



半导体光催化过氧化氢合成研究进展

董晓宇¹, 王辉^{1*}, 张晓东^{1*}, 谢毅^{2*}

1. 中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

2. 中国科学技术大学, 精准智能化学全国重点实验室, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: wanghui@ustc.edu.cn; zhxid@ustc.edu.cn; yxie@ustc.edu.cn

2024-12-07 收稿, 2025-01-03 修回, 2025-01-21 接受, 2025-02-06 网络版发表

国家自然科学基金(T2122004, 92163105, U2032212, 92477116)资助

摘要 近年来, 半导体光催化过氧化氢(H_2O_2)合成因其相较于传统化学合成方法在能耗和环保方面具有显著优势而受到了广泛关注, 在污染物处理、化学品合成、生物医疗等领域展现出良好的应用前景. 然而, 由于半导体光催化 H_2O_2 合成涉及复杂的反应机制以及产物相对较高的化学活性, 其在催化体系的设计、性能评估及优化方面呈现出一定的特殊性, 这也成为了当前研究的重点与难点. 本文聚焦半导体光催化 H_2O_2 合成, 对近期该领域的研究进展进行了综述. 在简要介绍 H_2O_2 产生机制基础上, 从催化体系筛选、催化反应器设计、性能评估、优化策略开发、应用场景拓展等方面对相关研究进行总结、归纳; 讨论了半导体光催化 H_2O_2 合成研究面临的挑战, 展望了该领域未来的研究方向及可能的突破点.

关键词 半导体, 光催化, 过氧化氢, 载流子



谢毅 中国科学院院士, 发展中国家科学院院士, 中国科学技术大学化学与材料科学学院教授, 博士生导师. 长期从事基于电、声调制的无机功能固体的设计与性能研究. 曾主持国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金和国家重大科学研究计划项目; 以第一和第二完成人获得国家自然科学奖二等奖2次; 获IUPAC化学化工杰出女性奖、发展中国家科学院化学奖, 世界杰出女科学家成就奖, Nano Research Award等重要个人奖项.

作为一种重要的基础化学品, 过氧化氢(H_2O_2)以其独特的化学活性和绿色的分解产物而备受关注. 从化学性质来看, H_2O_2 中氧原子的化合价为-1, 兼具氧化性和还原性, 通过O-O键和H-O键的断裂, 来实现氧化还原. 此外, 由于氧原子间的孤对电子相距较近, 较强斥力导致了 H_2O_2 处于能量较高的不稳定状态, 在加热或辐射等外界条件的影响时, H_2O_2 容易分解生成氧气和水, 而伴随的热量释放会进一步加速分解反应的进行. 这些特点使得 H_2O_2 在卫生医疗、化工合成、半导

体制造、污染物处理等领域有着广泛的应用和极大的市场需求^[1-4]. 传统的 H_2O_2 生产方法有蒽醌法、氢氧化合法、电解法等, 而这些方法往往伴随着高能耗、高污染等问题, 这促使研究者探索更为绿色环保、成本低廉的 H_2O_2 合成新策略、新方法.

光催化技术可利用太阳光作为驱动能源, 将水和氧气转化为 H_2O_2 , 在成本、安全性、可持续性等方面具有显著优势, 为 H_2O_2 合成提供了潜在方案. 就光催化 H_2O_2 合成而言, 光催化剂体系的选取与设计是获取高

引用格式: 董晓宇, 王辉, 张晓东, 等. 半导体光催化过氧化氢合成研究进展. 科学通报, 2025, 70: 816-834

Dong X-Y, Wang H, Zhang X-D, et al. Research progress on semiconductor-based photocatalytic hydrogen peroxide synthesis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 816-834, doi: 10.1360/TB-2024-1296

效光催化 H_2O_2 合成的关键。在众多已报道的光催化体系(如有机分子^[1]、金属配合物^[2]、金属纳米粒子^[3]、半导体等)中,半导体以其结构稳定、来源广泛、光吸收范围广、电子结构可调等优势,在光催化 H_2O_2 合成研究中备受关注^[4]。通常来说,半导体光催化 H_2O_2 合成可由多个反应路径实现,涉及分别由光生电子与空穴介导的氧还原(ORR)和水氧化(WOR)过程;相应地, H_2O_2 产生效率与催化剂光吸收能力、活性位点密度、光生物种氧化还原能力、电子-空穴复合率等因素密切相关。此外,由于 H_2O_2 具有较高的活性,反应中往往伴随着催化剂蚀刻、芬顿/光芬顿 H_2O_2 分解等过程,这些因素对半导体催化剂性能评估、反应器设计等提出了要求。不仅如此,相较于传统 H_2O_2 合成方法,光催化法在 H_2O_2 产率与浓度方面依旧存在显著差距,一方面对光催化 H_2O_2 合成性能优化与产物富集提出了要求,另一面也为面向 H_2O_2 浓度要求不高的应用场景的拓展提供了可能。

于此,本文聚焦半导体光催化 H_2O_2 合成,从反应机制、调控思路、反应器、性能评估方法、催化剂设计、应用场景拓展等方面对近期研究进展进行归纳与

探讨,进而分析当前研究面临的挑战、展望领域未来研究方向,以期半导体光催化 H_2O_2 合成研究提供参考。

1 半导体光催化 H_2O_2 合成反应机制与调控思路

半导体光催化 H_2O_2 合成的原理及关键步骤的氧化还原电势如图1(a)所示:以氧气(O_2)和水(H_2O)为原料、太阳能能源,利用光生电子与空穴分别通过氧还原(e^- ORR, 2e^- ORR)和水氧化(e^- WOR, 2e^- WOR)路径实现 H_2O_2 生成^[4]。具体而言,利用光源(通常是紫外光或可见光)照射半导体催化剂,当入射光的能量大于或等于催化剂的禁带宽度时,价带中的电子吸收光子能量进入导带,成为光生电子(e^-),价带上对应形成光生空穴(h^+);激发形成的光生电子-空穴对在材料内建电场、界面电场等的影响下,将在材料中分离与迁移;光生电荷迁移至催化剂表面后,与底物(O_2 和 H_2O)发生反应生成产物 H_2O_2 。单电子氧还原路径主要由连续的光生电子转移介导,首先与 O_2 分子结合形成超氧自由基阴离子($\cdot\text{O}_2^-$)(式(1)),光生电子进一步还原产生的 $\cdot\text{O}_2^-$,与质子(H^+)结合后生成 H_2O_2 (式(2));在单电子WOR路

