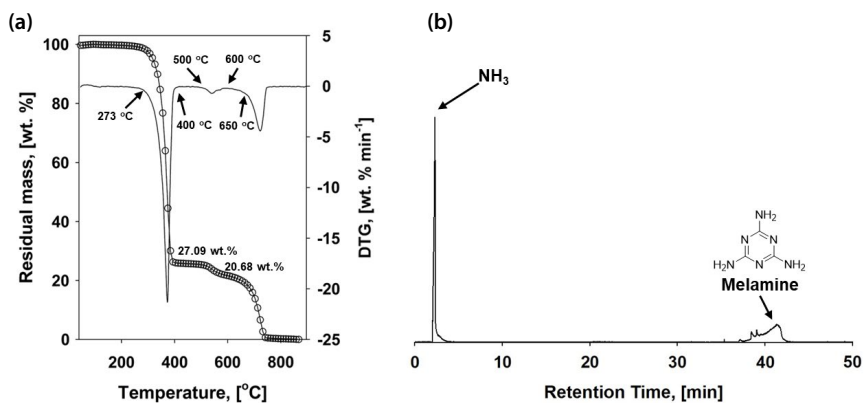


Fig. 2. (a) Mass variation and degradation rate (i.e., differential thermogram, DTG) of melamine (from 40 to 900°C at a heat gradient of 10°C/min) and (b) its Py-GC/MS chromatogram.

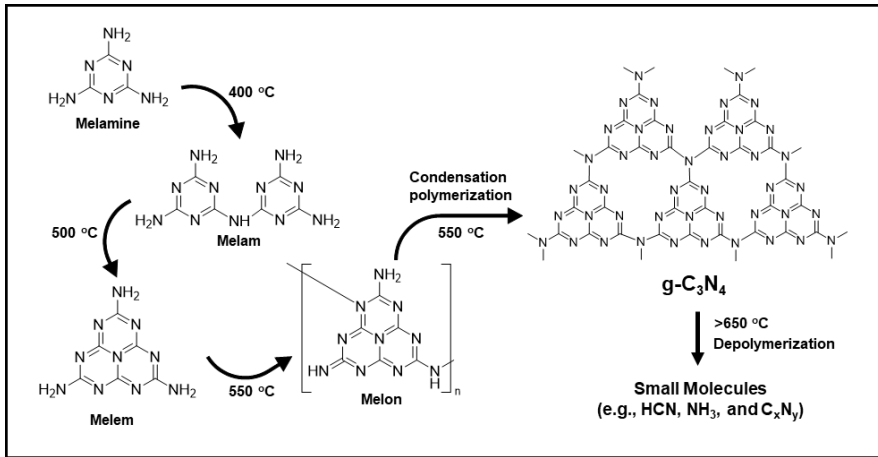


Fig. 3. Estimated thermal degradation route of melamine to produce $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

의 약 75 wt.%가 축합 반응에 참여하지 못하고 유출된 것으로 해석된다. 또한 암모니아 발생은 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 형성 과정에서 동반되는 축합 반응의 부산물이다. 이러한 일련의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 형성 경로에 대한 시각적 이해를 돕기 위해서 그림 3에 도식화하여 나타내었다.

3.2 멜라민 활용 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 제조 및 특성 분석

멜라민의 열적 분해 특성을 고려하여, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 합성을 위한 적정 온도를 550°C 로 설정하였다. 550°C 는 멜렘의 연속적인 중합 과정을 통해 최종적으로 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 형성되는 것으로 확인됐다. 안정화된 구조체를 얻기 위해 멜라민을 목표 온도까지 승온한 뒤 3시간 동안 유지했다. TGA 결과는 그림 4에 시각화했다.

그림 4에 따르면, 약 500°C 에서 멜렘의 축합 중합이 시작되었으며, 550°C 까지 약 6.41 wt.%가량 중량 감소가 나타났다. 이는 중합 과정에서 암모니아가 해리되어 방출된 결과로 해석된다. 이후 550°C 에서 3시간 동안 온도가 유지되는 과정에서 눈에 띄는 중량 감소는 관찰되지 않았다. 이는 이 온도에서 더 이상의 축합 중합 반응이 진행되지 않고 형성된 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 구조가 안정화되었음을 의미한다. 이러한 결과는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 열적 안정성과 형성 완료 시점을 확인하는 중요한 근거로 제시된다.

