

学校编码: 10384

分类号____密级____

学 号: 32420141152248

UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

石墨型氮化碳及其复合材料的制备、表征
和应用

The Synthesis, Characterization and Application of
Graphitic Carbon Nitride and Its Composites

黄 耐 忠

指导教师姓名: 龙 敏 南 教授

专业 名称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2017 年 04 月

论文答辩日期: 2017 年 05 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2017 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

工业化生产给人们的生活带来很多便利,但是同时在传统的纺织和印刷等行业,在生产过程中,产生了许多有毒有害的印染废水,这些废水一般难于被微生物处理,而用物理或化学方法处理,往往耗能耗材,成本巨大。

半导体光催化技术能在温和的条件下将太阳能转化为化学能,进而能降解处理废水中的有机污染物,在解决环境污染问题方面有着巨大的优势和应用潜力。石墨型氮化碳(g-C₃N₄)是一种新型的有机半导体,相较其它光催化剂它具有良好的化学惰性、热稳定性和生物相容性,因此在诸多半导体光催化剂中脱颖而出。它的禁带宽度约为 2.7 eV,能利用太阳光中波长<460 nm 的光能,并且还具有合适的价带和导带位置,在光催化领域有着诱人的前景。

本论文研究以光催化性能为导向,主要对 g-C₃N₄ 的基本性质及改性和优化的方法进行研究,研究内容和实验结果如下:(1) 研究三聚氰胺、硫脲和尿素三种不同的前驱体制备的 g-C₃N₄ 的理化性质和光催化性能的差异,筛选出较有应用潜力的前驱体。结果显示,在相同的制备方法和实验条件下,以三聚氰胺为前驱体制备 g-C₃N₄ 的得率最高,而用尿素制备的 g-C₃N₄ 的光催化活性最好;(2) 研究银掺杂对 g-C₃N₄ 的结构和性能的影响,研究表明,在 g-C₃N₄ 上掺杂银能有效提高其光催化活性,最佳掺杂量约为 10 wt%;(3) 以三聚氰胺为前驱体采用模板诱导法制备出纳米多孔 g-C₃N₄ (npg-C₃N₄),然后以 npg-C₃N₄ 为模板,研究水热法合成及原位尺寸调控二硫化锡(SnS₂)纳米晶。通过对比 npg-C₃N₄ 和体相 g-C₃N₄ 的表征和性能测试结果,结果表明 npg-C₃N₄ 相较采用三聚氰胺直接热聚合制备的体相 g-C₃N₄ 相比具有更大的比表面积和更高的光催化活性;而在随后的应用中,实验结果显示 npg-C₃N₄ 的添加量与合成的 SnS₂ 纳米晶尺寸之间存在显著的负相关关系,因此通过调节 npg-C₃N₄ 的添加量即可实现对 SnS₂ 纳米晶尺寸的有效调控;(4) 以尿素为前驱体制备出 g-C₃N₄,并且以此 g-C₃N₄ 为主体,通过溶剂热法复合了二硫化锡量子点(SnS₂ QDs),构成复合光催化剂,对其进行的表征和性能测试结果表明,SnS₂ QDs 与 g-C₃N₄ 通过化学键的方式结合并形成半导体异质结,它能极大地抑制光生电子-空穴的复合,从而大幅度提高

了光催化活性，并且形成的异质结使载流子重新分布，进而有利于延长了催化剂的寿命。

关键词：石墨型氮化碳，金属掺杂，尺寸调控，半导体异质结，光催化

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The industrialized manufacture makes people's lives more convenient, however, there also produced plentiful poisonous and harmful organic wastewater in some industries, such as textile industry and printing industry etc. The wastewater can hardly be dealt thoroughly by microorganism, or would make a big cost while it is treated with physical or chemical methods.

