

This is an electronic reprint of the original article. This reprint may differ from the original in pagination and typographic detail.

Physical and chemical characteristics and functional properties of carbon nitride materials obtained by template synthesis

Shcherban, N. D.; Murzin, D. Yu.

Published in:
Theoretical and Experimental Chemistry

DOI:
[10.1007/s11237-020-09631-9](https://doi.org/10.1007/s11237-020-09631-9)

Published: 26/02/2020

Document Version
Accepted author manuscript

Document License
Publisher rights policy

[Link to publication](#)

Please cite the original version:
Shcherban, N. D., & Murzin, D. Y. (2020). Physical and chemical characteristics and functional properties of carbon nitride materials obtained by template synthesis. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 55(6), 392-397. <https://doi.org/10.1007/s11237-020-09631-9>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

УДК 544.723.21

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА УГЛЕРОДА

Н.Д. Щербань¹, Д.Ю. Мурзин²

¹Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины
проспект Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: nataliyalisenko@ukr.net

²Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Åbo Akademi University,
Biskopsgatan 8, 20500 Åbo/Turku, Finland

Обобщены результаты исследований, касающихся выяснения особенностей получения, структуры и функциональных свойств (фотокаталитических, каталитических, адсорбционных) нитрида углерода. Темплатное формирование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ позволяет увеличить его дисперсность, удельную поверхность и пространственную упорядоченность, что в результате обеспечивает более высокую фотокаталитическую и каталитическую активность такого материала в реакциях фотовосстановления углекислого газа, конденсации Кнёвенагеля между бензальдегидом и этилцианоацетатом, а также окислении бетулина (в составе композита с нанесенным нанодисперсным рутением) по сравнению с массивным аналогом. В случае нестехиометрического нитрида углерода наблюдается повышенная адсорбционная способность относительно H_2 и CO_2 .

Ключевые слова: нитрид углерода, темплатный синтез, фотовосстановление углекислого газа, конденсация Кневенагеля, окисление бетулина, адсорбция CO_2 .

В последние годы актуальной задачей является разработка безметаллических углеродсодержащих материалов в качестве катализаторов ряда промышленно важных процессов, что позволяет уменьшить стоимость катализатора, а также избежать загрязнения продуктов металлами, что особенно важно для фармацевтической промышленности. Особенностью допированных углеродсодержащих материалов является возможность достижения принципиально новых свойств по сравнению с системами на основе чистого углерода, в частности, допирование углеродных структур азотом приводит к формированию основных центров, что открывает возможности для применения таких материалов в качестве катализаторов кислотно-основных реакций, адсорбентов и др. Пиролиз обогащенных азотом органических прекурсоров приводит к образованию нитридов углерода различного химического состава [1], наиболее изученным среди

которых является графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), проявляющий полупроводниковые свойства, что позволяет рассматривать его как эффективный фотокатализатор таких процессов как восстановление углекислого газа, выделение водорода из водных растворов электронодоноров, окисление органических загрязнителей. Состав нитрида углерода, образующегося в результате пиролиза соответствующих CN-прекурсоров, в определенной степени отличается от стехиометрического (C_3N_4), что обусловлено наличием в его структуре атомов водорода, которые, связываясь с терминальными атомами азота, могут образовывать первичные и/или вторичные аминогруппы. Это обуславливает, в свою очередь, проявление каталитической активности таких материалов в различных реакциях (Кнёвенагеля, перэтерификации, окисления, гидрирования (~~как носителей для активных металлических фаз в составе композитов с металлами~~) и др.) [2].

Commented [DM1]: Все таки это не композиты

Недостатком существующих подходов к получению нитрида углерода являются его низкие структурные характеристики, что обусловлено сложностью темплатного формирования таких систем. В связи с этим актуальной задачей является создание наноструктурированных материалов на основе нитрида углерода путем выяснения влияния структурных характеристик, основных свойств таких материалов на их адсорбционные (относительно водорода и углекислого газа), фотокаталитические (восстановление углекислого газа, выделение водорода) и каталитические свойства (в частности, в процессах конденсации Кнёвенагеля, окисления бетулина).