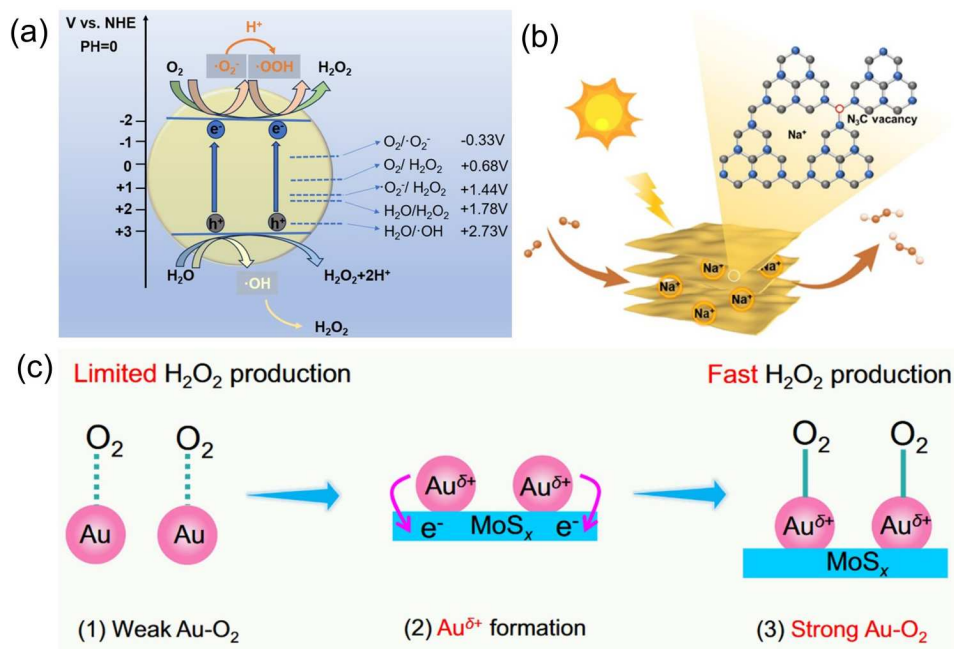
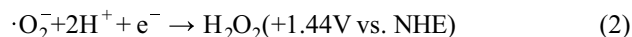


图1 半导体光催化 H_2O_2 合成的原理及调控策略。(a) 半导体光催化 H_2O_2 合成的原理; (b) 钠掺杂和氮缺陷引入改性CN^[7]; (c) $\text{TiO}_2/\text{MoS}_x$ -Au光催化剂中电子缺陷 $\text{Au}^{\delta+}$ 位点的诱导示意图^[8]

Figure 1 Principles and regulation strategies of semiconductor photocatalytic H_2O_2 synthesis; (a) Principle of semiconductor photocatalytic H_2O_2 synthesis; (b) sodium doping and nitrogen defect introduction into modified CN^[7]; (c) schematic of the induction of electron-deficient $\text{Au}^{\delta+}$ sites in $\text{TiO}_2/\text{MoS}_x$ -Au photocatalysts^[8]

径中,空穴与 H_2O 反应生成 H^+ 和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)(式(3)),两个 $\cdot\text{OH}$ 结合生成 H_2O_2 (式(4)).在双电子路径中 H_2O_2 的生成更为直接, O_2 结合两个 e^- 与两个 H^+ 发生反应生成 H_2O_2 (式(5)), H_2O 与两个 h^+ 反应生成 H_2O_2 和 H^+ (式(6)).目前研究报道的主要是 2e^- ORR过程.然而,在无牺牲剂的条件下,单纯的 2e^- ORR产生 H_2O_2 的表现量子产率通常较低,大部分低于10%,基于提高光催化活性的考虑, 4e^- WOR^[5]与 2e^- ORR的协同效应值得关注.在 4e^- WOR过程中,水分子与四个空穴反应生成 O_2 和 H^+ (式(7))^[6],所生成的 O_2 作为 2e^- ORR的反应物, O_2 被 2e^- ORR快速消耗的同时, 4e^- WOR在动力学上也得到促进,显著提高了整体反应的动力学,进而提高 H_2O_2 的生成效率.这种涉及多种反应路径的催化过程一方面丰富了 H_2O_2 合成的原料来源和光催化剂范围,另一方面,也要求研究人员对体系光激发过程进行系统、全面的调控以实现性能优化.

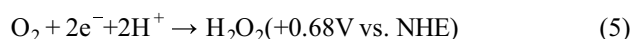
e^- ORR:



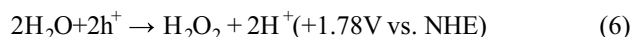
e^- WOR:



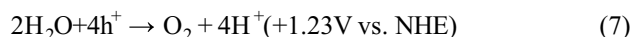
2e^- ORR:



2e^- WOR:



4e^- WOR:



从以上过程可以看出,光生载流子(包括电子与空穴)的产生、复合、迁移、转移等行为对半导体光催化 H_2O_2 合成有着重要影响^[4],理解不同载流子行为对 H_2O_2 合成效率的作用机制、进而开展相应过程的调控是获取高效光催化 H_2O_2 合成体系的关键.需要说明的是,不同光生载流子行为之间存在一定程度的相互关联,对于涉及电子介导ORR和空穴介导WOR的光催化 H_2O_2 合成影响也更为复杂.以光生载流子的产生为例,为了获取尽可能多的太阳能利用,通常需要选取具有宽光谱响应的光催化剂;然而,宽光谱响应特性会对半导体中光生载流子的氧化还原能力、复合速率等因素产生影响.因此,需要设计具有合适能带结构的催化剂

以兼顾相关因素的平衡.此外,促进催化剂电子-空穴分离是半导体光催化 H_2O_2 合成研究的重点.然而,不同体系反应路径的差异对于调控电子-空穴分离的需求并不完全一致:相较于仅存在半反应路径(ORR或者WOR)的催化体系,全反应路径体系(即ORR和WOR共存)要求电子与空穴分离的同时,需要兼顾不同反应动力学的平衡.在这种情况下,协同优化体系光生电子-空穴分离及后续转移行为对于实现催化性能最优化至关重要.总之,半导体光催化 H_2O_2 合成的复杂性要求我们对体系的反应机制有系统的理解,在此基础上,对光生载流子的产生、复合、迁移、转移等行为进行全面优化.

理解光催化 H_2O_2 合成机理是指导高效光催化剂设计的重要前提,这就需要对体系的物质与能量演化过程进行系统研究.在物质演化方面,需要对 O_2 、 H_2O 等在催化剂表面吸附、活化、解离等过程进行等原位表征,解析相关过程的活性位点、成键/断键行为、活性中间体的产生等.例如,Zhao等人^[9]利用 $^{18}\text{O}_2$ 同位素技术、原位XPS、原位DRIFTS和EPR测试手段,对间苯二酚硫化物(RS)体系 H_2O_2 合成进行研究,证实了RS催化剂表面在光照条件下吸附 O_2 并将其并转化为内过氧化物, H_2O 则在S原子活性位点上被氧化生成 OH^* ,这些活性中间体进一步反应生成 H_2O_2 ,揭示了非自由基途径下 H_2O_2 合成的活性位点和关键中间体.Tan等人^[10]利用原位红外光谱、原位EPR、GC-MS并结合同位素技术,对CNNT-Al体系 H_2O_2 合成进行研究,证实了CNNT-Al通过两电子水氧化路径生成 H_2O_2 ,内过氧化物物种是反应中的一个中间体.Zhang等人^[11]利用原位同步辐射X射线吸收光谱(XAFS)、拉曼光谱(Raman)和电子顺磁共振(EPR)等手段,对镍(Ni)单原子催化剂体系 H_2O_2 合成进行研究,证实了Ni单原子活性位点在 O_2 吸附和活化过程中从Ni-N₃结构动态转变为O₁-Ni-N₂结构,进一步促进关键*OOH中间体的形成,最终加速 H_2O_2 的生成.在体系能量演化方面,催化剂与 O_2 、 H_2O 等分子之间光生载流子转移是驱动反应进行的关键,这就需要对体系能带结构、光生载流子动力学等进行研究.例如,Li等人^[12]利用Mott-Schottky对g-C₃N₄和Cv-g-C₃N₄体系 H_2O_2 合成进行研究,证实了两种样品均展现出n型半导体特性,且其平带电位约为-1.29 V(相对于SCE),导带位置接近平带电位,比 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 的氧化还原电位(0.695 V)更负,表明这两种材料在可见光下具有还原 O_2 生成 H_2O_2 的热力学能力.Liu等人^[13]利用瞬态