Semiconductor photocatalytic technology can convert solar energy to chemical energy under mild reaction condition, and further oxidizes and degrades organic pollutant in wastewater, hence it becomes a very promising way to remit environment stress caused by organic wastewater. Graphitic carbon nitride is a kind of new organic semiconductor with outstanding chemical inertness, thermostability and biocompatibility. What's more, it has proper valence band (VB), conduction band (CB) and band gap, thus it can utilize partial visible light. The above advantages make it to be a promising photocatalyst.

The study on g-C₃N₄ of this thesis mainly focused on its photocatalytic performance, and we have conducted some investigations on its basic properties, and made research on modifying and optimizing g-C₃N₄ in order to improve its photoactivity. The measures what the study conducted and the experimental results would be listed as follow: (1) Studied on the physicochemical properties and photocatalytic performances among those g-C₃N₄ that derived from different precursors, the results showed that the conversion yield from melamine to g-C₃N₄ by the means of thermopolymerization was the highest while urea-derived g-C₃N₄ showed the highest photoactivity to a large extent. (2) Made a research on what effects it would bring to melamine-derived g-C₃N₄ by doping Ag, it turned out that doping Ag can improve photoactivity of g-C₃N₄ effectively, and 10 wt% was the optimal doping content. (3) Melamine, as the precursor, was made into nanoporous g-C₃N₄ (npg-C₃N₄) through template-induced method, and then npg-C₃N₄ was further used as template to control

SnS₂ nanocrystals during the process of hydrothermal synthesis. The results revealed npg-C₃N₄ had higher BET specific surface area and higher photoactivity comparing with bulk melamine-derived g-C₃N₄; and it can control size of SnS₂ nanocrystals easily by the means of adjusting the additive amount of npg-C₃N₄. (4) SnS₂ quantum dots (SnS₂ QDs) could be combined with urea-derived g-C₃N₄ through solvothermal method, they consisted of semiconductor photocatalyst composites. The results of characterizations and performance tests revealed that urea-derived g-C₃N₄ and SnS₂ QDs comprised semiconductor heterojunction through chemical bonds, which helped suppress the recombination of photo-generated electron-hole pairs and thus the photoactivity was highly improved, in addition, it also can prolong life-span of the photocatalyst because it helped re-separate the charge carriers.

Key words: Graphitic carbon nitride, Metal doping, Size control, Semiconductor heterojunction, Photocatalysis

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.1.1 光催化技术概论.....	1
1.2 g-C ₃ N ₄ 的性质和应用.....	2
1.2.1 g-C ₃ N ₄ 的分子结构和能带结构.....	2
1.2.2 g-C ₃ N ₄ 的性质.....	4
1.2.2.1 热稳定性.....	4
1.2.2.2 化学稳定性.....	4
1.2.3 g-C ₃ N ₄ 的应用.....	5
1.2.3.1 光解水产氢和产氧.....	5
1.2.3.2 光催化降解染料和抗菌.....	5
1.2.3.3 光催化有机反应.....	6
1.2.3.4 在电化学传感器和电容器的应用.....	6
1.2.3.5 作为 N 源合成金属氮化物和调控纳米材料上的应用.....	6
1.3 g-C ₃ N ₄ 的制备方法.....	7
1.3.1 固相合成法.....	7
1.3.2 溶剂热法.....	7
1.3.3 热聚合法.....	8
1.4 g-C ₃ N ₄ 的改性和优化.....	9
1.4.1 形貌调控.....	9
1.4.1.1 硬模板法.....	9
1.4.1.2 软模板法.....	9
1.4.1.3 其它方法.....	10
1.4.2 掺杂改性.....	10