550°C 에서 제조된 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 구조적 결정성을 확인

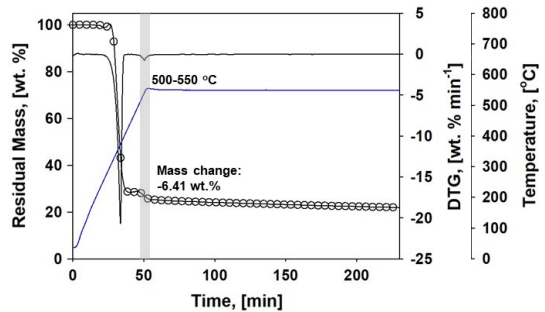


Fig. 4. TGA of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with an isothermal time of 3 h at 550°C .

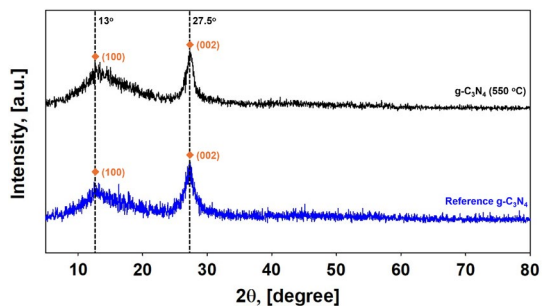


Fig. 5. XRD spectrum of reference $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (blue) and $g\text{-C}_3\text{N}_4$ produced from melamine (black) at 550°C .

하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. 결정성 비교를 위해 상업적으로 유통되는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 XRD 패턴을 대조군으로 활용하였으며, 분석 결과는 그림 5에 나타내

었다.

XRD 분석 결과, 상업적 g-C₃N₄와 550°C에서 제조된 g-C₃N₄는 거의 일치하는 XRD 패턴을 보였다. 약 27.5도와 13도에서 두 개의 특징적인 피크가 확인되었으며, 이러한 패턴은 g-C₃N₄의 육각 구조(hexagonal structure)가 잘 형성되었음을 의미(JCPDS 87-1526)한다. 구체적으로, 약 27.5도 부근에서 높은(002) 평면 피크는 멜렘 단위의 층간 적층에 기인하며, 약 13도에서 나타난 약한(100) 평면 피크는 질소와 연결된 헵타이진 고리의 평면 내 배열에서 비롯된 것이다. 이러한 결과는 550°C에서 제조된 g-C₃N₄가 상용 제품과 유사한 수준의 결정성을 확보했음을 보여주며, 본 연구에서 설정한 합성 조건의 적절성을 뒷받침한다.

g-C₃N₄는 가시광선 파장에서 활성이 가능한 밴드갭을 지닌 광촉매이지만, 상대적으로 낮은 산화력으로 인해 대기오염물질의 산화를 위한 활성산소종 생성에 한계가 있다. 이를 개선하기 위해, 합성된 g-C₃N₄에 암모니아 수열 처리를 적용하여, 수산화 작용기(-OH)를 도입하였다. 이러한 표면 개질은 VB에서 전자와 정공의 분리를 촉진(Wang *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015)하며, 그 결과 톨루엔과 같은 대기오염물질의 산화 제거 성능을 향상시킨다. g-C₃N₄에 수산화 작용기 도입 여부를 확인하기 위하여, g-C₃N₄와 OH-g-C₃N₄의 FT-IR 분석 결과가 그림 6에 나타내었다.

g-C₃N₄의 FT-IR 분석 결과, 650~1700 cm⁻¹의 파장 범위에서 뚜렷한 피크들이 관찰되었다. 구체적으로

807 cm⁻¹에서 나타나는 피크는 g-C₃N₄ 내 헵타이진 구조의 브리딩(breathing)에 의한 결과이다. 또한 1241, 1320, 1410, 1567 cm⁻¹의 파장에서 눈에 띄는 피크들이 확인되었고, 이는 헵타이진 구조 내 존재하는 C-N 및 C=N 결합의 신장(stretching)에 의해 발생한 것이다. 이러한 결과들은 g-C₃N₄ 구조 내 존재하는 작용기들을 잘 설명한다.

OH-g-C₃N₄의 FT-IR 분석 결과는 대부분 g-C₃N₄와 유사하게 나타났다. 이는 두 소재의 전반적인 골격 구조가 거의 동일하다는 것을 의미하며, 암모니아 수열 처리 과정에서 g-C₃N₄의 골격 손상 없이 표면 개질이 성공적으로 이루어졌음을 시사한다. 한편, 3100~3400 cm⁻¹의 파장영역(특히 3179 cm⁻¹)에서 OH-g-C₃N₄의 피크 감도가 증가한 것이 확인되었으며, 이는 수산화 작용기(-OH)를 의미한다. 따라서 수열 처리 과정에서 g-C₃N₄ 표면에 효과적으로 수산화 작용기가 도입되었음을 입증한다.

