文章编号：1001-3555(2019)01-0075-08

Ag-Pd/g-C_3N_4的制备及在水溶液中选择性氧化苯甲醇

张　楠[1]，李建民[1]，刘海津[2,*]，宿于朝[2]，李增翼[2]，刘国光[2]

(1. 河南科技学院 资源与环境学院，河南 新乡 453003；
2. 河南师范大学 环境学院，黄淮水环境与污染防治省部共建教育部重点实验室，河南省环境污染控制重点实验室，河南 新乡 453007)

摘要：采用硼氢化钠还原法在g-C_3N_4的表面负载 Ag 和 Pd 纳米颗粒制备 Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4、Ag-Pd/g-C_3N_4光催化剂. 采用能谱仪、X 射线衍射、高分辨透射电子显微镜等技术对样品进行表征. 结果显示，Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料中 C、N、Ag 和 Pd 元素的质量百分数分别为 22.718%、59.966%、9.132%和 8.184%. Ag 和 Pd 纳米颗粒负载在g-C_3N_4表面可提高材料在可见光区域的吸收以及提高苯甲醇的转化率，生成苯甲醛的选择性为 85.6%.

关键词：g-C_3N_4；银；钯；苯甲醇；选择性氧化

中图分类号：O643.3　　**文献标志码**：A

开发绿色、环境友好的有机合成技术已经成为了全球性的研究热点，其中醇类化合物选择性氧化制醛是有机合成中的重要组成部分，在实验室和工业上均有着至关重要的意义[1]. 近年来，g-C_3N_4由于其独特的电子结构、高的化学和热稳定性等诸多优点，备受青睐[2]. 然而，g-C_3N_4半导体材料受到较小的比表面积、较窄的可见光响应范围和较高的光生电子-空穴复合率所限制，仍需进一步的改进和完善. 截至目前，科学家们通过多种方法改进g-C_3N_4的光催化性能，如微观结构调整、元素掺杂、半导体复合和贵金属负载等[3-11]. 贵金属金、铂、钯等作为催化剂可以改变化学反应速率，由于它们的d电子轨道未被填满，在其表面容易吸附反应物，有利于参与产物的生成，具有较高的催化活性[12-13]. 研究人员将负载贵金属催化剂用于有机合成中苯甲醇的选择性氧化反应并取得了较为理想的效果[14-18]. 例如，Wang 等[14]通过浸渍-还原法将金、钯双金属纳米粒子负载在 MgAl-LDH 表面，在可见光下将苯甲醇选择性氧化成苯甲醛. 结果显示 Au_9-Pd_1/LDH 具有高效的光催化活性，5 h 内苯甲醇的转化率可达 91.1%，苯甲醛的选择性为 99%. Ma 等[15]采用浸渍法制备了不同银含量的 Ag/SBA-15 催化剂，对苯甲醇在气相中选择性氧化制苯甲醛，结果表明银纳米粒子的负载有效地提高了 SBA-15 催化剂的比表面积，苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别达到了 87%和 95%.

通过硼氢化钠还原法制得 Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4光催化剂，并在室温和水溶液中选择性氧化苯甲醇. 在 5 W LED(λ>400 nm)灯的照射下，考察不同实验条件下对苯甲醇的转化率及选择性的影响. 实验结果表明，Ag-Pd/g-C_3N_4光催化材料比纯的g-C_3N_4展现出了更加优异的光催化性能.

1 实验材料和方法

1.1 催化剂合成

1.1.1 块状g-C_3N_4的合成　以二氰二胺为前驱体通过热聚合制备石墨相氮化碳(g-C_3N_4). 将 3.0 g 二氰二胺放入石英舟，在马弗炉中氮气氛围下以 2.8 ℃ min^{-1}的速率从室温升至 550 ℃，保持 4 h. 热聚合反应结束之后，将石英舟取出，自然冷却至室温，然后将得到的黄色产品研磨均匀，放入烘箱中 60 ℃ 干燥过夜，最终得到黄色粉末的块状g-C_3N_4[19].

1.1.2 Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4、Ag-Pd/g-C_3N_4光催化剂的合成　Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4

收稿日期：2018-11-12；**修回日期**：2018-12-20.

基金项目：国家自然科学基金(21677040)；河南省自然科学基金(182300410121)(This work was supported by the National Natural Science Foundation of China, No. 21677040 and Natural Science Foundation of Henan Province, No. 182300410121).

作者简介：张楠(1983-)，女，博士. E-mail:29164616@qq.com(Zhang Nan (1983-), Female, Doctor). E-mail:29164616@qq.com).

* 通讯联系人，E-mail:lhj671@sohu.com；Tel：0373-3325971.

光催化剂采用硼氢化钠还原法制备得到. 具体操作如下：称取 200 mg 石墨相氮化碳(g-C_3N_4)溶解于 20 mL 去离子水中，超声 0.5 h，然后分别加入 1.7 mL浓度为 2 mg/mL 的硝酸银或 1.77 mL 浓度为 2 mg/mL 的氯化钯水溶液(Pd/g-C_3N_4)，或分别加入上述两种溶液(Ag-Pd/g-C_3N_4)，磁力搅拌 2 h，然后逐滴加入 3 mL 0.5 mol/L 的硼氢化钠水溶液，离心之后用乙醇和水分别洗涤 3 次，最后在 80 ℃ 干燥 12 h.

