

甲基橙嵌入的g-C₃N₄用于光催化降解四环素和产氢

常 越, 郭静雯, 赵博文, 朱艳博, 朱金环, 沈晶晶, 王雨河, 陈建军*

郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2025年12月20日; 录用日期: 2026年1月13日; 发布日期: 2026年1月23日

摘 要

采用二氰二胺与甲基橙(MO)为前驱体, 通过热共聚工艺制备出甲基橙嵌入的石墨相氮化碳(CN-MO), 同时对甲基橙的含量进行了调控。通过X射线衍射、红外光谱、X射线光电子能谱、紫外-可见吸收光谱及荧光光谱对材料进行了表征。结果表明: 相较于g-C₃N₄ (CN), CN-MO₁₅的可见光响应范围变宽, 同时光生载流子分离效率显著增强。光催化分解水产氢结果表明, 经甲基橙嵌入的CN展现出优异的析氢性能, 其中CN-MO₁₅在可见光照射条件下的产氢速率达到858.14 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 为CN的10.96倍。光催化降解实验表明, 该催化剂对四环素的降解动力学常数为0.01006 min^{-1} , 降解速率是CN的2.53倍, 该研究为高效可见光催化剂开发提供了新途径。

关键词

g-C₃N₄, 甲基橙, 可见光催化, 四环素, 产氢

Methyl Orange-Embedded g-C₃N₄ for Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Hydrogen Production

Yue Chang, Jingwen Guo, Bowen Zhao, Yanbo Zhu, Jinhuan Zhu, Jingjing Shen, Yuhe Wang, Jianjun Chen*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

Received: December 20, 2025; accepted: January 13, 2026; published: January 23, 2026

*通讯作者。

文章引用: 常越, 郭静雯, 赵博文, 朱艳博, 朱金环, 沈晶晶, 王雨河, 陈建军. 甲基橙嵌入的 g-C₃N₄ 用于光催化降解四环素和产氢[J]. 材料科学, 2026, 16(1): 119-128. DOI: 10.12677/ms.2026.161014

Abstract

A methyl orange-embedded graphitic carbon nitride (CN-MO) was synthesized via thermal copolycondensation using dicyandiamide and methyl orange (MO) as precursors, with the MO content systematically varied. The materials were characterized by XRD, FTIR, UV-Vis, XPS and PL. The results indicated that compared to pristine g-C₃N₄ (CN), CN-MO₁₅ exhibited a broadened visible-light absorption range and a notably enhanced charge separation efficiency. Photocatalytic water splitting experiments demonstrated the superior hydrogen evolution performance of the MO-embedded catalysts. Specifically, CN-MO₁₅ achieved a hydrogen evolution rate of 858.14 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under visible light irradiation, which is 10.96 times higher than that of CN. Furthermore, the apparent rate constant for tetracycline degradation over CN-MO₁₅ reached 0.01006 min^{-1} in photocatalytic degradation tests, representing a 2.53-fold enhancement over CN. This study provides a novel strategy for developing highly efficient visible-light-responsive photocatalysts.

Keywords

g-C₃N₄, Methyl Orange, Visible Light Catalysis, Tetracycline, Hydrogen Production

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

作为一种非金属半导体光催化材料, 石墨氮化碳(g-C₃N₄)具有优异的光稳定性和催化活性, 且制备成本低廉, 受到研究者的广泛关注[1][2]。但其可见光吸收范围有限、层间载流子迁移效率不足的缺陷导致其光催化效率较低[3][4]。针对上述问题, 研究者采用了形貌调控、掺杂及异质构建等改性策略[5][6]。Mun 和 Park [7]通过引入 N、P、S 等非金属元素进行掺杂, 优化载流子迁移路径与电子云密度分布, 显著增强了 g-C₃N₄ 的光吸收性能与电荷分离效率。研究表明, 磷掺杂不仅拓宽了 g-C₃N₄ 的光吸收范围, 更显著促进了其光生电荷分离, 实现了制氢效率的提高[8]。构筑异质结是改善 g-C₃N₄ 性能的另一方法, g-C₃N₄ 通过与 ZnO、TiO₂ 及 MoS₂ 等半导体形成异质结[9], 能有效降低光生电子空穴对的复合, 进而改善 g-C₃N₄ 的光催化性能。将二维过渡金属碳化物 Ti₃C₂MXene 与 g-C₃N₄ 构筑异质结构时, 其高导电性可有效增强光生载流子的定向迁移与空间分离效率。该复合催化剂表现出优异光解水产氢性能[10][11]。此外, 通过热剥离工艺与表面缺陷工程的协同作用, 也可同步提升材料比表面积与光捕获效率。Chen 团队[12][13]开发的磷掺杂结合热剥离技术, 成功制备出具有高活性位点的 g-C₃N₄ 基催化剂, 该催化剂具备良好的光催化性能。尽管通过上述改性策略 g-C₃N₄ 的光催化性能得到一定程度的改善, 但是其在实际应用过程中的光催化效率及稳定性仍有待提高[14]-[16]。因此, 开发兼具高活性、强稳定性与低价的新型光催化体系, 是目前研究的重点。研究发现: 甲基橙(MO)作为一种典型的偶氮染料, 其分子结构中富含苯环、偶氮键(-N=N-)及磺酸基团(-SO₃H), 这些特征官能团不仅可以缩小材料带隙, 拓宽可见光响应范围, 还具备独特的电子给体-受体特性, 能增强电荷分离, 此外 MO 的磺酸基团可作为电子捕获位点, 因此将 MO 嵌入的 g-C₃N₄ 体系有望改善其光催化性能。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

