

共价有机框架在光催化制备过氧化氢中的研究进展与展望

孙倩楠, 廖峭波*

上海理工大学材料与化学学院, 上海

收稿日期: 2024年1月19日; 录用日期: 2024年3月20日; 发布日期: 2024年3月28日

摘要

共价有机框架(COFs)是一类新兴的功能性材料,它在光催化领域展现出了巨大的应用潜力,尤其在过氧化氢的合成方面显示出独特的优势。近年来,COFs在光催化合成过氧化氢领域的研究取得了显著的进展。本文旨在详细总结不同类型COFs的设计合成、光催化性能以及相关机理,深入探讨提升COFs在光催化制备过氧化氢性能的策略,包括构建电子供体-受体(D-A)结构、金属掺杂构建异质结和官能团修饰等方面。通过对多篇相关文献的系统分析,强调了COFs在提高光催化效率、增强结构稳定性以及灵活设计光活性单元等方面的独特优势。这些独特优势不仅有望提高过氧化氢的合成效率,还为COFs在光催化中的广泛应用奠定了基础。在此基础上,进一步推动COFs在光催化合成过氧化氢领域的研究,为其未来的发展提供了深刻的理解和启示。总体而言,COFs作为光催化领域的有望材料,具有广阔的应用前景,为绿色能源和可持续发展做出了积极贡献。

关键词

共价有机框架, 光催化, 过氧化氢

Progress and Prospects of Covalent Organic Frameworks in Photocatalytic Preparation of Hydrogen Peroxide

Qiannan Sun, Qiaobo Liao*

School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Jan. 19th, 2024; accepted: Mar. 20th, 2024; published: Mar. 28th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 孙倩楠, 廖峭波. 共价有机框架在光催化制备过氧化氢中的研究进展与展望[J]. 有机化学研究, 2024, 12(1): 74-84. DOI: 10.12677/jocr.2024.121006

Abstract

Covalent Organic Frameworks (COFs), as a novel class of functional materials, have shown tremendous potential in the field of photocatalysis, particularly demonstrating unique advantages in the synthesis of hydrogen peroxide. In recent years, significant progress has been made in the research on COFs in the photocatalytic synthesis of hydrogen peroxide. This paper aims to comprehensively summarize the design, synthesis, photocatalytic performance, and relevant mechanisms of different types of COFs. It delves into strategies to enhance the photocatalytic performance of COFs in the preparation of hydrogen peroxide, including the construction of electron donor-acceptor (D-A) structures, the introduction of metal doping to form heterojunctions, and functional group modifications. Through a systematic analysis of multiple relevant literature sources, the paper highlights the unique advantages of COFs in improving photocatalytic efficiency, enhancing structural stability, and flexibly designing photoactive units. These advantages are expected not only to boost the efficiency of hydrogen peroxide synthesis but also to lay the foundation for the widespread application of COFs in photocatalysis. Building upon this foundation, further advancements in research on the photocatalytic synthesis of hydrogen peroxide with COFs are anticipated, providing a profound understanding and inspiration for their future development. Overall, COFs, as promising materials in the field of photocatalysis, hold broad application prospects and contribute positively to green energy and sustainable development.

Keywords

Covalent Organic Frameworks, Photocatalysis, Hydrogen Peroxide

Copyright © 2024 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

在过去的一个世纪里, 随着全球经济的增长, 我们不可避免地面临着化石燃料过度开采、工业流程中巨大的能源消耗以及日益严重的环境污染等问题[1] [2]。在这个背景下, 开发和利用可持续能源, 如水能和太阳能, 已经成为一项紧迫而迫切的任务。

光催化作为一种基于光能的催化技术, 在解决环境和能源问题方面引起了广泛的关注和研究[3] [4] [5]。通过可见光和/或紫外光的照射, 可在催化剂表面激发电子与空穴, 从而引发一系列的化学反应[6]。近年来, 过氧化氢(H_2O_2)的制备成为一类备受关注的光催化反应。 H_2O_2 是一种重要的氧化还原剂, 在环境净化、生物医学和工业生产等领域具有广泛的应用[7] [8]。

共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)作为一类新兴的结晶性多孔有机材料, 在这一背景下崭露头角。其独特的结构不仅具有丰富的表面活性位点, 而且可控性强, 为光催化反应提供了新的可能性[9] [10]。在过氧化氢的制备过程中, 共价有机框架能够有效吸附和催化氧气还原以及水分子氧化。通过调节其结构和表面性质, 可以进一步提高催化效率和选择性[11] [12]。

深入研究共价有机框架在光催化制备过氧化氢中的应用不仅有助于理解其在催化过程中的机制, 而且为优化过氧化氢生产提供了新的思路。这种探索不仅推动了光催化技术的发展, 更为可持续发展目标的实现贡献了有益的力量。因此, 共价有机框架在光催化制备过氧化氢中的应用不仅是科学研究的热点,

也是实现环境友好生产和高效能源转换的关键一步。

1.1. 光催化技术

地球上的生命主要依赖于太阳辐射获取能量, 而太阳辐射被认为是一种取之不尽、用之不竭的自然资源[13]。在自然界中, 植物、藻类和细菌通过光合作用将太阳能转化为化学能, 为生物体的生存和发展提供不可或缺的能源[14] [15]。与此同时, 人工光合作用, 即光催化技术, 在环境、能源、健康以及生产新材料和药物等多个领域引起了广泛兴趣。