1.4.2.1 非金属元素掺杂.....	10
1.4.2.2 贵金属沉积.....	11
1.4.2.3 与其它半导体复合.....	11
1.4.2.4 共聚改性.....	13
1.5 实验设计思路	13
1.5.1 不同前驱体制备 g-C ₃ N ₄ 的实验设计思路.....	14
1.5.2 银掺杂 g-C ₃ N ₄ 的实验设计思路.....	14
1.5.3 制备纳米多孔 g-C ₃ N ₄ 的实验设计思路.....	14
1.5.4 制备 SnS ₂ 量子点/g-C ₃ N ₄ 复合催化剂的实验设计思路.....	15
1.5.5 选用甲基橙作为目标污染物的设计思路.....	15
第二章 材料与方法	17
2.1 试剂及设备	17
2.1.1 主要实验试剂.....	17
2.1.2 主要仪器设备.....	17
2.2 实验方法	18
2.2.1 催化剂的制备.....	18
2.2.1.1 不同前驱体制备 g-C ₃ N ₄	18
2.2.1.2 银掺杂 g-C ₃ N ₄ 的制备.....	19
2.2.1.3 纳米孔 g-C ₃ N ₄ 的制备及其应用.....	19
2.2.1.4 SnS ₂ 量子点/g-C ₃ N ₄ 复合光催化剂的制备.....	20
2.2.2 催化剂的表征.....	20
2.2.2.1 晶体结构表征 (XRD).....	20
2.2.2.2 比表面积 (BET SA).....	21
2.2.2.3 扫描电镜 (SEM).....	21
2.2.2.4 透射电镜 (TEM).....	21
2.2.2.5 紫外-可见-近红外漫反射吸收光谱 (UV-VIS-NIR DRS) ..	21
2.2.2.6 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR).....	21
2.2.2.7 荧光光谱 (PL).....	22
2.2.2.8 X 射线光电子能谱 (XPS).....	22
2.2.2.9 元素分析(EA).....	22
2.2.3 光催化活性评价.....	22

2.3 本课题的主要创新点	24
第三章 各前驱体制备的 g-C₃N₄ 的理化性质及其光催化性能评价	25
3.1 引言	25
3.2 催化剂的表征	25
3.2.1 不同前驱体制备的 g-C ₃ N ₄ 的晶体结构	25
3.2.2 样品的傅里叶红外吸收光谱	26
3.2.3 样品的紫外-可见漫反射谱图	27
3.2.4 样品的微观形貌分析	28
3.2.5 样品的物理吸脱附等温曲线	29
3.2.6 样品的成分分析	29
3.3 样品的光催化性能评价	30
3.3.1 样品的光催化活性测试	30
3.3.2 g-C ₃ N ₄ 光催化降解有机污染物的机理	32
3.4 本章小结	33
第四章 银掺杂氮化碳的制备、表征和光催化活性评价	34
4.1 引言	34
4.2 催化剂的表征	34
4.2.1 不同银掺杂量 Ag/g-C ₃ N ₄ 的晶体结构	34
4.2.2 样品的 FT-IR 吸收光谱	35
4.2.3 样品的化学成分分析	36
4.2.4 样品微观形貌分析	37
4.2.5 样品的光学性能分析	38
4.3 样品的光催化性能评价	38
4.3.1 样品的光催化活性比较	38
4.3.2 催化剂的循环使用寿命评价	39
4.4 机理研究	40
4.4.1 活性物种探索	40
4.5 本章小结	42
第五章 npg-C₃N₄ 的制备及其在调控 SnS₂ 纳米晶尺寸上的应用	43
5.1 引言	43

