文章编号:1674-2869(2025)02-0135-08

共轭聚合物光催化合成过氧化氢改性策略的研究进展

张 琦,汪 锋*
武汉工程大学化工与制药学院,新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室,湖北 武汉 430205

摘 要:过氧化氢(H_2O_2)的传统合成方法存在能耗高、安全隐患大等问题。光催化合成H_2O_2具有安全、环保和节能等优势,符合可持续发展要求,极具发展潜力。共轭聚合物作为典型的光催化材料,通过结构改性提升其光催化性能已成为解决该问题的一个途径。基于光催化合成H_2O_2的机理,综述了共轭聚合物改性策略在光催化领域的研究进展,重点分析了表面改性、供体-受体结构构建、异质结体系构筑、催化位点调控等改性策略对光催化合成H_2O_2性能的影响。鉴于共轭聚合物存在电子-空穴对易复合问题,提出优化H_2O_2生成途径及开发气-液-固三相光催化体系是未来共轭聚合物光催化生成H_2O_2的主要研究方向,为设计出高效、绿色、稳定的光催化剂提供新思路。

关键词:光催化;共轭聚合物;过氧化氢;改性;研究进展
中图分类号:O643.3;O644.1;TQ123.6 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202411011

Research progress on modification strategies of conjugated polymers for photocatalytic production of hydrogen peroxide

ZHANG Qi, *WANG Feng**
Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology,
School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Traditional synthesis methods of hydrogen peroxide (H_2O_2) have problems such as high energy consumption and safety hazards. Photocatalytic synthesis of H_2O_2 has the advantages of being safe, environment-friendly and energy efficient, meeting the requirements of sustainable development, and showing great development potential. As typical photocatalytic materials, conjugated polymers have become an approach to solving these problems by enhancing their photocatalytic properties through structural modification. Based on the mechanism of photocatalytic synthesis of H_2O_2, this review summarizes the research progress in modification strategies of conjugated polymers in the field of photocatalysis, focusing on the effects of surface modification, donor-acceptor structure construction, heterojunction system construction, and catalytic site regulation on the performance of photocatalytic synthesis of H_2O_2. Given that conjugated polymers are prone to electron-hole pair recombination, optimizing H_2O_2 generation pathway and developing gas-liquid-solid three-phase photocatalytic system are proposed as the main research directions for photocatalytic H_2O_2 generation with conjugated polymers in the future, providing new ideas for designing efficient, green and stable photocatalysts.

Keywords: photocatalysis; conjugated polymer; hydrogen peroxide; modification; research progress

收稿日期:2024-11-18
基金项目:湖北省教育厅重点项目(D20181505);光电化学材料与器件教育部重点实验室开放基金(JDGD-202003)
作者简介:张 琦,硕士研究生。Email:546828333@qq.com
***通信作者**:汪 锋,博士,教授。Email:psfwang@wit.edu.cn
引文格式:张琦,汪锋. 共轭聚合物光催化合成过氧化氢改性策略的研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(2):135-142.

过氧化氢(hydrogen peroxide,H_2O_2)是一种高效的绿色氧化剂[1],因其具有抗菌、抗病毒和消毒等特性,广泛应用于化学合成[2]、纸浆漂白、污水处理[3]、燃料电池[4]等领域。H_2O_2因其巨大的商业价值而被列为世界上100种最重要的化学品之一。根据统计数据,到2025年,我国H_2O_2需求量将达到2 379万t[5]。H_2O_2生产工艺路线主要有硫酸盐电解法、异丙醇氧化法等[6]。电解法工艺简单,产品质量高,但电耗较大,不适合大规模生产;异丙醇氧化法无需使用其他催化剂,但需消耗大量原料,缺乏竞争力;氧阴极还原法生产成本低、设备简单、无污染,但所制备的H_2O_2产品浓度较低且缺乏实用性;直接氢氧合成法原子利用率高,生产成本较低,但暂未解决氢气和氧气混合的安全隐患。目前,工业上主要采用蒽醌法合成H_2O_2,这种方法存在生产过程繁琐、能耗高且副产物较多等问题[7]。相比之下,光催化技术具有能耗低、运行成本低以及无二次污染等优势[8],获得科研界的广泛关注。

1927年,Baur等[9]首次提出光催化合成H_2O_2。此后,科研工作者陆续开发了ZnO、TiO_2、$SrTiO_3$和$BiVO_4$等无机半导体光催化剂。然而绝大多数无机半导体光催化剂仅在紫外光区才具有光催化活性。紫外光(<400 nm)仅占太阳光辐射量的5%左右,可见光(400~750 nm)则占近43%。因此,要实现太阳能光催化合成H_2O_2的技术性革命,开发可见光响应的全新光催化剂是必由之路。近年来,金属有机框架(metal organic framework,MOFs)因其高比表面积和可调控的孔隙结构而受到关注,其多孔特性能够高效吸附反应物(O_2和H_2O等),从而显著提高光催化效率。然而,MOFs的光吸收能力通常较弱,且在光催化过程中稳定性差,限制了其进一步应用。共轭聚合物是由一种或几种结构单元通过共价键连接起来的半导体材料[10],具有良好的光吸收能力、易调控的分子结构以及高电荷迁移效率等特点,在光催化合成H_2O_2领域具有发展潜力[11-12]。如图1所示,共轭聚合物光催化生成H_2O_2的效率优于其他光催化材料。