光催化与传统的环境治理方法相比具有许多优势, 如生态友好、绿色、可持续、节能、活性范围广泛等[16]。目前, 光催化技术已广泛应用于有机污染物降解、重金属离子去除、氮氧化物(NO_x)消耗、 CO_2 还原转化、抗菌自洁等领域[17] [18] [19] [20]。

光催化技术的研究始于上世纪 70 年代, 当时日本的藤岛昭团队首次发现水(H_2O)在二氧化钛(TiO_2)电极上可以分裂成氢气(H_2)和氧气(O_2)。随后, Carey 等人于 1976 年发现纳米级 TiO_2 在紫外线照射下可以有效分解多氯联苯, 从而推动了光催化技术的迅速发展[21]。

光催化的基本过程包括三个步骤: i) 光照使电子从价带(VB)跃迁到导带(CB), 同时在价带留下相同数量的空位; ii) 激发出的电子和空穴迁移至催化剂表面; iii) 电子和空穴分别和材料吸附的电子供体和电子受体发生反应, 实现太阳能到化学能的高效转换(图 1)。这一研究领域的不断深入不仅推动了光催化技术的创新发展, 也为可持续能源的实现提供了重要的支持。

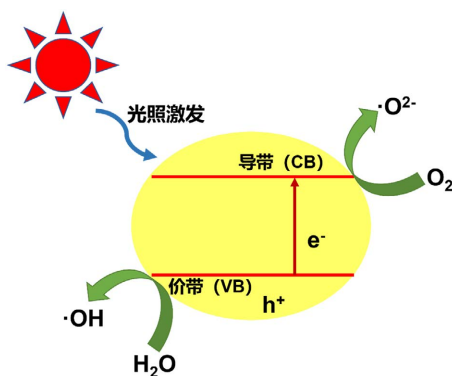


Figure 1. Schematic diagram of photocatalysis
图 1. 光催化基本过程

近年来, 对于不同 TiO_2 单晶表面(如金红石型、锐钛矿型等)的光催化反应研究层出不穷[22]。Wang 等人[23]通过在玻璃皿中模拟路面油污效果, 制定了一系列纳米 TiO_2 光催化降解不同路面油污效果的方法。Tobias 等[24]的研究发现, 在不同相比较中, 锐钛矿相 TiO_2 展现出最佳的光催化产 Cl_2 活性。然而, 研究人员随之发现, 单一催化剂存在一系列问题, 如效率低、寿命短和难以回收等。为了解决这些问题, 二维聚合物作为一种具有高反应性的无金属光催化剂备受关注。金属有机框架(Metal Organic Frameworks, MOFs)和石墨相氮化碳(g- C_3N_4)在产氢、还原 CO_2 和降解有机污染物方面同样表现出卓越的光催化性能。[25]这些研究不仅为光催化领域的进一步发展提供了新思路, 也为解决单一催化剂存在的问题提供了可行的解决方案。

近年来, COFs 由于其可调节的多孔结构、优越的物理/化学稳定性和高比表面积, 被认为是实现高效光催化的另一种重要材料, 逐渐受到了该领域研究人员的关注。

1.2. 共价有机框架(COFs)

COFs 是一种含有丰富孔道结构的纯有机聚合物, 具有清晰的二维或三维晶体结构, 通常通过可逆缩合反应进行合成[26]。自 2005 年 Yaghi 等人首次报道 COFs 以来[27], 其制备和应用的相关研究得到了快速发展。相比传统材料, COFs 具有低密度和高比表面积等特点, 同时还具备规则的孔隙结构、易于功能设计以及优异的光电性能等优势。这些优势, 再加上 COFs 在水介质下甚至在恶劣条件下的化学稳定性, 使其在环境应用中逐渐受到了关注和高度重视。

COFs 由不同刚性单体通过特定几何形状的缩合反应形成(图 2), 其骨架由对称反应基团的顶点或边缘组成。这些单体的不同几何匹配会产生不同拓扑结构的多边形骨架。通过适当的功能设计, COFs 可以在其孔道中吸附金属离子、有毒有机污染物和其他气体[28]、提高膜分离性能[29]、利用其荧光特性进行化学感应目标污染物的存在以及在催化清洁能源转换和污染物降解方面发挥作用[30]。

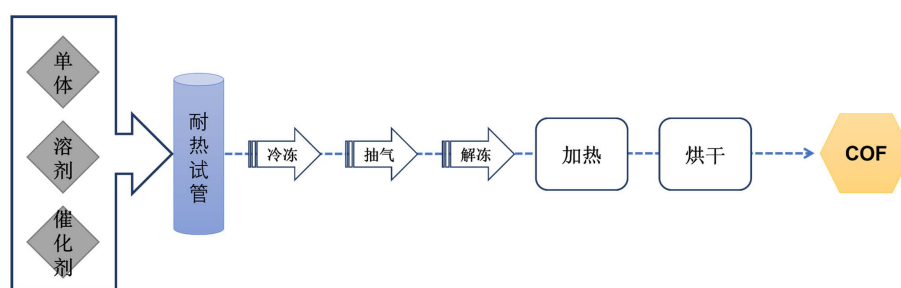


Figure 2. Schematic diagram of COFs

图 2. COFs 制备流程图

在光催化领域, COFs 具有几大优势: i) COFs 的不同组分可用作电子供体-受体(D-A), 降低光生电子和空穴的复合; ii) π -共轭体系的周期性有序排列有利于载流子迁移; iii) 多孔网络结构使其具有较大的比表面积, 提供了更多的可及活性位点; iv) 共价键框架结构使其具有优异的物理和化学稳定性, 延长了使用寿命[31]。