3.3 (OH-)g-C₃N₄ 활용 톨루엔 제거 분석 결과

제조된 OH-g-C₃N₄의 광촉매 활성성 평가를 위해, 실내 대기오염물질인 톨루엔의 광산화 제거 실험을 수행하였다. OH-g-C₃N₄의 톨루엔 산화 제거 성능 확인을 위해 g-C₃N₄의 결과와 비교했다. 톨루엔 제거 실험은 암전 조건과 광조사 조건에서 단계적으로 수행되었다. 먼저 암전에서 50 ppmv 톨루엔에 대한 흡착능을 확인한 뒤 광조사 하에서 시간에 따른 톨루엔 제거량

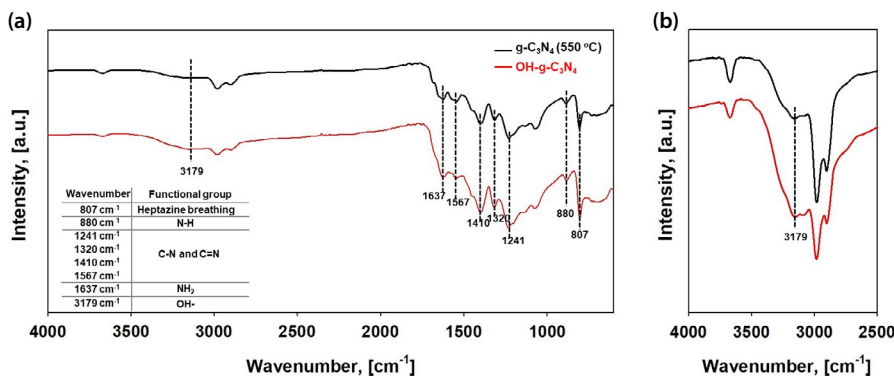


Fig. 6. FT-IR spectrum of g-C₃N₄ (550°C) and OH-g-C₃N₄ in the range 650~4000 cm⁻¹.

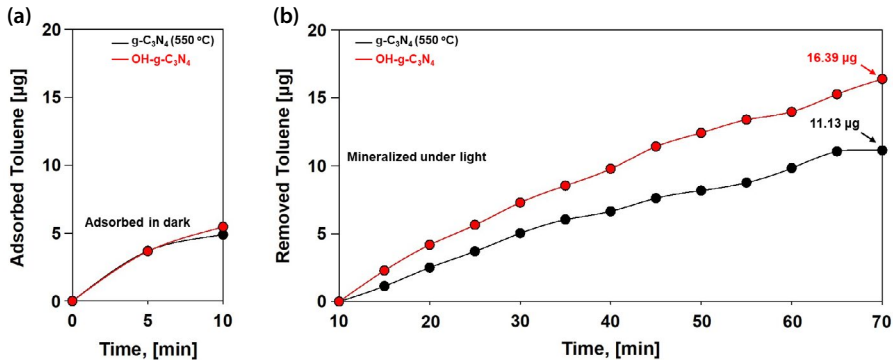


Fig. 7. (a) Toluene adsorption at dark condition, and (b) amount of removed toluene at light condition over $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{OH-g-C}_3\text{N}_4$.

을 관찰하였다. 실시간 정량 시험 결과는 그림 7에 나타내었다.

그림 7(a)에 의해, 암전 조건의 흡착 단계에서 두 시료 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (4.89 µg), $\text{OH-g-C}_3\text{N}_4$ (5.46 µg) 간의 흡착량은 유의미한 차이를 보이지 않았다. 이는 수산화 작용기를 활용한 표면 개질이 톨루엔 흡착에 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 이는 톨루엔의 방향족 고리와 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 표면 트리아진의 헤테로고리 간의 $\pi\text{-}\pi$ 상호작용이 흡착의 주요 경로(Wei *et al.*, 2022)임을 시사한다.