然而,共轭聚合物光催化剂存在吸收范围小、电子-空穴对容易复合以及H_2O_2选择性低等问题,导致其光催化效率较低,不足以满足工业化要求。因此,对共轭聚合物光催化剂进行改性成为当前光催化领域的研究热点之一。本文归纳了共轭聚合物光催化剂在合成H_2O_2中的改性策略,为设计高效合成H_2O_2的光催化剂提供新思路,并对共轭聚合物光催化材料面临的挑战和未来发展方向进行了简要概括。

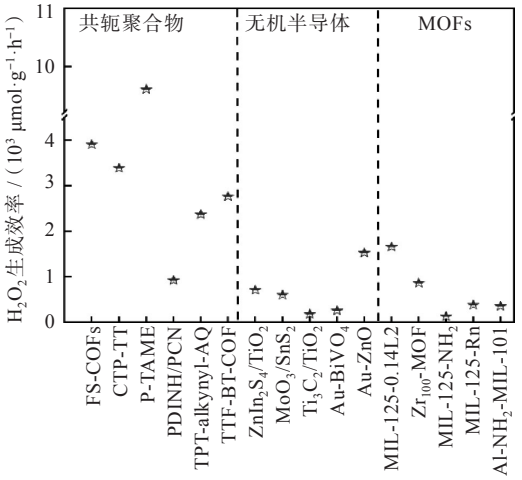


图1 共轭聚合物和其他光催化材料的光催化效率

Fig. 1 Photocatalytic efficiency of conjugated polymers and other photocatalytic materials

1 共轭聚合物光催化合成H_2O_2的机理

半导体材料光催化合成H_2O_2过程如图2所示。当半导体材料受到大于其禁带宽度的能量照射时,电子在价带(valence band,VB)中被激发并跃迁到导带(conduction band,CB)形成光生电子(e^-),VB因失去电子而形成光生空穴(h^+)。随后,光生e^-和h^+迁移到光催化剂表面用于氧化还原生成H_2O_2。光催化合成H_2O_2的途径包括氧还原反应(oxygen reduction reaction,ORR)和水氧化反应(water oxidation reaction,WOR)。

ORR过程主要有单电子ORR途径[式(1)和式(2)]和双电子ORR途径[式(3)],其中质子主要来源于H_2O或有机电子供体。在单电子ORR途径中,光催化剂与氧原子结合强度过高或过低都会影响反应活性和H_2O_2选择性[13-14]。此外,单电子ORR形成的超氧化物自由基($\bullet O_2^-$)不仅需要相对较负的电势,而且会导致光催化剂的降解。双电子ORR不会形成强氧化中间体,具有较高的H_2O_2选择性和良好的催化剂稳定性。因此,双电子ORR在光催化合成H_2O_2中更高效[15-16]。

$$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^- (-0.33\ \text{V vs. NHE}) \quad (1)$$

$$\bullet O_2^- + e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 (1.44\ \text{V vs. NHE}) \quad (2)$$

$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 (0.68\ \text{V vs. NHE}) \quad (3)$$

与ORR相比,WOR是利用光生空穴氧化水分子实现H_2O_2的合成[17]。在单电子WOR过程中,空穴诱导的羟基自由基($\bullet OH$)可以配对生成H_2O_2[式(5)和式(7)],但高浓度的$\bullet OH$是H_2O_2产生的前提,这导致光催化剂的降解。双电子WOR途径

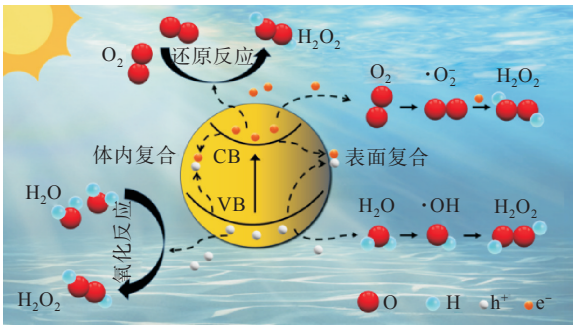


图2　半导体光催化合成H_2O_2的示意图

Fig. 2　Schematic diagram of the semiconductor photocatalytic H_2O_2 evolution

[式(4)]避免了•OH的形成，可以提高光催化剂的稳定性。此外，四电子WOR[式(6)]途径可以为ORR途径提供O_2促进H_2O_2的生产。

$$2H_2O + 2h^+ \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ (1.78\ V\ vs.\ NHE) \quad (4)$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow \cdot OH + H^+ (2.73\ V\ vs.\ NHE) \quad (5)$$

$$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+ (1.23\ V\ vs.\ NHE) \quad (6)$$