吸收光谱(TAS),对Mo:BiVO₄体系H₂O₂合成进行研究,证实了在不同面上选择性负载CoO_x和Pd共催化剂能够调节{110}和{010}面之间的界面能级,改变催化剂本征激发态动力学,增强Mo:BiVO₄中的电荷分离;Zhao等人^[9]利用飞秒瞬态吸收(TA)测量手段,对BPF、TDP和RS体系H₂O₂合成进行研究,通过气氛依赖(N₂、空气)判定催化剂与分子的电荷转移,其中TDP和RS在空气和水环境中展现出更快的TA动力学,表明S的引入促进了光生电荷向受体的转移.综合多个分析技术,可以准确地判断反应体系的光催化机理.

在上述调控思路的指导下,针对不同类型光催化剂体系,诸多调控策略如异质结设计^[14]、掺杂调控^[15]、激子调控^[16]、空位工程^[17]、极化策略^[18]、共催化剂设计^[19]已被报道.例如,针对氧气吸附不足问题,Habarugira等人^[7]通过在碳氮化物(CN)中引入氮缺陷和钠离子(图1(b)),利用二者的协同效应,合成了具有丰富活性位点的改性碳氮化物,在可见光下的H₂O₂产率为297.2 μmol g⁻¹ h⁻¹,是原始CN的约9.8倍.在电子-空穴分离调控方面,Zhang等人^[8]采用共催化剂设计,在二氧化钛(TiO₂)上选择性沉积金(Au),进一步将Au锚定在硫化钼(MoS_x)表面,MoS_x介质通过从Au共催化剂向MoS_x转移自由电子,诱导形成具有电子缺陷Au^{δ+}位点的TiO₂/MoS_x-Au光催化剂,在含乙醇的O₂饱和溶液中实现了30.44 mmol g⁻¹ h⁻¹的H₂O₂生成速率(图1(c)).针对强激子效应体系中载流子浓度不足的挑战,Zhao等人^[20]通过在碳氮化合物上锚定阳离子甲基紫罗碱(MV)来构建离子链接,形成了CN和MV之间的异质结,所构建的内建电场促进了激子解离,在连续微量光反应器中53 min内产生114.2 mmol L⁻¹ H₂O₂.

2 半导体光催化H₂O₂合成性能评估

由于H₂O₂独特的化学活性以及对反应产物分离的需求,半导体光催化H₂O₂合成的性能评估具有一定的特殊性,也是该领域的研究重点之一.半导体光催化H₂O₂合成的评估系统通常由光源、催化剂、反应器主体、进料系统、气体或液体收集系统及监测与控制系统等部分组成.近年来,诸多研究显示反应器类型、H₂O₂检测方法对体系性能评估有重要影响,我们将在这部分对相关研究进展进行总结.

2.1 反应器

目前,大多数文献报道在评估半导体光催化H₂O₂

合成性能时,常采用固定式的反应器,以即定向灯和圆柱形的反应管或者圆形的反应瓶来作为反应器^[9,14,15].在反应器装有一定量的H₂O,催化剂悬浮分散,仅进行间歇式的反应.其优势在于能够提供均匀的光照,装置简单,便于监测和维护,同时搅拌或气泡引入使催化剂均匀分布,并且便于调整温度、压力、光照强度和反应物浓度,从而优化反应条件以提高H₂O₂产率和选择性.但与此同时,催化剂悬浮分散在水中,发生散射削弱光学效率;且H₂O₂浓度升高可能会损伤催化剂稳定性;此外,当光催化体系扩大时,H₂O₂的产率会产生明显差异;很多光催化剂中含有过渡金属离子,与光催化生成的H₂O₂共存时会产生光芬顿效应,会对产生的H₂O₂进行分解,达到一定浓度后,产生和分解会达到平衡,最终限制了产物H₂O₂的浓度.

针对上述间歇、固定的反应器存在的缺点,连续、流动的光催化反应器在光催化H₂O₂合成研究中受到越来越多的关注^[21,22]在流式反应器(图2(a))中,H₂O在反应器中以连续流动的形式进行反应,相较于固定式,其本质上调控了H₂O的传质过程.其优点在于流动的介质可以持续带走反应热,同时促进H₂O、O₂和催化剂之间的有效接触;H₂O在反应器内持续流动,能实现稳定的产物输出;能及时对H₂O₂进行分离,避免H₂O₂对催化剂稳定性的损伤;能够通过调节流量等参数,精确调控反应过程;此外,流式反应器不仅适用于气-固、液-固反应,还能够处理气-液反应,具有广泛的适用性.但不可避免要考虑的问题是,流式反应器需要在反应器内维持一定的流动状态,需要额外的泵、加热/冷却系统以及流量控制设备,因此初期投资和维护成本较高.

在此基础上,双相流体系统^[23,24](图2(c))相较于单相流体系统具有独特的优势,例如能够有效地增加H₂O和O₂之间的接触面积,提升反应的速率和产率;可以通过引入气泡、泡沫等方式增加气-液界面的面积,促进O₂的溶解和传递,从而提升光催化反应的效率;可以通过双相比比例的调控来改变催化剂的暴露部分,可以避免催化剂与溶剂的过度接触,从而减少催化剂的中毒、沉积和失活;并且H₂O₂和H₂O可以在不同的相中分离,防止形成的H₂O₂与半导体直接接触,导致H₂O₂的产率降低;双相流体系统具有良好的可扩展性,能够在较大规模下维持良好的反应性能,具有实际应用意义.在光催化H₂O₂合成的过程中,催化剂与反应物的界面对氧气的质量传递和H₂O₂的分解具有重要影响,相较于双相流体系统,Huang等人^[25]提出的流体三