광조사 조건에서 수산화기의 표면 기능화의 효과는 뚜렷하게 관찰되었다. 1시간 광촉매 반응을 통해 $\text{OH-g-C}_3\text{N}_4$ 는 톨루엔을 16.39 µg으로, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 대비 약 47.3% 향상된 제거량을 보여줬다. 이러한 제거량 증가는 수산화기의 도입으로 VB의 전자-정공 재결합이 억제되고 전자 여기 및 하이드록실 라디칼 등과 같은 활성산소종의 생성이 톨루엔의 제거율을 증대시켰음(Lu *et al.*, 2022)을 시사한다. 그러나, 톨루엔의 광촉매 산화는 다양한 중간체를 거치는 다단계 산화환원 경로로 진행되므로, 반응물의 농도만으로 광촉매의 활성을 판단하기에는 한계가 있다.

톨루엔의 산화 정도를 파악하기 위해, 완전 산화 시 따르는 화학 양론식(식 2)에 근거하여 시간에 따른 이산화탄소 생성량이 이론적으로 계산됐다. 이론값을 기준으로 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 $\text{OH-g-C}_3\text{N}_4$ 활용 시 이산화탄소로의

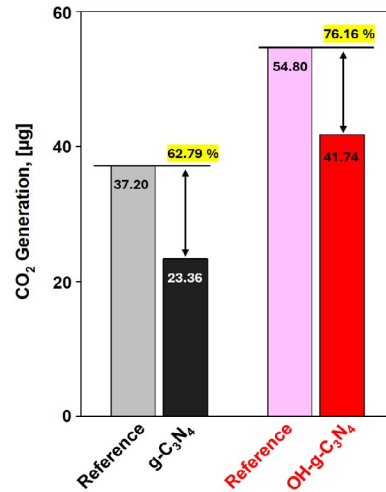


Fig. 8. Comparison of theoretical and actual CO_2 production for $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{OH-g-C}_3\text{N}_4$ as a result of photocatalytic reaction.

톨루엔의 전환율을 평가할 수 있다. 그림 8은 광촉매 완전 산화로 인한 이산화탄소의 이론적 생성량(Reference) 대비 실제 이산화탄소의 생성량을 비교한 그래프이다.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 경우 1시간의 광촉매 반응 동안 11.13 µg의 톨루엔이 제거되었고, 톨루엔이 완전 산화를 겪을 경우 이론적 이산화탄소 생성량은 37.21 µg이다. 그러나 실제 발생한 이산화탄소는 23.36 µg으로, 이는 62.8%의 전환 효율에 해당한다. 이산화탄소 생성량의

감소는 툴루엔의 광촉매 산화가 다단계 경로를 따르는 과정에서 완전히 산화되지 못한 생성물이 발생한 결과이다. 실제로 툴루엔은 벤질알코올, 벤즈알데하이드, 벤조산을 거쳐 최종적으로는 이산화탄소로 전환 (Ghalta and Srivastava, 2023)되고, 이러한 부분 산화물이 발생했음을 시사한다.

반면, OH-g-C₃N₄는 같은 조건에서 16.39 µg의 툴루엔이 제거되었고, 이에 따른 이론적 이산화탄소 생성량은 54.80 µg이다. 하지만 실제 발생한 이산화탄소는 41.74 µg으로, 76.2%의 광촉매 산화 효율을 보인다. 이는 수산화기 표면 개질이 표면 쌍극자에 따른 전위 구배를 강화하여 전자-정공의 재결합을 억제 (Zhu *et al.*, 2014)할 수 있다. 게다가 툴루엔의 광촉매 반응에 이바지할 수 있는 활성점 (active site)을 증가 (Ghalta and Srivastava, 2023)시킬 수 있다. 그 결과, 수산화기 표면 개질은 툴루엔의 광촉매 산화 과정에서 부분 산화물의 발생을 억제하고, 툴루엔의 산화 효율을 개선할 수 있음을 입증했다. 실제로 OH-g-C₃N₄는 초기 툴루엔의 양인 62.78 µg에서 46.38 µg으로 26.1%의 저감을 보여, g-C₃N₄의 제거율 (18.0%) 대비 향상된 결과를 나타냈다. 다만, 수산화기를 활용한 표면 개질에도 불구하고, g-C₃N₄는 낮은 VB 전위를 가지므로 활성산소종 생성을 촉진하기 어려워, 다른 광촉매들에 비해서 낮은 툴루엔 산화율 (Tofil *et al.*, 2025)을 보였다.