二氰二胺、甲基橙、氯铂酸、四环素均购自上海国药化学试剂有限公司，整个实验过程中使用到的水均为去离子水。

2.2. 材料合成

2.2.1. CN 的制备

称取 3 g 二氰二胺，研磨后置于坩埚中，盖上盖子后再移入马弗炉，以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 550°C 后保温 4 小时，所得样品记为 CN。

2.2.2. CN-MO 的制备

称取 3 g 二氰二胺与一定量甲基橙粉末，混合后研磨均匀。将混合物置于带盖坩埚，再移入马弗炉，以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 550°C 后保温 4 小时，所得样品按加入量记为 CN-MO_x ($x = 5, 10, 15$)， x 表示 MO 添加量(mg)，分别为 5、10、15、20 mg。

2.3. 材料表征

采用 Ultima IV 型 X-射线衍射仪对样品物相结构进行分析。用型号为 FTIR-2000 的傅里叶变换红外光谱仪对样品官能团结构进行表征。采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪对样品的化学组成和元素价态进行分析。在 Cary-5000 型紫外-可见分光光度仪上测定样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-DRS)。使用 LS 50B 型荧光光谱仪和电化学工作站(CHI600E)检测样品的光生电子的分离和转移的实际情况。

2.4. 光催化性能表征

2.4.1. 光催化降解四环素性能

本研究选取四环素为目标污染物，量取 10 mL 浓度为 20 mg/L 的四环素溶液作初始反应液。随后将 100 mL 20 mg/L 的四环素溶液加入光催化反应器中，然后加入 20 mg 催化剂。经过 30 min 的暗反应后取一次样，接着开启冷凝水和氙灯光源(模拟阳光中的可见光)。开灯后每隔 10 min 取一次样，累计完成四次取样。将取过的六个样品按取样顺序编号后离心处理并取上清液，在四环素的最大吸收波长 360 nm 处测定其吸光度。据朗伯比尔定律 $A = \varepsilon bc$ 计算催化剂对四环素的降解率。

2.4.2. 光催化产氢性能

利用中教金源公司的 CEL-SPH2N 型光解水系统对样品的产氢性能进行检测。将 10 mL 三乙醇胺和 90 mL 去离子水加入光催化产氢反应器中，并添加 395 μL 氯铂酸作为助催化剂，随后加入 50 mg 样品，混合物搅拌半小时后，并启动真空泵约 25 min，以使整个系统保持真空环境。为了保持反应温度的恒定，采用 6°C 的恒温冷水进行冷凝处理。开启氙灯光源，经 420 nm 滤光片滤光后，每隔 1 h 检测产氢量，重复测定 3 次。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 结果分析

利用 X-射线衍射(XRD)对 CN 及 CN-MO 的物相结构进行分析，结果如图 1 所示。从图 1(a)可以看出，所有样品都有两个明显的衍射峰，位于 13.0° 处的衍射峰为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的(100)面，归属于面内周期排布的

三嗪结构单元。在 27.3° 处的衍射峰为 g- C_3N_4 的(002)面, 是共轭芳香系统堆叠形成的。从图 1(b)为 1(a)的局部放大图, 从图中可以看出, 与 CN 相比, CN-MO 的(002)峰略微向右偏移, 表明 MO 的嵌入导致层间距有所减小, 这将更加有利于反应时催化剂的电荷转移, 从而有利于提升催化剂的光催化性能。