Ye 等人[32]使用 NaCl 作为模板, 通过硬模板策略成功合成了具有立方体中空结构的 COF-LZU1-600。从而实现了高效的光催化制氢, 其制氢速率达到了 $651 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。这种研究为设计具有优异光催化性能的 COF 结构提供了新的思路。Chen 等人[33]则通过制备 CdS@TPPA 纳米球, 利用有序通道实现了无阻碍的光收集和反应物/产物的快速扩散, 从而实现了高效光催化析氢。Si 等人[34]将还原氧化石墨烯(rGO)和黑磷(BP)整合到 COF TpPa-1 中, 制备了具有电子受体的 rGO/BP/TpPa-1 异质结, 为提高光催化性能提供了有效途径。这些研究共同揭示了 COFs 在不同光催化反应中的出色性能, 为高效、环保的光催化应用提供了有力的支持, 推动了该领域的不断创新。

1.3. 光催化制备 H_2O_2

H_2O_2 作为一种重要的化工品, 在工业上有广泛的应用, 包括工业漂白(纸张、皮毛、纺织品等)、高分子聚合反应的催化剂、农业生产中的抗药剂和杀虫剂, 以及医药领域中的消毒剂、杀菌剂和脱臭剂等。传统的蒽醌法是工业生产 H_2O_2 的主要手段, 然而, 这种方法存在一些缺点, 如需要大型基础设施、大规模集中生产需要额外运输危险材料等[35]。而光催化制备 H_2O_2 被视为一种高效、廉价、耐用的替代生产方法。

研究人员采用不同的光催化剂进行 H_2O_2 的合成, 以克服传统蒽醌法的缺陷。例如, Liu 等人[36]设

设计了一种含 Si-O-Ti 键的苯并恶嗪光催化剂, 测试了其在光照条件下合成 H_2O_2 的效果, 发现其速率为 $7.28 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 同时表现出良好的耐水解性, 可多次重复使用。另一方面, Li 等人[37]通过超分子自组装方法合成了超薄多孔结构的氮化碳(CN), 优化修饰后的 CN 在 LED 白光下表现出出色的 H_2O_2 生成活性, 生成速率为 $377.06 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是普通 CN 的 12.09 倍。这些研究表明, 光催化制备 H_2O_2 是一种有潜力的替代方法, 具有高效性能和环境友好性。

2. COFs 光催化制备 H_2O_2 策略

在无金属光催化剂中, 光激发通常需要克服较大的库仑吸引力, 从而限制了电荷分离效率。同时, 有机材料的结晶度通常较低, 这也制约了它们有效传输光激发电荷的能力[38]。为了克服这些限制, 研究人员转向了 COFs 具有高度结晶性以及大 π 共轭结构的有机材料。

例如, Wang 等人[39]设计了一种具有可调电子结构和电子亲和性的苯并噻二唑基 COF-TAPT-BT-COF。研究表明, TAPT-BT-COF 具有出色的电荷分离性能, 其在纯水中的 H_2O_2 产率达到 $1360 \pm 30 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$, 几乎是含苯的 TAPB-BT-COF($730 \pm 30 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$)的两倍。此外, TAPT-BT-COF 在 420 nm 波长下的表观量子产率(AQY)高达 4.9%。这项研究结果表明, COFs 是一类高结晶度的材料, 因此具有优越的电荷分离性能。这为开发高效、无金属的光催化剂提供了新的思路, 并有望在光催化领域取得更多的突破。目前, 有数种策略被用于提高 COFs 材料在光催化制备 H_2O_2 中的效率, 包括制备电子供体-受体(D-A)结构, 金属掺杂构建异质结以及官能团修饰等。接下来, 本文将对这几种策略进行逐一介绍。

2.1. 电子供体-受体(D-A)结构

为了促进电荷分离, 可以在分子结构中诱导供体-受体(D-A)结构(图 3(a))。Chai 等人[40]采用溶剂热法合成了两种亚胺型 COF, 分别为 N_0 -COF 和 N_3 -COF。在单色光(495 nm LED)照射下, N_0 -COF 的平均光催化 H_2O_2 产率为 $1570 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是 N_3 -COF 的 10 倍。 N_0 -COF 的高光催化活性主要归因于与 D-A 结构密切相关的光收集能力增强、电荷载流子解离效率提高和电荷转移速度加快。

