

# 光催化技术制备过氧化氢研究综述

赵旭\*, 马嘉彤

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年2月9日; 录用日期: 2026年3月11日; 发布日期: 2026年3月18日

## 摘要

过氧化氢( $H_2O_2$ )是重要的绿色氧化剂与能量载体, 传统蒽醌法生产存在诸多缺陷, 光催化合成技术因绿色可持续成为理想替代方案, 而共价有机框架(COFs)凭借独特结构优势, 成为该领域极具潜力的光催化剂。本文综述COFs基光催化剂用于光催化合成 $H_2O_2$ 的研究进展, 阐述其反应原理为氧还原与水氧化两个互补半反应, 直接两电子氧还原是最高效路径, 同时介绍生成速率、AQY、SCC效率等核心评估指标。为提升COFs催化性能, 研究开发了官能团修饰、构建D-A结构、异质结及杂原子掺杂等优化策略, 通过调控电子结构、促进电荷分离、拓宽光响应范围等, 大幅提高 $H_2O_2$ 产率与选择性。目前该领域虽取得显著进展, 却仍面临实际工况长期稳定性不足、规模化制备复杂、产物选择性待提升、催化机理未完全明晰等关键挑战。本文深入剖析COFs结构与性能调控的内在关联, 梳理现存问题并展望发展方向, 旨在为开发高效、稳定、可规模化的COFs基光催化体系提供理论支撑与技术参考, 助力绿色化学工业发展。

## 关键词

COFs, 光催化, 过氧化氢

# A Review on the Preparation of Hydrogen Peroxide by Photocatalytic Technology

Xu Zhao\*, Jiatong Ma

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: February 9, 2026; accepted: March 11, 2026; published: March 18, 2026

## Abstract

Hydrogen peroxide is an important green oxidant and promising energy carrier. The traditional anthraquinone process for its production suffers from numerous drawbacks, while photocatalytic synthesis technology has emerged as an ideal alternative due to its green and sustainable features.

\*通讯作者。

Covalent organic frameworks (COFs), endowed with unique structural advantages, have become highly potential photocatalysts in this field. This paper reviews the research progress of COFs-based photocatalysts for the photocatalytic synthesis of  $H_2O_2$ , and elaborates that the reaction mechanism consists of two complementary half-reactions, namely oxygen reduction and water oxidation, with direct two-electron oxygen reduction being the most efficient pathway. Meanwhile, it introduces the core evaluation indicators including production rate, apparent quantum yield (AQY) and solar-to-chemical conversion (SCC) efficiency. To improve the catalytic performance of COFs, a series of optimization strategies has been developed, such as functional group modification, construction of donor-acceptor (D-A) structures, fabrication of heterojunctions and heteroatom doping. These strategies can significantly enhance the  $H_2O_2$  yield and selectivity by regulating the electronic structure, promoting charge separation and broadening the light response range. Despite the remarkable progress achieved in this field, several critical challenges remain, including insufficient long-term stability under practical operating conditions, complicated large-scale preparation, unsatisfactory product selectivity and incomplete clarification of the catalytic mechanism. This paper deeply analyzes the intrinsic correlation between the structural design and performance regulation of COFs, summarizes the existing problems and prospects the future development directions. It aims to provide theoretical support and technical reference for the development of efficient, stable and scalable COFs-based photocatalytic systems, thus boosting the advancement of the green chemical industry.

## Keywords

COFs, Photocatalysis,  $H_2O_2$

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

过氧化氢( $H_2O_2$ )作为一种绿色环保的氧化剂和极具潜力的能量载体,在工业漂白、废水处理、医疗消毒及新型燃料电池等领域具有不可替代的应用价值[1]。全球对  $H_2O_2$  的需求正持续增长,2022 年市场规模已达 104 亿美元,预计 2030 年将增至 154 亿美元。然而,目前全球 95% 以上的  $H_2O_2$  通过蒽醌法生产,该工艺存在能耗高、污染严重、安全风险突出等固有缺陷,与碳中和背景下的绿色发展理念相悖[2]。开发低能耗、环境友好的  $H_2O_2$  合成技术已成为化工领域的迫切需求。

光催化技术利用太阳能驱动水和氧气直接转化为  $H_2O_2$ ,无需高危原料和复杂分离流程,兼具可持续性与安全性,被认为是最具前景的替代方案之一。理想的光催化剂需具备宽吸收光谱、高效电荷分离、稳定催化活性和结构可调性[3]。传统催化剂如无机半导体( $TiO_2$ 、 $ZnO$  等)存在光吸收范围窄、电荷复合快等问题,而贵金属基催化剂则受限于稀缺性和高成本,难以实现规模化应用。有机高分子半导体如石墨相氮化碳( $g-C_3N_4$ )虽展现出一定潜力,但结晶度低、结构修饰灵活性不足等缺陷制约了其催化性能的进一步提升[4]。

共价有机框架(COFs)作为一类新兴的结晶性多孔有机材料,自 2005 年被首次报道以来,凭借其独特的结构优势在催化领域迅速崛起[5]。COFs 由有机构筑单元通过共价键连接形成,兼具高结晶度、可控孔结构、超大比表面积及优异的化学稳定性,其电子结构和功能位点可通过分子设计精准调控[6]。2020 年,COFs 首次被应用于光催化  $H_2O_2$  合成,展现出远超传统材料的催化潜力,与其他光催化剂比,COFs 的  $\pi$ -共轭骨架可增强光吸收能力,有序孔道结构能加速物质传输,而供体-受体(D-A)结构设计、杂原子掺杂