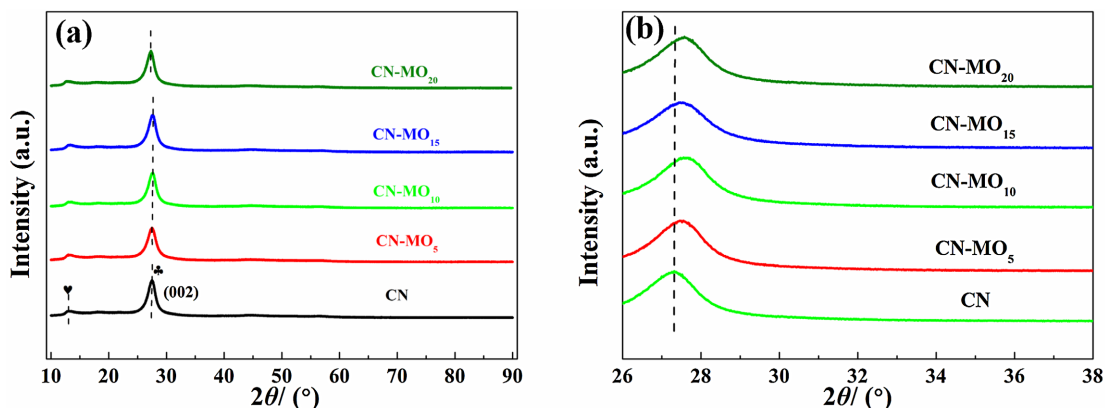


Figure 1. XRD patterns of samples

图 1. 样品的 XRD 图谱

3.2. FTIR 结果分析

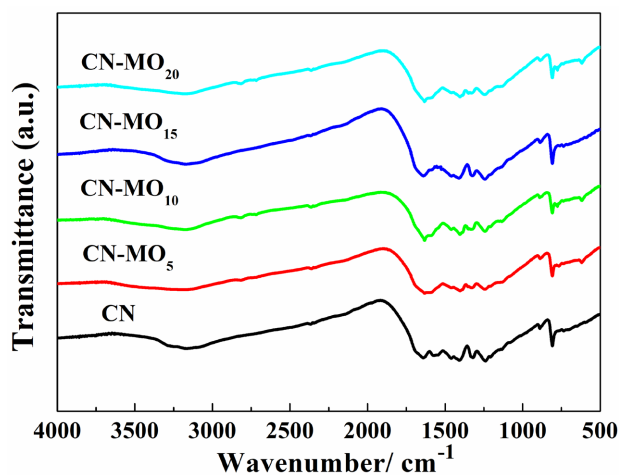


Figure 2. FTIR of CN and CN-MO

图 2. CN 和 CN-MO 的 FTIR 图

图 2 为 CN 和 CN-MO 的傅里叶变换红外光谱图, 其中 810 cm^{-1} 吸收峰对应七嗪环面外弯曲振动; $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 宽吸收带来源于 C-N 杂环伸缩振动特征模式。而 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收带对应于 N-H 键和 O-H 键, 这是由于催化剂表面吸附 H_2O 分子而形成[17] [18]。根据 FTIR 光谱结果可知, 甲基橙的引入保留了 CN 的特征吸收峰。

3.3. XPS 结果分析

图 3 为 CN 和 CN-MO₁₅ 的 X 射线光电子能谱图, 从图 3(a)的全谱图中可以看出, CN 和 CN-MO₁₅ 主要由碳(C)、氮(N)和氧(O)元素组成。图 3(b)为 C 1s 高分辨率谱图, 两个样品在约 288.06 和 284.80 eV 处有特征峰, 分别归属于 N-C=N 和 C-C 键。与 CN 相比, CN-MO₁₅ 的 N-C=N 信号基本保持不变, 表明

MO 修饰和热剥离后分子结构仍保持稳定。N 1s XPS 谱图(图 3(c))有三个特征峰, 分别位于约 398.57、399.94 和 401.14 eV 处, 对应 C-N=C、N-(C)₃ 和 -NH 键。与 CN 相比, CN-MO₁₅ 的 C-N=C 信号和 N-(C)₃ 信号向低能区位移。这种位移应归因于电子密度增加, 表明 MO 作为电子供体向 CN-MO₁₅ 中的三-s-三嗪环(电子受体)提供电子。图 3(d)为 S 2p 高分辨率谱图, 与 CN 相比, CN-MO₁₅ 中存在 S-C 键, 表明 MO 成功地融入了 g-C₃N₄ 框架, 并且在热剥离后仍得以良好保留。值得注意的是, 在 CN-MO₁₅ 中出现了 S-O 信号, 这可能源于 MO 在高温下的氧化。结合 XRD 和 FTIR 分析可知, 本工作成功制备了甲基橙嵌入的 g-C₃N₄。