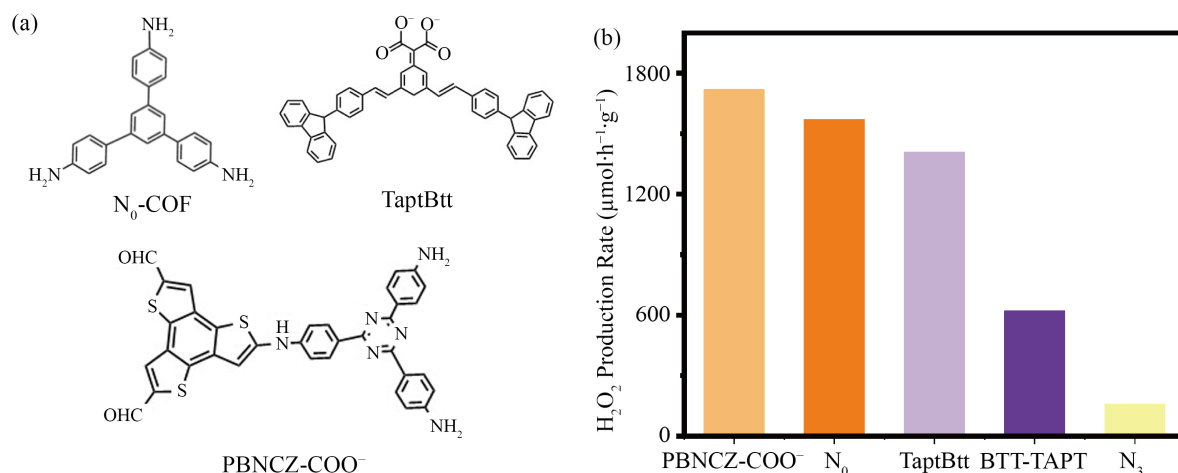


Figure 3. (a) Structural diagram of COFs; (b) Photocatalytic performance of COFs with D-A configuration
图 3. (a) COFs 结构图; (b) D-A 构型 COFs 光催化性能

Qin 等人[41]设计并制备了三种亚胺连接的 COF: TpaBtt、TapbBtt 和 TaptBtt。其中, TaptBtt COF

在无需使用牺牲剂的情况下, 光催化 H_2O_2 产率为 $1407 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 太阳能-化学转化效率(SCC)为 0.296%, 表明 COF 中两个功能基团之间的分子内 D-A 结构的构建是有效的。Liu 等人[42]设计了四种与芳香胺连接的苯并三嗪吩基二维共价有机框架(BTT-COFs), BTT 的苯并三嗪吩类物质在照射后会吸收氧气并积累电子, 通过 2e^- ORR 途径成为新出现的光催化 ORR 位点。其中 D-A 结构的构建进一步促进了载流子的产生和转移, COF-BTT-TAPT 的 H_2O_2 生成速率达到 $620 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Xia 等人[43]则以咪唑为电子供体, 2-(2,6-二甲基-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈为电子受体, 通过氧化偶联构建了一种新型 D- π -A 共轭聚合物 PBNCZ-COO⁻。可见光下, 其光催化产生 H_2O_2 的效率达到 $1719.03 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其性能对比如图 3(b)所示。

这些研究结果表明, 在 COF 的设计和合成中引入 D-A 结构可以显著提高光催化活性, 通过增强光吸收能力、提高电荷分离效率和加快电荷转移速率等方式, 为高效的无金属光催化剂的发展提供了有力支持。

2.2. 金属掺杂构建异质结

金属纳米粒子(NPs)和纳米团簇(NCs)因其光敏性、局部表面等离子体共振、光热效应、光捕获效应等特性而备受关注。COFs 具有高度有序的结构、高比表面积和超细孔隙, 可作为理想的 NPs/NCs 支撑材料。这不仅可作为模板用于调控 NPs/NCs 的生长, 而且有助于它们在 COF 骨架上的均匀分散, 充分发挥其光催化效果。

Shang 等人[44]通过 Doebner-Miller 反应对 TCOFs 进行羧基功能化修饰, 成功合成了 COF-COOH, 并将 Au NC 与其成功复合得到了 Au@COF。以 Au@COF 为光催化剂, 苯甲醇为牺牲剂, 在 $\text{pH} = 3$ 时, Au@COF 的光催化 H_2O_2 产率高达 $18933.58 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。He 等人[45]采用简单的水热法合成了一种共轭 COF-TpMA, 并将其与 CdS 组装成 S 型异质结。在模拟日光条件下, 在不使用牺牲剂的情况下, 该复合材料的 H_2O_2 生成量最高可达 $1014 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Yang 等人[46]制备了一种双功能 TiO_2 /COF 的 S 型光催化剂(TiO_2 /BTTA), S 型载流子转移机制在空间上分离了具有强大氧化还原能力的光生载流子, 该复合材料的 H_2O_2 转化率达到 $1480 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 合理设计 S 型光催化剂提供了思路。Chen 等人[47]将硫化铟(In_2S_3)沉积 COF-TpMA 上, 成功构建了具备 S 型异质结的 TpMA/ In_2S_3 , 优化后的光催化剂(10% TpMA/ In_2S_3)表现出显著的光催化性能, 产生的 H_2O_2 量高达 $1036.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Zhang 等人[48]在具有大 π 共轭结构 COF 上原位生长了 BiOBr 纳米片, 制备了 S 型 BiOBr/COF 光催化剂, 光催化 H_2O_2 产率为 $3749 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别是 COF 和 BiOBr 产率的 1.85 倍和 27 倍。Li 等人[49]采用简单-水热法合成了 S 型异质结的花状 CdS/TpBpy 复合材料。独特的花状结构增加了活性位点和吸氧能力, S 型异质结的存在促进了电荷在内置电场中的转移, 在不使用牺牲试剂或稳定剂的情况下, H_2O_2 产率达到了 $3600 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 见表 1。