1.2 催化剂表征

催化剂的微观形貌结构通过日本电子公司 JEOL 生产的 JEM-2100 型超高分辨透射电子显微镜进行观察. 利用德国 Brukeraxs 布鲁克(Bruker)公司生产的，型号为 D8 Advance 的 X-射线衍射仪来对材料的晶体结构进行分析，其中 X-射线源为 Cu Kα (λ = 0.154 06 nm)，加速电压和发射电流分别为 35 kV 和 25 mA，2θ 扫描范围为 10°~90°，扫描速度 0.02°/0.4 s. 表面元素种类及元素状态通过赛默飞世尔科技公司生产，型号为 ESCA-LA260Xi，辐射源为 Al Kα 射线的 X 射线光电子能谱进行分析. 通过美国珀金埃尔默公司生产的型号为 Lambd 950 紫外可见近红外光谱仪测定材料的紫外-可见漫反射光谱，以 $BaSO_4$为参比，扫描光谱的范围为 200~800 nm. 苯甲醇和苯甲醛的浓度通过美国 Waters 公司生产的型号为 Waters1525-2998 的高效液相色谱仪进行检测，其中色谱柱为 C18(5 μm，4.6×150 mm)，检测器为 PDA 检测器.

1.3 选择性氧化苯甲醇

选择性氧化苯甲醇反应是在多通道光催化反应系统(PCX50B)进行. 该仪器能够同时进行九组反应，采用磁子悬浮搅拌以及底部光盘旋转照射的方式，在进行多组实验的同时，减少了因光照强度不均匀、搅拌不充分所带的误差. 苯甲醇选择性氧化的具体过程如下：一定量的催化剂和 0.1 g Na_2CO_3 分散在含有 50 mL 苯甲醇(10 mg/L)溶液的反应瓶中，超声混合均匀后固定在光催化反应装置上. 室温下，打开设备开关. 在反应过程中，在一定的间隔时间取出样品溶液离心，取上清液过滤后用高效液相色谱仪测定苯甲醇和苯甲醛的浓度(注射体积：20 μm，流动相中的水：甲醇= 60：40，柱温：35 ℃，运行时间：10 min，在 211 和 250 nm 的检测波长下分别检测苯甲醇和苯甲醛的浓度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

所制备样品的晶体结构和组成通过 X 射线衍射(XRD)来分析. 图 1 是 g-C_3N_4，Ag/g-C_3N_4，Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料的 XRD 图，由图 1 可看出，所制备的 Ag/g-C_3N_4和 Pd/g-C_3N_4(图 1b、c)中银和钯的衍射数据分别与标准卡片银(JCPDS card No.04-0783 和钯(JCPDS card No. 46-1043)相吻合[20-22]. Ag/g-C_3N_4复合材料在 2θ 等于 38.4°、44.1°、63.9°、77.3°、81.4°处出现了较强的衍射峰，分别对应于银的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面[23]. Pd/g-C_3N_4复合材料在 2θ 等于 40.4°、46.4°、67.8°、82.1°处出现了较强的衍射峰，分别对应于钯的(111)、(200)、(220)、(311)晶面[24]. 从图 1d 中可以看出，AgPd 特征衍射峰(111)(2θ=39.8°)位于 Ag(111)(2θ=38.4°)和 Pd(111)(2θ=40.4°)之间，证明了双金属银钯纳米颗粒成功地负载在 g-C_3N_4的表面上[18].

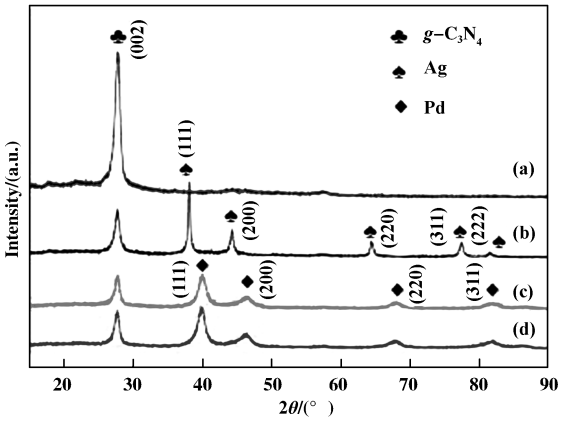


图 1 g-C_3N_4(a)、Ag/g-C_3N_4(b)、Pd/g-C_3N_4(c)和 Ag-Pd/g-C_3N_4(d)复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of g-C_3N_4(a)、Ag/g-C_3N_4(b)、Pd/g-C_3N_4(c)和 Ag-Pd/g-C_3N_4(d) composites

2.2 HR-TEM 和 EDS 分析

图 2 是 g-C_3N_4，Ag/g-C_3N_4，Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料的 HR-TEM 图，图 2a 是 g-C_3N_4的 HR-TEM 图，从图 2 中可以看出 g-C_3N_4呈表面光滑的块状结构. 如图 2(b)和(c)所示，银和钯纳米颗粒分别负载在 g-C_3N_4的表面上. 从图 2 (d)和(e)中可以看出，在 g-C_3N_4的表面同时负载着银和钯两种纳米颗粒，可以清楚地观察到宽度为 0.241

和 0.225 nm 的晶格条纹，分别对应于银晶体中的(200)和钯晶体中(111)晶面间距. 通过 EDS 点扫能谱(图 2f)进一步说明 Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料有 C、N、Ag 和 Pd 元素存在，其中，Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料中 C、N、Ag 和 Pd 元素的质量百分数分别为 22.718%、59.966%、9.132%和 8.184%.