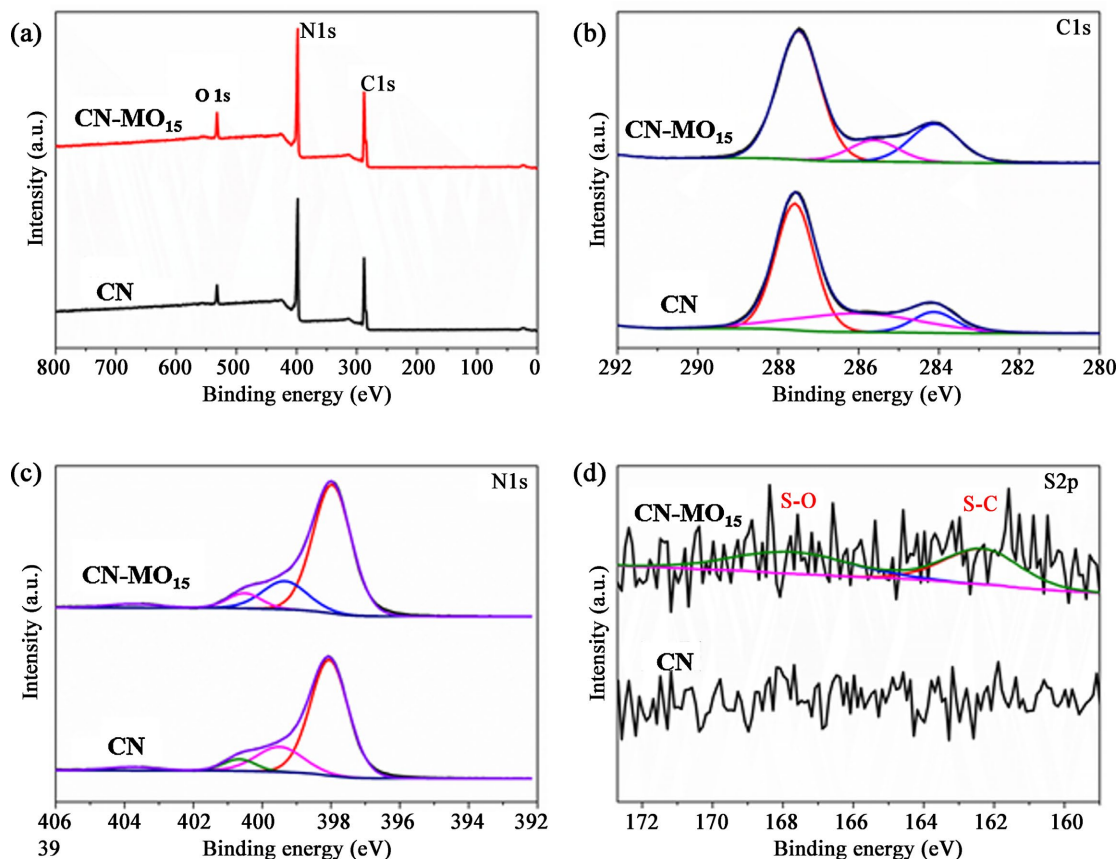


Figure 3. XPS spectra of CN and CN-MO₁₅

图 3. CN 和 CN-MO₁₅ 的 XPS 图

3.4. 紫外 - 可见漫反射光谱结果分析

通过紫外 - 可见漫反射光谱(UV-vis)对材料光吸收性能进行分析, 结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出, CN-MO 与 CN 在 200~800 nm 范围内均有光吸收性能。与 CN 相比, CN-MO 的光吸收性能均有显著增强。图 4(b)为 CN 和 CN-MO₁₅ 的带隙图, 相较于 CN (2.61 eV), CN-MO₁₅ (2.44 eV)带隙变窄。通过以上分析可知, 甲基橙的嵌入不仅能使 CN 的光吸收性能增强, 还使其带隙变窄, 有效拓展其对可见光区域的响应范围。

3.5. 光致发光(PL)光谱

采用光致发光光谱(PL)对样品光生载流子分离特性进行分析, 结果如图 5 所示。荧光强度越低表明

光生载流子复合率小。从图中可以看出, CN 在 445 nm 处有很强的荧光发射峰, MO 嵌入 CN 后, 发射峰强度下降。表明经过修饰后, CN 催化剂的电荷分离效果得到显著提升, 光生载流子复合率大大降低, 能产生更多的活性位点, 进而有利于光催化反应的进行。

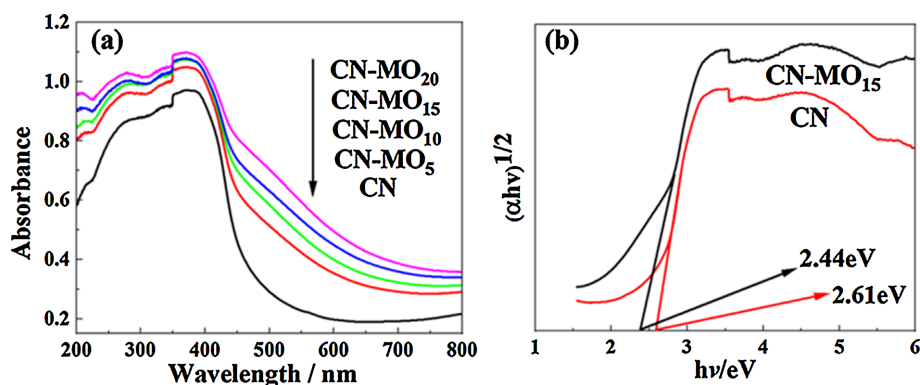


Figure 4. UV-vis diffuse reflectance spectra (a) and band-gap energy (b) of CN and CN-MO
图 4. CN 和 CN-MO 的紫外 - 可见漫反射光谱(a)及带隙图(b)