Table 1. Photocatalytic performance of COFs doped with metal elements

表 1. 金属元素掺杂 COF 光催化性能对比

| 光催化剂 | 掺杂元素 | 反应条件 | H_2O_2 产率/ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------|--|
| Au@COF | Au | 苯甲醇 + H^+ | 18933.58 |
| CdS/TpMA | CdS | 纯水 | 1014 |
| TiO_2 /COF | TiO_2 | 纯水 | 1480 |
| TpMA/ In_2S_3 | In_2S_3 | 纯水 | 1036.9 |
| BiOBr/COF | BiOBr | 纯水 | 3749 |
| CdS/TpBpy | CdS | 纯水 | 3600 |

2.3. 官能团修饰

通过引入光活性单元构建的 COFs 催化剂具有许多特殊优势, 例如丰富的催化位点、扩展的 π 共轭结构、加速的电荷传输和可调的孔隙率。与此同时, COFs 的有机性质导致其带状结构和功能能够通过赋予不同的化学功能性来进行控制[50] [51] [52]。作为以共价键连接的有序聚合物, 构建单元之间连接物的选择往往决定了 COFs 材料的多种构型和化学/热稳定性[53]。

Hu 等人[54]设计了四种含有羟基官能团的 COF。通过引入羟基, 详细揭示了超分子化学中键合的可逆性与光催化 H_2O_2 性能之间的结构-活性关系。作为优化样品, 1H-COF 的光催化 H_2O_2 效果最好, 在 60 min 的照射后产生 $1483.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别是 2H-COF ($1130 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)和 3H-COF ($1010 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 的 1.3 倍和 1.5 倍。Li 等人[55]构建了一系列含有不同电子负载能力基团(R-COF, R=H、Me、MeO、-OH) 的官能化脒连接 COF。结果表明, MeO-COF 在空气中无牺牲剂情况下的 H_2O_2 生成性能最高, 达到了 $847.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 该研究揭示基团的电子传输能力与光催化性能之间的关系。Luo 等人[56]通过在共价有机框架 DQTb-COFs 中引入蒽醌中心, 首次实现了通过 COFs 的位点抑制生成的 H_2O_2 的原位分解。在可见光照射下, DQTb-COFs 在不使用牺牲剂的情况下, H_2O_2 生成速率达到 $1844.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是不含蒽醌中心的对应物 DATb-COFs 的 3.4 倍。Yang 等人[57]合成了一系列具有不同官能团(X = H₂、OH、OCH₃ 和 CH₃)的官能化 TAPB-PDA-X, 研究发现, 羟基官能团修饰的 TAPB-PDA-OH 催化剂的光催化 H_2O_2 产率达到 $2117.6 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 在 420 nm 下的表观量子产率(AQY)为 2.99%。其性能对比如图 4(b)所示。

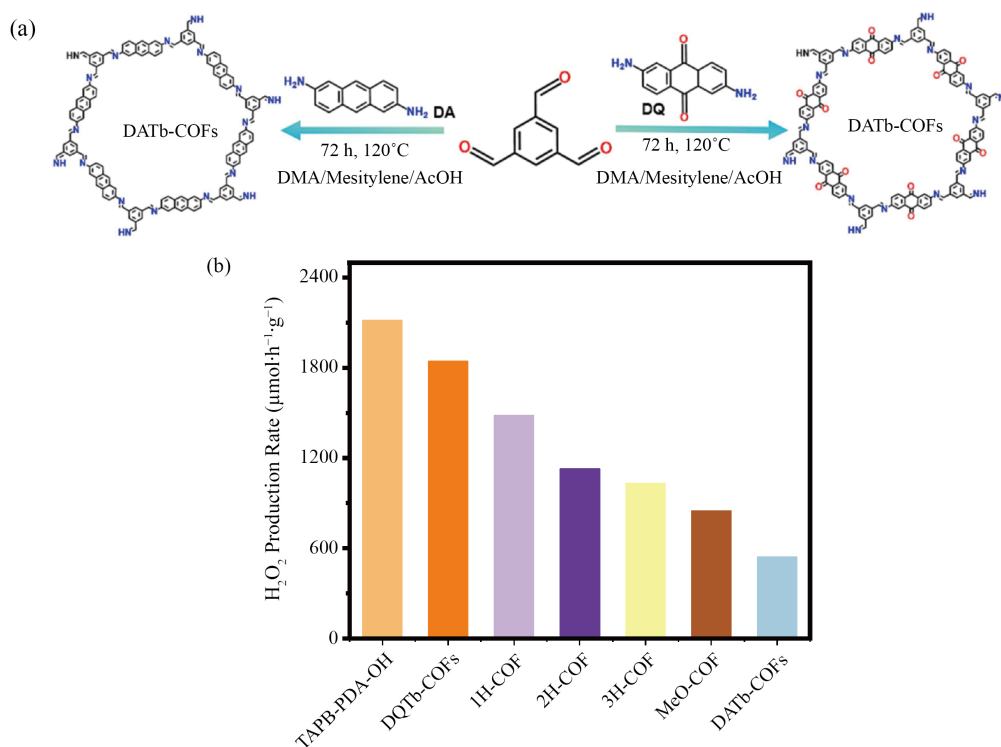


Figure 4. (a) Schematic illustration of the synthesis of DATb-COFs and DQTb-COFs [56]; (b) Photocatalytic performance