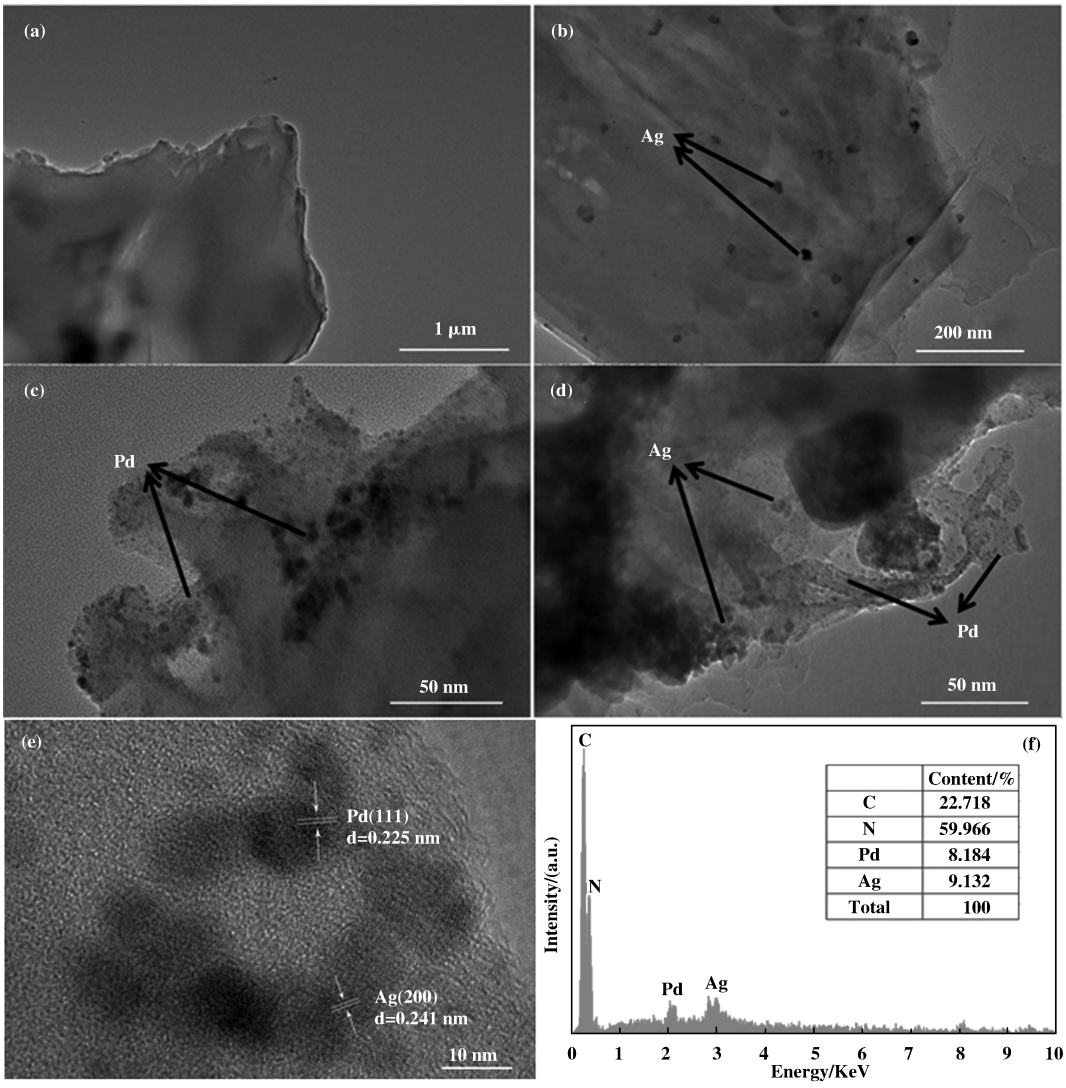


图 2 g-C_3N_4(a)，Ag/g-C_3N_4(b)，Pd/g-C_3N_4(c)，Ag-Pd/g-C_3N_4(d)(e)的 HR-TEM 图以及 Ag-Pd/g-C_3N_4(f)的 EDS 图

Fig.2 HR-TEM images of the g-C_3N_4(a), Ag/g-C_3N_4(b), Pd/g-C_3N_4(c), Ag-Pd/g-C_3N_4(d)(e) and EDS spectrum(f)

2.3 UV-vis DRS 分析

图 3 为材料 g-C_3N_4、Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4的紫外可见漫反射光谱图. 从图 3 中可以看出，所制备的复合材料样品在可见区均有吸收，且负载 Ag 和 Pd 后，材料在可见区的吸收明显增强，共同负载的 Ag-Pd/g-C_3N_4的吸收最强. 从图 3 可知，g-C_3N_4的最大吸收边在 465 nm 左右，Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4、Ag-Pd/g-C_3N_4的最大吸收边分别在 472、480 和 495 nm，半导体带隙宽度可以根据以下计算公式得到：

$$(\alpha h\nu)^{n/2} = A\ (h\nu - Eg)$$

式中：α 为吸收系数，hν 为光子能量，Eg 为禁带宽度，A 是一个常值. 指数 n 与半导体类型直接相关，对于直接带隙半导体而言，n=1/2，而对于间接带隙半导体，n=2. 本实验中计算的 g-C_3N_4为直接带隙半导体，故 n=1/2. 通过$(\alpha h\nu)^2$对(hν)作图，得到的图形直线部分延长至 X 轴，交点处对应的值即为该半导体的禁带宽度. 根据图 3，可以估算出 g-C_3N_4、Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4的带隙值分别约为 2.67、2.63、2.59 和 2.51 eV.