Для получения пористого нитрида углерода эффективным представляется темплатный подход, который предусматривает использование так называемых жестких темплатов, представляющих собой устойчивые пористые структуры (в частности, на основе кремнезема) [3]. Преимущество такого темплатного (~~или матричного метода, в англоязычной литературе именуемого hard template~~) синтеза заключается в возможности получения материалов с однородными по размеру и форме порами, что обусловлено проведением пиролиза в своеобразном нанореакторе (которым является жесткий темплат/матрица), реакционное пространство которого ограничено стенками каркаса.

Целью ~~данного обзора является работы заключаешь в обобщении~~ полученных данных ~~относительно какательно выяснения~~ влияния структурных характеристик, основности материалов на основе нитрида углерода, полученных преимущественно путем темплатирования, на их фотокаталитические, каталитические и адсорбционные свойства.

Графитоподобный нитрид углерода является перспективным фотокатализатором, который привлекает значительное внимание [4], поскольку в ряде работ показана возможность получения водорода путем разложения воды в присутствии $g\text{-C}_3\text{N}_4$ во время

облучения реакционной смеси видимым светом. В ряде работ продемонстрирована возможность фотокаталитического восстановления углекислого газа при облучении в присутствии нитрида углерода и различных восстановителей в монооксид углерода, метан и уксусный альдегид, метанол и этанол, муравьиную кислоту [5, 6, 7, 8]. Фотохимическое восстановление CO₂ является перспективным способом преобразования солнечной энергии, который позволяет одновременно уменьшать содержание углекислого газа в атмосфере и получать ценные органические соединения. В связи с этим интенсивно изучаются методы фотокаталитического получения органических соединений из углекислого газа в присутствии полупроводниковых материалов и композитов. Вместе с тем, активность C₃N₄ в реакции фотовосстановления CO₂ до органических продуктов остается все еще **низкой**. Одной из причин невысокой активности многих фотокаталитических процессов с участием C₃N₄ является его **небольшая** ~~высокая~~ удельная поверхность, что обусловлено жесткими условиями получения [9]. Поэтому, разработка методов темплатного синтеза графитоподобного нитрида углерода с развитой поверхностью является актуальной задачей.

Метод темплатного синтеза представляется одним из наиболее эффективных методов получения пористого нитрида углерода, позволяющим осуществлять одновременное или последовательное модифицирование и функционализацию для повышения фотокаталитической и каталитической активности. Важным **параметром** ~~условием для~~ получения g-C₃N₄ с определенными структурой и свойствами является тип прекурсора. Меламин [C₃N₃(NH₂)₃] [9] является одним из **соединений с высоким содержанием богатых** углеродом и азотом ~~соединений, что которое~~ позволяет получать высококонденсированные образцы g-C₃N₄. Вместе с тем низкая температура сублимации меламина (300 °C) вызывает определенные трудности в процессе синтеза, в частности, связанные с низким выходом продуктов. Для решения этой проблемы на стадии пропитки исходных матриц (MCF и SBA-15) раствором прекурсора ~~может нами использоваться~~ **является** соляная **кислота** [xx].

Пиролиз меламина в присутствии темплатов, в частности, кремнеземных, приводит к образованию графитоподобного нитрида углерода, состоящего из частиц меньшего размера (около 100 – 200 нм), чем в случае объемного пиролиза (от 200 нм до нескольких микрон) [10]. Исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа (РФА, рис. 1, а) свидетельствует о более низкой кристалличности нитрида углерода, полученного темплатным методом, по сравнению с массивным образцом. Более низкая степень кристалличности таких образцов обусловлена формированием частиц меньшего

Commented [DM2]: Можно это как то количественно оценить, например, по отношению к наиболее активным катализаторам

Commented [DM3]: Это все таки обзор, так что лучше дать ссылку

размера, чем в случае массивного образца, за счет пространственного ограничения их роста стенками кремнеземного жесткого темплата.

Полученные образцы нитрида углерода характеризуются малоупорядоченной мезоструктурой, большим общим объемом пор по сравнению с массивным материалом, а также низкой однородностью мезопор по размерам, что может быть связано с особенностями процесса репликации пористой структуры исходных кремнеземных матриц MCF и SBA-15 [10].