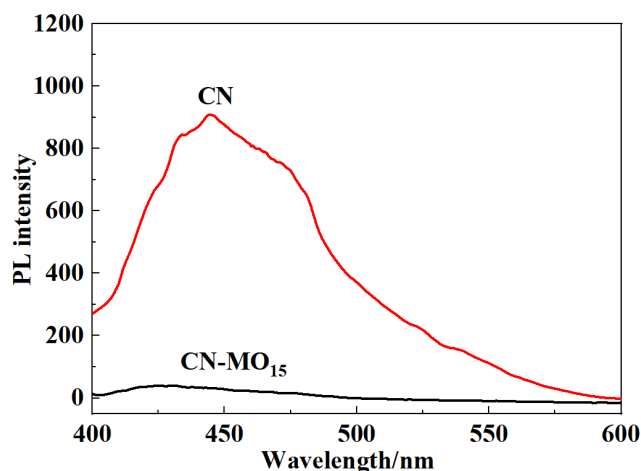


Figure 5. PL emission spectra of CN and CN-MO₁₅
图 5. CN 和 CN-MO₁₅ 的 PL 发射谱图

3.6. 电化学性能分析

为了进一步评估材料的光生载流子分离效果, 对样品进行了光电流响应与电化学阻抗谱分析。结果如图 6 所示, 图 6(a)为材料的光电流响应图, 其中 CN-MO₁₅ 复合型材料的瞬态光电流密度明显高于 CN, 证明 MO 复合能有效提升载流子分离效率。图 6(b)为 CN 和 CN-MO₁₅ 电化学阻抗谱图, 与 CN 相比, CN-MO₁₅ 的奈奎斯特圆弧半径较小, 表明载流子迁移阻力降低, 有利于光生电子快速转移至催化剂表面参与反应, 与 PL 的结果相对应, 进一步说明甲基橙的引入能抑制光生载流子的复合。

3.7. 光催化性能分析

通过在可见光下催化剂降解四环素和产氢活性的测试, 对样品的光催化性能进行评价。图 7 为光催化降解四环素性能图, 与 CN 的降解率(15.00%), CN-MO 对四环素的降解率均有明显的提升, 其中 CN-MO₁₅ 表现出最佳降解性能, 其降解率提升至 34.30%。图 8 为光催化降解四环素动力学拟合曲线图,

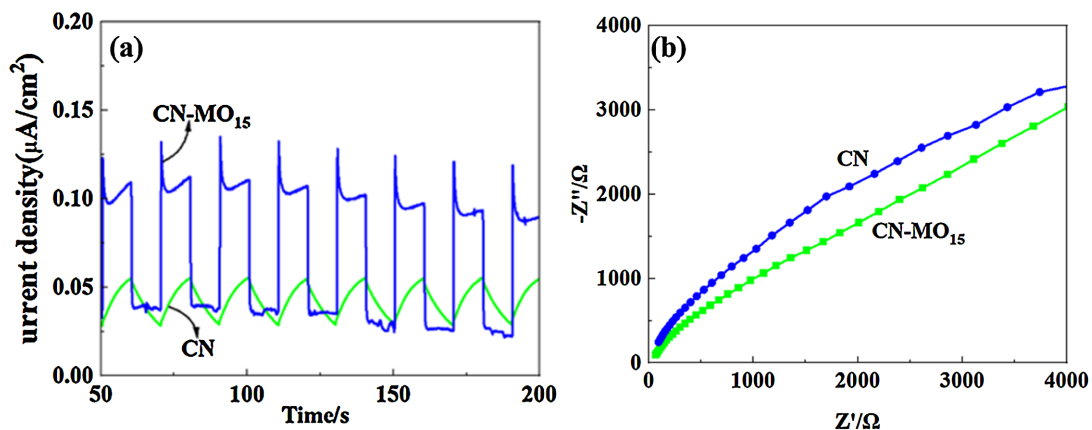


Figure 6. Transient photocurrent density versus time plotted (a) and EIS Nyquist plots of CN and CN-MO₁₅ (b)
图 6. CN 和 CN-MO₁₅ 的瞬态光电流密度图(a)及阻抗图(b)