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (7)$$

双电子ORR和双电子WOR途径同时发生是光催化合成H_2O_2最理想的方式，这可以提高量子转换效率，并实现100%的原子经济性。目前报道的光催化剂中，大部分光催化剂都倾向于四电子WOR途径生成O_2，其主要原因是四电子WOR途径具有较强的热力学可行性[18-19]。

2　共轭聚合物光催化合成H_2O_2的改性策略

2.1　表面修饰

将功能基团、杂原子或缺陷引入共轭聚合物骨架结构中是一种简便的方法，可以调节共轭聚合物的物理、化学性质以及电子构型[20-21]。目前该方法已经被广泛应用于光催化合成H_2O_2领域。例如，Luo等[22]在共轭聚合物骨架中引入砜基合成了一种共价有机框架材料(fluorene sulfone-covalent organic frameworks，FS-COFs)(图3)。理论计算结果表明砜基的引入能够改善光生电子-空穴对的分离，增强共轭聚合物的质子化性能，并通过提高吸附亲和力改变原始O_2吸附构型，有利于O_2通过双电子ORR途径直接还原为H_2O_2，光催化H_2O_2产率达到3 904.2 μmol·g^{-1}·h^{-1}。Kim等[23]将蒽醌锚定到类石墨相氮化碳(graphitic carbon nitride，g-C_3N_4)上，在有机电子供体(2-丙醇)存在下，H_2O_2生成速率为361 μmol·g^{-1}·h^{-1}，是原始g-C_3N_4的4.4倍，其表观量子产率(apparent quantum yield，AQY)达到19.5%。引入蒽醌使g-C_3N_4的紫外吸收发生红移，增强了g-C_3N_4的光吸收能力。

杂原子的引入可以调节共轭聚合物的晶体和电子结构，从而提升共轭聚合物的氧化还原能力、光吸收范围、载流子迁移和分离效率。例如，Hu等[24]在g-C_3N_4微球中引入Cu原子，增强了g-C_3N_4光催化合成H_2O_2的性能。Cu的引入不仅扩大了光吸收范围，还提高了光生载流子的分离效率。此外，Cu(I)—N活性位点不仅可以作为吸收O_2的化学吸附位点，还可以作为“电子传递桥”促进电子从催化剂向O_2的转移。在光催化过程中，光催化材料对O_2的吸附能力是影响光催化性能的关键因素，杂原子的引入可以提高共轭聚合物对O_2的吸附能力。Li等[25]在锆基金属有机骨架(zirconium-based metal organic framework，UiO-66)上引入B原子，进一步提高了对O_2的吸附能(−0.81 eV)，约为原始UiO-66的吸附能(−0.24 eV)的3.4倍(图4)。结果表明，UiO-66-B具有良好的光催化产H_2O_2性能。

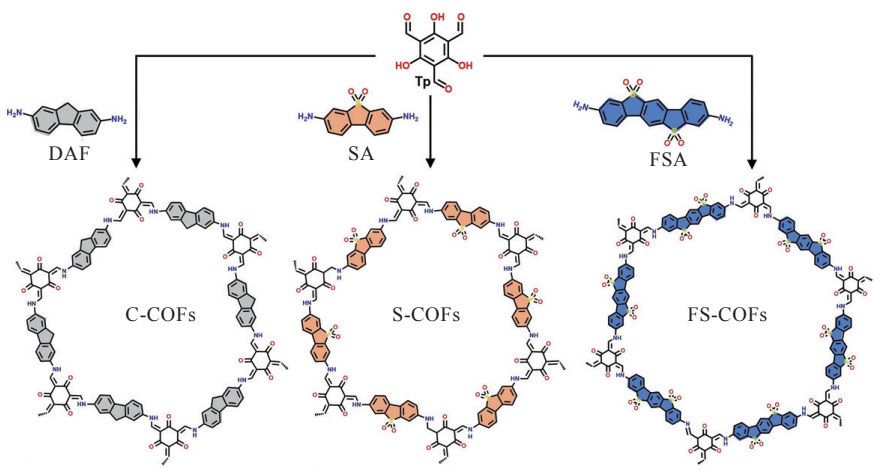


图3　砜基COFs材料的合成路线[22]

Fig. 3　Synthetic routes of sulfone-based COFs material[22]

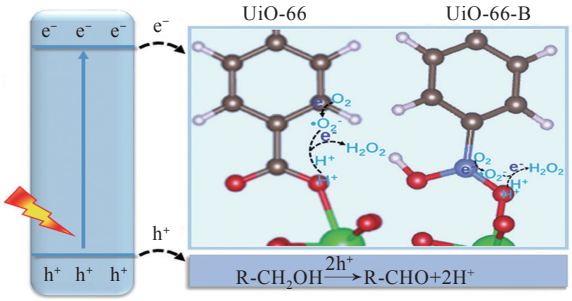


图4 UiO-66和UiO-66-B光催化产H_2O_2的机理[25]