Подобный эффект повышения дисперсности и пористости нитрида углерода достигается и при использовании серной кислоты (без применения кремнеземных темплатов) в процессе синтеза [11]. В частности, средние размеры кристаллитов, рассчитанные по уширению основного рефлекса (002) по формуле Шеррера, составляют около 31 и 6 нм для C_3N_4 и S- C_3N_4 соответственно (рис. 1, а). Образец, полученный в присутствии серной кислоты, характеризуется более высоким значением удельной поверхности по БЭТ ($75 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с массивным нитридом углерода ($25 \text{ м}^2/\text{г}$). Пористая структура полученного материала представлена крупными мезопорами и макропорами (диаметр пор 20 – 100 нм).

Образцы нитрида углерода ~~могут быть получены~~, ~~полученные~~ как темплатным методом с использованием кремнеземных ММС, так и серной кислоты как порогена и допанта. В последнем случае согласно данным РФЭС в нитриде углерода присутствует и сера в количестве (сера находится в составе C-S связи (0,9 масс.%. Оба типа материалов - согласно данным РФЭС)), проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакции фотовосстановления углекислого газа (до уксусного альдегида и метана (~~—~~рис. 1, б), что обусловлено как повышением их пористости (~~в обоих случаях~~), так и увеличением поглощения света в видимой области спектра (~~в случае использования серной кислоты~~) [10, 11].

Одним из альтернативных способов повышения фотокаталитической активности графитоподобного нитрида углерода является его сочетание с другим полупроводником, который обладает более низкой, чем у нитрида углерода, энергией зоны проводимости, содержит значительное количество поверхностных дефектов и является активным в реакции выделения водорода. В качестве такого материала в [XX] был использован слоистый ниобат калия, который характеризуется выгодным расположением энергетических зон по отношению к нитриду углерода, кристалличностью, повышенной концентрацией поверхностных активных центров. Авторами ~~было~~ показано, что скорость выделения водорода из растворов электронодоноров при воздействии света видимого диапазона в присутствии полученных композитов на основе ниобата калия или

продуктов его кислотной обработки и C_3N_4 на порядок превышает таковую для индивидуального нитрида углерода (8×10^{-9} и 8×10^{-10} моль/мин, соответственно) [12]. Повышенная фотокаталитическая активность композитов слоистых ниобатов с нитридом углерода обусловлена более эффективным разделением фотогенерированных зарядов между составляющими композита и соответствующим уменьшением электрон-дырочной рекомбинации, о чем свидетельствует снижение интенсивности фотолюминесценции при переходе от нитрида углерода к его композиту с ниобатом.

Одним из самых распространенных способов получения α, β -ненасыщенных карбонильных соединений, в частности, замещенных алкенов, лекарственных средств и красителей [13] является реакция Кнёвенагеля [14], которая представляет собой конденсацию карбонильных соединений с веществами, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии основания. Из данных литературы известно, что хотя графитоподобный нитрид углерода катализирует реакцию Кнёвенагеля между бензальдегидом и малонитрилом, однако при при использовании этилцианоацетата в качестве метиленового соединения катализатор является неактивным [15] или каталитическая активность проявляется только для материалов, полученных из е мочевины и дициандиамида с низкими выходами катализаторов [16]. В связи с этим разработка новых материалов на основе графитоподобного нитрида углерода для реакции конденсации Кнёвенагеля между бензальдегидом и малореакционноспособным этилцианоацетатом является сложной и актуальной задачей.

В работе [17] с участием авторов ~~Нами были получены~~ образцы $g-C_3N_4$ полученные как как путем объемного, так и темплатного пиролиза меламина, были и протестированы в вышеупомянутой реакции. В присутствии нитрида углерода, полученного экзотемплатным методом (в присутствии кремнезема, образующегося в реакционной смеси из тетраэтилортосиликата), достигается полная конверсия бензальдегида ~~[18]~~. Необходимо отметить, что каталитическая активность C_3N_4 , полученного из меламина, в реакции Кнёвенагеля при использовании именно этилцианоацетата в качестве метиленового соединения была продемонстрирована впервые.

