

Preparation and Characterization of Carbon Nitride Supported Pt Catalyst and Its Catalytic Performance on Hydrogenation of Cinnamaldehyde

Chengcheng Wang, Liping Kong, Junjun Zhao, Weidong Zhu, Yijun Zhong, Xiangrong Ye*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: *1539330207@qq.com

Received: Feb. 3rd, 2016; accepted: Feb. 22nd, 2016; published: Feb. 25th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Layered carbon nitride $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was prepared through high temperature polymerization of urea, and highly dispersive Pt nanoparticles were loaded onto $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by ethylene glycol reduction to fabricate Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalyst. The catalyst was characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, surface area/porosity analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES), and tested in the hydrogenation of cinnamaldehyde. The results indicated that the support contains a large amount of N-containing groups which help to stabilize metal nanoparticles effectively; Pt nanoparticles uniformly dispersed in the surface of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and its size is between 2 - 3 nm; the calcination temperature in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ preparation had a significant effect on the performance of the catalyst for selective hydrogenation. Pt supported on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ being calcinated at 550°C exhibited an appreciable activity, 30% conversion of cinnamic aldehyde and 66% selectivity for cinnamic alcohol under relatively mild condition. No obvious deterioration of the activity is observed after three times of usage, implying a good stability of the catalyst.

Keywords

Carbon Nitride, Pt Catalyst, Cinnamic Aldehyde, Selective Hydrogenation

*通讯作者。

氮化碳负载铂催化剂的制备、表征及对肉桂醛加氢的催化性能

王呈呈, 孔丽萍, 赵俊俊, 朱伟东, 钟依均, 叶向荣*

浙江师范大学物理化学研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华
Email: *1539330207@qq.com

收稿日期: 2016年2月3日; 录用日期: 2016年2月22日; 发布日期: 2016年2月25日

摘要

通过尿素的高温聚合制备了片层状氮化碳 $g-C_3N_4$, 采用乙二醇还原法载铂得到 $Pt/g-C_3N_4$ 催化剂。以X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、比表面与孔隙度分析和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)等对所制备催化剂进行了表征, 并在肉桂醛加氢反应中考察了其催化性能。结果表明, 载体 $g-C_3N_4$ 含有大量的含N基团, 能有效稳定金属纳米粒子; Pt纳米粒子均匀分散在 $g-C_3N_4$ 表面, 且Pt粒径在2~3 nm之间; 载体煅烧温度对催化剂的择性加氢性能有明显影响, 550℃煅烧后的 $g-C_3N_4$, 所负载Pt在较温和的条件下表现出较明显的活性, 肉桂醛转化率为30%, 肉桂醇选择性为66%左右。重复使用3次, 催化剂活性基本不变, 具有良好的稳定性。

关键词

氮化碳, Pt催化剂, 肉桂醛, 选择性加氢

1. 引言

α , β -不饱和醛选择性加氢生成不饱和醇是精细化学品制备的关键反应之一[1]。典型的 α , β -不饱和醛如肉桂醛(CAL), 其选择性加氢产物肉桂醇(COL)广泛应用于香精、香料、化妆品、医药、杀菌剂的合成, 是一种重要的化工中间体。肉桂醛加氢反应路径如图 1 所示。从热力学的角度来看, 肉桂醛结构同时含有 C=C 和 C=O 双键, 二者共轭, 前者键能(615 KJ/mol)比后者键能(715 KJ/mol)小, 更易发生加氢反应。肉桂醛加氢有多种可能产物, 如氢化肉桂醇(HCAL)、肉桂醇(COL)和氢化肉桂醇(HCOL)等, 探索新型加氢催化剂的设计与制备, 改善加氢反应的活性与选择性, 对理论研究和工业应用均有十分重要的意义。