툴루엔 산화 제거율을 높이기 위해서는 g-C₃N₄보다 높은 VB 전위를 갖고 가시광 활성에 적합한 밴드갭을 지닌 광촉매와의 이종 접합 설계가 연구되고 있다. 이러한 전략은 전자-정공의 분리 효율을 높이고 광흡수 범위를 확장함으로써 광촉매의 산화-환원 능력을 개선할 수 있는 효과적인 방법 (Fu *et al.*, 2018)이다. 특히, Tungsten trioxide (WO₃), indium sulfide (In₂S₃), cadmium sulfide (CdS), bismuth vanadate (BiVO₄) 등의 광촉매는 g-C₃N₄와 전위 분포가 일부 겹쳐 이종 접합에 적합한 광촉매로 보고 (Cong *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2016)된다. 실제로 g-C₃N₄의 단독 사용 대비 BiVO₄와의 이종 접합은 툴루엔 제거율을 4.5배 향상 (Sun *et al.*, 2017)시켰다. 이

는 BiVO₄의 CB에 있는 전자가 g-C₃N₄의 VB에서 정공과 재결합함으로써 툴루엔 산화 효율이 크게 개선된 결과이다. 그러나 g-C₃N₄의 낮은 전기전도도는 이종 접합 구조 내 계면 저항을 높이고, 결과적으로 촉매 활성 저하 (Tofil *et al.*, 2025)로 이어진다. 본 연구에서 보여준 수산화기 표면 개질은 표면 전자 분리와 이동을 촉진하고, 계면 저항을 완화하여 광촉매 성능을 향상할 수 있다. 따라서 OH-g-C₃N₄ 기반 이종 접합 광촉매는 툴루엔 산화 효율을 높이는 유망한 전략으로, 향후 관련 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 멜라민의 열분해 및 암모니아 수열 처리를 통해 수산화 작용기 (-OH)가 표면에 도입된 그래핀질 탄화질소 (g-C₃N₄)를 합성하고, 대기오염물질 제거를 위한 광촉매로서 활용성이 평가됐다. 멜라민의 열적 분해 거동 파악을 위해 열중량 분석법 (TGA)을 시행했고 g-C₃N₄ 합성 경로를 구체화할 수 있었다. 이 과정에서 g-C₃N₄ 합성을 위한 최적 온도가 550°C임을 확인했다. 합성된 g-C₃N₄의 구조는 XRD 분석 결과를 통해 검증되었으며, 수산화 작용기 도입을 위해 암모니아 수열 처리를 추가로 수행했다. 제조된 OH-g-C₃N₄의 FT-IR 분석 결과, 표면에 수산화 작용기를 효과적으로 도입되었음을 확인했다. 실내 대기오염물질 제거 성능 평가를 위해 툴루엔의 광촉매 산화 반응을 수행했다. 암전 조건에서 OH-g-C₃N₄의 툴루엔 흡착능은 g-C₃N₄와 유사한 성능을 보였다. 하지만 광조사 조건에서 OH-g-C₃N₄의 툴루엔 제거 성능에서 눈에 띄는 성능 향상이 확인됐다. OH-g-C₃N₄를 사용할 때 16.39 µg의 툴루엔이 제거되었고, 이는 g-C₃N₄ 대비 약 47.3%의 제거량이 개선된 결과이다. 제거된 툴루엔의 이산화탄소로의 완전 산화 효율이 비교되었고, OH-g-C₃N₄를 사용할 때 전환율이 76.2%로 확인했고, 이는 g-C₃N₄ 대비 1.21배 향상됐다. 이는 g-C₃N₄ 표면에 수산화 작용기를 도입하여 광촉매 반응의 산화 효율이