Самая высокая селективность по целевому продукту реакции (до 82%) достигнута в присутствии образцов катализаторов нитрида углерода, полученного объемным пиролизом меламина, которые характеризуются наличием слабых основных центров и незначительной пористостью. В присутствии наиболее активного катализатора, синтезированного темплатным методом с использованием кремнезема, наблюдается, однако, самая низкая селективность по целевому продукту (около 59%), что может быть

связано с бóльшим содержанием третичного азота. Самый высокий выход целевого продукта этил- α -цианоиннамата (51%) достигается при использовании в качестве катализатора нитрида углерода, полученного темплатным методом.

Анализ зависимости каталитической активности синтезированных образцов от типа поверхностных атомов азота, а именно содержания sp^2 связанных атомов азота в триазиновых циклах (C–N=C) и третичных N групп (N–(C)₃), определенного по данным РФЭС, свидетельствует о противоположной роли этих групп ~~в конверсии в проявлении активности соответствующих образцов (по показателям конверсии бензальдегида и селективности по этил- α -цианоиннамату)~~. Повышение содержания третичного азота N приводит к росту конверсии бензальдегида, тогда как увеличение содержания C–N=C групп сопровождается уменьшением конверсии субстрата. Наоборот, повышение содержания C–N=C групп приводит к увеличению селективности по этил- α -цианоиннамату, что указывает на определяющую роль этих групп в формировании целевого продукта в исследуемых условиях [1847].

Продукты окисления бетулина, который представляет собой природное соединение из класса пентациклических тритерпенов типа люпана, имеют широкий спектр фармакологического действия, включая противовоспалительное, антиоксидантное, гепатопротекторное, противораковое и др. Графитоподобный нитрид углерода, содержащий каталитически активные основные центры Льюиса, может быть пригодным в качестве носителя для получения катализаторов, активных в реакции окисления бетулина. В указанной реакции ~~в работе XX нами~~ были протестированы ~~катализаторы, в которых наночастицы рутения диаметром 1 – 5 нм были нанесены нанесенные~~ на графитоподобный нитрид углерода и ~~для сравнения другие углеродные материалы~~ ~~и образцы (наночастицы рутения диаметром 1 – 5 нм)~~.

Нанодисперсный Ru, нанесенный на нитрид углерода, проявляет более высокую каталитическую активность в реакции окисления бетулина кислородом воздуха, чем Ru, нанесенный на углеродные носители, в том числе допированные азотом, ~~давая соответственно~~ (конверсия бетулина 70% ~~или против~~ 30% ~~соответственно~~) [19]. Это может быть связано с наличием основных центров Льюиса на поверхности нитрида углерода. Основным продуктом реакции является бетулон (селективность до 27%), биологическая активность которого значительно выше, чем у бетулина. Кроме того, бетулон может быть использован как ~~исходное вещество строительный блок~~ для получения другого ценного продукта – аллобетулона. Следует заметить, что синтез бетуллона с бетулина с использованием твердофазных катализаторов ~~нами~~ был описан впервые ~~в работе авторов~~.

Commented [DM4]: ссылка

Нестехиометрический нитрид углерода (с меньшим содержанием азота, чем в C_3N_4) благодаря значительной концентрации основных азотсодержащих групп и развитой пористости является перспективным не только как основной катализатор ряда кислотно-основных процессов, а также как адсорбент углекислого газа [20]. Полимеризация этилендиамина в кремнеземных мезопористых матрицах MCF и KIT-6, последующий пиролиз полученного CN-полимера в порах ММС и удаление кремнеземных составляющих приводит к получению образцов нестехиометрического (не графитоподобного) нитрида углерода. Полученным материалам, подобно азотсодержащим углеродным структурам, допированным азотом (синтезированным в результате термообработки смеси углеродного образца с меламинам), присуща пространственно упорядоченная мезоструктура. Такая структура, которая соответствует исходным мезопористым кремнеземным темплатам, однако при этом наблюдается некоторое смещение максимумов на дифрактограммах и перераспределение интенсивностей малоугловых рефлексов (рис. 2, а), что может быть вызвано включением азота в каркас из-за незначительного изменения межатомных расстояний. Синтезированные образцы являются преимущественно мезопористыми ($V_{\text{мезо}}$ до 0,58 $\text{см}^3/\text{г}$, $V_{\text{микро}}$ до 0,08 $\text{см}^3/\text{г}$), характеризуются сравнительно высокими удельной поверхностью (до 585 $\text{м}^2/\text{г}$) и общим объемом пор (до 0,81 $\text{см}^3/\text{г}$) [21].