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种聚合物半导体材料, 比表面积较大, 除骨架氮外, 表面含-NH₂、-NH 和吡啶等官能团[2]。作为催化剂载体, $g-C_3N_4$ 具有与氮原子掺杂的其他碳质载体相似的优点, 如利于贵金属分散等。引入的 N 原子, 导致氮化碳材料表面具有碱性位点, 而这些位点在催化应用中既可以作为潜在的活性位点, 也可以和活性金属结合, 增强金属在材料表面的附着, 促进金属位点的活性; 另外, 氮的引入可以改变材料的能带结构使材料的价带降低, 增强材料的化学稳定性及增加费米能级上的电子密度[3]。 $g-C_3N_4$ 主要应用于可见光催化[4]、电化学[5]等领域, 作为新型的加氢催化剂载体也渐受关注。Wang 等使用介孔聚合 $g-C_3N_4$ (mpg- C_3N_4)负载 Pd, 并用于催化苯酚选择性加氢制备环己酮, 选择性和转

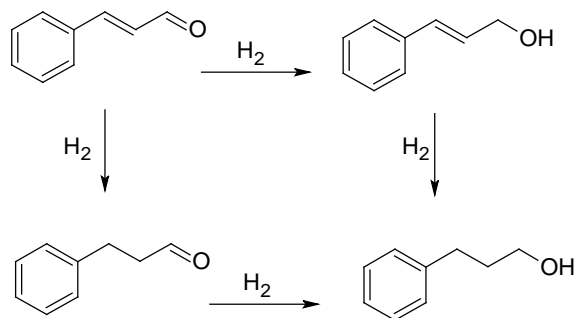


Figure 1. Reaction pathways in the hydrogenation of CAL
图 1. 肉桂醛加氢反应路径图

化率都达到 99% 以上[6]; Deng 等研究了 Pd@mpg-C₃N₄ 催化苯乙炔半加氢到苯乙烯的反应, 苯乙炔转化率 > 99%, 苯乙烯选择性为 94% [7]。g-C₃N₄ 负载的其他金属用于催化加氢反应, 目前仍较少报道。本文以尿素为前驱体, 高温煅烧制备石墨相的 g-C₃N₄, 实验过程如图 2 所示。再采用乙二醇还原法载铂, 制备 Pt/g-C₃N₄ 材料(过程如图 3 所示)。通过 XRD、TEM、FT-IR、XPS 和 ICP-AES 等手段, 对 Pt/g-C₃N₄ 的组成和结构进行了分析, 并以肉桂醛加氢为探针反应, 研究了制备条件如 g-C₃N₄ 煅烧温度对催化性能的影响以及催化剂的重复使用性能, 探索 Pt/g-C₃N₄ 作为选择性加氢催化剂的可能性。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

尿素、乙醇和乙二醇(EG), 国药集团化学试剂有限公司; 氯铂酸(H₂PtCl₆)和肉桂醛, 阿拉丁试剂公司。所有试剂均为分析纯, 使用前未经处理。

中国飞利浦公司 Philips PW3040/60 型粉末衍射仪; 日本日立高科公司 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜; 日本电子 JEM-2100F 型透射电子显微镜; 美国尼高力公司 NEXUS 型智能傅里叶变换光谱仪; 美国的 IRIS Intrepid II XSP 型号电感耦合等离子体原子发射光谱; 中国赛默飞世尔科技公司 ESCLALAB 250Xi 型 X 射线光谱仪和中国 Autosorb-I-MP 型自动吸附比表面和孔隙度分析仪。

2.2. 催化剂 Pt/g-C₃N₄ 催化剂的制备

取一定量的尿素置于坩埚中, 半封闭状态下在马弗炉中煅烧。以 15°C/min 的速率升温至设定温度(450°C~600°C), 保持两个小时, 最后冷却至室温得到黄色粉末状产品。根据煅烧温度, 所制样品分别标记为 g-C₃N₄-450°C、g-C₃N₄-500°C、g-C₃N₄-550°C 和 g-C₃N₄-600°C。

适量 H₂PtCl₆ 溶液和 EG 共置于烧杯中搅拌待用; 将一定量的 g-C₃N₄ 和 EG 置于圆底烧瓶中, 超声、机械搅拌至混合均匀, 冷凝回流下逐步升温, 并逐滴加入 H₂PtCl₆-EG 混合溶液, 160°C 冷凝回流 3 h 后, 冷却至室温, 分离所得固体物用去离子水和乙醇分别洗涤若干次, 70°C 真空干燥 12 h, 得到催化剂。根据 ICP-AES 检测实际含铂的质量分数, 根据实际含量分别标记为 4.3 wt.% g-C₃N₄-450°C、4.2 wt.% g-C₃N₄-500°C、4.2 wt.% g-C₃N₄-550°C 和 4.3 wt.% g-C₃N₄-600°C。