图 4. (a) DATb-COFs 和 DQTb-COFs 制备方案[56]; (b) 光催化性能

上述研究为设计和改性 COFs 催化剂, 用于高效产生 H_2O_2 提供了有益的结构和活性关系的认识。

3. 总结与展望

为了解决环境污染问题和寻求可持续的清洁燃料, 过去几年中研究了许多基于金属化合物和无定形聚合物的光催化系统。然而, 这些光催化系统的应用受到了限制, 原因是其结构存在固有缺陷, 因此有必要开发新型材料。由轻元素组成的共价有机框架(COFs)因其优异的理化特性而引起了人们的极大关注。特别是, 高结晶度、良好的稳定性、内在多孔性和独特的共价连接使 COFs 适合在苛刻的光催化条件下应用。预先设计的 COFs 结构为构建多样化的光催化系统提供了一个良好的平台。

COFs 光催化制备过氧化氢在取得一系列进展的同时, 也面临一些问题和挑战, 其中一些主要问题包括: 1) 光催化效率不足: 部分 COFs 在光催化制备过氧化氢的效率相对较低, 需要进一步提高光吸收和转换效率, 以增加 H₂O₂ 的生成速率。2) 结构稳定性: COFs 的结构稳定性是一个关键问题, 尤其是在光催化条件下, 可能存在光生电子和空穴引起的结构损伤, 导致 COFs 的失活和降解。3) 光活性单元设计不足: 部分 COFs 的设计中光活性单元不够灵活, 对于提高光催化性能的结构优化和功能性探索还有待深入研究。4) 催化机理不明确: 光催化过程中的详细机理和反应路径尚未完全阐明, 需要更深入的理论和实验研究, 以便更好地理解和优化 COFs 的催化性能。5) 规模化合成难度: 部分 COFs 的合成方法可能面临规模化生产的难题, 这会影响其在实际应用中的可行性。

解决这些问题需要深入的实验和理论研究, 未来相关研究应聚焦于上述问题, 提高光催化效率, 增强结构稳定性, 深入探索反应机理以推动 COFs 在光催化制备过氧化氢领域的应用。

参考文献

- [1] Saravanan, A., Kumar, P.S., Hemavathy, R.V., *et al.* (2021) A Comprehensive Review on Sources, Analysis and Toxicity of Environmental Pollutants and Its Removal Methods from Water Environment. *The Science of the Total Environment*, **812**, Article ID: 152456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152456>
- [2] Feng, W., Yang, F.G. and Liu, J. (2023) Water Environment Pollution and Control in the Dual-Carbon Background. *Water*, **15**, Article No. 3082. <https://doi.org/10.3390/w15173082>
- [3] Tang, D., Lu, G., Shen, Z., *et al.* (2022) A Review on Photo-, Electro- and Photoelectro-Catalytic Strategies for Selective Oxidation of Alcohols. *Journal of Energy Chemistry*, **77**, 80-118. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.10.038>
- [4] Argurio, P., Fontananova, E., Molinari, R., *et al.* (2018) Photocatalytic Membranes in Photocatalytic Membrane Reactors. *Processes*, **6**, Article No. 162. <https://doi.org/10.3390/pr6090162>
- [5] Yang, L., Fan, D., Li, Z., *et al.* (2022) A Review on the Bioinspired Photocatalysts and Photocatalytic Systems. *Advanced Sustainable Systems*, **6**, Article ID: 2100477. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100477>
- [6] Liu, Y., Liu, J., Lu, L.Q., *et al.* (2019) Organocatalysis Combined with Photocatalysis. *Topics in Current Chemistry*, **377**, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0265-0>
- [7] Soto, D., Alzate, M., Gallego, J., *et al.* (2021) Hybrid Nanomaterial/Catalase-Modified Electrode for Hydrogen Peroxide Sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **880**, Article ID: 114826. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114826>
- [8] Léon, C.P.D. (2020) *In Situ* Anodic Generation of Hydrogen Peroxide. *Nature Catalysis*, **3**, 96-97. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0432-2>
- [9] Ren, X., Wang, X., Song, W.-L., *et al.* (2023) Fascinating Isomeric Covalent Organic Frameworks. *Nanoscale*, **17**, 4762-4771. <https://doi.org/10.1039/D2NR07228A>
- [10] Zhu, D., Xu, G., Barnes, M., *et al.* (2021) Covalent Organic Frameworks for Batteries. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2100505. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100505>
- [11] Dong, W., Xiao, Y., Qin, Z., *et al.* (2023) Partially H-Bonded Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 14760-14767. <https://doi.org/10.1039/D3TA01944F>
- [12] Chen, Z., Wang, J.-C., Du, J.-Q., *et al.* (2023) Construction of Multifunctional Covalent Organic Frameworks for Photocatalysis. *Chemistry*, **30**, e202303497.
- [13] Nocera, D.G. (2017) Solar Fuels and Solar Chemicals Industry. *Accounts of Chemical Research*, **50**, 616-619. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00615>