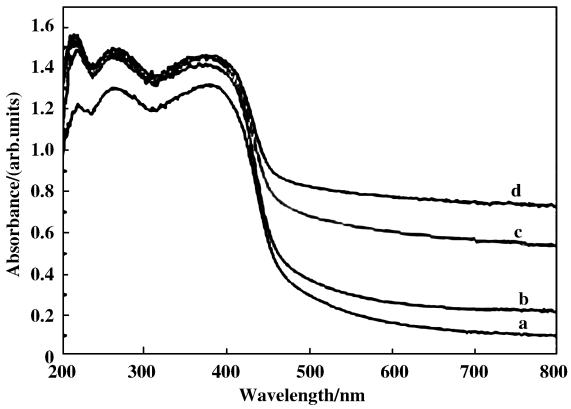


图 3 g-C_3N_4(a), Ag/g-C_3N_4(b), Pd/g-C_3N_4(c), Ag-Pd/g-C_3N_4(d)的紫外-可见漫反射光谱图

Fig.3 Ultraviolet - visible diffuse reflectance spectra of the g-C_3N_4(a), Ag/g-C_3N_4(b), Pd/g-C_3N_4(c), Ag-Pd/g-C_3N_4(d)

Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4在可见光区域对光的吸收明显增强，而光吸收边发生了些许“红移”现象，可能是负载银和钯纳米颗粒造成的.

2.4 XPS 分析

为了进一步分析复合材料的元素组成和电子结构，我们对 Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料进行了 X 射线光电子能谱测试. 图 4 显示了 Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料的 XPS 全谱和复合物中每种元素的高分辨图谱. 从图 4(a)可以看出，结合能在 291.08、403.08、540.08、376.08 和 347.08 eV 的强峰分别对应 C 1s、N 1s、O 1s、Ag 3d 和 Pd 3d 的特征峰，说明样品中含有 C、N、O、Ag 和 Pd 元素. 并且，在 C 1s 的图谱 4(b)中，结合能为 284.6 和 287.6 eV 处，其中，位于 284.6 eV的峰归属于石墨相中 C—C 键，287.6 eV对应于N—C ═ N中sp2杂化的C键的结合能[25-26].

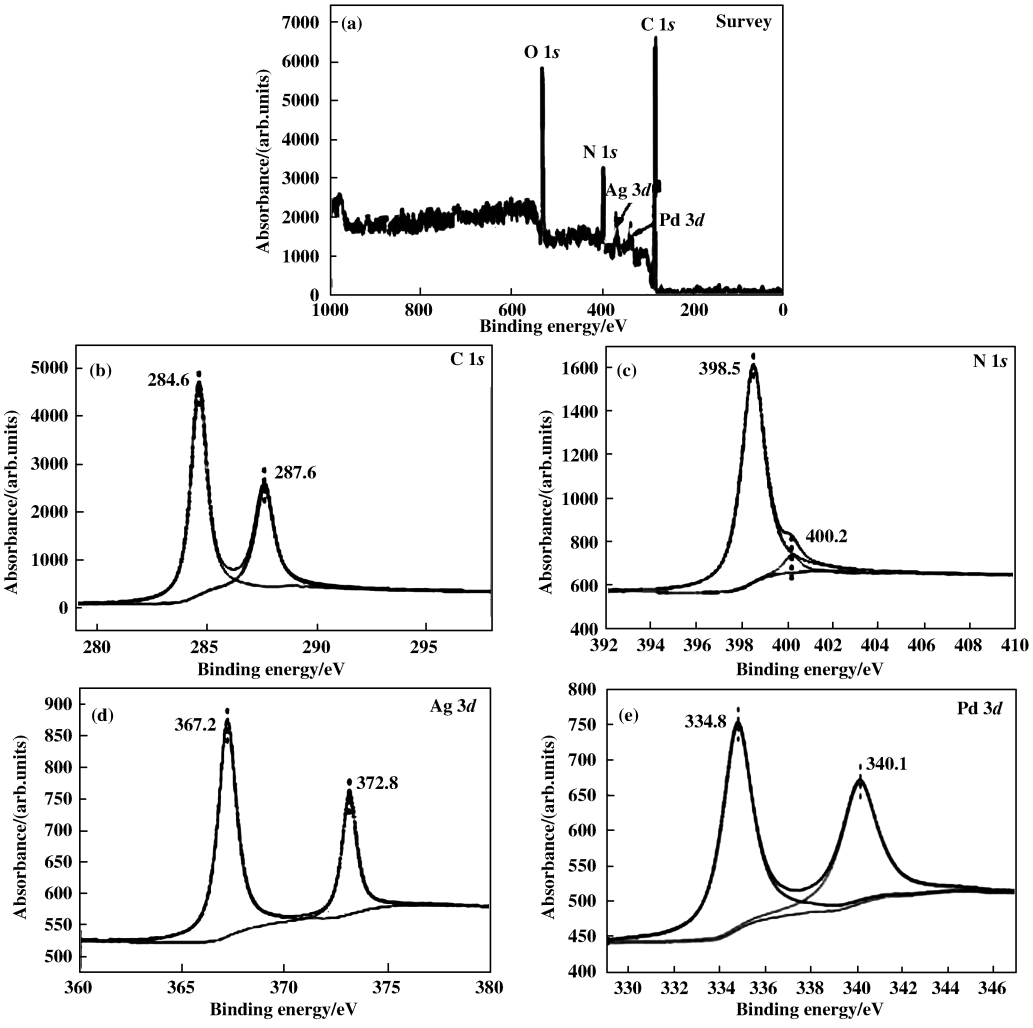


图 4 Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料的 XPS 图谱全谱(a)，C 1s(b)，N 1s(c)，Ag 3d(d)，Pd 3d(e)的高分辨谱图