2.3. 催化加氢反应

取 0.1 g 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄ 催化剂、2 mL 水、16 mL 乙醇和 2 mL 肉桂醛置于 50 mL 高压反应釜中。用 0.6 MPa 氢气置换釜内空气若干次后, 使反应釜升温至 80°C 并保持恒定。开启搅拌, 充入 1.6 MPa 氢气, 开始反应计时。反应完毕后, 关闭加热电源, 放掉高压釜内剩余氢气。当釜温降到室温后打开反应

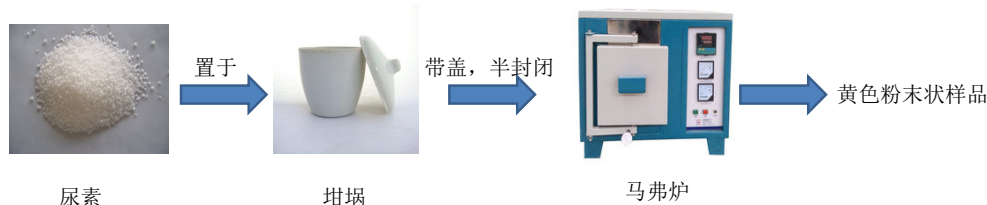


Figure 2. Schematic illustration of the synthetic process of g-C₃N₄ carrier
图 2. 载体 g-C₃N₄ 制备过程示意图

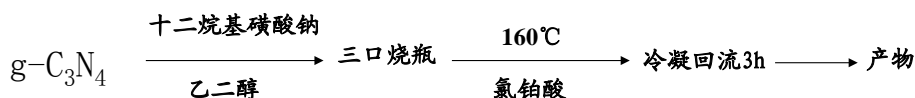


Figure 3. Schematic illustration of the synthetic process of Pt/g-C₃N₄ catalysts
图 3. 催化剂 Pt/g-C₃N₄ 制备过程示意图

釜用滴管取样，反应混和液在带有 FID 检测器的岛津 GC-2014 型气相色谱仪上分析，进样量为 0.4 μl，以联苯为内标物进行定量分析。

1) 转化率的计算方法

$$Y_{CAL} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

Y: 反应中肉桂醛的转化率

m₁: 反应物中投入的肉桂醛量(g)

m₂: 反应后剩余的肉桂醛量(g) (由气相色谱定量分析得)

2) 产物选择性的处理方法:

$$S = \frac{m_s}{m} \times 100\%$$

S: 产物的选择性

m_s: 由反应后得到产物实际量(g) (由气相色谱定量分析得)换算成相应地肉桂醛量

m: 各生成物所消耗的总的肉桂醛的量(g)

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 4 为 450°C~600°C 下煅烧所得 g-C₃N₄，以及 550°C 下煅烧的 g-C₃N₄ 负载 4.2% Pt (4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄-550°C) 催化剂在使用前后的 XRD 图。由图可知，27.6° 处为 g-C₃N₄ (002) 特征衍射峰，对应层间距为 0.33 nm；13.0° 处为 g-C₃N₄ (100) 特征衍射峰，对应于三-s-三嗪单元间的大环结构[5]。在 450°C~600°C 间，不同煅烧温度下均可以形成 g-C₃N₄。负载活性金属 Pt 后，g-C₃N₄ 特征衍射峰无明显变化，表明 g-C₃N₄ 的物理结构不变。在 39.7° 处有明显的衍射峰，归属为 Pt(111)；46.1° 处的衍射峰归属为 Pt(200)；另外在 67.4° 和 81.9° 处的衍射峰分别归属为 Pt(220)和 Pt(311) [8]。通过拟合知，新鲜催化剂与使用 3 次的催化剂，Pt(111)晶面的半峰宽相差 0.02 弧度，变化微小，表明晶体粒径基本保持不变。

图 5(a)、图 5(b)分别为 g-C₃N₄-550°C 的 SEM 和 TEM 图。由图可知，g-C₃N₄ 形貌呈与树叶相似的片状，且边缘较厚。图 5(c)、图 5(d)为催化剂 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄-550°C 的 TEM 图，可明显观察到金属铂颗粒均匀分散在 g-C₃N₄ 表面，无团聚现象，粒径约为 2~3 nm，高分辨透射电镜图像证实了形成的金属铂纳