Fig. 4 Mechanism of photocatalytic production of H_2O_2 by UiO-66 and UiO-66-B[25]

引入适当的空位(氧空位、硫空位、碳空位和氮空位)是提高光催化性能的一种策略[26]。空穴的引入不仅可以激活氧分子,还可以调节共轭聚合物的电子结构,促进载流子的分离和迁移以及增强光吸收,从而实现全面的性能优化。Li等[27]通过C空位修饰g-C_3N_4以降低其对称性,从而减小g-C_3N_4的带隙,提高可见光吸收范围。此外,C空位的形成不仅使不饱和N原子可以作为顺磁中心吸引光电子,加速载流子迁移和分离,还使O_2与C空位周围的N原子之间形成强键作用,促进氧的化学吸附和活化。结果表明,在无牺牲剂的条件下,C空位修饰的g-C_3N_4光催化H_2O_2产率约为原始g-C_3N_4的14倍。C空位的形成改变了H_2O_2的产生途径,从单电子间接过程转变为双电子直接过程。

2.2 供体-受体结构

供体-受体(donor-acceptor,D-A)结构的共轭聚合物是由富电子的供体单元和缺电子的受体单元通过共价键或非共价键连接组成[28]。D-A型结构共轭聚合物中供体和受体之间的电子亲和势不同,产生了大偶极矩,从而促进了光电子在激发态下从供体单元到受体单元的转移[29-30]。光电子主要集中在受体单元上,表现出电子和空穴的空间离域分布。电荷空间分离有利于被束缚的电荷解离成载流子,能够有效减少由强激子效应引起的聚合物内部电子和空穴的复合[31]。此外,电荷转移相互作用和π-共轭效应的增强缩小了共轭聚合物带隙,扩大了其太阳光谱响应范围。因此,分子间或分子内的D-A结构被认为是增强光吸收、改善激子解离和优化载流子迁移的有效策略之一。例如,Zhang等[32]制备了一种新型三嗪基共轭有机聚合物(conjugate triazine polymer-twice thiophene,CTP-TT),在无牺牲剂的条件下CTP-TT光催化产H_2O_2速率达到3 383 μmol·g^{-1}·h^{-1}。理论计算表明,CTP-TT优异的电荷分离效率归因于其独特的D-A结构。在D-A型共轭聚合物光催化剂中引入侧链,可以改变其光学带隙、亲水性和D-A相互作用力。Luo等[33]在共轭聚合物骨架中引入缺电子的三唑(triazole,TA)单元和富电子的芘(pyrene,Py)单元,制备了一系列具有不同烷基链长的D-A共轭聚合物(图5)。其中,带有甲基侧链的共轭聚合物表现出最强的D-A相互作用、最小的激子结合能和良好的亲水性。在可见光照射下,H_2O_2产率为9.5 mmol·g^{-1}·h^{-1},优于目前报道的大多数聚合物光催化剂。

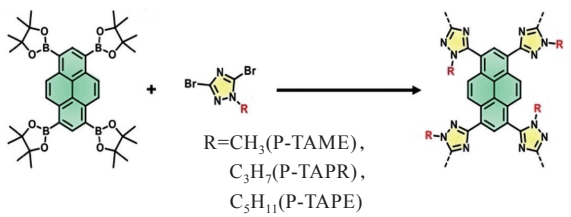


图5 三唑基D-A型聚合物光催化剂的合成路线[33]

Fig. 5 Synthesis route of triazolyl D-A polymer photocatalyst[33]

H_2O_2合成的最佳途径是同时进行WOR和ORR过程,从而最大限度地提高光催化活性。Chang等[34]制备了以苯并噻二唑(benzothiadiazole,BT)为还原位点,四硫代戊烯(tetrathiafulvalene,TTF)为氧化位点的D-A型共轭聚合物TTF-BT-COF(图6)。在不添加牺牲剂的情况下,TTF-BT-COF的光催化H_2O_2产率高达276 mmol·L^{-1}·g^{-1}·h^{-1},是目前报道光催化效率最高的材料之一。D-A结构的TTF-BT-COF可以使光生电子从BT转移到TTF,使ORR和WOR同时进行,以最大限度提升光催化的效率。