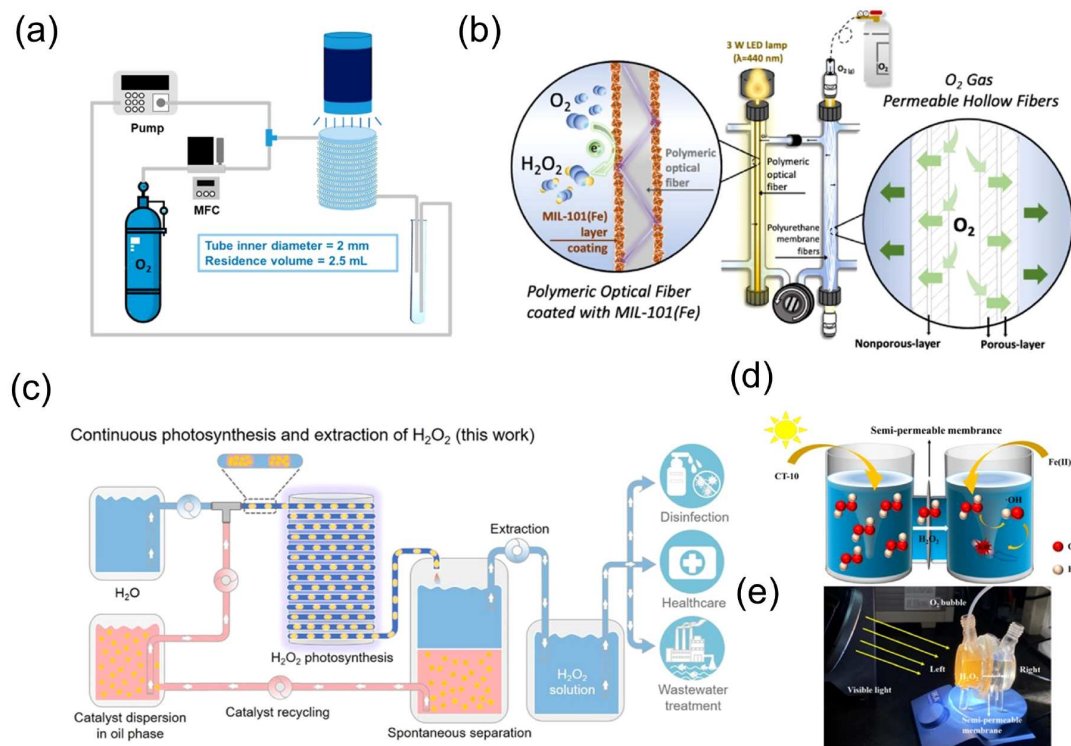


图2 光催化合成 H_2O_2 的反应器。(a) 连续流反应装置^[22]；(b) 双光纤光催化反应器^[23]；(c) 能够连续进行 H_2O_2 产生、分离和提取的双相流体系统^[24]；双室反应器的示意图(d)及照片(e)^[21]

Figure 2 Photocatalytic synthesis reactor for H_2O_2 . (a) Continuous flow reaction device^[22]; (b) dual fiber optic photocatalytic reactor^[23]; (c) biphasic fluidic system capable of continuous H_2O_2 generation, separation and extraction^[24]; (d) schematic and (e) photographs of the dual chamber reactor^[21]

相系统通过气-液-固三相界面的设计,显著提高了氧气的质量传递效率,同时可以快速分离生成的 H_2O_2 ,减少了其在催化环境中的停留时间从而抑制了 H_2O_2 分解,提高了 H_2O_2 的稳定性和生产效率。

此外,在半导体光催化 H_2O_2 中,连续流微反应器^[26]由于其可以克服与间歇式光化学相关的问题而受到广泛关注。间歇式反应器的吸收光子通量密度仅为 $0.033 \text{ einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$,而微反应器的吸收光子通量密度为 $5.02 \text{ einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}$,因此在微反应器中光化学反应速率显著提高^[27]。微反应器通常具有非常高的表面积/体积比,有助于提高反应速率和转化效率;光照利用率高;由于微反应器的小型化和封闭系统的设计,可以更加精确地控制压力、温度等来调控 H_2O_2 的生成。此外,微反应器的设计通常具有模块化和可扩展性,可以根据需求进行并联或串联配置,从而实现不同规模的光催化反应。

另外,针对提升 H_2O_2 的产率,新型的光催化反应器的设计也层出不穷。双光纤光催化反应器^[21,27],将涂有

光催化剂的聚合物光纤和透氧中空纤维膜耦合,具有显著的应用优势。缩短了光源和催化界面之间的距离的同时可以量化光的利用、有效改善光传输;易实现催化剂的回收和再利用;中空纤维膜可以无泡输送溶解氧,传递效率可以达到100%。双光纤光催化反应器的示意图如图2(b)所示。

在考虑光催化产生的 H_2O_2 的实际应用时,衍生出了更加贴合应用需求的反应器。将产生的 H_2O_2 用于水体消毒时,在传统的反应器中,光催化剂和微生物被封闭在单一的反应室中,微生物和光催化剂发生相互作用、吸附和聚集可能导致光催化剂失活从而影响消毒效果,并且不利于光催化剂的回收利用。在这方面,He等人^[21]设计了一个双室系统反应器(图2(d), (e)),包括光催化室和微生物室,使用半透膜将光催化剂和微生物在空间分隔开,同时允许生成的 H_2O_2 从小分子通道中通过,实现了光催化和Fenton反应的集成。

此外,电催化 H_2O_2 合成的某些反应器的设计也会对未来光催化反应器设计提供指导和参考,如高压反

应器等。

2.2 检测方法

作为光催化 H_2O_2 合成的性能的重要指标,在检测 H_2O_2 浓度时,最常用的方法有化学滴定法、比色法、发光法(荧光探针法、化学发光法)等。在理解催化剂物理化学特性、反应体系特点的基础上,选择合适的 H_2O_2 检测方法对于准确评估反应性能具有积极意义。

2.2.1 化学滴定法

化学滴定法测定 H_2O_2 浓度有碘量法、硫化铈法、高锰酸钾法、钛量法等。以高锰酸钾法^[28]为例,其原理是利用高锰酸钾(KMnO_4)在酸性条件下与 H_2O_2 反应,生成锰离子并释放氧气。在滴定过程中, H_2O_2 逐渐与滴入的高锰酸钾反应,当反应接近终点时,溶液颜色会由无色变为淡紫色,表明 H_2O_2 已完全反应。然后根据消耗的 KMnO_4 溶液的体积,结合反应方程式中的化学计量关系计算得到 H_2O_2 浓度,滴定误差 $<2\%$,具有较高的准确性和重复性,被广泛应用于化学分析、环境监测和工业控制等领域。

2.2.2 比色法

比色法测定 H_2O_2 浓度的原理是: H_2O_2 可以与某些化学试剂(显色剂)反应生成有色化合物,颜色的深浅与 H_2O_2 的浓度成正比,且有色化合物吸光度的变化与 H_2O_2 的浓度也成正比。根据已知浓度的 H_2O_2 溶液和相应的吸光度数据绘制标准曲线,通过测量有色溶液的吸光度并与标准曲线比较,可以定量测定样品中的 H_2O_2 浓度。例如,使用碘化钾(KI)作为显色剂^[15,29], I^- 被 H_2O_2 氧化成 I_3^- ,利用分光光度计测定其吸光度,对照标准曲线可计算得到 H_2O_2 浓度。此外,还有利用氯化钛(TiCl_4)^[30]、亚铁离子氧化二甲酚橙溶液^[24]、 N,N -二乙基- p -苯胺^[31]作为显色剂的报道。这种方法操作简单、经济且相对灵敏,具有较高的灵敏度和选择性,能够检测到低浓度的物质,适用于已知会产生颜色变化的反应,常应用于水质分析、食品检测和实验室研究等领域。

2.2.3 发光法(荧光探针法、化学发光法)