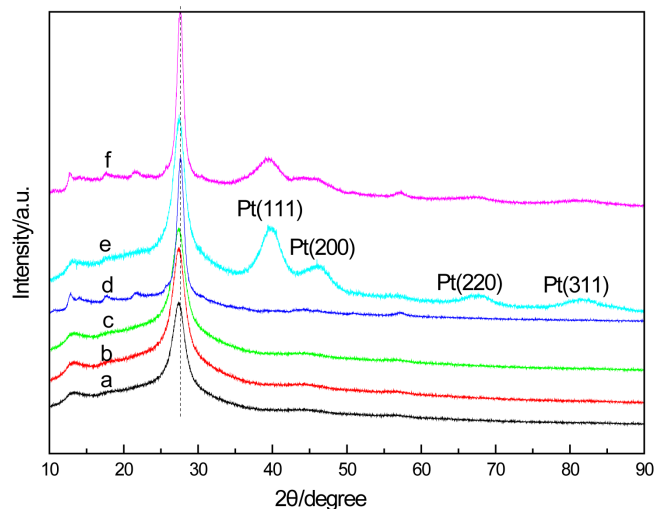


Figure 4. XRD patterns of the $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}450^\circ\text{C}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}500^\circ\text{C}$, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ and $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}600^\circ\text{C}$ ((a)-(d)), fresh and used 4.2 wt.% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ catalysts ((e), (f))

图 4. (a)~(d)分别是 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}450^\circ\text{C}$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}500^\circ\text{C}$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}600^\circ\text{C}$ 的 XRD, (e)、(f)分别为新鲜、后催化剂 4.2 wt.% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ 的 XRD 图

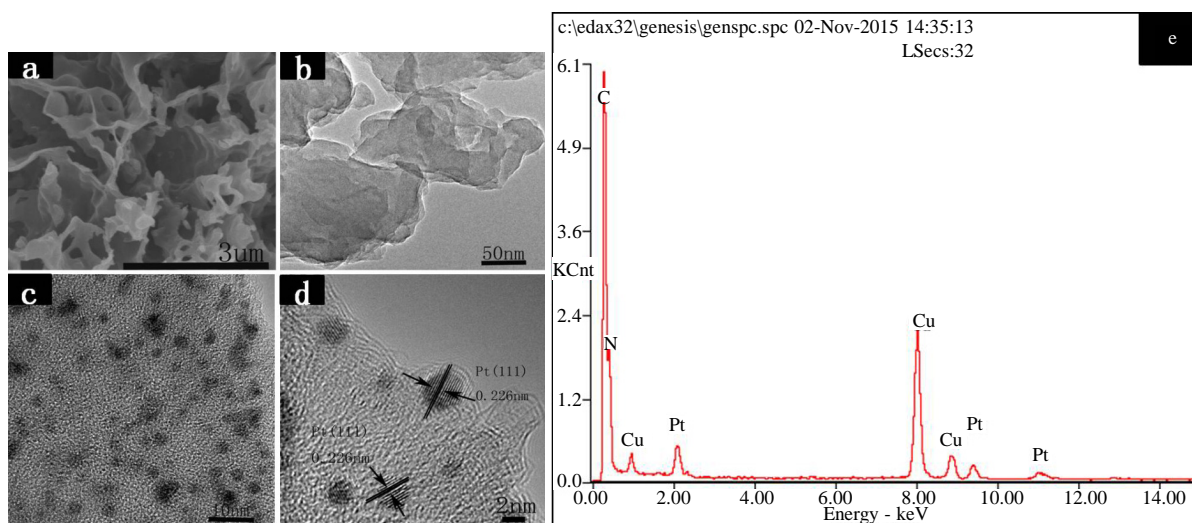


Figure 5. SEM images of the $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ (a), TEM images of the $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ (b) and the catalyst 4.2 wt.% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ ((c), (d)), the EDX energy spectra of catalyst 4.2 wt.% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ (e)

图 5. (a)、(b)分别为 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ 的 SEM、TEM 图, (c)、(d)为 4.2 wt.% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ 的 TEM 图, (e)为 4.2 wt.% Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ 的 EDX 能谱