等修饰策略可有效促进电荷分离, 这些特性使其成为光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成的理想材料[7]。

近年来围绕 COFs 的结构设计、改性策略及催化机理开展了大量研究, 开发出官能团修饰、电子供体-受体结构、异质结、杂原子掺杂等多种性能优化路径, 使  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速率不断刷新[8]。然而, 该领域仍面临诸多挑战: 实际工况下的长期稳定性不足、规模化制备工艺复杂、产物选择性有待提升、催化机理尚未完全明晰等问题, 制约了 COFs 的工业化应用[9]。

基于此, 本文系统综述 COFs 基光催化剂在  $\text{H}_2\text{O}_2$  光催化合成领域的研究进展, 重点探讨结构设计与性能调控的内在关联, 深入剖析催化反应机理, 全面梳理当前面临的关键挑战, 并展望未来发展方向, 旨在为开发高效、稳定、可规模化应用的 COFs 基光催化体系提供理论支撑与技术参考, 助力绿色化学工业的发展。

## 2. 光催化过氧化氢生成的原理与评估

### 2.1. 光催化过氧化氢生成原理

$\text{H}_2\text{O}_2$  的光催化生成全过程可通过图 1 中的方程式表示, 光催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生产的完整反应路径由两个互补的半反应组成, 即氧还原反应(ORR)和水氧化反应(WOR)过程。光照时, 由于光子能量高于带隙, 电子吸收光子后从价带(VB)激发到导带(CB), 从而分别在价带和导带中产生光诱导的空穴( $h^+$ )和电子( $e^-$ ), 这些电荷载流子随后迁移至光催化剂表面, 并参与一系列氧化还原反应, 选择性地生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

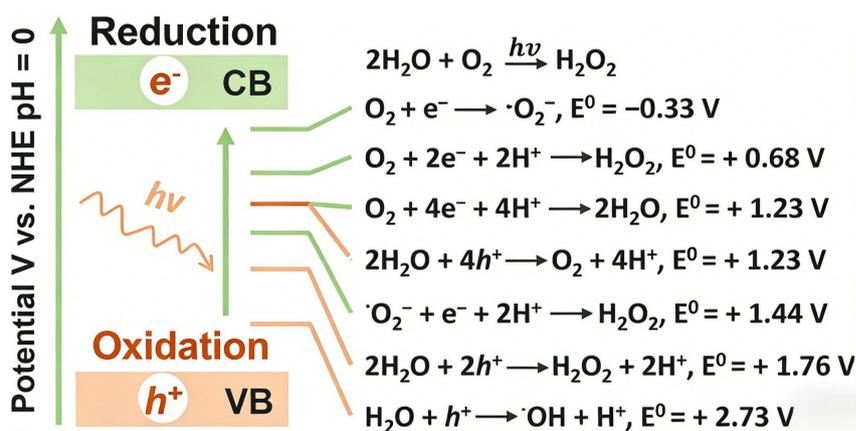


Figure 1. Energy diagram of the reactions involved in  $\text{H}_2\text{O}_2$  generation [10]

图 1. 过氧化氢生成所涉及反应的能量图[10]

如图 1 所示, 光生电子可通过三种可能的路径参与氧还原反应(ORR): 两电子过程包括直接两电子还原( $\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ), 或两步单电子还原( $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ); 此外, 吸附的氧分子也可通过四电子还原路径最终生成水分子( $\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) [11]。其中直接两电子氧还原反应是合成过氧化氢最高效的途径, 其具有热力学优势( $E^\circ = +0.68 \text{ V vs. RHE}$ ), 且相比其他路径具有更高的过氧化氢选择性。作为竞争路径的单电子还原( $E^\circ = -0.33 \text{ V vs. RHE}$ )不仅热力学上不利, 还会生成活性超氧自由基中间体, 易引发过氧化氢光分解等副反应, 四电子 ORR 路径也是降低整体过氧化氢产率的主要竞争过程。尽管热力学上更倾向于两电子路径, 但多数光催化体系主要通过两步单电子转移机制进行反应, 这种看似矛盾的现象由于质子耦合电子转移过程的动力学以及催化剂表面的化学特性限制。

光生空穴会驱动三种可能的水氧化路径: 两电子水氧化( $2\text{H}_2\text{O} + 2h^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$ )、四电子水氧化( $2\text{H}_2\text{O} + 4h^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ); 此外, 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )也可通过单电子水氧化过程生成, 但该路径需要极强

的氧化能力, 其电势超出了大多数有机半导体材料的范围( $\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ ) [12]。从基元反应步骤来看, 过氧化氢的生成效率本质上由氧化还原反应的动力学与选择性共同决定。高效的光催化剂需包含可同时促进 ORR 与 WOR、并抑制竞争路径的官能团。此外, 实际光催化产过氧化氢的产率还受限于光捕获效率、电荷载流子分离/迁移效率及界面反应动力学等关键因素。

还原与氧化反应会分别消耗光生电子( $\text{e}^-$ )与空穴( $\text{h}^+$ ), 从而维持光生载流子的平衡。对于仅用于特定半反应的催化剂, 通常会引入牺牲剂来消耗未参与反应的载流子, 这些牺牲剂既能防止光催化剂发生自降解或光生载流子复合, 又能引导反应选择性生成目标产物过氧化氢。