荧光探针法基于荧光探针分子在与 H_2O_2 反应后发生荧光强度的变化。该方法要求探针能够与 H_2O_2 反应后发生化学变化,导致荧光增强或发射波长变化。例如将 H_2O_2 识别基团(乙酰基等)连接到不同的荧光团(二氰亚甲基-4H-吡喃等)上,结合不同的反应机制,产生荧光信号,通过测量其荧光强度,并根据标准曲线计算 H_2O_2

的浓度。该方法检测灵敏、选择性强,在生物医药和食品检测等领域有广泛应用。化学发光法基于特定化学反应的能量释放,以 H_2O_2 为氧化剂,与某些发光试剂反应,测量在反应过程中产生的激发态中间体返回基态时释放出光信号。常用的化学发光试剂有鲁米诺等。该方法操作简便、检测时间短、无需外部光源,常用于环境监测和生物医药研究。

2.2.4 原位测量法

相较于传统化学滴定法和比色法,原位测量在光催化合成 H_2O_2 过程中有着独特的优势。原位的方法可以直接在活性位点定量,能够提供关于 H_2O_2 形成和分解的精确动力学和动态学信息,有助于更清楚地理解光催化机制;其次,这种方法可以确定并优化影响污染物光降解效率和选择性的 H_2O_2 局部浓度;此外,测量 H_2O_2 的局部浓度允许即时检测光催化剂表面的任何失活或中毒情况,从而能够及时调整工艺条件,确保光催化合成 H_2O_2 的最佳性能和可持续性。包含扫描电化学显微镜在内的电化学微传感器,是通过扫描样品表面并读取 H_2O_2 氧化还原反应的局部电化学电流来测量 H_2O_2 浓度,这类方法在生物测量上已获得广泛应用^[32]。Duan等人^[33]报道了一种以Ag包覆的Janus微马达(图3(a)~(c))作为移动传感器原位检测钒酸铋(BiVO_4)薄膜附近 H_2O_2 浓度的策略,在 780 mW cm^{-2} 的紫外光照射40 s后,推断出局部 H_2O_2 浓度为 0.72 mmol L^{-1} ,其高时空分辨率和牺牲剂干扰性还有待进一步研究证明。此外,电化学的方法,即基于 H_2O_2 在电极表面发生氧化还原反应导致电流/电位变化,通过监测电流/电位变化来测定 H_2O_2 浓度,具有在线监控的优势,也具有一定的应用潜力。

Freese等人^[34]对比了不同的 H_2O_2 检测方法(图3(d)):滴定法(如碘量法或高锰酸钾法)、分光光度法(例如紫外-可见光谱法)和比色试纸法。三种方法各有优劣,使用比色试纸作为初步指示,将这些技术结合起来使用可以有效提高检测的准确性。除了上述方法,还有离子色谱法^[35]、酶法^[36]等也可以用于特定场合下 H_2O_2 的检测。

2.3 关键性能参数

为了评估光催化 H_2O_2 合成的性能,通常需要说明其产率、量子效率、太阳能至化学能转换效率、催化剂稳定性等性能参数。相关参数除了与催化剂特性有关,还显著依赖于反应条件、反应器类型等因素。

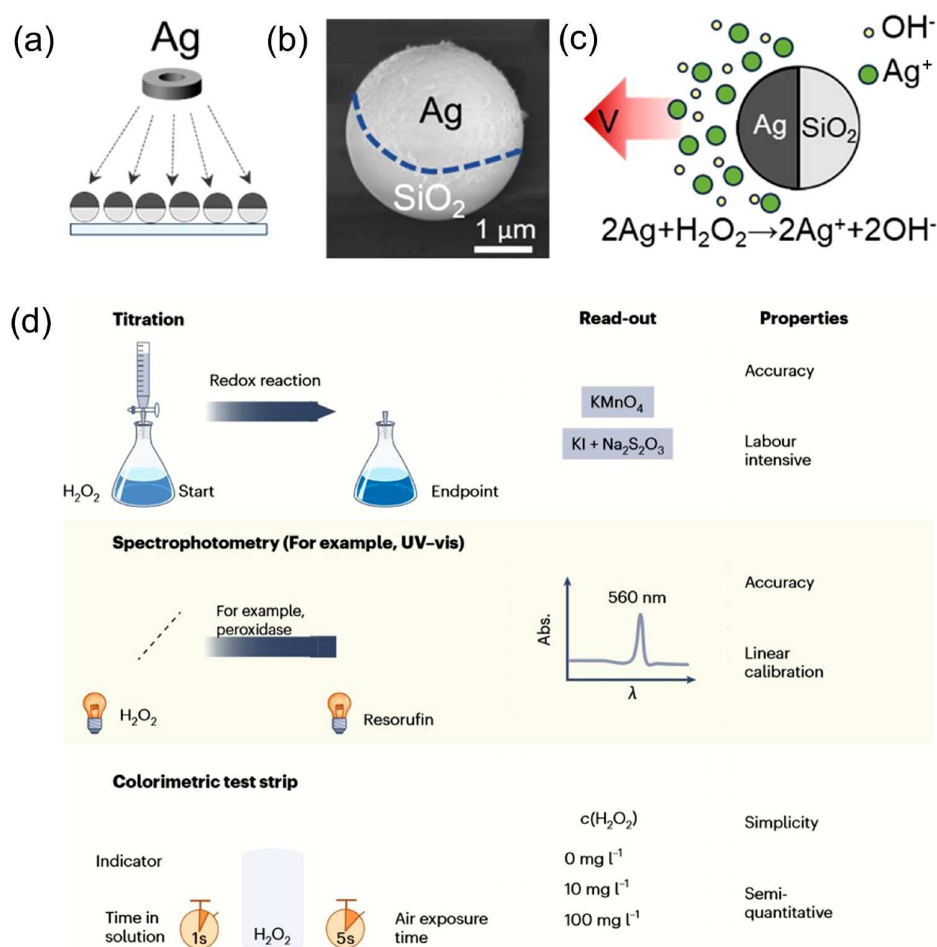


图3 H₂O₂检测方法比较。Ag包覆的Janus微马达^[33]的合成示意图(a), SEM图(b)以及自扩散电泳推动粒子运动示意图(c)。 (d) 三种常用的H₂O₂检测方法比较^[34]

Figure 3 Comparison of H₂O₂ detection. Schematic illustration of Janus microspheres preparation (a), SEM image (b), and schematic of self-diffusion electrophoresis to drive particle motion of Ag-coated Janus micro-motor (c)^[33]. (d) Comparison of three commonly used methods for H₂O₂ detection^[34]

产率是衡量H₂O₂生产效能的一个重要参数, 常见单位为μmol g⁻¹ h⁻¹或μmol h⁻¹。尽管这一评价参数已被广泛使用, 但在评价的过程中, 是否需要强调催化剂的用量是一个需要考虑的问题。特别是针对固定式反应器和流动相反应器而言, 二者对催化剂的利用程度不同, 因此在讨论催化剂的用量时, 其可比性需要进一步探讨。