米粒子晶格间距为 0.226 nm 对应于金属铂的(111)面。文献报道 Pt(111)晶面更有利于 C=O 的吸附[9]。图 5(e)为此催化剂的 EDX 能谱,证实样品含 C、N、Pt 元素, Cu 则来自制样时所用铜网。

图 6 为不同煅烧温度所制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 光谱图,可以发现 450°C ~ 600°C 煅烧都能形成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,与 XRD 表征结果一致。 $1200\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 范围出现氮化碳结构中典型的 CN 伸缩振动吸收: 1410 、 1462 、 1576 和 1638 cm^{-1} 处为碳氮杂环 C-N 和 C=N 的伸缩振动特征峰, 1241 和 1321 cm^{-1} 处吸收分别归属于桥联 N 中 C-N(-C)-C 和 C-N(-H)-C 的伸缩振动。此外, 801 cm^{-1} 处出现三嗪环的特征吸收峰[10] [11], 3300 cm^{-1} 处吸收则可归属为样品中残留氨基的 N-H 振动峰。

一般来讲,样品经过高温煅烧,其结晶度会增加,比表面积则随处理温度的增加而降低,但图 7 结

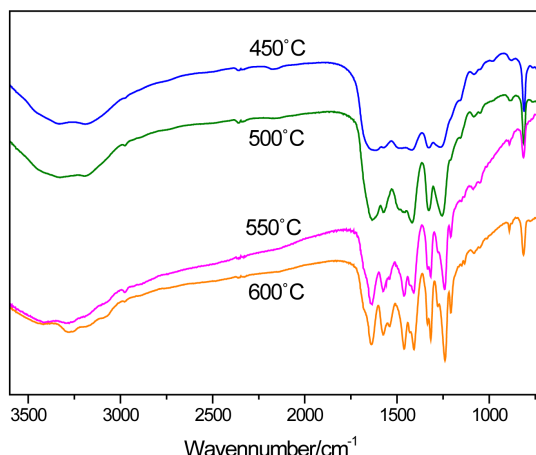


Figure 6. FT-IR spectrum of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ support prepared from different calcination temperature

图 6. 不同煅烧温度制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 光谱图

果显示, 当处理温度从 450°C 升到 600°C 时, 氮化碳的比表面积从 $14.6\text{ m}^2/\text{g}$ 升高到了 $108\text{ m}^2/\text{g}$, 这可能是不同温度下, 尿素煅烧得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的反应路径、机理和动力学差异所致。到目前为止尿素合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的机理并没有明确报道, 600°C 煅烧形成样品的比表面积要比以往选用三聚氰胺所合成的样品($10.0\text{ m}^2/\text{g}$) 高很多[12]。

催化剂 $4.2\text{ wt.}\%$ $\text{Pt}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-}550^\circ\text{C}$ 的 XPS 谱如图 8 所示。结合能数据都用 $\text{C}1\text{s}$ 标准结合能(284.8 eV) 进行了校准。图 8(a) 的全谱扫描显示, 催化剂含有 C 、 N 、 Pt 及少量 O , 其表面可能存在少量含氧物种。在图 8(b) 的 $\text{C}1\text{s}$ 高分辨谱中, 通过拟合分峰在 287.0 eV 和 290.7 eV 处得到两个特征峰, 分别对应于 $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ 键中 C 的结合能和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的离域 π 电子。图 8(c) 为 $\text{N}1\text{s}$ 高分辨谱, 在 401.2 eV 和 403 eV 处出现两个特征峰, 分别归属为季氮、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中 CN 杂环的离域 π 电子[13]。图 8(d) 为 $\text{Pt}4\text{f}$ 高分辨谱, 由图可知铂可能存在两种价态, Pt^0 和 Pt^{2+} , $\text{Pt}4\text{f}_{7/2}$ 结合能为 70.5 eV , $\text{Pt}^{2+}4\text{f}_{7/2}$ 的结合能为 71.5 eV 左右。 Pt^{2+} 的存在表明负载后的 Pt 纳米粒子被部分氧化, 生成 PtO 或者是 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ [14]。通过计算可知 Pt^0 质量分数为 58.3% , Pt^{2+} 的质量分数为 41.7% 。