Полученные образцы содержат значительное количество азота (до 13,7 масс.% (C/N=6)), который входит в состав азотзамещенных ароматических колец, и высокой концентрацией основных центров (0,68 ммоль/г). Для азотсодержащих углеродных материалов соответствующие величины являются более низкими – ~ 0,6 масс.% азота и 0,46 ммоль/г основных центров.

Повышение концентрации азотсодержащих центров приводит к увеличению сродства поверхности синтезированных образцов к водороду: адсорбционный потенциал $|\Delta\mu_o| = 4,2$ для углеродного материала CMK-8 и 5,1 – 5,6 кДж/моль для азотсодержащих образцов (максимальные значения $|\Delta\mu_o|_{\text{H}_2}$ получены для нестехиометрического нитрида углерода). Наблюдается также рост дифференциальной теплоты адсорбции углекислого газа (Q_{CO_2}) для нестехиометрического нитрида углерода по сравнению с углеродными и азотсодержащими углеродными образцами (33, 26 и 30 кДж/моль соответственно). Адсорбционный потенциал и удельная адсорбция CO_2 (0 °C) также являются наиболее высокими для нитрида углерода (12,3 кДж/моль и 5,4 мкмоль/ м^2 , рис. 2, б), что указывает на повышение адсорбции углекислого газа с увеличением содержания основных центров при переходе от углеродного материала, допированного азотом, к нестехиометрическому нитриду углерода [21,20].

Таким образом, темплатный пиролиз меламина сопровождается увеличением дисперсности, удельной поверхности, пространственной упорядоченности образованного графитоподобного нитрида углерода, в результате чего достигается более высокая фотокаталитическая и каталитическая активность таких материалов (в реакциях фотовосстановления CO_2 , конденсации Кнёвенагеля бензальдегида с этилцианоацетатом, окисления бетулина). Увеличение содержания азота и, соответственно, количества основных групп в ряду азотсодержащих углеродных материалов и нестехиометричного нитрида углерода приводит к повышению их адсорбционной способности относительно водорода и углекислого газа.

Commented [DM5]: у меня были проблемы с конвертацией рисунков, кириллица не читается