另一个常用的评价参数是量子效率。在实际研究中, 表观量子产率(AQY)和内量子效率(IQE)很容易被混为一谈。表观量子产率指的是在特定波长下, 发生反应转移的电子数目与入射光子数的比例。内量子效率指特定波长的入射光子产生的电子数与所吸收光子数的比例^[37]。当前报道的光催化H₂O₂合成的表观量子产

率主要集中在0.5%~30%。内量子效率在光催化H₂O₂合成相关工作中报道较少。可能的原因是在大多数研究中, 光催化剂颗粒悬浮在水溶液中, 光的散射和反射使得实际吸收的光子数难以准确测定, 而测定实际进入反应过程中的光子数相较而言更容易实现。结合光催化分解水制氢的研究以及二者的计算方式, 可以推测, 表观量子产率通常比内量子效率低。同时, 由于实际测试的时候存在光强度和光密度的差异, 在评价表观量子产率和内量子效率时, 一般会用相同的光强, 量子效率习惯于用低功率的光, 二者不应该直接进行比较。需要指出的是, 由于光催化H₂O₂产生路径的多样性, 涉及电子、空穴分别介导的转化, 在计算量子产率时需要根据体系特点进行分析。

太阳能至化学能转换效率(SCC)也是评估光催化 H_2O_2 活性的关键指标之一。在光催化 H_2O_2 合成过程中, SCC指的是太阳能被光催化剂吸收后, 转化为化学能(生成 H_2O_2)的能量转换效率, 反映了光催化剂将太阳能转化为化学能的能力。目前报道的光催化 H_2O_2 合成的SCC较低, 主要集中在0.1%~2%^[4]。相较于许多其他光催化反应的特定条件(如高温、高压或纯氧环境), 光催化 H_2O_2 合成可以在大气条件(空气和室温等)下进行, 在这样的条件下, SCC可以更直观地评价催化体系的可持续性和环境友好性^[38]。

需要注意的是, 通常计算AQY(式(8))和SCC(式(9))使用的公式^[39]是针对单一反应路径的, 不同的反应路径的吉布斯自由能存在差异, 同一催化体系在不同反应路径下体现的SCC亦有差异。并且, 光催化 H_2O_2 合成可能存在多种反应路径共存的情况, 例如 2e^- ORR和 4e^- WOR共存, 在复杂的反应路径下AQY和SCC的计算方式需要具体考虑。此外, 一个光子激发对应产生一个电子和一个空穴, 在光催化过程中光催化剂对两种光生载流子的利用情况不同的情况下, 具体性能参数如IQE的计算方式的通用性需要进行更加细致的评估。

$$\text{AQY}(\%) = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ formed (mol)}] \times 2}{[\text{photo number entered into the reactor (mol)}]} \times 100\%, \quad (8)$$

$$\text{SCC}(\%) = \frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{kJ mol}^{-1}) \times [\text{H}_2\text{O}_2 \text{ formed (mol)}]}{t(\text{s}) \times \text{Irradiation area (m}^2) \times \text{Irradiation intensity}} \times 100\%. \quad (9)$$

在光催化 H_2O_2 合成研究中通常综合 H_2O_2 产率、AQY和SCC效率作为光催化活性的评价指标。与此同时, 催化选择性也是评价光催化体系的一个关键因素。在光催化 H_2O_2 合成过程中存在多种副反应^[40], 例如质子与空穴结合生成 H_2 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 0 V vs. NHE), O_2 还原为 H_2O 等($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 1.23 V vs. NHE)等。在光催化 H_2O_2 合成过程中, 催化选择性通常指的是光催化剂在光催化氧气还原反应(主要是 2e^- ORR)中生成 H_2O_2 的选择性^[11]。高选择性意味着光催化剂能够高效地将太阳能转化为化学能, 生成高价值的 H_2O_2 , 同时减少其他副反应的发生, 从而提高反应的效率和经济性, 对于工业应用和环境修复具有重要意义。

此外, 在评价性能时, 催化剂稳定性及结构变化也需要纳入考虑。实验中可以通过多次反应循环评估催化剂的稳定性, 观察催化剂的活性是否随时间衰减, 对比反应前后催化剂的X射线衍射花样、透射电子显微

镜图像、X射线光电子能谱等, 确定其结构、形貌、表面元素价态等是否发生变化。

需要指出的是, 目前半导体光催化 H_2O_2 合成性能评估研究对反应条件(如温度、pH、光强等)的控制并不完全一致, 甚至包括反应器类型的选择, 都会对反应性能造成很大影响, 在进行性能评价时有必要进行详细说明。

3 常见半导体光催化剂材料体系

根据前面的讨论不难发现, 光催化 H_2O_2 合成过程受催化剂的能带结构、光生载流子特性、表面原子结构、化学稳定性等因素的影响。在兼顾相关因素的条件下, 目前光催化 H_2O_2 合成的半导体光催化剂材料主要集中在金属氧化物、金属硫化物、聚合物半导体、有机框架材料等。由于化学组成、原子构型等方面的差异, 这几类材料在反应机制方面存在一定差异, 进而会对其 H_2O_2 合成性能产生影响。本节综述了近年光催化 H_2O_2 合成的催化剂材料体系的相关研究, 同时为了更加直观展示不同催化剂体系之间的差异, 我们将部分已报道材料光催化 H_2O_2 合成性能进行了总结展示, 如表S1所示。

3.1 金属氧化物

由于优异的化学稳定性、良好的生物兼容性、广泛的材料来源, 金属氧化物如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 等在光催化 H_2O_2 合成领域备受关注。不仅如此, 由于具有明确的晶体结构和可调制的光激发特性, 金属氧化物长期以来被用作模型催化剂进行光催化 H_2O_2 合成反应机制研究^[41-44]。尽管有诸多优势, 较快的电子-空穴复合速率和较宽的能隙成为限制金属氧化物光催化 H_2O_2 合成体系性能的关键因素, 而针对相应因素的改性策略开发一直是该领域的研究热点。

元素掺杂一直是金属氧化物光催化 H_2O_2 合成重要调控策略之一。通过杂原子的引入, 催化剂光吸收、底物分子吸附、电子-空穴分离、能带结构等特性能够得到有效调节, 从而在热力学或动力学层次对反应过程实现有效调节。例如, Zhao等人^[15]提出了一种通过氟离子(F^-)掺杂降低 TiO_2 中Ti 3d轨道的反键轨道占据率的创新策略(图4(a)), 优化光催化剂与氧原子之间的吸附强度, 在乙醇作为牺牲试剂的条件下, 光催化 H_2O_2 产率从 $277 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 提高到 $467 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。Dai等人^[45]采用水热法制备了稀土元素钇(Y)掺杂 BiVO_4 光催