향상되었음을 시사한다. 수산화 작용기의 도입은 가시광선 영역에서 활성화할 수 있는 $g-C_3N_4$ 의 낮은 산화력을 보완할 수 있는 전략으로, 실내공기질 개선을 위한 경쟁력 있는 광촉매 소재 개발에 중요한 의미가 있다. 그러나 OH- $g-C_3N_4$ 를 사용하더라도 상당량의 톨루엔이 잔류하여 처리 효율 향상을 위한 추가 연구가 필요함을 확인했다. 향후, $g-C_3N_4$ 의 활용성을 높이기 위해 이중 접합 촉매 설계를 포함한 가시광선 영역에서 광촉매 성능 개선과 관련된 후속 연구가 수행되어야 할 것이다. 게다가 본 연구에서는 초기 톨루엔 농도가 실내공기질 권고보다 상회하는 조건에서 성능 평가가 이루어졌으므로, 실제 실내공기질 개선 효과를 판단하기에는 한계가 있다. 따라서 이를 보완하기 위해 실내공기질 수준의 톨루엔 농도에서 광촉매 성능을 검증하는 후속 실험이 요구된다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 “MSW 원자단위 고부가 가치화(RS-2023-NR077231)”의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Akly, C., Chadik, P.A., Mazyck, D.W. (2010) Photocatalysis of gas-phase toluene using silica - titania composites: Performance of a novel catalyst immobilization technique suitable for large-scale applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1), 329-335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.002>
- Akple, M.S., Takyi, G.K.S., Chimmikuttanda, S.P. (2023) Graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) based materials: current application trends in health and other multidisciplinary fields, *International Nano Letters*, 13(3-4). <https://doi.org/10.1007/s40089-023-00395-3>
- Azizi, N., Behbahani, R., Isazadeh, M.A. (2010) An efficient correlation for calculating compressibility factor of natural gases, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(6), 642-645. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60081-5](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60081-5)
- Chung, M.W., Choi, M., Lee, B., He, F., Kim, J.-H., Weon, S. (2025) Carbon Cocatalysts Self-Destruction in Photocatalytic Air Purification, *Environmental Science & Technology*, 59(24), 12314-12327. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c00660>
- Cong, X., Li, A., Guo, F., Qin, H., Zhang, X., Wang, W., Xu, W. (2024) Construction of $CdS@g-C_3N_4$ heterojunction photocatalyst for highly efficient degradation of gaseous toluene, *Science of The Total Environment*, 913, 169777. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169777>
- El-Hagrasy, A.M.A., Karrout, R.H., Mcguinness, A.L., Albutain, T.Z.A.M., Khalifa, D., Khalil, F.M.H.A., Tawash, E., Alaradi, M. (2025) Investigating the general effects of different types of toluene exposure on the health of workers: an integrative review of the literature, *BMJ Public Health*, 3(1), e001046. <https://doi.org/10.1136/bmjph-2024-001046>
- Filley, C.M., Halliday, W., Kleinschmidt-Demasters, B.K. (2004) The Effects of Toluene on the Central Nervous System, *Journal of Neuropathology & Experimental Neurology*, 63(1), 1-12. <https://doi.org/10.1093/jnen/63.1.1>
- Fu, J., Yu, J., Jiang, C., Cheng, B. (2018) $g-C_3N_4$ -Based Heterostructured Photocatalysts, *Advanced Energy Materials*, 8(3), 1701503. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701503>
- Ghalta, R., Srivastava, R. (2023) Remarkably improved photocatalytic selective oxidation of toluene to benzaldehyde with O_2 over metal-free delaminated $g-C_3N_4$ nanosheets: synergistic effect of enhanced textural properties and charge carrier separation, *Catalysis Science & Technology*, 13(5), 1541-1557. <https://doi.org/10.1039/D2CY01801B>
- Guo, H., Lee, S.C., Chan, L.Y., Li, W.M. (2004) Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments, *Environmental Research*, 94(1), 57-66. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00035-5)
- Kang, L., Wang, Y., Du, R., Zhang, J., Kang, C. (2024) Construction of $S/g-C_3N_4@β-Bi_2O_3$ heterojunction and its photocatalytic degradation of toluene in the gas phase, *Environmental Science and Pollution Research*, 31(43), 55836-55849. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34840-3>
- Kim, H., Kim, T., Lee, S. (2022) A Study on the Measurement of Unregulated Pollutants in Korean Residential Environments, *Buildings*, 12(2), 243. <https://doi.org/10.3390/buildings12020243>
- Kim, H.-i., Kim, H.-n., Weon, S., Moon, G.-h., Kim, J.-H., Choi, W. (2016) Robust Co-catalytic Performance of Nanodiamonds Loaded on WO_3 for the Decomposition of Vol-