3.2. $\text{Pt}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对肉桂醛选择性加氢反应的催化作用

煅烧温度的影响

制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 所用煅烧温度对肉桂醛选择性加氢的影响列于表 1。由表 1 可见, 随着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备时煅烧温度从 450°C 升高到 550°C , 相同条件反应 2 小时后肉桂醛的转化率从 15.6% 提高到 30% , 而肉桂醇的选择性微降至 65.6% 。当煅烧温度升高到 600°C 时, 肉桂醛的转化率只有 26% , 肉桂醇的选择性为 52% , 而氢化肉桂醇选择性一直保持在相对比较高的值。上述结果表明, 与商业化的铂碳相比, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载的铂催化剂, 肉桂醛转化率和肉桂醇选择性均较低, 而完全加氢产物选择性相对较高。这可能是由于含氮量较高, 载体表面碱性太大, 与在催化反应溶剂中加入碱性试剂产生相似的结果, OH^- 以某种方式与 $\text{C}=\text{C}$ 结合, 从而降低了 $\text{C}=\text{O}$ 键的选择; 另外, 可能由于光诱导电子从价带(VB)过渡到导带(CB), 留下同样数量的空穴, 然后, 激发的电子和空穴移动到催化剂表面, 而激发的电子和空穴分别与吸收的电子供体和电子受体反应。但是, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为一种聚合物半导体材料, 在没有光照或电场的作用下, 达不到激发产生的电子-空穴对的能量, 因此电子无法完成转移过程和表面/界面反应将能量转换为化学能, 导致肉桂醛的转化率较低。由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 多应用于光催化领域, 在催化加氢方面的工作报道较少, 不饱和醇选

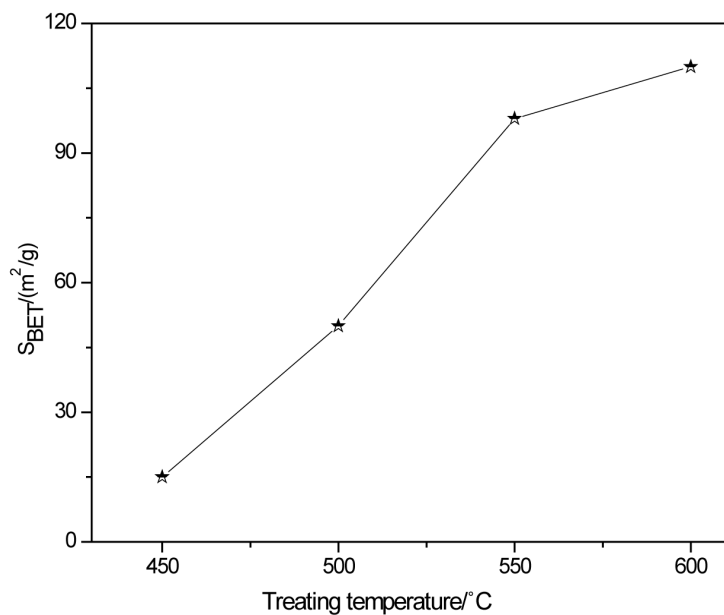


Figure 7. Effect of calcination temperature on SBET of g-C₃N₄
 图 7. 煅烧温度对 g-C₃N₄ 比表面积的影响