Fig.4 XPS spectra of the Ag-Pd/g-C_3N_4 survey scan of Ag-Pd/g-C_3N_4(a). High-resolution spectra of C 1s (b), N 1s (c), Ag 3d (d) and Pd 3d (e)

图 4(c)中元素 N 1*s* 的结合能位于 398.5 和 400.2 eV 处，其中 398.5 eV 可归属于 C＝N—C 结构中的 N 链接两个 C 元素的 sp2 键，400.2 eV 对应的是 *g*-C_3N_4中 N ≡ C 的结合能[27]. 此外，元素 Ag 3*d* 的高分辨图谱(如图 4(d))显示在 367.2 和 372.8 eV 处出现了特征信号峰，分别对应于 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$ 的自旋轨道[28]. 图 4(e)是元素 Pd 3*d* 的特征信号峰，位于 334.8 和 340.1 eV 处，分别归属于 Pd $3d_{5/2}$和 Pd $3d_{3/2}$的自旋轨道[29].

2.5 选择性氧化苯甲醇

为了评估所制复合材料的催化活性，使用苯甲醇水溶液为目标物，在 5 W LED(λ>400 nm)灯下进行了苯甲醇选择性氧化反应. 图 5 分别是材料 *g*-C_3N_4、Ag/*g*-C_3N_4、Pd/*g*-C_3N_4、Ag-Pd/*g*-C_3N_4在不通氧气和通氧气条件下对苯甲醇选择性氧化反应的结果.由图5可知，在不通氧气下，Pd/*g*-C_3N_4的苯

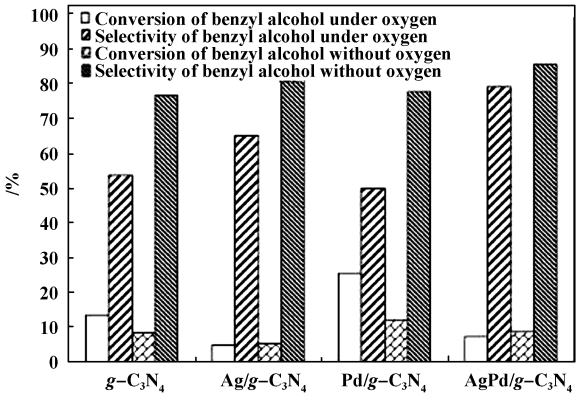


图 5 选择性氧化苯甲醇反应

Fig.5 Selective oxidation of benzyl alcohol

甲醇转化率最高，达到了 12.4%. 材料 *g*-C_3N_4、Ag/*g*-C_3N_4、Pd/*g*-C_3N_4、Ag-Pd/*g*-C_3N_4对生成苯甲醛的选择性分别为 76.9%、80.6%、77.8%和 85.6%. 因此在不通氧气下，Ag/*g*-C_3N_4、Pd/*g*-C_3N_4、Ag-Pd/*g*-C_3N_4复合材料的选择性优于 *g*-C_3N_4，并且 Ag-Pd/*g*-C_3N_4复合材料的选择性最高.

在通入氧气下，苯甲醇的转化率比不通氧气条件下提高很多，其中，Pd/*g*-C_3N_4的转化率最高，达到了 25.6%. 而苯甲醛的选择性却比不通氧气条件下有所降低，材料 *g*-C_3N_4、Ag/*g*-C_3N_4、Pd/*g*-C_3N_4、Ag-Pd/*g*-C_3N_4的选择性分别为 53.6%、65.1%、50.1%和 79.2%. 因此，通入氧气虽然可以提高苯甲醇的转化率，但是生成苯甲醛的选择性却降低了.

另外，研究了加入少量有机溶剂对苯甲醇选择性氧化反应的影响.从图6中可以看出，添加有机

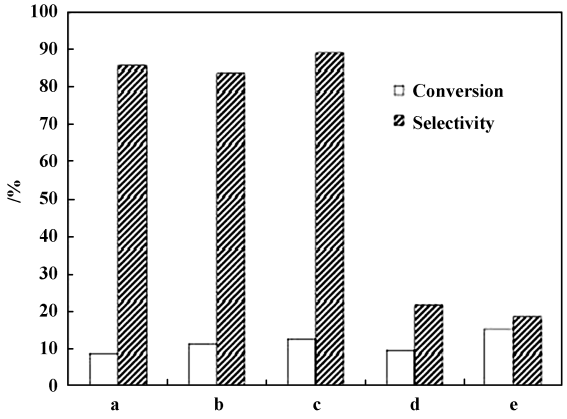


图 6 不同有机溶剂(a. 无；b. 乙腈；c. 乙醚；d. 三氟甲苯；e. 三氟甲烷)下 Ag-Pd/*g*-C_3N_4复合材料对选择性氧化苯甲醇(反应条件：50 mL 苯甲醇溶液(10 mg/L)，50 mg 催化剂，0.1 g 碳酸钠，LED 灯(1.0 A)，3 h)