2.4 异质结体系

异质结的构建一般以两种或两种以上半导体为基础,融合不同组分的优点,实现高效的光催化产H_2O_2效率。其中,Z型异质结体系的构筑能够促进界面电荷分离与转移,同时保留各组分的氧化还原能力,从而显著提升光催化性能[35-36]。Yang等[37]报道了一种Z型异质结WO_3/酚基共价有机框架(triformylphloroglucinol-trisaminophenyl-benzene,Tp-TAPB)复合材料WO_3/Tp-TAPB,其光催化产H_2O_2效率达到1 488.4 μmol·g^{-1}·h^{-1},分别是WO_3和Tp-TAPB的72.3和2.8倍。Z型异质结的构建可以加速界面处电荷的分离和转移,并保留WO_3的强氧化能力和Tp-TAPB的强还原能力(图7)。

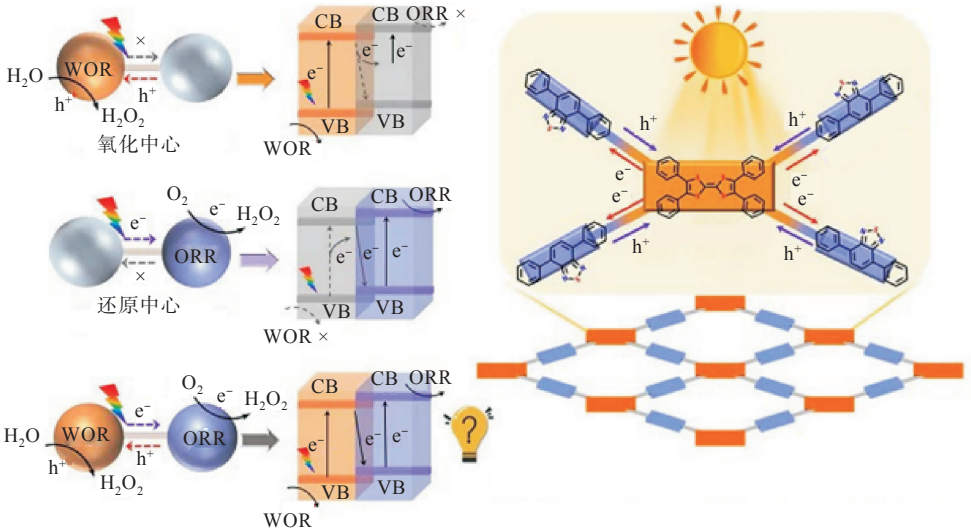


图6　TTF-BT-COF光催化合成H_2O_2示意图[34]

Fig. 6　Schematic representation of photocatalytic synthesis of H_2O_2 by TTF-BT-COF[34]

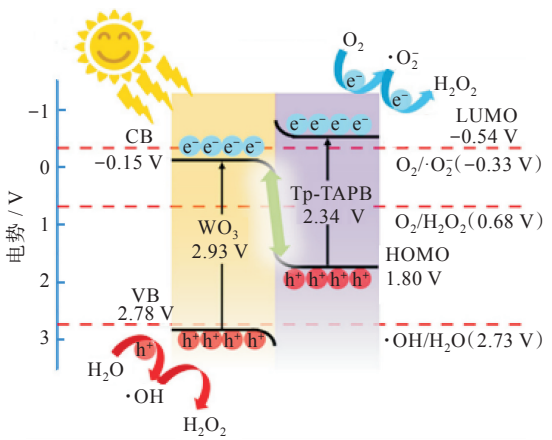


图7　WO_3/ Tp-TAPB的Z型异质结光催化产H_2O_2的机理[37]

Fig. 7　Mechanism of photocatalytic H_2O_2 production over WO_3/Tp-TAPB Z-scheme heterojunction[37]

与直接Z型异质结相比,S型异质结中弱还原能力的电子和空穴被重新整合,使光催化剂具有较强的氧化还原能力[38-39]。Zhang等[40]通过简单的静电自组装方法合成了S型异质结光催化剂ZnO/亚胺基共价有机框架(triformylphloroglucinol phenylenediamine-chloro, TpPa-Cl)。ZnO/TpPa-Cl光催化剂具有优异的光生电荷空间分离效率和较强的氧化还原能力,其光催化产H_2O_2效率为2 443 μmol·g^{-1}·h^{-1},分别是ZnO和TpPa-Cl的3.3和8.7倍。有机共轭聚合物不仅能与合适的无机半导体形成S型异质结,有机共轭聚合物之间也能形成有效的S型异质结。Li等[41]用多孔氮化碳(porous carbon nitride, PCN)和苝四甲酰二亚胺(perylene tetracarboxylic diimide self-assembled nano-structures, PDINH)制备了S型异质结光催化剂PDINH/PCN,其多孔的设计改善了传质效率,增强了光吸收能力并增加了比表面积。如图8所示,在PDINH和PCN界面处构建S型异质结可以促进内建电场的形成,有利于载流子的分离和转移。PDINH/PCN光催化H_2O_2生成速率达922.4 μmol·g^{-1}·h^{-1},分别是PCN和PDINH的2.6和53.3倍。