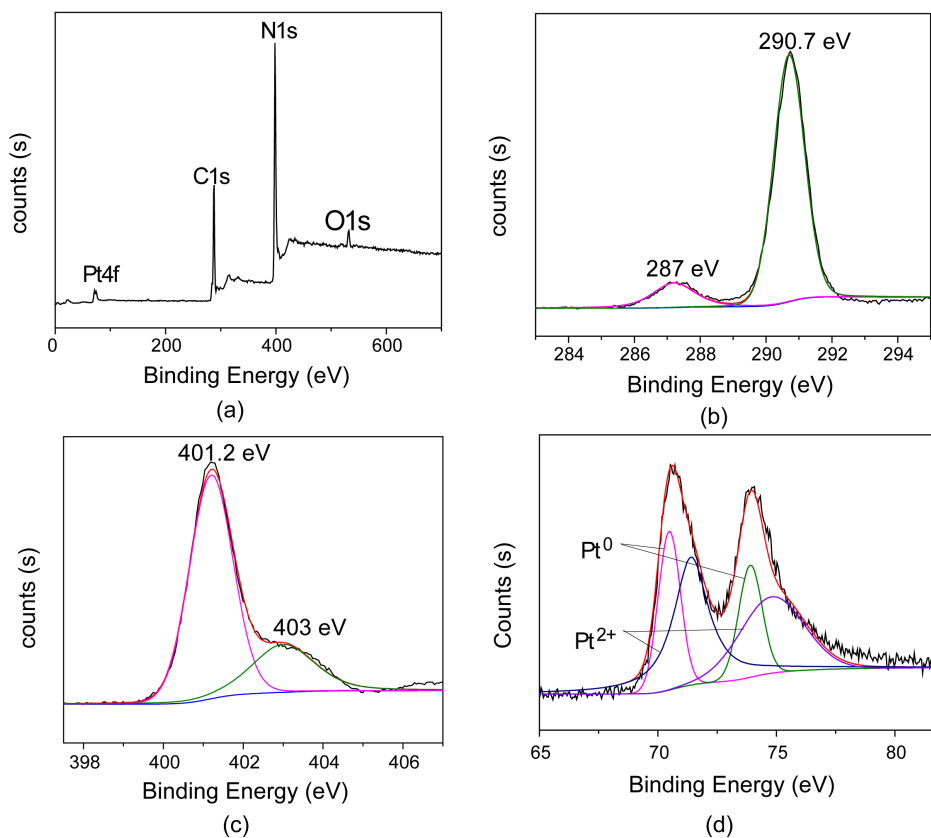


Figure 8. XPS spectra of 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄ catalysts: (a) wide scan, (b) C1s, (c) N1s, and (d) Pt4f

图 8. 催化剂 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄ 的 XPS 扫描光谱, (a) 为全谱扫描, (b)、(c)、(d) 分别为 C1s、N1s 和 Pt4f 的高分辨谱图

Table 1. Effects of samples obtained under different calcination temperatures on selective hydrogenation of cinnamaldehyde**表 1.** 不同煅烧温度所得样品对肉桂醛选择性加氢的影响

催化剂	煅烧温度(°C)	转化率/%		选择性/%	
		CAL	COL	HCAL	HCOL
4.2 wt.% Pt/g-C ₃ N ₄	450	15.6	68.7	10.2	21.1
	500	19.5	74.2	10.8	16.8
	550	30.0	65.6	8.5	26.0
	600	28	52	21.4	26.5

反应条件: 0.1 g 4.2% Pt/g-C₃N₄, 2 mL 水, 16 mL 乙醇, 2 mL 肉桂醛, 氢气压力: 1.6 MPa, 温度: 80°C, 转速: 1000 r/min, 反应时间: 2 h.

Table 2. Repeated use performance of the catalyst 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄-550°C**表 2.** 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄-550°C 催化剂循环使用性能的考察

催化剂	使用次数	转化率/%		选择性/%	
		CAL	COL	HCAL	HCOL
4.2 wt.% Pt/g-C ₃ N ₄ -550°C	1	30.0	66.6	8.5	26.0
	2	29.6	65.9	8.6	25.8
	3	29.4	65.2	8.5	25.5
	4	26.7	65.3	8.4	25.3

反应条件: 0.1 g 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄, 2 mL 水, 16 mL 乙醇, 2 mL 肉桂醛, 氢气压力: 1.6 MPa, 温度: 80°C, 转速: 1000 r/min, 反应时间: 2 h.

择性较低的原因目前还不清楚。

表 2 为 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄-550°C 催化剂循环使用性能考察结果。每次反应完成后, 催化剂都以去离子水和乙醇分别洗涤若干次, 70°C 真空干燥后用于下一轮探针反应。从表中发现, 使用 3 次后, 催化剂活性基本没有变化, 肉桂醛转化率和肉桂醇选择性分别保持在 30% 和 66% 左右。使用第 4 次时活性有所下降, 但肉桂醇的选择性并没有太大变化, 这主要与催化剂在使用和提纯过程中部分损失及表面吸附了少量的反应物与产物有关。