光催化产过氧化氢的太阳能 - 化学能转化(SCC)整体效率仍相对较低, 尚不足 1% [10]。相较于光催化制氢, 光催化合成过氧化氢在热力学上更具优势, 但要驱动氧分子还原生成过氧化氢, 仍需依赖波长为 420 nm 的可见光波段提供充足的光子能量作为支撑。导致其效率低下的因素包括光催化剂的光吸收范围有限、聚合物光催化剂通常具有较高的激子结合能、电子 - 空穴易复合以及对产物过氧化氢的选择性较差等。在这些阻碍因素中, 对过氧化氢的选择性不足是最核心的挑战, 由于空穴驱动的四电子 WOR 生成氧气的反应在热力学上更有利, 相较于生成过氧化氢的两电子 ORR 更易发生, 这进一步加剧效率偏低的问题; 催化过程中的副反应( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )也会降低光催化产过氧化氢的选择性; 同时, 过氧化氢易被分解的特性也会导致产率进一步下降( $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ )。因此需要通过合理设计光催化剂结构并优化光催化反应条件来显著提升光催化产过氧化氢的产率与选择性。

## 2.2. 催化生成过氧化氢的评估

评价光催化性能展示催化剂在反应中的活性、稳定性与选择性等关键特性, 这对于提升催化剂效能、阐明反应机制以及推动光催化技术的发展至关重要。本文将介绍评估光催化产过氧化氢性能时需明确的通用判定标准, 包括过氧化氢的生成速率、累积浓度、分解速率、表观量子产率(AQY)和太阳能和化学能的转化效率(SCC 效率)。

光催化生产  $\text{H}_2\text{O}_2$  的性能与光催化剂和反应器均密切相关, 由于目前缺乏一套标准化的光催化性能量化标准, 不同文献中使用的实验参数存在差异, 包括光源类型、反应体系、光源与反应体系的距离、温度、催化剂用量以及溶剂体积等, 这些参数会影响光子的吸收, 进而对光催化性能产生影响, 不同参数还可能改变过氧化氢的分解速率, 这使得直接对比不同文献中的光催化性能存在困难。

### 2.2.1. 过氧化氢生成速率

$\text{H}_2\text{O}_2$  生成速率是量化光催化反应中过氧化氢生成速度的关键指标, 一般以单位质量催化剂的产率来表征, 单位通常为每克催化剂每小时生成的微摩尔数( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ )。

在标准实验装置中, 光催化剂会被分散在水或水与牺牲剂的混合溶液里, 装入开放或密封的石英反应器中。光照前, 先将该悬浮液在黑暗环境中超声处理以保证体系均匀, 随后在搅拌下通入氧气吹扫, 使催化剂表面达到吸附 - 脱附平衡, 之后开启氙灯或 LED 灯进行光照, 同时持续通入氧气以维持反应。对于可见光驱动的反应, 会使用截止滤光片来消除紫外波段的干扰。为了定量检测  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 通常会采用比色法结合紫外 - 可见分光光度计进行分析。具体操作是: 定期取出少量反应液, 经离心或过滤去除催化剂颗粒, 再将滤液与显色试剂(如硫酸铈、硫酸钛、钛盐/碘化钾体系等)混合, 生成有色络合物, 最后通过测定该络合物的吸光度来计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成速率。

### 2.2.2. AQY (表观量子产率)与 SCC 效率(太阳能 - 化学能转化效率)

AQY (表观量子产率)用于衡量生成的过氧化氢分子数与催化剂吸收的光子数之比, 它能直观反映催化剂将吸收的光子转化为过氧化氢分子的效率。AQY 值越高, 说明催化剂对吸收光能的利用效率越高。

通常, 光催化剂的 AQY 是在氙灯照射下配合不同的带通滤光片进行评估的。文献中报道的 AQY 值, 是在优化催化剂用量、光强、光吸收面积等因素后得到的最高可达值, AQY 可通过式(1)计算。

$$\begin{aligned} \text{AQY}(\%) &= \frac{[\text{Number of formed H}_2\text{O}_2 \text{ molecules}] \times 2}{\text{Number of incident photons}} \times 100 \\ &= \frac{[\text{Number of formed H}_2\text{O}_2 \text{ molecules}] \times 2}{\frac{ISt\lambda}{hc}} \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

式中,  $I$  = 光功率强度( $\text{W cm}^{-2}$ );  $S$  = 光照面积( $\text{cm}^2$ );  $t$  = 反应时间( $\text{s}$ );  $\lambda$  = 波长( $\text{m}$ );  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ ;  $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 。

SCC 效率(太阳能 - 化学能转化效率)用于衡量太阳能转化为  $\text{H}_2\text{O}_2$  中存储的化学能的效率, 它决定了光能被用于驱动生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  这一专一化学反应的效率。SCC 效率越高, 说明对可用太阳光的利用越充分。为了避免生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  被紫外线分解, 实验中会使用截止波长  $\lambda > 420 \text{ nm}$  的滤光片。SCC 效率可通过公式(2)计算, 其中  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成的自由能( $\Delta G$ )为  $117 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 总输入功率(瓦)由氙灯的辐照强度乘以辐照面积和时间得出。

$$\text{SCC}(\%) = \frac{\left[ \Delta G \text{ for H}_2\text{O}_2 \text{ generation} \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right) \right] \times [\text{H}_2\text{O}_2 \text{ produced}(\text{mol})]}{[\text{total input energy}(\text{W})] \times [\text{reaction times}(\text{s})]} \times 100 \quad (2)$$