Fig.6 Selective oxidation of benzyl alcohol by Ag-Pd/*g*-C_3N_4 composites under different organic solvents (reaction conditions: 50 mL benzyl alcohol solution (10 mg/L), 50 mg catalyst, 0.1 g sodium carbonate, LED lamp (1.0 A)), (a. None; b. Acetonitrile; c. Diethyl ether; d. Trifluorotoluene; e. Trifluoromethane)

溶剂对苯甲醇的转化率影响不大，但对苯甲醛的选择性影响显著. 在添加三氟甲苯和三氯甲烷后，苯甲醛的选择性从 85.6%降到了 20%左右，在添加乙腈之后，苯甲醛的选择性出现了略微地降低，而添加乙醚之后，苯甲醛的选择性则出现了略微地提高. 结果显示，添加三氟甲苯、三氯甲烷和乙腈对苯甲醇选择性反应有抑制作用，而添加乙醚对反应有着促进作用.

Ag-Pd/*g*-C_3N_4作为催化剂氧化苯甲醇的稳定性如图 7 所示. 实验将反应后的 Ag-Pd/*g*-C_3N_4从混合物中离心分离，干燥后重复使用 3 次，在不通入氧气的情况下，苯甲醇的转化率由原来的 9.8%减少到 8.2%，表现出良好的稳定性.

2.6 自由基捕获实验和 ESR 分析

为了研究选择性氧化苯甲醇反应过程中的活性基团，我们对不通氧气的反应体系进行了一系列的自由基捕获实验. 在选择性氧化苯甲醇反应中分别加入 3 种活性物种：乙二胺四乙酸二钠(EDTA-Na_2)、异丙醇(IPA)和 1,4-苯醌(BQ)，用于捕获空

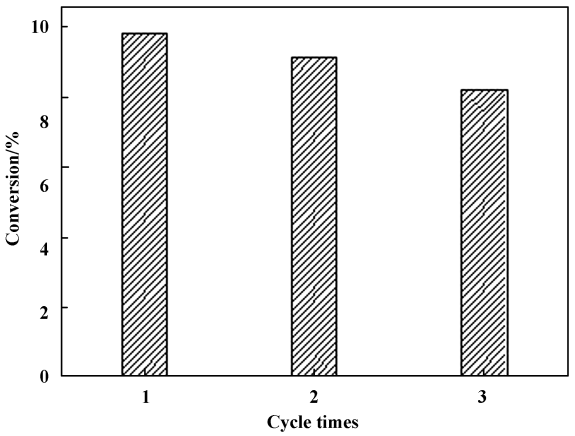


图 7 三次循环使用 Ag-Pd/g-C_3N_4催化氧化苯甲醇的转化率

Fig.7 Conversions of catalytic oxidation of benzyl alcohol using Ag-Pd/g-C_3N_4 for three cycles

穴(h^+)、羟基自由基(·OH)和超氧自由基($\cdot O^{2-}$). 结果如图 8(a)所示, 随着 EDTA-Na_2、IPA 和 BQ 的加入, 苯甲醛的选择性都有明显的降低, 说明 $\cdot O^{2-}$, ·OH 和 h^+在选择性氧化苯甲醇反应中均起着重要的作用.

为了检验上述结果, 对反应体系进行了电子自旋共振(ESR)测试. 通过用 5,5-二甲基吡咯啉-1-氧化物(DMPO)自旋电子捕获剂与自由基形成相对稳定的自由基生成物, 利用电子自旋共振波谱仪(ESR)对自由基进行测定. 如图 8(b)和(c)所示, 在黑暗中没有观察到 $O^{2\cdot-}$和 $OH^{\cdot}$ 信号. 在模拟太阳光照射下, DMPO·O^{2-}和 DMPO·OH 的特征峰的强度比为 1∶1∶1∶1 和 1∶2∶2∶1, 并且随着光照时间的延长, $\cdot O^{2-}$和·OH 信号不断地增强, 表明 $\cdot O^{2-}$