4. 结论

- 1) 将尿素在高温下聚合, 制备了片层状 g-C₃N₄ 载体, 负载 Pt 后可得 Pt/g-C₃N₄ 催化剂。
- 2) g-C₃N₄ 含有大量含 N 基团, 有利于负载并稳定粒径较小、分散较好的 Pt 纳米粒子。
- 3) 载体煅烧温度对催化剂的择性加氢性能有明显影响, 在较温和的条件下, 催化剂 4.2 wt.% Pt/g-C₃N₄-550°C 表现出较明显的活性, 肉桂醛转化率为 30%, 肉桂醇选择性为 66% 左右。重复使用 3 次, 催化剂活性基本不变, 具有良好的稳定性。

参考文献 (References)

- [1] 武文涛, 贾颖萍, 尹静梅, 等. 肉桂醛选择性加氢合成肉桂醇的研究进展[J]. 化工中间体, 2009(4): 1-5.
- [2] Dong, Z., Le, X., Liu, Y., *et al.* (2014) Metal Organic Framework Derived Magnetic Porous Carbon Composite Supported Gold and Palladium Nanoparticles as Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Reduction of 4-Nitrophenol and Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 18775-18785. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA04010D>
- [3] Tuavev, X., Paraknowitsch, J.P., Illgen, R., *et al.* (2012) Nitrogen-Doped Coatings on Carbon Nanotubes and Their Stabilizing Effect on Pt Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 6444-6447. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp40760d>
- [4] Dong, F., Wu, L., Sun, Y., *et al.* (2011) Efficient Synthesis of Polymeric g-C₃N₄ Layered Materials as Novel Efficient

Visible Light Driven Photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 15171-15174.

<http://dx.doi.org/10.1039/c1jm12844b>

- [5] Lyth, S.M., Nabaie, Y., Moriya, S., *et al.* (2009) Carbon Nitride as a Nonprecious Catalyst for Electrochemical Oxygen Reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 20148-20151. <http://dx.doi.org/10.1021/jp907928j>
- [6] Li, Y., Xu, X., Zhang, P., *et al.* (2013) Highly Selective Pd@ mpg-C₃N₄ Catalyst for Phenol Hydrogenation in Aqueous Phase. *RSC Advances*, **3**, 10973-10982. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra41397g>
- [7] Deng, D., Yang, Y., Gong, Y., *et al.* (2013) Palladium Nanoparticles Supported on mpg-C₃N₄ as Active Catalyst for Semihydrogenation of Phenylacetylene under Mild Conditions. *Green Chemistry*, **15**, 2525-2531. <http://dx.doi.org/10.1039/c3gc40779a>
- [8] Su, F., Tian, Z., Poh, C.K., *et al.* (2010) Pt Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanospheres as an Electrocatalyst for Fuel Cells†. *Chemistry of Materials*, **22**, 832-839. <http://dx.doi.org/10.1021/cm901542w>
- [9] Abid, M., Paul-Boncour, V. and Touroude, R. (2006) Pt/CeO₂ Catalysts in Crotonaldehyde Hydrogenation: Selectivity, Metal Particle Size and SMSI States. *Applied Catalysis A General*, **297**, 48-59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.048>
- [10] Yan, S.C., Li, Z.S. and Zou, Z.G. (2009) Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir*, **25**, 10397-10401. <http://dx.doi.org/10.1021/la900923z>
- [11] Zhao, Y., Tang, R. and Huang, R. (2015) Palladium Supported on Graphitic Carbon Nitride: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Reduction of Nitroarenes and Suzuki Coupling Reaction. *Catalysis Letters*, **145**, 1961-1971. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-015-1600-x>
- [12] Li, Y., Xu, X., Zhang, P., *et al.* (2013) Highly Selective Pd@mpg-C₃N₄ Catalyst for Phenol Hydrogenation in Aqueous Phase. *RSC Advances*, **3**, 10973-10982. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra41397g>
- [13] Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., *et al.* (2008) Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 4893-4908. <http://dx.doi.org/10.1039/b800274f>
- [14] Zhao, H., Li, L., Yang, J., *et al.* (2008) Nanostructured Polypyrrole/Carbon Composite as Pt Catalyst Support for Fuel Cell Applications. *Journal of Power Sources*, **184**, 375-380. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.024>