目前, 光催化合成过氧化氢的最高 SCC 效率已接近 1% [10], 这主要得益于 COFs 及其他无金属催化剂的应用; 而早期基于贵金属催化剂的相关文献中, 几乎没有关于 SCC 效率的相关数据报道。

### 3. 高光催化过氧化氢产量的策略

高效光催化剂需具备较强光吸收、带隙与能带结构适宜、高效电子转移、及丰富表面活性位点等特性, 因此 COFs 成为光催化合成过氧化氢的优异候选材料。为进一步优化其光催化性能, 研究人员采用了多种策略, 包括引入官能团、掺杂改性、设计供体 - 受体分离中心等分子层面功能化方法, 为 COFs 基光催化剂的性能提升提供了明确方向。

#### 3.1. 官能团修饰

共价有机框架(COFs)凭借其模块化结构的独特优势精准整合功能基团, 优化反应中间体的吸附性能。通过针对性引入定制化功能基团, 还能对氧气还原反应(ORR)的路径实现精细调控。目前常用于调控 ORR 活性的功能基团种类较多, 比如苯并二噻唑[13]、氰基[14]、以及喹啉基[15]等。

Zhao 等人系统设计了一系列苯并噻二唑功能化共价有机框架(COFs), 证实鲍林型吸附(Pauling-type adsorption)是氧活化的核心机制[13]。其中 BTpaNda-COF 在含氧中间体形成(反应速率决定步骤)中具有最低的吉布斯自由能(0.51 eV), 光催化产过氧化氢速率高达  $10,122 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。该反应机理包含三个阶段: (1)  $\text{O}_2$  优先吸附在 BTpaNda 的苯并噻二唑活性位点上; (2) 光电子驱动生成  $\cdot\text{OOH}$  中间体(活化能 0.33 eV); (3) 两电子还原生成产物过氧化氢。

$\text{C}\equiv\text{N}$  键具有强吸电子能力, 是优良电子受体。其不对称电子分布有利于构建共轭体系, 提升光吸收效率与电荷载流子迁移率, 同时, 氰基的偶极效应促使光诱导电子转移, 这些特性协同作用, 使 TBTN-COF 在无牺牲剂条件下达到  $11,013 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  的优异过氧化氢产率[14]。机理研究显示, 氰基活性位点可稳定 Yeager 型  $\text{O}_2$  中间体, 抑制超氧自由基生成, 提升生成过氧化氢的选择性。

Thomas 课题组报道了两种以喹啉为连接键的 COFs 材料(DMCR-1NH 与 DMCR-1), 它们的化学稳定

性与光稳定性均优于亚胺键连接的 COFs 材料[15]。其中, 带有悬挂苯基单元的 DMCR-1NH 表现尤为突出: 它在水或海水体系中连续催化 60 小时后, 光催化活性几乎没有衰减, 优异稳定性的本质由于该材料通过构建不可逆的强喹啉基共价键网络结构, 显著增强了自身的结构刚性与化学惰性。喹啉基连接键还实现了电子结构与界面作用的协同调控, 其拓宽的共轭体系优化了能带位置, 匹配  $O_2$  还原热力学需求, 构建的 D-A 结构也提升了光生电荷分离效率, 并通过表面官能团精准调控了  $\cdot OOH$  中间体吸附能, 使其处于火山型曲线最优区间, 既避免吸附过强导致中间体滞留, 又防止吸附过弱造成  $O_2$  活化不足, 从而协同提升光催化产  $H_2O_2$  性能。

### 3.2. 构建电子供体 - 受体结构

优化光生载流子的分离与传输是强化氧化还原反应光催化性能的核心, 为此, 我们引入两类特征结构单元, 分别作为氧化过程的电子给体与还原过程的电子受体, 给体 - 受体共轭型有机框架(D-A COFs)可实现氧化还原中心的空间分离, 加速光生载流子分离与迁移、延长载流子寿命, 从而高效生成过氧化氢。

为强化光催化产过氧化氢性能, 采用“给体 - 受体(D-A)”核心构型设计了 TTF-BT-COF 材料, TTF 基团作为电子给体, 为  $2e^-$  WOR 提供专属氧化位点; 苯并噻唑(BT)单元作为电子受体, 为  $2e^-$  ORR 提供还原位点[16]。这种 D-A 构型可有效加速光生载流子的分离与传输效率, 通过  $2e^-$  ORR 与  $2e^-$  WOR 的协同作用, 使材料的过氧化氢生成量提升至  $1380 \mu M g^{-1} h^{-1}$ , 该设计通过精准匹配氧化还原活性位点与电子传输路径, 有效避免了传统 COFs 中电荷空穴易复合的问题, 同时 TTF 与 BT 的共价耦合从分子结构层面重构了材料的能带排布, 使 TTF-BT-COF 的带隙调控至  $1.64 eV$ , 其最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)分别匹配至  $1.85 V$  和  $0.21 V$  (vs. NHE, pH 7), 该能带位置既满足  $2e^-$  WOR ( $1.76 V$  vs. NHE)的热力学能垒要求, 又能为  $2e^-$  ORR ( $0.68 V$  vs. NHE)提供充足的电子还原驱动力, 相较于单一 TTF、BT 单元及物理混合物, 这种结构调控实现了能带与光催化产双氧水分步反应的精准匹配, 为双路径协同产双氧水电荷传输奠定了能量基础。