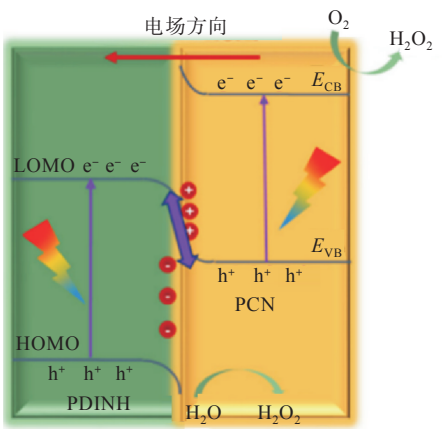


图8　PCN与PDINH的S型异质结光催化合成H_2O_2的机理[41]

Fig. 8　Mechanism of photocatalytic production of H_2O_2 by S-type heterojunction of PCN and PDINH[41]

2.5　催化位点调控

在共轭聚合物中引入催化位点是控制反应途径和提高光催化性能的有效方法。目前,多种有机单元已被证实对H_2O_2的生成具有催化活性。其中,三嗪单元和七嗪单元已被证明是有效双电子ORR位点,可促进过氧化物中间体的形成。因此,将三嗪单元或七嗪单元与其他功能单元链接,是

构建高效共轭聚合物光催化剂生产H_2O_2的可行策略。Cheng等[42]通过将缺电子七嗪基团引入高共轭石墨炔网络中合成了新型共价七嗪框架光催化剂(covalentheptazine frameworksdiphenyldiacetylene, CHF-DPDA)。在光照射下,光电子聚集在七嗪基团上,作为双电子ORR的活性位点(图9)。在纯水条件下,CHF-DPDA的H_2O_2产率为69 μmol·h^{-1}。原位红外光谱显示七嗪基团特征光谱信号逐渐衰减,同时出现了C—O和O—O键特征峰,证明生成了过氧化物中间体。密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算表明,与其他可能的吸附位点相比,七嗪中的C原子对中间体的吸附活性较高。研究结果表明七嗪基团可作为光催化产H_2O_2的催化位点。此外,Chen等[43]将三嗪单元和七嗪单元同时引入COF骨架中,构建双ORR位点,增加了光催化材料活性,产生了87.5 μmol·h^{-1}的H_2O_2光催化活性,约为单位点催化剂的光催化活性(49.5 μmol·h^{-1})的1.8倍。

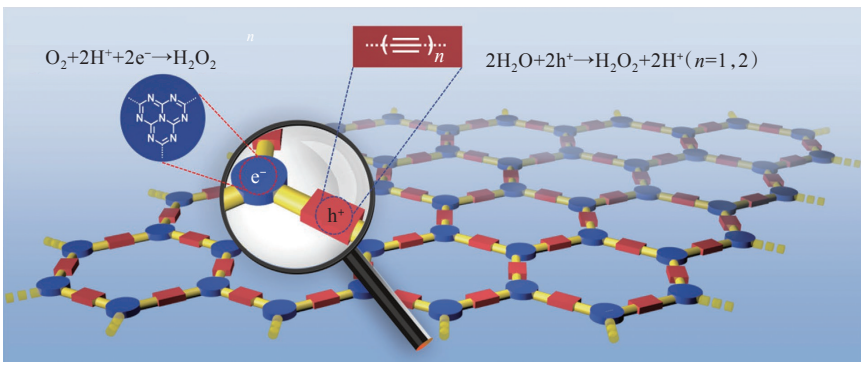


图9 CHF-DPDA光催化反应生成H_2O_2的途径示意图[42]

Fig. 9 Schematic diagram of H_2O_2 generation by CHF-DPDA photocatalytic reaction[42]

蒽醌具有氧化还原能力,可以作为光催化合成H_2O_2的催化位点[44]。当蒽醌加入共轭聚合物中时,蒽醌单元的缺电子特性提高了共轭聚合物的光催化性能。例如,Yan等[45]通过将蒽醌单元结合到炔基连接的共轭骨架中,合成了一种供体-桥体-受体(donor-bridge-acceptor, D-B-A)聚合物光催化剂(triphenyltriazine-alkynyl-anthraquinone, TPT-alkynyl -AQ)。蒽醌基团的引入不仅提供了丰富的双电子ORR反应活性位点,并且抑制了电荷的复合。即使在户外环境条件下,TPT-alkynyl-AQ在河水和海水中的H_2O_2生成速率分别达到9 366和12 324 μmol·g^{-1},具有实际应用的潜力。