- atile Organic Compounds under Visible Light, *ACS Catalysis*, 6(12), 8350-8360. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02726>
- Li, F.-T., Zhao, Y., Wang, Q., Wang, X.-J., Hao, Y.-J., Liu, R.-H., Zhao, D. (2015) Enhanced visible-light photocatalytic activity of active $Al_2O_3/g-C_3N_4$ heterojunctions synthesized via surface hydroxyl modification, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 371-381. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.035>
- Li, S., Lin, Y., Liu, G., Shi, C. (2023) Research status of volatile organic compound (VOC) removal technology and prospect of new strategies: a review, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 25(4), 727-740. <https://doi.org/10.1039/D2EM00436D>
- Lim, J., Kim, H., Park, J., Moon, G.-H., Vequizo, J.J.M., Yamakata, A., Lee, J., Choi, W. (2020) How $g-C_3N_4$ Works and Is Different from TiO_2 as an Environmental Photocatalyst: Mechanistic View, *Environmental Science & Technology*, 54(1), 497-506. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05044>
- Lu, C., Gou, Z., Li, S., Mai, Z., Li, X., Yang, Y. (2022) Superior photocatalytic degradation performance for gaseous toluene by 3D $g-C_3N_4$ -reduced graphene oxide gels, *Green Processing and Synthesis*, 11(1), 195-203. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0019>
- Marcelino, R.B.P., Amorim, C.C. (2019) Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption - a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 26(5), 4155-4170. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3117-5>
- Méndez-Román, R., Cardona-Martínez, N. (1998) Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, *Catalysis Today*, 40(4), 353-365. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00064-9)
- Meng, F., Liu, Y., Wang, J., Tan, X., Sun, H., Liu, S., Wang, S. (2018) Temperature dependent photocatalysis of $g-C_3N_4$, TiO_2 and ZnO : Differences in photoactive mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 532, 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.131>
- Nguyen, T.T.H., Le, M.C., Ha, N.N. (2021) Understanding the influence of single metal (Li, Mg, Al, Fe, Ag) doping on the electronic and optical properties of $g-C_3N_4$: a theoretical study, *Molecular Simulation*, 47(1), 10-17. <https://doi.org/10.1080/08927022.2020.1858078>
- Ong, W.-J., Tan, L.-L., Ng, Y.H., Yong, S.-T., Chai, S.-P. (2016) Graphitic Carbon Nitride ($g-C_3N_4$)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chemical Reviews*, 116(12), 7159-7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
- Paušová, Š., Baudys, M., Kosina, J., Praus, P., Pintar, A., Žerjav, G., Roškarič, M., Finšgar, M., Krýsa, J. (2022) Photochemical stability of $g-C_3N_4$ in the gas phase, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107647. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107647>
- Praus, P., Svoboda, L., Ritz, M., Troppová, I., Šihor, M., Kočí, K. (2017) Graphitic carbon nitride: Synthesis, characterization and photocatalytic decomposition of nitrous oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 193, 438-446. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.008>
- Rao, Z., Lu, G., Chen, L., Mahmood, A., Shi, G., Tang, Z., Xie, X., Sun, J. (2022) Photocatalytic oxidation mechanism of Gas-Phase VOCs: Unveiling the role of holes, $\cdot OH$ and $\cdot O_2^-$, *Chemical Engineering Journal*, 430, 132766. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132766>
- Rial-Otero, R., Galesio, M., Capelo, J.-L., Simal-Gándara, J. (2009) A Review of Synthetic Polymer Characterization by Pyrolysis-GC-MS, *Chromatographia*, 70(3), 339-348. <https://doi.org/10.1365/s10337-009-1254-1>
- Rouf, Z., Dar, I.Y., Javaid, M., Dar, M.Y., Jehangir, A. (2022) Volatile Organic Compounds Emission from Building Sector and Its Adverse Effects on Human Health, *Springer International Publishing*, 67-86. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76073-1_5
- Song, Y.-W., Kim, S.-E., Yoo, M.-S., Park, J.-C. (2023) Indoor Air Pollutant (Toluene) Reduction Based on Ultraviolet-A Irradiance and Changes in the Reactor Volume in a TiO_2 Photocatalyst Reactor, *Materials*, 16(19), 6399. <https://doi.org/10.3390/ma16196399>
- Sun, R., Shi, Q., Zhang, M., Xie, L., Chen, J., Yang, X., Chen, M., Zhao, W. (2017) Enhanced photocatalytic oxidation of toluene with a coral-like direct Z-scheme $BiVO_4/g-C_3N_4$ photocatalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 619-626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.108>
- Tofil, H.M., Ghazi, R., Ghai, F.A., Dara, R.N., Kebaili, I., Boukhris, I., Ding, H., Rehman, Z. (2025) Modified $g-C_3N_4$ photocatalysts for clean energy and environmental applications: a review, *Sustainable Energy Fuels*, 9(11), 2900-2927. <https://doi.org/10.1039/D4SE01620C>
- Tran, K.M., Hinthar, K., Buetti, J., Karpinski, M., Hingwala, J. (2019) Toluene Toxicity: A Case Report of Transdermal Exposure Causing Hypokalemic Paralysis, *Canadian Journal of Kidney Health and Disease*, 6, 2054358119871594. <https://doi.org/10.1177/2054358119871594>
- Verma, S., Kumar, N., Kim, K.-H., Park, J. (2024) Photocatalytic efficiency of air purifiers equipped with self-cleaning tita-