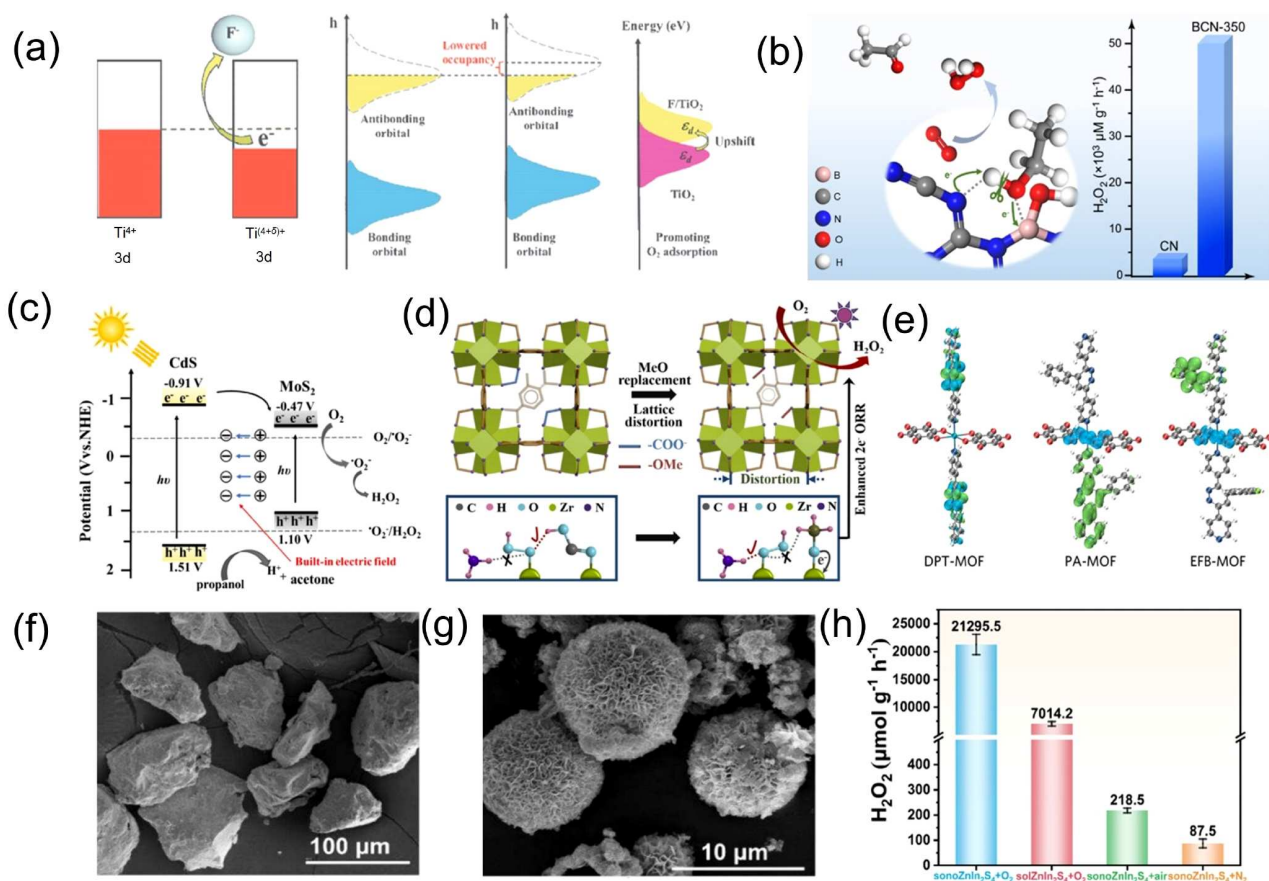


图 4 金属氧化物、聚合物半导体、金属硫化物光催化H₂O₂合成. (a) F/TiO₂对d带中心调控的示意图^[15]; (b) BCN-350光催化H₂O₂合成的示意图及产率^[54]; (c) CdS NRs/MoS₂提高光催化H₂O₂产量的机理^[14]; (d) 甲氧基引入导致UiO-66-NH₂发生晶格畸变以及质子供体改变^[60]; (e) DPT-MOF、PA-MOF和EFB-MOF的电子-空穴分布^[62]; (f) sonoZnIn₂S₄和(g) solZnIn₂S₄的SEM图像^[48]; (h) sonoZnIn₂S₄和solZnIn₂S₄光催化H₂O₂合成产率^[48].

Figure 4 Photocatalytic synthesis of H₂O₂ using metal oxides, polymer semiconductors, and metal sulfides. (a) Schematic of F/TiO₂ modulation of the d-band center^[15]; (b) schematic of BCN-350 photocatalytic H₂O₂ synthesis and yield^[54]; (c) CdS NRs/MoS₂ mechanism to enhance the photocatalytic H₂O₂ yield^[14]; (d) lattice distortion of UiO-66-NH₂ due to methoxy introduction as well as proton donor alteration^[60]; (e) electron-hole distributions of DPT-MOF, PA-MOF, and EFB-MOF^[62]; SEM images of (f) sonoZnIn₂S₄ and (g) solZnIn₂S₄^[48]; (h) yields of sonoZnIn₂S₄- and solZnIn₂S₄-based photocatalytic H₂O₂ synthesis^[48].

化剂, 在模拟太阳光(A M 1.5)照射下产生114 μmol g⁻¹ h⁻¹的H₂O₂, 比纯BiVO₄(26 μmol g⁻¹ h⁻¹)的合成H₂O₂活性提高了4倍. Ling等人^[39]制备了一种含有八种地球丰度高的金属元素(Ti/V/Cr/Nb/Mo/W/Al/Cu), 且所有元素均匀分布在单一的锐钛矿相中的高熵氧化物(HEO)半导体光催化剂, 利用材料的高熵特性和丰富的氧空位有效促进体系光吸收能力, 在O₂饱和溶液的H₂O₂产率达到21 mmol L⁻¹ h⁻¹, 在550 nm处的表观量子产率达到38.8%.

异质结构筑在金属氧化物光催化H₂O₂合成体系设计中被广泛研究. 利用具有特定能带结构、活性位点材料与金属氧化物进行复合、杂化, 能够有效调控体

系界面电荷转移行为, 从而有效提升电子-空穴分离、增加反应活性位点等. Wang等人^[46]通过界面调控策略在中等尺寸TiO₂上负载银(Ag/TiO₂-50), 丰富的界面氧空位诱导空穴定向转移, 同时Ag作为电子受体协同促进电子-空穴分离, 使得TiO₂的光催化性能显著增强, 其H₂O₂产生速率高达12.9 mmol g⁻¹ h⁻¹, 稳态浓度水平接近12.8 mmol L⁻¹. Abd Rahim等人^[47]探讨了使用负载在三氧化钨(WO₃)上的单分散金纳米簇Au₁₀₁-(PPh₃)₂Cl₅作为光催化剂进行H₂O₂光催化生产的效能, 实验发现无论是未煅烧还是煅烧过的Au₁₀₁/WO₃光催化剂, 在紫外线照射下都能产生超过75 mmol g⁻¹ h⁻¹的H₂O₂, 而纯WO₃则不活跃, 煅烧过的Au₁₀₁/WO₃的H₂O₂

生产速率可达 $173 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 是未煅烧催化剂($93 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)的2倍. Shi等人^[19]采用硫介导的光沉积方法在 BiVO_4 的光电子转移位点精确修饰硫化镍(NiS)助催化剂, $10 \text{ wt}\% \text{ NiS/BiVO}_4$ 光催化产生 H_2O_2 浓度可达 $975 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($\text{AQE} = 4.8\%$), 约为纯 BiVO_4 的87倍.