3 总结与展望

共轭聚合物作为一类新型光催化剂,具有合成简单、单体来源广泛和结构易调控等特点,在光催化合成H_2O_2领域具有广阔的应用前景,近年来受到了越来越多的关注,并在材料的结构调控、体系构筑及光催化活性等方面取得了重大突破。然而,共轭聚合物光催化效率还不能满足工业级的要求,仍面临以下挑战:(1)现有研究大多侧重于通过ORR途径产生H_2O_2,而忽略了WOR途径,合理利用WOR途径不仅可以提高H_2O_2产量,还能为ORR途径提供充足的O_2;(2)H_2O_2的分解是光催化合成H_2O_2效率低的原因之一,采取有效措施抑制H_2O_2的分解能提高共轭聚合物光催化效率;(3)O_2在水中的溶解度低且扩散速度慢,导致其还原生成H_2O_2的速率受到限制,设计气-液-固三相光催化体系,能提高O_2的传质效率,使O_2能快速转移至催化剂表面;(4)缺乏对光生电荷的转移、分离和复合等方面的研究。利用理论计算研究光催化反应过程,了解共轭聚合物的光生电子和空穴的分布、电荷转移以及势能变化等,可以更深入地研究其结构对光催化性能的影响。

参考文献

[1] CHEN Z, YAO D C, CHU C C, et al. Photocatalytic H_2O_2 production systems: design strategies and environmental applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451(Part 1): 138489.

[2] LI X X, WU K J, CHEN S, et al. Hydrogen peroxide-mediated tandem catalysis for electrifying chemical synthesis [J]. Chem Catalysis, 2024, 4(8): 100997.

[3] LI C, WANG H T, XU X Q, et al. Anionic polyelectrolyte modified perovskite composite activated hydrogen peroxide to treat high-salinity organic wastewater: dual effects of electrostatic interaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 151033.

[4] MUJTABA J, KUZIN A, CHEN G X, et al. Synergistic integration of hydrogen peroxide powered

valveless micropumps and membraneless fuel cells: a comprehensive review [J]. Advanced Materials Technologies, 2024, 9(14): 2302052.

[5] 潘智勇，邢定峰. 过氧化氢市场现状和技术发展趋势[J]. 现代化工, 2021, 41(4): 11-16.

[6] GAO G H, TIAN Y N, GONG X X, et al. Advances in the production technology of hydrogen peroxide [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(7): 1039-1047.

[7] 杨晓茹，邓明杨，张晓昕. 蒽醌法生产过氧化氢用催化剂的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(5): 1508-1513, 1518.

[8] REN L T, YANG X N, SUN X, et al. Cascaded *CO—*COH intermediates on a nonmetallic plasmonic photocatalyst for CO_2-to-C_2H_6 with 90.6% selectivity [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2024, 63(30): e202404660.

[9] BAUR E, NEUWEILER C. Über photolytische bildung von hydroperoxyd [J]. Helvetica Chimica Acta, 1927, 10(1): 901-907.

[10] 杨杰，陈香，刘昌昊，等. 光催化技术在能源环境中的发展与应用[J]. 太阳能, 2024(7): 50-61.

[11] TAYLOR D, DALGARNO S J, XU Z T, et al. Conjugated porous polymers: incredibly versatile materials with far-reaching applications [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(12): 3981-4042.

[12] XU Y H, JIN S B, XU H, et al. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(20): 8012-8031.

[13] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(17): 11302-11336.

[14] ZHAO S, ZHAO X. Insights into the role of singlet oxygen in the photocatalytic hydrogen peroxide production over polyoxometalates-derived metal oxides incorporated into graphitic carbon nitride framework [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 250: 408-418.

[15] LIU L L, CHEN F, WU J H, et al. Edge electronic vacancy on ultrathin carbon nitride nanosheets anchoring O_2 to boost H_2O_2 photoproduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 302: 120845.

[16] ZHANG P, TONG Y W, LIU Y, et al. Heteroatom dopants promote two-electron O_2 reduction for photocatalytic production of H_2O_2 on polymeric carbon nitride [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2020, 59(37): 16209-16217.

[17] WANG J, YANG L J, ZHANG L. Constructed 3D hierarchical micro-flowers $CoWO_4$@Bi_2WO_6 Z-scheme heterojunction catalyzer: two-channel photocatalytic H_2O_2 production and antibiotics degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420: 127639.

[18] CHU C H, HUANG D H, ZHU Q H, et al. Electronic tuning of metal nanoparticles for highly efficient photocatalytic hydrogen peroxide production [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(1): 626-631.

[19] CHEN L, CHEN C, YANG Z, et al. Simultaneously tuning band structure and oxygen reduction pathway toward high-efficient photocatalytic hydrogen peroxide production using cyano-rich graphitic carbon nitride [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(46): 2105731.

[20] CHAOUI N, TRUNK M, DAWSON R, et al. Trends and challenges for microporous polymers [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3302-3321.

[21] ZHANG W Y, ZUO H Y, CHENG Z H, et al. Macroscale conjugated microporous polymers: controlling versatile functionalities over several dimensions [J]. Advanced Materials, 2022, 34(18): 2104952.

[22] LUO Y, ZHANG B P, LIU C C, et al. Sulfone-modified covalent organic framewoeks enabling efficient photocatalytic hydrogen peroxide generation via one-step two-electron O_2 reduction [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2023, 62(26): e202305355.