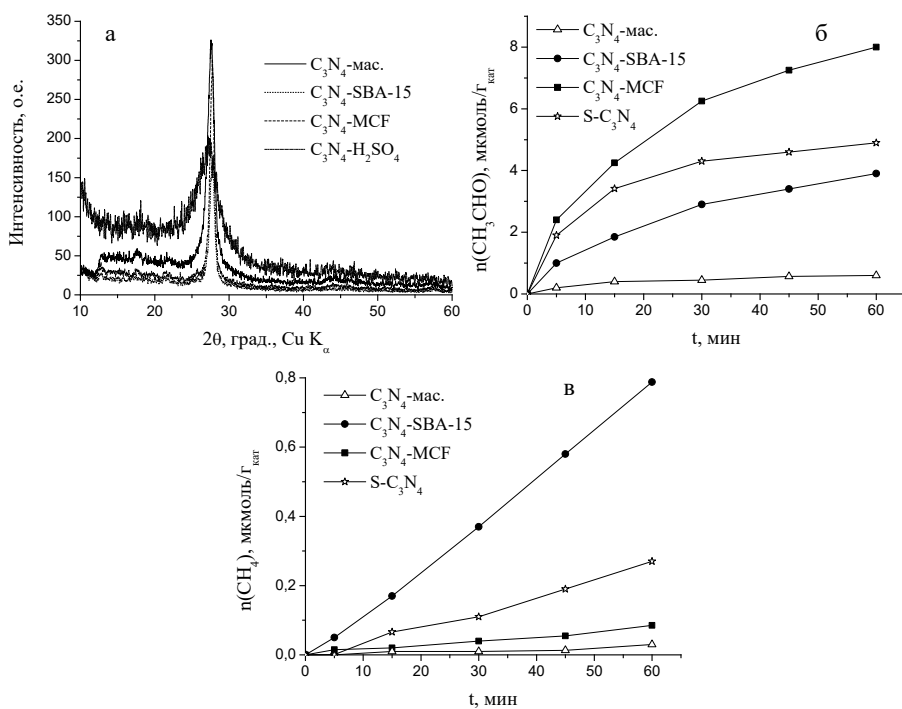


Рис. 1. а – дифрактограммы синтезированных образцов нитрида углерода в области средних углов; образование уксусного альдегида (б) и метана (в) в зависимости от времени облучения для образцов C_3N_4 .

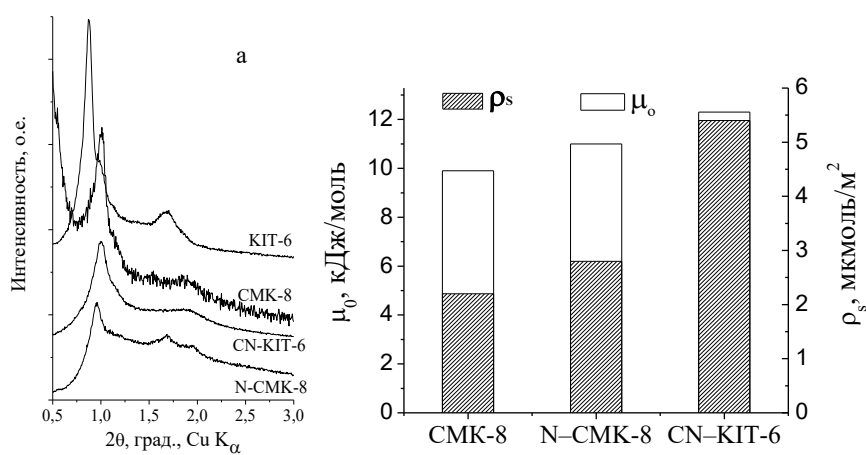


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и адсорбция углекислого газа (б) для образцов кремнезема КИТ-6, нитрида углерода CN-КИТ-6, углерода СМК-8 и допированного азотом углерода N-СМК-8.

Литература

- ¹ Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M.; Zhang, Y. Facile One-Pot Synthesis of Nanoporous Carbon Nitride Solids by Using Soft Templates. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 435–439.
- ² Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: from Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68–89.
- ³ Yang, H.; Zhao, D. Synthesis of Replica Mesoporous Structures by the Nanocasting Strategy. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1217–1223.
- ⁴ Zhao, Z.; Sun, Y.; Dong, F. Graphitic Carbon Nitride Based Nanocomposites: A Review. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15–37.
- ⁵ Niu, P.; Yang, Y.; Jimmy, C. Y.; Liu, G.; Cheng, H. M. Switching the Selectivity of the Photoreduction Reaction of Carbon Dioxide by Controlling the Band Structure of a gC-3-N 4 Photocatalyst. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10837–10840.
- ⁶ Mao, J.; Peng, T.; Zhang, X.; Li, K.; Ye, L.; Zan, L. Effect of Graphitic Carbon Nitride Microstructures on the Activity and Selectivity of Photocatalytic CO₂ Reduction Under Visible Light. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1253–1260.
- ⁷ Maeda, K.; Kuriki, R.; Zhang, M.; Wang, X.; Ishitani, O. The Effect of the Pore-Wall Structure of Carbon Nitride on Photocatalytic CO₂ Reduction Under Visible Light. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15146–15151.
- ⁸ Kuriki, R.; Sekizawa, K.; Ishitani, O.; Maeda, K. Visible-Light-Driven CO₂ Reduction with Carbon Nitride: Enhancing the Activity of Ruthenium Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2406–2409.

Commented [DM6]: ссылка 18 удалена по ошибке

Formatted: Subscript

Formatted: Subscript

⁹ Zheng, Y.; Liu, J.; Liang, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Graphitic Carbon Nitride Materials: Controllable Synthesis and Applications in Fuel Cells and Photocatalysis. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6717–6731.