5.2 催化剂表征 (npg-C₃N₄)	44
5.2.1 晶体结构分析.....	44
5.2.2 红外光谱和元素分析.....	45
5.2.3 物理吸附分析.....	46
5.2.4 形貌分析.....	47
5.2.5 样品对光响应分析.....	47
5.3 光催化性能评价 (npg-C₃N₄)	48
5.4 受 npg-C₃N₄ 调控水热合成 SnS₂ 纳米晶的表征分析 (SnS₂)	49
5.4.1 受调控 SnS ₂ 纳米晶的晶体结构分析	50
5.4.2 元素分析和 EDS 谱图	51
5.4.3 形貌分析.....	52
5.4.4 物理吸附曲线.....	53
5.4.5 样品对光的响应分析.....	54
5.5 样品的光催化性能测试	55
5.5.1 光催化活性评价.....	55
5.5.2 水热温度对样品光催化活性的影响.....	56
5.6 机理分析	57
5.6.1 npg-C ₃ N ₄ 调控 SnS ₂ 晶粒尺寸的机理.....	57
5.6.2 样品的光催化活性差异分析.....	60
5.6.3 SnS ₂ 光催化降解甲基橙的活性物种探索	61
5.7 本章小结	62
第六章 SnS₂ 量子点/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备、表征和光催化性能测试	64
6.1 引言	64
6.2 催化剂的表征	65
6.2.1 样品的晶体结构分析.....	65
6.2.2 样品的 FT-IR 谱图分析.....	66
6.2.3 样品的成分分析.....	68
6.2.4 形貌分析.....	68
6.2.5 样品对光的响应分析.....	69

6.2.6 样品的荧光光谱分析.....	70
6.2.7 样品的光电子能谱分析.....	71
6.3 样品的光催化活性分析.....	72
6.3.1 光催化活性测试.....	72
6.3.2 催化剂的循环使用寿命评价.....	74
6.4 样品的光催化机理分析.....	74
6.4.1 复合光催化剂的光催化反应活性物种探索.....	74
6.4.2 样品的光催化原理.....	75
6.5 本章小结.....	76
总结和展望.....	78
总结.....	78
展望.....	79
参考文献.....	80
攻读硕士学位期间所取得成果.....	80
致 谢.....	90

Catalogue

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Foreword	1
1.1.1 The introduction of photocatalysis technology.....	1
1.2 The properties and applications of g-C₃N₄	2
1.2.1 The molecular structure and energy band structure of g-C ₃ N ₄	2
1.2.2 The properties of g-C ₃ N ₄	4
1.2.2.1 Thermostability	4
1.2.2.2 Chemical stability	4
1.2.3 The applications of g-C ₃ N ₄	5
1.2.3.1 Photocatalytic water splitting.....	5
1.2.3.2 Photocatalytic degradation of organic pollutant and anti-microbial	5
1.2.3.3 Photocatalytic organic reactions	6
1.2.3.4 Application in electrochemical sensor and capacitor domain.....	6
1.2.3.5 Application as N source in synthesis of metal nitride and as template in assisted synthesis of nanocrystals	6
1.3 The preparation methods of g-C₃N₄	7
1.3.1 Solid-phase synthesis	7
1.3.2 Solvothermal synthesis	7
1.3.3 Thermo polymerization method.....	8
1.4 The modification and optimization to g-C₃N₄	9
1.4.1 Morphological control	9
1.4.1.1 Hard-template method	9
1.4.1.2 Soft-template method.....	9

1.4.1.3 Other methods	10
1.4.2 Doping modification	10
1.4.2.1 Nonmetallic elements doping	10
1.4.2.2 Noble metal doping.....	11
1.4.2.3 Coupled with other semiconductors.....	11
1.4.2.4 Copolymerization modification	13
1.5 The experimental design principles.....	13
1.5.1 The experimental design of preparing g-C ₃ N ₄ with different precursors	14
1.5.2 The experimental design of Ag doped g-C ₃ N ₄	14
1.5.3 The experimental design of preparing nanoporous g-C ₃ N ₄	14
1.5.4 The experimental design of g-C ₃ N ₄ coupled with SnS ₂ quantum dots.	15
1.5.5 The experimental design of selecting MO as target pollutant	15
Chapter 2 Materials and methods	17
2.1 Reagents and apparatuses.....	17
2.1.1 The main reagents	17
2.1.2 The main apparatuses.....	17
2.2 Experimental methods.....	18
2.2.1 Preparation of the catalyses	18
2.2.1.1 Preparation of g-C ₃ N ₄ with different precursors.....	18
2.2.1.2 Preparation of Ag doped g-C ₃ N ₄	19
2.2.1.3 Preparation and application of npg-C ₃ N ₄	19
2.2.1.4 Preparation of SnS ₂ quantum dots/g-C ₃ N ₄ composite catalysis.	20
2.2.2 Characterizations of the catalyses.....	20
2.2.2.1 Crystal structure analysis (XRD).....	20
2.2.2.2 Specific surface area (BET SA).....	21
2.2.2.3 Scanning electron micrograph (SEM)	21
2.2.2.4 Transmission electron microscope (TEM).....	21
2.2.2.5 UV-VIS-NIR diffuse reflection spectrum (UV-VIS-NIR DRS)	21
2.2.2.6 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	21
2.2.2.7 Fluorescence spectra (PL).....	22