[23] KIM H I, CHOI Y, HU S, et al. Photocatalytic hydrogen peroxide production by anthraquinone-augmented polymeric carbon nitride [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 229: 121-129.

[24] HU S Z, QU X Y, LI P, et al. Photocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide over copper doped graphitic carbon nitride hollow microsphere: the effect of Cu(I)—N active sites [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 410-418.

[25] LI Y J, MA F H, ZHENG L R, et al. Boron containing metal-organic framework for highly selective photocatalytic production of H_2O_2 by promoting two-electron O_2 reduction [J]. Materials Horizons, 2021, 8(10): 2842-2850.

[26] GAO T T, QIU L, XIE M H, et al. Defect-stabilized and oxygen-coordinated iron single-atom sites facilitate hydrogen peroxide electrosynthesis [J]. Materials Horizons, 2023, 10(10): 4270-4277.

[27] LI S N, DONG G H, HAILILI R, et al. Effective photocatalytic H_2O_2 production under visible light

irradiation at g-C_3N_4 modulated by carbon vacancies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 190: 26-35.

[28] CAO X X, HAN Y C. Control over the aggregated structure of donor-acceptor conjugated polymer films for high-mobility organic field-effect transistors[J]. Aggregate, 2024, 5(3): e501.

[29] LEE J, LEE S M, CHEN S S, et al. Organic photovoltaics with multiple donor-acceptor pairs[J]. Advanced Materials, 2019, 31(20): 1804762.

[30] WANG L S, ZHU W G. Organic donor-acceptor systems for photocatalysis[J]. Advanced Science, 2024, 11(10): 2307227.

[31] LIU W, ZHANG H T, LIANG S T, et al. The synthesis of a multiple D-A conjugated macrocycle and its application in organic photovoltaic[J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2023, 62(48): e202311645.

[32] ZHANG S, ZHANG Y P, LIN Y, et al. Donor-acceptor type of triazine-based conjugated organic polymers with excellent charge separation for efficient photocatalytic production of hydrogen peroxide[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354(Part 7): 129388.

[33] LUO Z P, CHEN X W, HU Y Y, et al. Side-chain molecular engineering of triazole-based donor-acceptor polymeric photocatalysts with strong electron push-pull interactions[J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2023, 62(30): e202304875.

[34] CHANG J N, LI Q, SHI J W, et al. Oxidation-reduction molecular junction covalent organic frameworks for full reaction photosynthesis of H_2O_2[J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2023, 62(9): e202218868.

[35] GAO J, YANG S, WEI P P, et al. Enhanced photocatalytic H_2O_2 production through synergistic double-vacancy engineering in Z-scheme TiO_{2-x}/g-C_3N_{4-x} heterojunction[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354(Part 1): 128685.

[36] ZHAO D M, YANG Y X, BINAS V, et al. Interface engineering of Z-scheme heterojunction for photocatalytic water splitting[J/OL]. Fundamental Research, (2024-06-13)[2024-11-18]. https://doi.org/10.1016/j.fmre.2024.05.017.

[37] YANG Y P, LI Y, MA X Q, et al. Direct Z-scheme WO_3/covalent organic framework (COF) heterostructure for enhanced photocatalytic hydrogen peroxide production in water[J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13(19): 5599-5609.

[38] 邓延平, 白浚贤, 姜志民, 等. 阶梯型异质结光催化研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2023, 45(2): 126-138.

[39] KHAN S, QAISER M A, QURESHI W A, et al. Constructing interfacial B-P bonding bridge to promote S-scheme charge migration within heteroatom-doped carbon nitride homojunction for efficient H_2O_2 photosynthesis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(4): 6249-6259.

[40] ZHANG Y, QIU J Y, ZHU B C, et al. ZnO/COF S-scheme heterojunction for improved photocatalytic H_2O_2 production performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136584.

[41] LI X Q, CHEN D Y, LI N J, et al. Efficient photocatalytic hydrogen peroxide production induced by the strong internal electric field of all-organic S-scheme heterojunction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 633: 691-702.

[42] CHENG H, LÜ H F, CHENG J, et al. Rational design of covalent heptazine frameworks with spatially separated redox centers for high-efficiency photocatalytic hydrogen peroxide production[J]. Advanced Materials, 2022, 34(7): 2107480.

[43] CHEN D, CHEN W B, WU Y T, et al. Covalent organic frameworks containing dual O_2 reduction centers for overall photosynthetic hydrogen peroxide production[J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2023, 62(9): e202217479.

[44] YE Y X, PAN J H, SHEN Y, et al. A solar-to-chemical conversion efficiency up to 0.26% achieved in ambient conditions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118(46): e2115666118.

[45] YAN H J, SHEN M H, SHEN Y, et al. Spontaneous exciton dissociation in organic photocatalyst under ambient conditions for highly efficient synthesis of hydrogen peroxide[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022, 119(22): e2202913119.

本文编辑:张 瑞