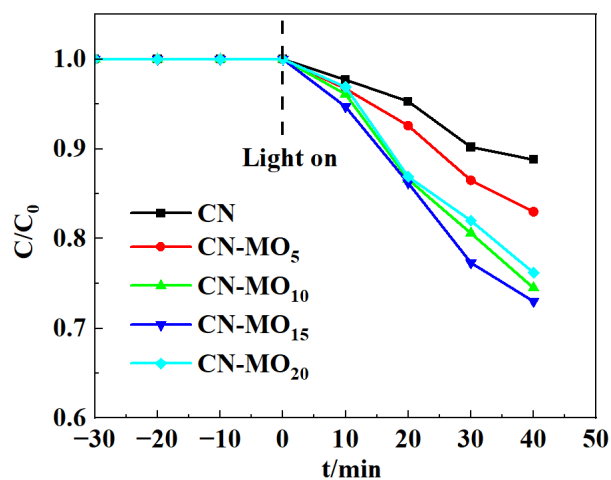


Figure 7. Degradation tetracycline performance of the samples
图 7. 样品的可见光降解四环素性能

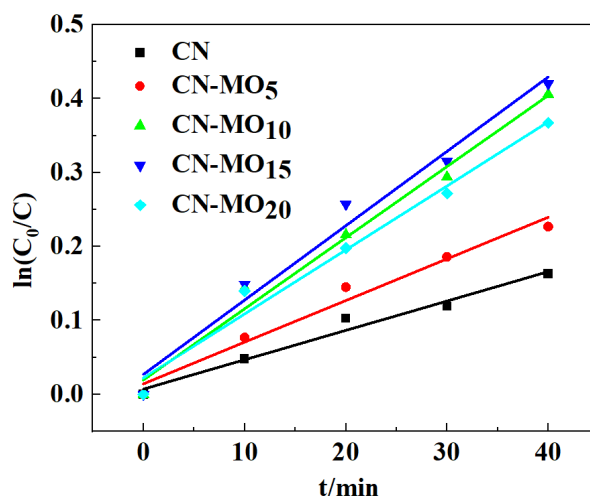


Figure 8. Corresponding kinetics linear fittings of the samples
图 8. 样品的动力学线性拟合图

不同催化剂样品的反应速率常数依次为: CN (0.00397 min^{-1})、CN-MO₅ (0.00563 min^{-1})、CN-MO₁₀ (0.00962 min^{-1})、CN-MO₁₅ (0.01006 min^{-1})及 CN-MO₂₀ (0.0866 min^{-1})。CN-MO₁₅的动力学常数是纯 CN 的 2.53 倍,进一步证明了与 CN 相比, CN-MO 有更好的降解四环素的效果。

图9为样品在可见光照射下的光催化产氢性能。从图中可以看出,与 CN 产氢速率($78.274 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)相比, CN-MO 样品的光催化产氢速率均有所增强。其中 CN-MO₁₅ 达到了 $858.14 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 是 CN 的 10.96 倍。此外, 从光催化降解四环素和产氢性能中可以看出, 当 MO 含量的过高时候, 会导致其光催化活性降低, 这可能归因于过多 MO 会成为电子和空穴复合的中心。

稳定性也是光催化剂性能的重要评价标准, 因此对 CN-MO₁₅ 进行了产氢性能的循环实验, 结果如图10所示, 经过 8 次循环实验后, CN-MO₁₅ 的产氢性能并没有明显的下降, 说明 CN-MO₁₅ 催化剂具有较好的稳定性。

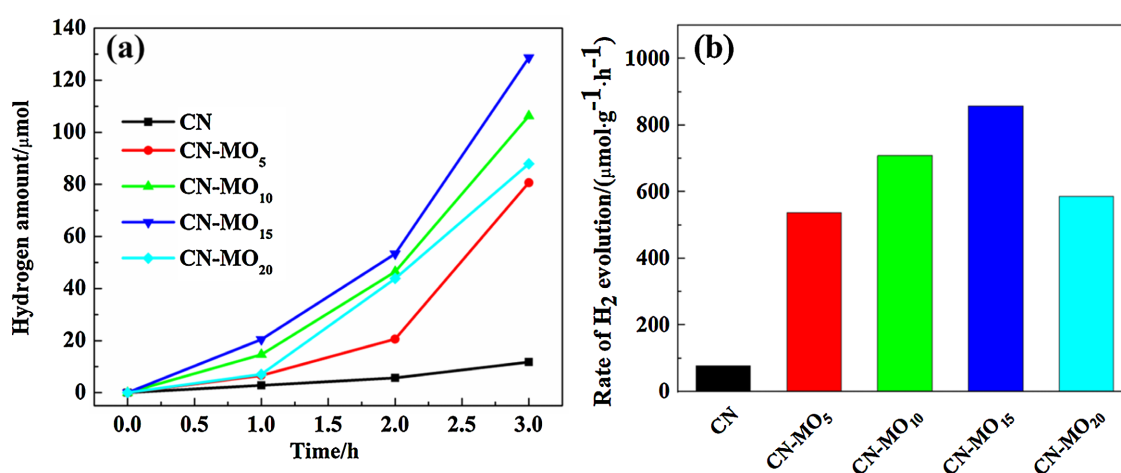


Figure 9. The H₂ production amount (a) and average HER(b) of samples
图 9. 样品的光解水产氢性能(a)和产氢速率图(b)