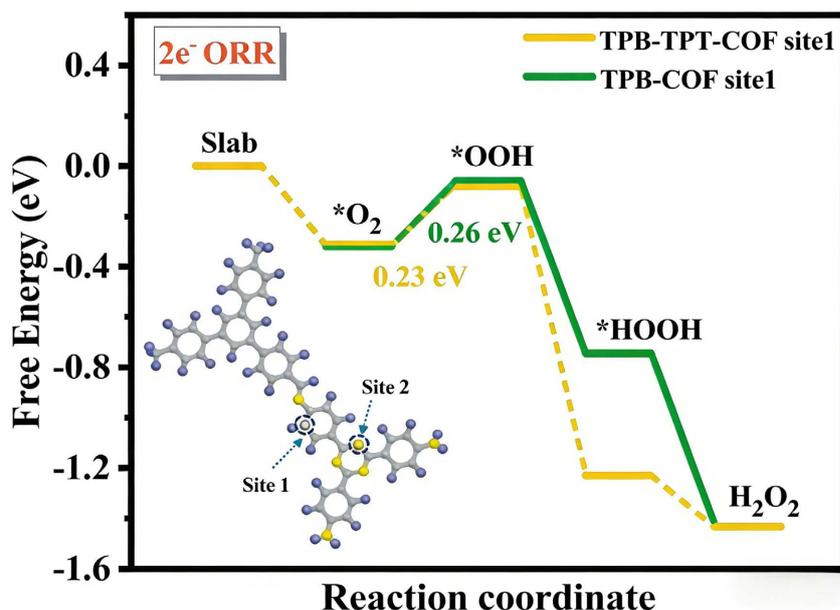


Figure 2.  $\Delta G$  of TPB-TPT-COF and TPB-COF for the ORR at site 1 [17]

图 2. TPB-TPT-COF 和 TPB-COF 在位点 1 处的 ORR 的  $\Delta G$  [17]

Li 等人设计合成了一种含三嗪官能团的 D-A 型共价有机框架材料 TPB-TPT-COF, 用于光催化合成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 该材料以 1,3,5-三(4-甲酰基苯基)苯(TPB-CHO)为给体、三嗪基三苯胺(TPT-NH<sub>2</sub>)为受体, 通过席夫碱缩合反应, 其 D-A 结构可显著强化光生载流子的分离与传输, 且超亲水特性(接触角 21.3°)提升了与水分子的亲和性[17]。在无牺牲剂、可见光照射( $\lambda > 420 \text{ nm}$ )条件下, TPB-TPT-COF 从纯水和氧气中合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产率达  $6740 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 是无三嗪单元的异构体 TPB-COF ( $2030 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )的 3 倍以上, 如图 2 所示, 这一性能差异核心源于三嗪基构建的 D-A 结构优化了关键反应中间体的吸附能, 使其处于火山型曲线的高效催化区间, 降低了氧还原与水氧化反应决速步的能垒, 进而提升了整体光催化活性。

### 3.3. 构建异质结

异质结在光催化产过氧化氢中优势显著, 可实现最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)几乎完全分离, 大幅抑制光生载流子复合, 提升载流子利用率, 并通过构建定向传输通道的方式加速电子和空穴定向迁移, 促进氧还原反应(ORR)与水氧化反应(WOR)协同进行, 同时窄化带隙、拓宽光响应范围, 增强光吸收能力, 为设计高性能 COF 基光催化体系提供了新策略。

Guo 等人研究, 基于 2,4,6-三甲醛间苯三酚(Tp)与对苯二胺(Pa)、3,6-吡嗪二胺(Dz)的席夫碱反应, 构建了 COF/COF 型 II 异质结 TpPa/TpDz [18]。该催化剂在纯水中无需牺牲剂, 可见光驱动下  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率达  $24.42 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 优于大多数有机基光催化剂; 添加苯甲醇作牺牲剂时产率可提升至  $104.06 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。机理研究表明, 异质结中最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)几乎完全分离, 实现光生载流子定向高效传输, 通过两步单电子氧还原反应(ORR)与水氧化反应(WOR)协同促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成。

COFs 与  $\text{BiOCl}$  构建的 S 型异质结被证实可高效提升光催化过氧化氢合成性能, 如图 3 所示, 利用 COF 的富氮结构与高效电荷传输特性, 结合  $\text{BiOCl}$  的宽光谱吸收与内电场优势, 形成电荷传输、光吸收与载流子分离的协同调控, 借助 S 型异质结机制实现光生电子与空穴的定向迁移和高效分离, 显著抑制载流子复合[19], 从反应动力学角度来看, 该异质结的结构优化精准调控了过氧化氢合成关键中间体 OOH 的表面吸附能, 使其吸附强度落在火山型曲线的最优区域, 既保证了 OOH 的有效形成与稳定存在, 又避免了吸附过强导致的后续质子化反应受阻, 同时弱化了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解吸附能, 减少了产物的二次分解, 最终实现了光催化过氧化氢合成活性的大幅提升。其中 20BTB 样品表现最优, 过氧化氢产率达  $4088.46 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 分别为纯 TFPB-BPY 的 2.8 倍、纯  $\text{BiOCl}$  的 19.2 倍。