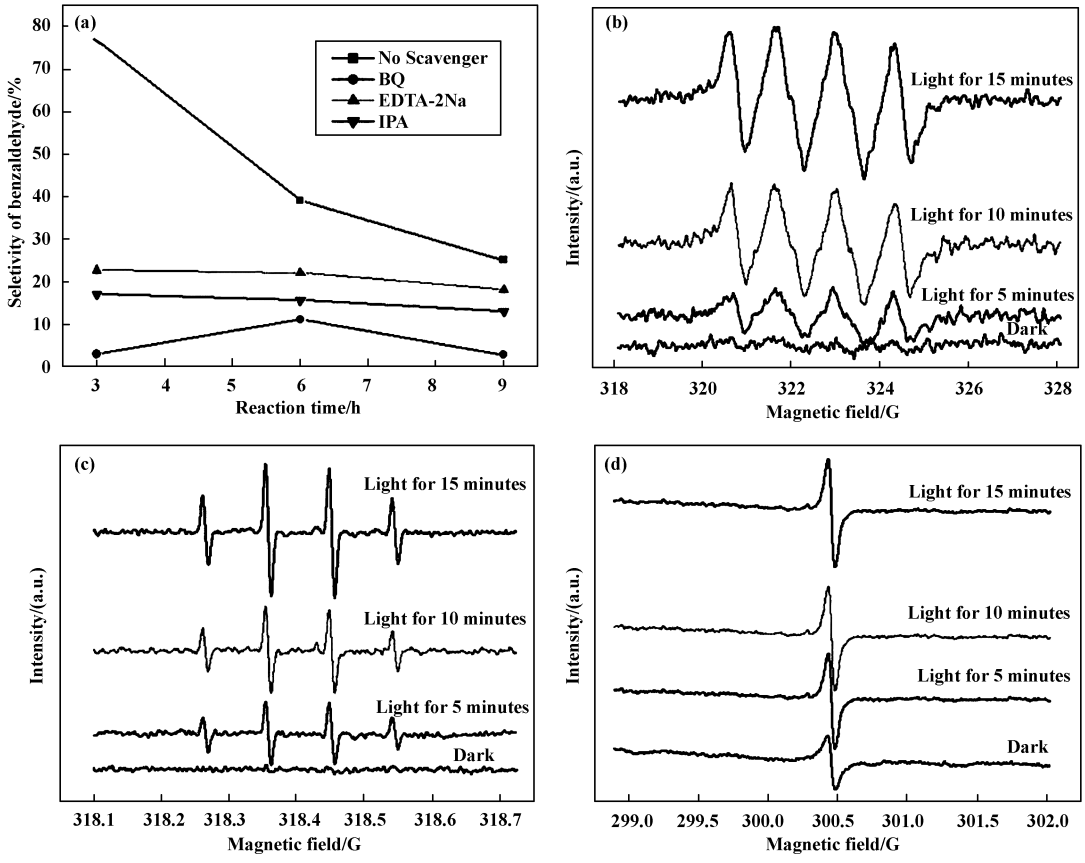


图 8 电子自旋共振波谱信号 DMPO- $O^{2\cdot-}$(a), DMPO- h^+(b), DMPO- $OH^{\cdot}$(c)和一系列捕获剂对选择性氧化苯甲醇反应的影响(d)

Fig.8 ESR signals of the DMPO- $O^{2\cdot-}$(a), the DMPO- h^+(b), the DMPO- $OH^{\cdot}$(c) and Effects of a series of scavengers on the selective oxidation of benzyl alcohol (d)

和·OH 信号是苯甲醇选择性氧化反应的关键活性物种. 而从图 8(d)中可以看出, h^+信号在黑暗中即可以观察到, 光照之后, h^+信号随着时间的推移增强, 但增强幅度不明显, 与自由基捕获实验结果一致. 因此, $\cdot O^{2-}$, ·OH 和 h^+都是选择性氧化苯甲醇反应的主要自由基, 其作用顺序为: $\cdot O^{2-}$>·OH>h^+.

3 结论

采用硼氢化钠还原法成功地将 Ag 和 Pd 纳米颗粒负载在 g-C_3N_4表面，制备了 Ag/g-C_3N_4、Pd/g-C_3N_4和 Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料. 负载银和钯纳米颗粒可以提高材料对可见光的吸收能力，同时减少光生电子和空穴的复合，从而提高其催化活性. 在可见光照、室温和水溶液中氧化苯甲醇的结果显示，在不通氧气条件下，Ag-Pd/g-C_3N_4复合材料的催化效果最好，对生成苯甲醛的选择性可达 85.6%，添加少量乙醚可以提高其选择性. 自由基捕获实验表明，$O^{2\cdot-}$，$OH^{\cdot}$ 和 h^+是选择性氧化苯甲醇反应体系中的主要活性物种. 我们探索了一种环境友好、节能的(可见光照射、室温、水溶液)苯甲醛合成途径，并取得了较好的结果，在工业上有着潜在的广阔应用前景.

参考文献：

[1] a. Gu Y, Li C, Bai J, *et al.* Construction of multivariate functionalized heterojunction and its application in selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2018, **351**: 87-94.
b. Liu Lu(刘 璐), Zheng Cheng-hang(郑成航), Gao Xiang(高 翔). Effect of discharge atmosphere on structure and performance of composite metal oxides catalysts (放电气氛对复合金属氧化物催化剂结构和活性的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32** (1): 54-62.
c. Li He-jian(李和健), Wu Cang-cang(吴藏藏), Zheng Li(郑 丽), *et al.* Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol over Cu-BTC and its derivatives(Cu-BTC 及其衍生物在苯甲醇选择氧化反应中的催化活性)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 341-347.

[2] Cao S, Low J, Yu J, *et al.* Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. *Adv Mater*, 2015, **27**(13): 2150-2176.

[3] Bai X, Wang L, Zong R, *et al.* Photocatalytic activity enhanced via g-C_3N_4 nanoplates to nanorods[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(19): 9952-9961.

[4] Zhan T, Tan Z, Wang X, *et al.* Hemoglobin immobilized in g-C_3N_4 nanoparticle decorated 3D graphene-LDH network: Direct electrochemistry and electrocatalysis to trichloroacetic acid[J]. *Sens Actu B: Chem*, 2018, **255**: 149-158.

[5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666-669.

[6] Niu P, Zhang L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Adv Func Mater*, 2012, **22**(22): 4763-4770.

[7] Yang S, Gong Y, Zhang J, *et al.* Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Adv Mater*, 2013, **25** (17): 2452-2456.

[8] Dong G, Zhang L. Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light[J]. *J Mater Chem*, 2012, **22**(3): 1160-1166.