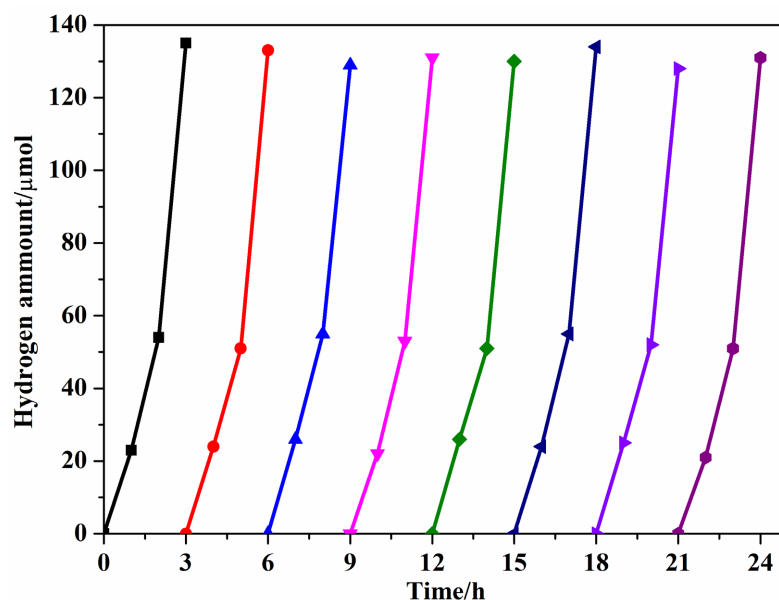


Figure 10. Stability test of H₂ evolution over CN-MO₁₅
图 10. CN-MO₁₅ 的产氢稳定性测试

3.8. 产氢机理分析

图 11 为其光催化产氢机理图, CN-MO 光催化材料在可见光照射下, 价带上的电子吸收光能跃迁到导带, 形成带还原活性的光生电子。随后光生电子与溶液中的质子进行还原反应, 生成氢气。实验体系中添加的三乙醇胺(TEOA)作为空穴捕获剂, 选择性地与价带空穴进行氧化反应, 该过程显著降低了电子-空穴对的复合, 从而维持了还原反应所需的高浓度自由电子。通过载流子传输路径的有效调控, 光催化体系实现了电子迁移效率的明显改善, 最终促使光驱动析氢过程的整体性能获得明显提升。

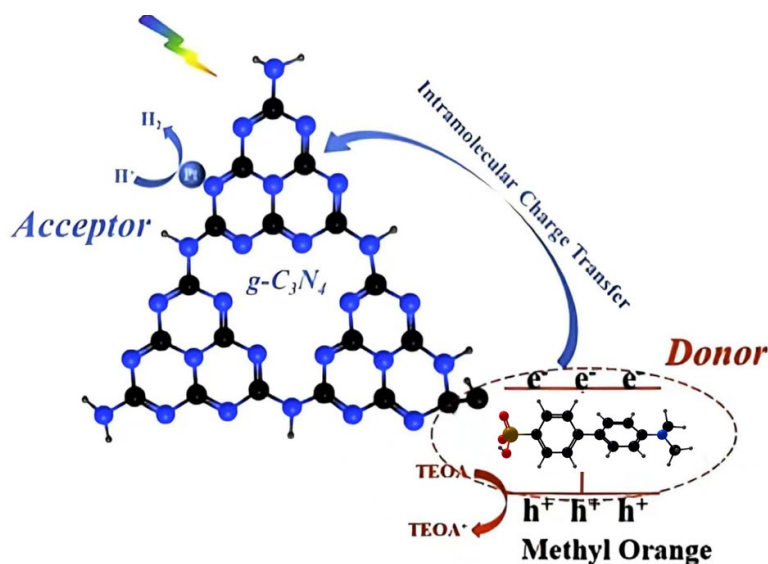


Figure 11. Proposed photocatalytic mechanism over CN-MO.