- niium dioxide xerogel coatings against gaseous formaldehyde: A study using DRIFTS and DFT analysis, *Chemical Engineering Journal*, 486, 150269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150269>
- Vijayarangan, R., Sakar, M., Ilngovan, R. (2022) Stabilization of melon phase during the formation of g-C₃N₄ from melamine and its structure-property relationship towards photocatalytic degradation of dyes under sunlight, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(12), 9057-9065. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07108-6>
- Wang, H., He, W., Dong, X., Wang, H., Dong, F. (2018) In situ FT-IR investigation on the reaction mechanism of visible light photocatalytic NO oxidation with defective g-C₃N₄, *Science Bulletin*, 63(2), 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.12.013>
- Wang, N., Cheng, L., Liao, Y., Xiang, Q. (2023) Effect of Functional Group Modifications on the Photocatalytic Performance of g-C₃N₄, *Small*, 19(27), 2300109. <https://doi.org/10.1002/sml.202300109>
- Wang, X.-J., Tian, X., Li, F.-T., Li, Y.-P., Zhao, J., Hao, Y.-J., Liu, Y. (2016) Synchronous surface hydroxylation and porous modification of g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic H₂ evolution efficiency, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), 3888-3895. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.004>
- Wang, Y., Tan, G., Dang, M., Dong, S., Liu, Y., Liu, T., Ren, H., Xia, A., Lv, L. (2022) Study on surface modification of g-C₃N₄ photocatalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, 908, 164507. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164507>
- Wang, Z., Xie, X., Wang, X., Mahmood, A., Qiu, H., Sun, J. (2019) Difference of photodegradation characteristics between single and mixed VOC pollutants under simulated sunlight irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 384, 112029. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112029>
- Wei, H., Sun, E., Zhang, S., Li, Y., Bi, Y., Zhao, X., Liu, F., Wang, Y. (2022) Adsorption/photocatalytic hierarchical nanomaterial g-C₃N₄/Bi₂WO₆/ACF composites to the dynamic degradation of toluene, *Journal of Materials Research*, 37(2), 509-521. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00477-y>
- Wu, H., Yan, H., Quan, Y., Zhao, H., Jiang, N., Yin, C. (2018a) Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment, *Journal of Environmental Management*, 222, 409-419. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.001>
- Wu, J., Li, N., Zhang, X.-H., Fang, H.-B., Zheng, Y.-Z., Tao, X. (2018b) Heteroatoms binary-doped hierarchical porous g-C₃N₄ nanobelts for remarkably enhanced visible-light-driven hydrogen evolution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 226, 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.045>
- Zhang, C., Liu, J., Huang, X., Chen, D., Xu, S. (2019) Multistage Polymerization Design for g-C₃N₄ Nanosheets with Enhanced Photocatalytic Activity by Modifying the Polymerization Process of Melamine, *ACS Omega*, 4(17), 17148-17159. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01510>
- Zhang, M., Liu, X., Zeng, X., Wang, M., Shen, J., Liu, R. (2020) Photocatalytic degradation of toluene by In₂S₃/g-C₃N₄ heterojunctions, *Chemical Physics Letters*, 738, 100049. <https://doi.org/10.1016/j.cpletx.2020.100049>
- Zhang, M., Xu, J., Zong, R., Zhu, Y. (2014) Enhancement of visible light photocatalytic activities via porous structure of g-C₃N₄, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 229-235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.002>
- Zhang, X., Gao, B., Creamer, A.E., Cao, C., Li, Y. (2017) Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>
- Zhang, Z., Jiang, Z., Shangguan, W. (2016) Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review, *Catalysis Today*, 264, 270-278. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.040>
- Zhou, X., Zhou, X., Wang, C., Zhou, H. (2023) Environmental and human health impacts of volatile organic compounds: A perspective review, *Chemosphere*, 313, 137489. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137489>
- Zhu, J., Xiao, P., Li, H., Carabineiro, S.A.C. (2014) Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(19), 16449-16465. <https://doi.org/10.1021/am502925j>

Authors Information

- 김유관 (한양대학교 자원환경공학과 박사후연구원)
(grandminim@gmail.com)
- 이태우 (한양대학교 자원환경공학과 박사후연구원)
(burninglee91@gmail.com)
- 박종현 (한양대학교 자원환경공학과 박사과정 학생)
(jake0204@gmail.com)
- 권일한 (한양대학교 자원환경공학과 교수)
(ek2148@hanyang.ac.kr)