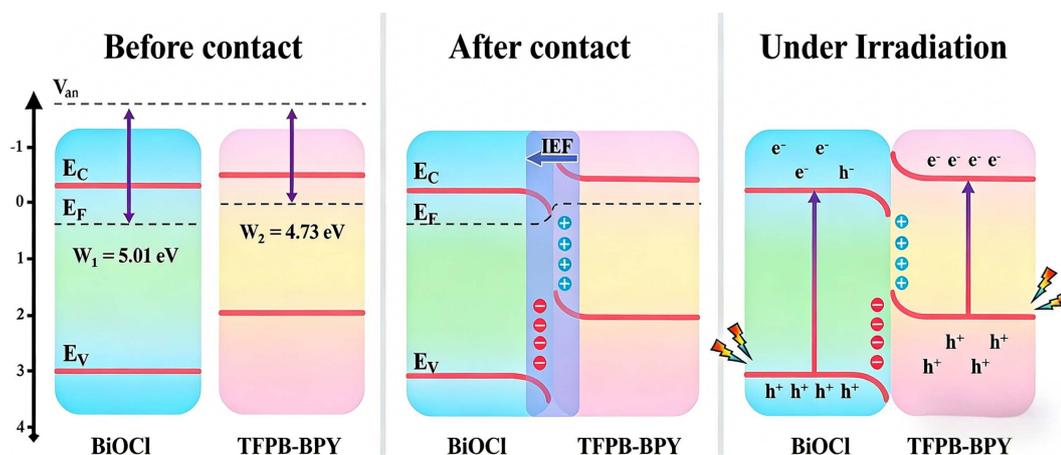


Figure 3. Charge carrier transfer mechanism of S-scheme  $\text{BiOCl}/\text{TFPB-BPY}$  photocatalysts [19]

图 3.  $\text{BiOCl}/\text{TFPB-BPY}$  异质结光催化剂的电荷载流子转移机制[19]

### 3.4. 杂原子掺杂

杂原子掺杂通过引入 C、N、S 空位等特定缺陷位点, 这些缺陷能显著缩短光生电子从激发态能级向表面反应活性位点的迁移路径, 从而有效抑制光生电子 - 空穴对复合, 同时杂原子的引入还能调节 COFs 的骨架电子结构, 改变骨架中电子云的密度分布与轨道杂化状态, 打破原有电子结构的对称性, 从而为光生载流子的快速分离提供更有利的热力学与动力学条件, 最终有效提升电子 - 空穴对的分离效率。

氟掺杂作为高效杂原子掺杂策略, 为优化三嗪类 COFs 光催化产过氧化氢性能提供了有效路径, 该策略通过在三嗪 COF 边缘芳香单元整合氟取代单元, 成功构建无金属催化剂 TF50-COF [20]。氟掺杂不仅创造了丰富 Lewis 酸位点, 调控相邻碳原子电子分布, 将氧气吸附能降至 0.05 eV, 还拓宽了可见光响应范围, 显著强化电荷分离效率。同时, 氟原子引入增强了层间  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 使 TF50-COF 的 BET 比表面积提升至  $1903 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 载流子迁移率达  $2.07 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在可见光照射下, 其过氧化氢产率达  $1739 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , 是未掺杂 COF 的 3.4 倍, 为非金属光催化剂的性能优化提供了重要参考。然而, 过量掺杂或完全取代会引入结构缺陷, 这些缺陷可能成为电子 - 空穴( $e^-/h^+$ )的复合中心, 导致性能下降。因此, 100% 氟取代的 TF-COF 表现出更弱的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 过氧化氢产率也随之降低。

## 4. 总结

$\text{H}_2\text{O}_2$  作为绿色氧化剂与能量载体, 在多领域应用广泛, 市场需求持续增长, 但传统蒽醌法存在高能耗、高污染等缺陷, 开发绿色合成技术迫在眉睫。光催化技术利用太阳能驱动水和氧气直接合成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 兼具可持续性与安全性, 是理想替代方案, 而共价有机框架(COFs)凭借高结晶度、可控孔结构、超大比表面积等优势, 成为该领域极具潜力的光催化剂, 如表 1 所示, 不同结构的 COF 基光催化剂在纯水或水与牺牲剂的混合体系中, 均实现了较高的  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成效率, 部分体系的 AQY 可达 10% 以上, 充分体现了 COFs 在光催化合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  中的应用潜力[21]-[27]。

光催化合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的核心是氧还原反应(ORR)与水氧化反应(WOR)两个半反应, 需通过优化催化剂抑制竞争路径、提升选择性。评估催化性能的关键指标包括生成速率、表观量子产率(AQY)和太阳能 - 化学能转化效率(SCC), 目前最高 SCC 效率已接近 1%。

为提升 COFs 基催化剂性能, 研究人员开发了多种策略: 官能团修饰可精准调控 ORR 路径, 氰基、喹啉基等基团显著提升产率与稳定性; 构建电子供体 - 受体(D-A)结构能加速电荷分离, 优化载流子传输; 异质结设计可拓宽光响应范围, 抑制电荷复合; 杂原子掺杂通过引入缺陷位点, 缩短电子迁移路径, 提升分离效率。这些策略使  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速率不断刷新。

然而, 该领域仍面临长期稳定性不足、规模化制备复杂、产物选择性待提升、催化机理未完全明晰等挑战。本文系统综述了 COFs 基光催化剂的研究进展, 剖析结构设计 with 性能调控的关联及反应机理, 为开发高效、稳定、可规模化的光催化体系提供理论支撑, 助力绿色化学工业发展。