图 11. CN-MO 的光催化机理图

4. 总结

以甲基橙与二氰二胺为原料,通过高温煅烧法合成甲基橙嵌入的 g-C₃N₄ 光催化材料,并对甲基橙的含量进行了调控。一系列表征结果表明:MO 的嵌入不仅能有效缩小 CN 的带隙宽度,拓展其可见光响应范围,同时能提高光生载流子的空间分离效率。光催化性能测试结果表明,CN-MO₁₅ 具有最优催化活性,其对四环素降解速率常数为 0.01006 min⁻¹,是 g-C₃N₄ 的 2.53 倍,其析氢速率达到了 858.14 μmol·g⁻¹·h⁻¹,是 CN 的 10.96 倍。本研究揭示了高效复合光催化体系构筑的新方法及其作用机理,为相关领域研究提供了重要参考。

基金项目

河南省高等学校重点科研项目(No. 26B430036); 国家级大学生创新创业训练计划项目(No. 202512949001); 郑州师范学院大学生创新创业训练计划项目(No. DCZ2024015)。

参考文献

- [1] 张城嘉. 石墨相氮化碳/金属硫化物复合材料的制备及其光催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 常州: 常州大学, 2024.
- [2] 闵德琦. 氮化碳基复合光催化剂的制备及产氢性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2024.
- [3] 王盈霏, 李传浩, 刘国光. 铁掺杂高结晶氮化碳光催化降解萘普生协同产氢的研究[J]. 环境科学学报, 2024, 44(12): 78-90.

- [4] 李可, 刘创, 李静萍, 等. 钛酸铋/氮化碳无机有机复合 S 型异质结纯水光催化产过氧化氢[J]. 物理化学学报, 2024, 40(11): 37-38.
- [5] Wang, H., Huang, G., Chen, Z. and Li, W. (2018) Carbon Self-Doped Carbon Nitride Nanosheets with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production. *Catalysts*, **8**, Article 366. <https://doi.org/10.3390/catal8090366>
- [6] Rahman, M.Z., Davey, K. and Mullins, C.B. (2018) Tuning the Intrinsic Properties of Carbon Nitride for High Quantum Yield Photocatalytic Hydrogen Production. *Advanced Science*, **5**, Article ID: 1800820. <https://doi.org/10.1002/adv.201800820>
- [7] Mun, S.J. and Park, S. (2019) Graphitic Carbon Nitride Materials for Photocatalytic Hydrogen Production via Water Splitting: A Short Review. *Catalysts*, **9**, Article 805. <https://doi.org/10.3390/catal9100805>
- [8] 战晓慧. 石墨相氮化碳的改性及其光催化降解四环素和产氢性能研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [9] Sivasankaran, R.P., Rockstroh, N., Kreyenschulte, C.R., Bartling, S., Lund, H., Acharjya, A., *et al.* (2019) Influence of MoS₂ on Activity and Stability of Carbon Nitride in Photocatalytic Hydrogen Production. *Catalysts*, **9**, Article 695. <https://doi.org/10.3390/catal9080695>
- [10] Bolatov, A., Manjovel, A., Chouchene, B., Balan, L., Gries, T., Medjahdi, G., *et al.* (2024) Ternary ZnS/ZnO/Graphitic Carbon Nitride Heterojunction for Photocatalytic Hydrogen Production. *Materials*, **17**, Article 4877. <https://doi.org/10.3390/ma17194877>
- [11] 邹蕾磊. 基于氮化碳材料的光催化产过氧化氢及其应用[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京邮电大学, 2022.
- [12] 郭桂珍, 姚陈忠, 孙友谊, 等. 宽光谱响应范围的氮化碳纳米片的制备及其光催化产氢性能研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52(2): 277-284.
- [13] Wang, S., He, F., Lu, Y., Wu, Y., Zhang, Y., Dong, P., *et al.* (2024) Enhancing Photocatalytic Hydrogen Production of Carbon Nitride: Dominant Advantage of Crystallinity over Mass Transfer. *Journal of Colloid and Interface Science*, **654**, 317-326. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.046>
- [14] Chen, L., Zhang, L., Xia, Y., Huang, R., Liang, R., Yan, G., *et al.* (2024) Thermal Exfoliation and Phosphorus Doping in Graphitic Carbon Nitride for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Molecules*, **29**, Article 3666. <https://doi.org/10.3390/molecules29153666>
- [15] 闫竹云, 王奕琛. 元素掺杂石墨相氮化碳的光催化产氢研究进展[J]. 化学通报(中英文), 2025, 88(4): 376-384.
- [16] 丁蕾. 基于石墨相氮化碳纳米复合材料的合成及其光催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 东北师范大学, 2023.
- [17] Li, K., Sun, M. and Zhang, W. (2018) Polycyclic Aromatic Compounds-Modified Graphitic Carbon Nitride for Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Carbon*, **134**, 134-144. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.089>
- [18] Chen, X., Shi, R., Chen, Q., Zhang, Z., Jiang, W., Zhu, Y., *et al.* (2019) Three-Dimensional Porous G-C₃N₄ for Highly Efficient Photocatalytic Overall Water Splitting. *Nano Energy*, **59**, 644-650. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.010>