[9] Chen X, Zhang J, Fu X, *et al.* Fe-g-C_3N_4-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light[J]. *J Amer Chem Soc*, 2009, **131**(33): 11658-11659.

[10] Liu G, Niu P, Sun C, *et al.* Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4[J]. *J Amer Chem Soc*, 2010, **132**(33): 11642-11648.

[11] Lu X, Wang Q, Cui D. Preparation and photocatalytic properties of g-C_3N_4/TiO_2 hybrid composite[J]. *J Mater Sci & Technol*, 2010, **26**(10): 925-930.

[12] Mounguengui-Diallo M, Vermersch F, Perret N, *et al.* Base free oxidation of 1,6-hexanediol to adipic acid over supported noble metal mono-and bimetallic catalysts[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2018, **551**: 88-97.

[13] Nagajyothi P C, Pandurangan M, Vattikuti S V P, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Ag/g-C_3N_4 composite [J]. *Separ Puri Technol*, 2017, **188**: 228-237.

[14] Wang Z, Song Y, Zou J, *et al.* The cooperation effect in the Au-Pd/LDH for promoting photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *Catal Sci & Technol*, 2018, **8**(1): 268-275.

[15] Ma L, Guo X, Xiang L. Catalytic activity of Ag/SBA-15 for low-temperature gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35** (1): 108-119.

[16] Verma S, Baig R B N, Nadagouda M N, *et al.* Visible light mediated upgrading of biomass to biofuel[J]. *Green Chem*, 2016, **18**(5): 1327-1331.

[17] áNasir Baig R B. A photoactive bimetallic framework for direct aminoformylation of nitroarenes[J]. *Green Chem*, 2016, **18**(4): 1019-1022.

[18] Yao F, Li X, Wan C, *et al.* Highly efficient hydrogen release from formic acid using a graphitic carbon nitride-

supported AgPd nanoparticle catalyst[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **426**: 605-611.

[19] Nikokavoura A, Trapalis C. Graphene and g-C_3N_4 based photocatalysts for NO_x removal: A review[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **430**: 18-52.

[20] Xu L, Liu N, Hong B, *et al*. Nickel-platinum nanoparticles immobilized on graphitic carbon nitride as highly efficient catalyst for hydrogen release from hydrous hydrazine[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(38): 31687-31691.

[21] Dai H, Xia B, Wen L, *et al*. Synergistic catalysis of Ag-Pd@ ZIF-8 on dehydrogenation of formic acid[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2015, **165**: 57-62.

[22] Jiang Y, Fan X, Xiao X, *et al*. Novel AgPd hollow spheres anchored on graphene as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at room temperature[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(2): 657-666.

[23] Yurderi M, Bulut A, Zahmakiran M, *et al*. Carbon supported trimetallic PdNiAg nanoparticles as highly active, selective and reusable catalyst in the formic acid decomposition[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **160**: 514-524.

[24] Zhou X, Huang Y, Xing W, *et al*. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd-Au/C and Pd-Ag/C[J]. *Chem Commun*, **2008** (30): 3540-3542.

[25] Singh J A, Overbury S H, Dudney N J, *et al*. Gold nanoparticles supported on carbon nitride: Influence of surface hydroxyls on low temperature carbon monoxide oxidation[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(6): 1138-1146.

[26] Zang Meng-Qiao. C_3N_4/TiO_2 composite photocatalyst for visible light photocatalytic degradation of pollutants [D]. Heilongjiang: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).

[27] Liu J, Zhang T, Wang Z, *et al*. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(38): 14398-14401.

[28] Yang L, Hua X, Su J, *et al*. Highly efficient hydrogen generation from formic acid-sodium formate over monodisperse AgPd nanoparticles at room temperature[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **168**: 423-428.

[29] Wang Z L, Yan J M, Wang H L, *et al*. Au@ Pd core-shell nanoclusters growing on nitrogen-doped mildly reducedgraphene oxide with enhanced catalytic performance for hydrogen generation from formic acid[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(41): 12721-1272.

Preparation of Ag-Pd/g-C_3N_4 and Selective Oxidation of Benzyl Alcohol in Aqueous Solution

ZHANG Nan[1], LI Jian-min[1], LIU Hai-jin[2,*], SU Yu-zhao[2], LI Zeng-yi[2], LIU Guo-guang[2]

(1. *College of Resource and Environment, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang* 453003, *China*; 2. *School of Environmental, Henan Normal University, Key Laboratory for Yellow River and Huaihe River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxiang* 453007, *China*)

Abstract: The g-C_3N_4 is prepared by calcining method, and the Ag/g-C_3N_4, Pd/g-C_3N_4 and Ag-Pd/g-C_3N_4 photocatalysts are prepared via deposition of Ag and Pd nanoparticles on the surface of g-C_3N_4, with the reduction reagent of sodium borohydride. The as-prepared materials are characterized by energy spectrometer, X-ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy. The mass percentages of C, N, Ag and Pd in the Ag-Pd/g-C_3N_4 composite were 22.718%、59.966%、9.132%和8.184%, respectively. The results indicated that Ag and Pd nanoparticles are successfully loaded on the g-C_3N_4 surface, the load of Ag and Pd nanoparticles increase the absorption of the material in visible light region and increase the conversion of benzyl alcohol. The selectivity to benzaldehyde is 85.6%.

Key words: g-C_3N_4; silver; palladium; benzyl alcohol; selective oxidation