**Table 1.** Summary of  $\text{H}_2\text{O}_2$  production over COF-based photocatalysts

**表 1.** 基于 COF 的光催化剂上过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )生产的总结

Entry	COFs	Reaction condition	Irradiation (nm)	$\text{H}_2\text{O}_2$ yield ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ )	AQY	Ref.
1	BTpaNda-COF	$\text{H}_2\text{O}$	$\lambda > 400$	10,122	-	13
2	TBTN-COF	$\text{H}_2\text{O}$	$\lambda > 420$	11,013	7.59%	14
3	PMCR-1NH	$\text{H}_2\text{O}:\text{IPA} (9:1)$	$\lambda > 420$	2588	10.2%	15
4	TTF-BT-COF	$\text{H}_2\text{O}$	$\lambda > 420$	1380	11.19%	16

续表

5	TPB-TPT-COF	H <sub>2</sub> O	$\lambda > 420$	6740	1.05%	17
6	TPPa/TPDz	H <sub>2</sub> O	$\lambda > 420$	24,420	-	18
7	20BTB	H <sub>2</sub> O:EtOH (9:1)	$\lambda > 420$	4088	1.95%	19
8	TF50-COF	H <sub>2</sub> O:EtOH (9:1)	$\lambda > 420$	1739	5.1%	20
9	PD2 + -COF16.7	H <sub>2</sub> O:EtOH (9:1)	$\lambda > 420$	11,965	12.9%	21
10	FeSAS-TpPP-COF	H <sub>2</sub> O:BA (9:1)	$\lambda > 420$	4130	6.4%	22
11	1H-COF	H <sub>2</sub> O:IPA (9:1)	$\lambda > 420$	1483	5.4%	23
12	TZ-COF	H <sub>2</sub> O:BA (9:1)	$\lambda > 420$	4951	-	24
13	COF-TpHt	H <sub>2</sub> O:BA (9:1)	$\lambda > 420$	11,986	-	25
14	2D BYTT-COF	H <sub>2</sub> O	$\lambda > 420$	9461	15.1%	26
15	Py-DQ-COF	H <sub>2</sub> O:BA (9:1)	$\lambda > 420$	15,207	-	27

## 参考文献

- [1] Ding, X., Wang, T., Yu, B., Zhi, Q., Wang, H., Liu, H., *et al.* (2025) 10% Conversion of Imine into Thiazole in Covalent Organic Frameworks for Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Generation. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article ID: 2422291. <https://doi.org/10.1002/adfm.202422291>
- [2] Yang, C., Ma, W., Zhang, J., Wei, W., Kuang, Z., Zhou, H. and Zhu, Q. (2025) Conformation-Induced Dipole Polarization Engineering in Hierarchical Vinylene-Linked Covalent Organic Frameworks for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production. *Advanced Functional Materials*, e26519.
- [3] Gu, X., Niu, H., Shi, Y., Ding, H., Cai, Y. and Jiang, G. (2025) Cross-Shaped Donor- $\pi$ -Acceptor Covalent Organic Frameworks with Tunable Push-Pull Architectures for Effective Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production. *Angewandte Chemie International Edition*, **65**, e20491. <https://doi.org/10.1002/anie.202520491>
- [4] Zhang, H., Wei, W., Chi, K., Zheng, Y., Kong, X.Y., Ye, L., *et al.* (2024) Enhanced Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxide by Covalent Triazine Frameworks with Stepwise Electron Transfer. *ACS Catalysis*, **14**, 17654-17663. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c05328>
- [5] Mishra, B., Alam, A., Chakraborty, A., Kumbhakar, B., Ghosh, S., Pachfule, P., *et al.* (2024) Covalent Organic Frameworks for Photocatalysis. *Advanced Materials*, **37**, Article ID: 2413118. <https://doi.org/10.1002/adma.202413118>
- [6] Lin, X., Zheng, J., Wang, L., Wang, J., Jiang, D., Yamauchi, Y., *et al.* (2025) Advances and Mechanistic Insights into Covalent Organic Framework-Mediated Photocatalysis for Organic Transformations. *ACS Catalysis*, **16**, 57-97. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c06316>
- [7] Yong, Z. and Ma, T. (2023) Solar-to-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Catalyzed by Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202308980. <https://doi.org/10.1002/anie.202308980>
- [8] Katsamitros, A., Giannakakis, A.N., Karamoschos, N., Karousis, N. and Tasis, D. (2025) Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Evolution. *Chemistry—A European Journal*, **31**, e202404272. <https://doi.org/10.1002/chem.202404272>
- [9] Chang, J., Li, Q., Shi, J., Zhang, M., Zhang, L., Li, S., *et al.* (2023) Oxidation-Reduction Molecular Junction Covalent Organic Frameworks for Full Reaction Photosynthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202218868. <https://doi.org/10.1002/anie.202218868>
- [10] Tan, D., Zhuang, R., Chen, R., Ban, M., Feng, W., Xu, F., *et al.* (2023) Covalent Organic Frameworks Enable Sustainable Solar to Hydrogen Peroxide. *Advanced Functional Materials*, **34**, Article ID: 2311655. <https://doi.org/10.1002/adfm.202311655>
- [11] Kong, A., Yang, T., Yan, H., Chen, X., Chen, Y., Kang, F., *et al.* (2025) Three-Dimensional Bicarbazole-Based Covalent Organic Frameworks as Efficient Yeager-Type Photocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Generation in a Two-Phase System. *Journal of the American Chemical Society*, **147**, 20855-20864. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c04447>
- [12] Xie, K., Wang, G., Huang, F., Zhao, F., Kan, J., Chen, Z., *et al.* (2025) Multicomponent One-Pot Construction of Benzo[f]quinoline-Linked Covalent Organic Frameworks for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photosynthesis. *Nature Communications*, **16**, Article No. 3493. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-58839-7>