- [14] Deng, Z., Zhou, J., Miao, L., *et al.* (2017) The Emergence of Solar Thermal Utilization: Solar-Driven Steam Generation. *Journal of Materials Chemistry*, **5**, 7691-7709. <https://doi.org/10.1039/C7TA01361B>
- [15] El-Khouly, M.E., El-Mohsnawy, E. and Fukuzumi, S. (2017) Solar Energy Conversion: From Natural to Artificial Photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, **31**, 36-83. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.02.001>
- [16] Zhang, Y., Zhang, Y., Li, X.Y., *et al.* (2020) Photocatalytic Water Splitting of Ternary Graphene-Like Photocatalyst for the Photocatalytic Hydrogen Production. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **14**, Article No. 69. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1248-7>
- [17] Bujak, I.T., Kralj, M.B., Kosyakov, D.S., *et al.* (2020) Photolytic and Photocatalytic Degradation of Doxazosin in Aqueous Solution. *The Science of the Total Environment*, **740**, Article ID: 140131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140131>
- [18] Strunk, J. (2023) Separating Fiction from Fact for Photocatalytic CO₂ Reduction. *Nature Chemistry*, **15**, 1209-1211. <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01293-z>
- [19] Liu, Y.-H., Fernandez, C.A., Varanasi, S.A., *et al.* (2021) Prospects for Aerobic Photocatalytic Nitrogen Fixation. *ACS Energy Letters*, **1**, 24-29. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.1c02260>
- [20] Chen, L., Wang, X., Chen, Y., *et al.* (2020) Recycling Heavy Metals from Wastewater for Photocatalytic CO₂ Reduction. *Chemical Engineering Journal*, **402**, Article ID: 125922. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125922>
- [21] Li, X., Chen, Y., Tao, Y.-J., *et al.* (2022) Challenges of Photocatalysis and Their Coping Strategies. *Chem Catalysis*, **2**, 1315-1345. <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2022.04.007>
- [22] Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., *et al.* (2019) Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- [23] Wang, Q., Zheng, K., Yu, H., *et al.* (2020) Laboratory Experiment on the Nano-TiO₂ Photocatalytic Degradation Effect of Road Surface Oil Pollution. *Nanotechnology Reviews*, **9**, 922-933. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0072>
- [24] Rath, T., Urich, A., Lücken, A., *et al.* (2019) Cl₂ Production by Photocatalytic Oxidation of HCl over TiO₂. *ChemSusChem*, **12**, 2725-2731. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900642>
- [25] Lv, P., Duan, F., Sheng, J., *et al.* (2020) The 2d/2d P-N Heterojunction of Zncomof/G-C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation. *Applied Organometallic Chemistry*, **35**, e6124. <https://doi.org/10.1002/aoc.6124>
- [26] Liu, X., Pang, H., Liu, X., *et al.* (2021) Orderly Porous Covalent Organic Frameworks-Based Materials: Superior Adsorbents for Pollutants Removal from Aqueous Solutions. *The Innovation*, **2**, Article ID: 100076. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100076>
- [27] Côté, A.P., Benin, A.I., Ockwig, N.W., *et al.* (2005) Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science*, **310**, 1166-1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- [28] Sun, Q., Aguila, B., Perman, J.A., *et al.* (2017) Postsynthetically Modified Covalent Organic Frameworks for Efficient and Effective Mercury Removal. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 2786-2793. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12885>
- [29] Dey, K., Pal, M.K., Rout, K.C., *et al.* (2017) Selective Molecular Separation by Interfacially Crystallized Covalent Organic Framework Thin Films. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 13083-13091. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06640>
- [30] Li, Z., Zhang, Y., Xia, H., *et al.* (2016) A Robust and Luminescent Covalent Organic Framework as a Highly Sensitive and Selective Sensor for the Detection of Cu(2+) Ions. *Chemical Communications*, **52**, 6613-6616. <https://doi.org/10.1039/C6CC01476C>
- [31] Wang, J. and Zhuang, S. (2019) Covalent Organic Frameworks (COFS) for Environmental Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **400**, Article ID: 213046. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213046>
- [32] Ye, L., Xia, Z., Xu, Q., *et al.* (2023) Controllable Synthesis of Hollow COFS for Boosting Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Communications*, **59**, 9872-9875. <https://doi.org/10.1039/D3CC02914J>
- [33] Chen, Y., Yang, D., Gao, Y., *et al.* (2021) On-Surface Bottom-Up Construction of COF Nanoshells towards Photocatalytic H₂ Production. *Research*, **2021**, Article ID: 9798564. <https://doi.org/10.34133/2021/9798564>
- [34] Si, W., Yang, J., Cao, Y., *et al.* (2023) Construction of RGO/BP/COF High-Low Heterojunction for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, **968**, Article ID: 172218. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172218>
- [35] Yang, S., Verdaguer-Casadevall, A., Arnarson, L., *et al.* (2018) Toward the Decentralized Electrochemical Production of H₂O₂, a Focus on the Catalysis. *ACS Catalysis*, **8**, 4064-4081. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00217>
- [36] Liu, B., Zhang, W., Zhang, Q., *et al.* (2023) Synergistic Promotion of the Photocatalytic Preparation of Hydrogen Pe-