¹⁰ Ovcharov, M.; Shcherban, N.; Filonenko, S.; Mishura, A.; Skoryk, M.; Shvalagin, V.; Granchak, V. Hard Template Synthesis of Porous Carbon Nitride Materials with Improved Efficiency for Photocatalytic CO₂ Utilization. *Mater. Sci. Eng. B* **2015**, *202*, 1–7.

¹¹ Shcherban, N. D.; Filonenko, S. M.; Ovcharov, M. L.; Mishura, A. M.; Skoryk, M. A.; Aho, A.; Murzin, D. Yu. Simple Method for Preparing of Sulfur-Doped Graphitic Carbon Nitride with Superior Activity in CO₂ Photoreduction. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 4987–4993.

¹² Grodziuk G. Ya., Shcherban N. D., Shvalagin V. V., Korzhak A. V., Andryushina N. S., Skoryk M. A., Kuchmiy S. Ya. Photocatalytic Activity of Nanostructured Composites Based on Layered Niobates and C₃N₄ in the Hydrogen Evolution Reaction from Electron Donor Solutions Under Visible Light // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 24108-24116.

¹³ Ansari, M. B.; Jin, H.; Parvin, M. N.; Park, S. E. Mesoporous Carbon Nitride as a Metal-Free Base Catalyst in the Microwave Assisted Knoevenagel Condensation of Ethylcyanoacetate with Aromatic Aldehydes. *Catal. Today* **2012**, *185*, 211–216.

¹⁴ Knoevenagel, E. Condensation von Malonsäure mit aromatischen Aldehyden durch Ammoniak und Amine. *Chem. Ber.* **1898**, *31*, 2596–2619.

¹⁵ Su, F.; Antonietti, M.; Wang, X. Mpg-C₃N₄ as a Solid Base Catalyst for Knoevenagel Condensations and Transesterification Reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1005–1009.

¹⁶ Zhang, L.; Wang, H.; Shen, W.; Qin, Z.; Wang, J.; Fan, W. Controlled Synthesis of Graphitic Carbon Nitride and Its Catalytic Properties in Knoevenagel Condensations. *J. Catal.* **2016**, *344*, 293–302.

¹⁷ Shcherban, N. D.; Mäki-Arvela, P.; Aho, A.; Sergiienko, S. A.; Yaremov, P. S.; Eränen, K.; Murzin, D. Yu. Melamine-Derived Graphitic Carbon Nitride as a New Effective Metal-Free Catalyst for Knoevenagel Condensation of Benzaldehyde with Ethylcyanoacetate. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2928–2937.

~~¹⁸ Shcherban, N. D.; Mäki-Arvela, P.; Aho, A.; Sergiienko, S. A.; Yaremov, P. S.; Eränen, K.; Murzin, D. Yu. Melamine-Derived Graphitic Carbon Nitride as a New Effective Metal-Free Catalyst for Knoevenagel Condensation of Benzaldehyde with Ethylcyanoacetate. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2928–2937.~~

¹⁹ Shcherban N. D.; Mäki-Arvela, P.; Aho, A.; Sergiienko, S. A.; Skoryk, M. A.; Kolobova, E.; Simakova, I. L.; Eränen, K.; Smeds, A.; Hemming, J.; Murzin, D. Yu. Preparation of Betulone

Formatted: No underline

Via Betulin Oxidation over Ru Nanoparticles Deposited on Graphitic Carbon Nitride. *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 723–732.

²⁰ Li, Q.; Yang, J.; Feng, D.; Wu, Z.; Wu, Q.; Park, S. S.; Ha C.-S.; Zhao, D. Facile Synthesis of Porous Carbon Nitride Spheres with Hierarchical Three-Dimensional Mesopores for CO₂ Capture. *Nano Res.* **2010**, *3*, 632–642.

²¹ Shcherban, N. D.; Filonenko, S. M.; Yaremov, P. S.; Skoryk, M.; Ilyin, V. G.; Aho, A.; Murzin, D. Yu. Synthesis, Structure and Adsorption Properties of Nonstoichiometric Carbon Nitride in Comparison with Nitrogen-Containing Carbons. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *34*, 292–299.