- [13] Zhong, W., Han, W., Bi, S., Ma, X., Wang, C., Wu, Y., *et al.* (2025) Regulating Benzothiadiazole-Based Covalent-Organic Frameworks to Boost Hydrogen Peroxide Photosynthesis and Pathogenic Bacterial Elimination. *ACS Materials Letters*, **7**, 811-819. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c02312>
- [14] Zhou, E., Wang, F., Zhang, X., Hui, Y. and Wang, Y. (2024) Cyanide-Based Covalent Organic Frameworks for Enhanced Overall Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202400999. <https://doi.org/10.1002/anie.202400999>
- [15] Das, P., Chakraborty, G., Roeser, J., Vogl, S., Rabeah, J. and Thomas, A. (2023) Integrating Bifunctionality and Chemical Stability in Covalent Organic Frameworks via One-Pot Multicomponent Reactions for Solar-Driven H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 2975-2984. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11454>
- [16] Wang, H., Zhou, F., Dai, Z., Wei, S., Wang, Y., Cao, Y., *et al.* (2025) Rational Construction of Donor-Acceptor Covalent Organic Framework Heterojunction for High-Performance Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **64**, 13211-13220. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c01807>
- [17] Li, L., Yao, X., Ou, W., Chai, J., Ma, R., Ran, C., *et al.* (2025) Triazine-Cored Donor-Acceptor Covalent Organic Framework Promotes Highly Efficient Photocatalytic Synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Green Chemistry*, **27**, 9144-9152. <https://doi.org/10.1039/d5gc01754h>
- [18] Guo, H., Wang, S., Chen, X., Kou, J., He, G., Dong, Z., *et al.* (2025) Engineering a Covalent Organic Framework-Based Type-II Heterojunction for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Synthesis. *Nature Synthesis*, **4**, 1610-1620. <https://doi.org/10.1038/s44160-025-00880-x>
- [19] Zhang, J., Yuan, C., Zhang, Y., Sun, C., Yu, J. and Zhang, L. (2025) Harnessing S-Scheme BiOCl/COF Heterojunctions for Sustainable and Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Synthesis under Visible Light. *Journal of Colloid and Interface Science*, **692**, Article ID: 137544. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.137544>
- [20] Wang, H., Yang, C., Chen, F., Zheng, G. and Han, Q. (2022) A Crystalline Partially Fluorinated Triazine Covalent Organic Framework for Efficient Photosynthesis of Hydrogen Peroxide. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202202328. <https://doi.org/10.1002/anie.202202328>
- [21] Hao, F., Yang, C., Lv, X., Chen, F., Wang, S., Zheng, G., *et al.* (2023) Photo-Driven Quasi-Topological Transformation Exposing Highly Active Nitrogen Cation Sites for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202315456. <https://doi.org/10.1002/anie.202315456>
- [22] Li, Z., Shi, X., Cheng, H., Song, Y., Jiao, Y., Shi, S., *et al.* (2024) Atomically Dispersed Iron Active Sites on Covalent Organic Frameworks for Artificial Photosynthesis of Hydrogen Peroxide. *Advanced Energy Materials*, **14**, Article ID: 2302797. <https://doi.org/10.1002/aenm.202302797>
- [23] Hu, H., Tao, Y., Wang, D., Li, C., Jiang, Q., Shi, Y., *et al.* (2023) Rational Modification of Hydroxy-Functionalized Covalent Organic Frameworks for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Peroxide Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **629**, 750-762. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.09.111>
- [24] Mou, Y., Wu, X., Qin, C., Chen, J., Zhao, Y., Jiang, L., *et al.* (2023) Linkage Microenvironment of Azoles-Related Covalent Organic Frameworks Precisely Regulates Photocatalytic Generation of Hydrogen Peroxide. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202309480. <https://doi.org/10.1002/anie.202309480>
- [25] Shao, C., He, Q., Zhang, M., Jia, L., Ji, Y., Hu, Y., *et al.* (2023) A Covalent Organic Framework Inspired by C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for Photosynthesis of Hydrogen Peroxide with High Quantum Efficiency. *Chinese Journal of Catalysis*, **46**, 28-35. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(22\)64205-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(22)64205-0)
- [26] Yue, J., Xu, Z., Luo, J., Yang, P. and Tang, B. (2025) Architecting Covalent Organic Frameworks across Dimensions for Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photoproduction. *ACS Catalysis*, **15**, 12541-12550. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c03118>
- [27] Hao, X., Lan, Y., Gao, S., Yang, X. and Cao, R. (2025) Highly Efficient Photocatalytic Generation of Hydrogen Peroxide via Pyrene-Anthraquinone Structural Covalent Organic Frameworks. *Science China Materials*, **68**, 1145-1153. <https://doi.org/10.1007/s40843-024-3266-5>