- roxide (H₂O₂) from Oxygen by Benzoxazine and Si-O-Ti Bond. *Small*, **19**, e2303907. <https://doi.org/10.1002/sml.202303907>
- [37] Li, Z., Chen, Y., Wang, Y., *et al.* (2022) Preparation of Ultra-Thin Porous Carbon Nitride and Its Photocatalytic H₂O₂ Production and Photodegradation of RHB. *SSRN Electronic Journal*, **598**, Article ID: 153866. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153866>
- [38] Uribe-Romo, F.J., Doonan, C.J., Furukawa, H., *et al.* (2011) Crystalline Covalent Organic Frameworks with Hydrazone Linkages. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 11478-11481. <https://doi.org/10.1021/ja204728y>
- [39] Wang, L., Sun, J., Deng, M., *et al.* (2023) Understanding Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production in Pure Water for Benzothiadiazole-Based Covalent Organic Frameworks. *Catalysis Science & Technology*, **13**, 6463-6471. <https://doi.org/10.1039/D3CY01175E>
- [40] Chai, S., Chen, X., Zhang, X., *et al.* (2022) Rational Design of Covalent Organic Frameworks for Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production. *Environmental Science: Nano*, **9**, 2464-2469. <https://doi.org/10.1039/D2EN00135G>
- [41] Qin, C., Wu, X., Tang, L., *et al.* (2023) Dual Donor-Acceptor Covalent Organic Frameworks for Hydrogen Peroxide Photosynthesis. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5238. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40991-7>
- [42] Liu, M., He, P., Gong, H., *et al.* (2024) Benzotrithiophene-Based Covalent Organic Frameworks as Efficient Catalysts for Artificial Photosynthesis of H₂O₂ in Pure Water. *Chemical Engineering Journal*, **482**, Article ID: 148922. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148922>
- [43] Xia, X., Feng, J., Zhong, Z., *et al.* (2023) Reconstruction of D-II-a Polymer Accelerating Photocatalytic Degradation of BPA and Production of H₂O₂. *Advanced Functional Materials*, **23**, Article No. 11978. <https://doi.org/10.1002/adfm.202311987>
- [44] Shang, Q., Liu, Y., Ai, J., *et al.* (2023) Embedding Au Nanoclusters into the Pores of Carboxylated COF for Efficient Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxide. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 21109-21122. <https://doi.org/10.1039/D3TA03966H>
- [45] He, Y., Zhao, J., Sham, Y.T., *et al.* (2023) Efficient Hydrogen Peroxide Photosynthesis over CDS/COF for Water Disinfection: The S-Scheme Pathway, Oxygen Adsorption, and Reactor Design. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **49**, 17552-17563. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c06421>
- [46] Yang, Y., Liu, J., Gu, M., *et al.* (2023) Bifunctional TiO₂/COF S-Scheme Photocatalyst with Enhanced H₂O₂ Production and Furoic Acid Synthesis Mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, **333**, Article ID: 122780. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122780>
- [47] Chen, H., Gao, S., Huang, G., *et al.* (2023) Built-In Electric Field Mediated S-Scheme Charge Migration in COF/In₂S₃ Heterojunction for Boosting H₂O₂ Photosynthesis and Sterilization. *Applied Catalysis B: Environmental*, **343**, Article ID: 123545. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123545>
- [48] Zhang, H., Liu, J., Zhang, Y., *et al.* (2023) Biobr/COF S-Scheme Photocatalyst for H₂O₂ Production via Concerted Two-Electron Pathway. *Journal of Materials Science & Technology*, **166**, 241-249. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.030>
- [49] Li, X., Chen, D., Li, N., *et al.* (2023) Built-In Electric Field and Oxygen Absorption Synergistically Optimized an Organic/Inorganic Heterojunction for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production. *Journal of Colloid and Interface Science*, **648**, 664-673. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.062>
- [50] Yu, G., Li, C., Li, D., *et al.* (2021) Towards High-Performance Resistive Switching Behavior through Embedding a D-A System into 2D Imine-Linked Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*, **60**, 27135-27143. <https://doi.org/10.1002/anie.202112924>
- [51] Li, W., Huang, X., Zeng, T., *et al.* (2020) Thiazolo[5,4-d]thiazole-Based Donor-Acceptor Covalent Organic Framework for Sunlight-Driven Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 1869-1874. <https://doi.org/10.1002/anie.202014408>
- [52] Geng, K., He, T., Liu, R., *et al.* (2020) Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chemical Reviews*, **16**, 8814-8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
- [53] Fu, S., Jin, E., Hanayama, H., *et al.* (2022) Outstanding Charge Mobility by Band Transport in Two-Dimensional Semiconducting Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 7489-7496. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02408>
- [54] Hu, H., Tao, Y.-J., Wang, D., *et al.* (2022) 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>
- [55] Li, C.J., Xie, H., Zhou, S., *et al.* (2024) The Structure-Activity Relationship for the Electron-Donating Functional Groups in Hydrazone-Linked COFS and Their Photocatalytic H₂O₂ Production. *Materials Research Bulletin*, **173**, Ar-

ticle ID: 112697. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.112697>

- [56] Luo, Y., Liu, C., Liu, J., *et al.* (2024) Anthraquinone Centers Modified Covalent Organic Frameworks for Boosted Photocatalytic O₂-to-H₂O₂ Synthesis: Inhibiting the *In-Situ* Decomposition of H₂O₂. *Chemical Engineering Journal*, **481**, Article ID: 148494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148494>
- [57] Yang, Y., Kang, J., Li, Y., *et al.* (2022) Enhanced Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production Activity of Imine-Linked Covalent Organic Frameworks via Modification with Functional Groups. *New Journal of Chemistry*, **46**, 21605-21614. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03744K>