2.2.2.8 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	22
2.2.2.9 Elemental analysis (EA)	22
2.2.3 Photocatalytic activity tests.....	22
2.3 The innovative points of this study	24
Chapter 3 The physicochemical properties and photocatlytic activity tests of g-C₃N₄ derived from different precursors	25
3.1 Foreword	25
3.2 The analysis of characterizations	25
3.2.1 The XRD analysis of g-C ₃ N ₄ derived from different precursors	25
3.2.2 The FT-IR analysis of the samples.....	26
3.2.3 The UV-VIS-NIR DRS analysis of the samples	27
3.2.4 The micromorphology analysis of the samples	28
3.2.5 Physical absorption analysis of the samples	29
3.2.6 The elementary analysis of the samples.....	29
3.3 The photocatalytic performance tests	30
3.3.1 The photocatalytic activity tests of the samples.....	30
3.3.2 The photocatalytic mechanism of g-C ₃ N ₄	32
3.4 The chapter summary	33
Chapter 4 The preparation, characterization and photocatalytic test of Ag-doped g-C₃N₄	34
4.1 Foreword	34
4.2 The analysis of characterization	34
4.2.1 The crystal structure analysis of Ag/g-C ₃ N ₄	34
4.2.2 The FT-IR analysis	35
4.2.3 The elementary analysis.....	36
4.2.4 The micromorphology analysis.....	37
4.2.5 The photoresponse analysis	38
4.3 The photocatalytic performance tests	38
4.3.1 The photocatalytic activity tests.....	38

4.3.2 The photocatalytic stability test of the sample.....	39
4.4 The mechanism study	40
4.4.1 The research on active species	40
4.5 The chapter summary	42
Chapter 5 The synthesis of npg-C₃N₄ and its application in size control of SnS₂ nanocrystals	43
5.1 Foreword.....	43
5.2 The analysis of characterization (npg-C₃N₄)	44
5.2.1 The crystal structure analysis of npg-C ₃ N ₄	44
5.2.2 The FT-IR and elementary analyses.....	45
5.2.3 The physical absorption analysis	46
5.2.4 The micromorphology analysis.....	47
5.2.5 The photoresponse analysis	47
5.3 The photocatalytic performance tests (npg-C₃N₄)	48
5.4 The characterization of SnS₂ nanocrystals via being adjusted by npg-C₃N₄ (SnS₂)	49
5.4.1 The crystal structure analysis of the SnS ₂ nanocrystals via size control	50
5.4.2 The elementary analysis and EDS of the samples	51
5.4.3 The micromorphology analysis.....	52
5.4.4 The physical absorption analysis	53
5.4.5 The photoresponse analysis	54
5.5 The photocatalytic performance tests(SnS₂ nanocrystals).....	55
5.5.1 The photocatalytic activity tests.....	55
5.5.2 The effect of hydrothermal temperature on photocatalytic activity.....	56
5.6 The mechanism study	57
5.6.1 The mechanism analysis on how npg-C ₃ N ₄ control the crystalline size of SnS ₂	57
5.6.2 The reason analysis on the samples' difference on photocatalytic activity	60
5.6.3 The research on active species	61

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库