尽管金属氧化物光催化 H_2O_2 合成研究已经取得了较大进展, 相对有限的催化剂材料体系、较弱的可见光响应依旧是限制该领域研究. 因此, 探索具有更丰富种类、本征可见光吸收特性的光催化剂材料具有积极意义. 在这种情况下, 金属硫化物近年来成为光催化 H_2O_2 合成的热门材料.

3.2 金属硫化物

由于合适的能带结构、易调控的晶体结构, 金属硫化物如 CdS 、 ZnIn_2S_4 、 In_2S_3 等在可见光驱动的 H_2O_2 光催化合成方面有着显著优势. 相较于金属氧化物中强金属-氧键, 金属硫化物中的金属-硫键相对活泼, 这不仅利于催化剂的结构调控, 也为 O_2 、 H_2O 等底物分子的吸附、活化提供了潜在的活性位点. 当前, 金属硫化物光催化 H_2O_2 合成研究重点关注体系电子-空穴分离、底物/中间体吸脱附等特性的调控.

缺陷结构如硫空位、杂原子的构筑等是金属硫化物光催化剂设计的常用策略. 例如Peng等人^[17]使用含有硫空位(S_v)的超薄 ZnIn_2S_4 纳米片(S_v -ZIS)作为高效催化剂, S_v 的形成可以强烈改变ZIS的配位结构, 调节对中间体的吸附能力, 协同促进两电子ORR和两电子WOR, 在无牺牲性试剂的情况下, 在可见光照射下的 H_2O_2 产率达到 $1706.4 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 太阳能至化学能转换效率达到约0.81%, 显著高于天然合成植物的值(约0.1%). 此外, 引入缺陷可以改善光生电荷的分离, 同种金属硫化物用不同的合成方法进行制备, 其催化效率可能产生明显差异. Yang等人^[48]通过一种声化学技术合成了4种三元金属硫化物 MIn_2S_4 ($\text{M} = \text{Zn, Mg, Ni, Co}$)光催化剂. 结果表明, 引入多重缺陷的 $\text{sonoZnIn}_2\text{S}_4$ 的 H_2O_2 产率高达 $21295.5 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 约为溶剂热法合成的 $\text{solZnIn}_2\text{S}_4$ 的3倍(图4(f)~(h)). 还有一些研究中结合了多种调控策略的优势, 综合提高了光催化性能. 例如Li等人^[49]通过使用镓离子(Ga^{3+})掺杂和硫空位调控的策略, 对 In_2S_3 晶体进行了改性, 经过改性的 Sv-IGS5-90 在连续可见光照射1 h后, H_2O_2 的浓度达到了 $352.58 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, 是纯 In_2S_3 的7.5倍, 且在450 nm处的表

观量子产率(AQY)达到了4.64%.

异质结构建也是常用的金属硫化物光催化剂电子-空穴分离调控策略. Li等人^[14]通过溶剂热法制备了 CdS 纳米棒(CdS NRs), 并用 MoS_2 对其进行了修饰, 制备了 $\text{CdS NRs}/6\% \text{ MoS}_2$ 异质结, 成功构建了内建电场, 光催化 H_2O_2 合成速率达到 $1350 \text{ } \mu\text{mol h}^{-1}$, 比纯 CdS NRs 提高了约2倍(图4(c)). Ahmed等人^[50]利用合成的微球碳辅助分层二维 In_2S_3 纳米片作为光催化剂, 优化后的 In_2S_3 在光催化ORR过程中成功实现了 $31.2 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的 H_2O_2 产率.

需要说明的是, 金属硫化物在光催化 H_2O_2 合成存在稳定性不足的特点, 不可避免地影响相关材料开发和应用. 由于金属-硫键的化学活性较强, 金属硫化物在水、氧环境下易出现光腐蚀现象, 特别是催化过程产生的 H_2O_2 会进一步加速金属硫化物表面的持续氧化, 使得催化剂只能表现出短暂的高性能; 另外, pH、温度等因素都会影响金属硫化物光催化 H_2O_2 合成的稳定性.

3.3 聚合物半导体

与金属氧化物、硫化物不同, 聚合物半导体, 如石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$), 能够实现无金属/少金属条件下的光催化 H_2O_2 合成, 在加工成本、环境友好性、规模化制备等方面有着较大优势. 不仅如此, 聚合物半导体通常由特定的一种或者几种结构单元组成, 使得该类体系具有极其丰富的材料种类、极易调制的电子结构, 可以通过化学合成控制、后处理改性等手段对材料的性能进行优化.

由于结构柔性、弱化学成键、无金属/少金属化学组成, 聚合物半导体往往具有富缺陷、低介电特点, 使得光生载流子的分离、迁移通常不足, 成为限制体系光催化 H_2O_2 合成性能关键因素. 针对这一问题, 包括元素掺杂、异质结构筑、结构单元类型控制等策略被广泛应用于聚合物半导体光催化 H_2O_2 合成体系设计研究. 例如, Bai等人^[51]通过预光氧化过程将 I^-/I_3^- 插入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 框架内, 并通过添加阳离子甲基紫罗碱离子引入外部电场, 建立辅助电子转移通道, 极大改善了光生载流子的分离, 在可见光照射下实现了 $46.40 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的 H_2O_2 产率. Zhou等人^[52]发现在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同质结(MCN/SCN)中引入少量碳纳米纤维($<1\text{wt}\%$)的可以显著调节其能带结构, 有效抑制光生 e^-/h^+ 电荷载流子的复合以及 H_2O_2 的分解, 光催化 H_2O_2 的产率为 $136.9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 较MCN有显著提

升. Li等人^[53]合成并对比了含吡啶N功能化的聚合物(DEB-N₂)和不含吡啶N的聚合物(DEB-N0)两种线性共轭聚合物(LCPs)合成H₂O₂的产率及稳定性, DEB-N₂获得了3492 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的初始H₂O₂生成速率, 揭示了DEB-N₂中吡啶N的存在对光催化合成H₂O₂有显著影响, 指出了精确控制聚合物光催化剂的化学结构在设计高性能光催化剂时具有重要意义. Ma等人^[54]将路易斯酸碱对(FLPs)引入到聚合氮化碳(CN)中, 在B掺杂的CN上的光催化H₂O₂合成速率可以达到51008 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 是原始CN(4113 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)的12倍以上(图4(b)). Geng等人^[55]制备了ZnO/g-C₃N₄异质结光催化剂用于光催化天然水合成H₂O₂, 10% ZnO/g-C₃N₄在8 h的H₂O₂产量为5312.45 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 接近于纯g-C₃N₄的2.65倍.

催化位点设计也是聚合物半导体光催化H₂O₂合成体系研究的重点, 相应的调控策略主要包括金属元素掺杂、形貌控制、活性单元构筑等. Huang等人^[38]构建了具有自支撑三维结构的多孔有机共轭聚合物TPC-3D, 增加了活性位点的暴露的同时减少了电荷在层间传输的距离, 通过快速的分子内电荷转移和有效的电荷存储有效地提高了内部激子的利用率, 在纯水中的H₂O₂生成速率为5940 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, SCC高达3.6%. 由于具有丰富的不饱和位点, 聚合物半导体是理想的金属单原子载体, 这些单原子可以作为高活性反应位点, 促进电荷转移, 有效改善光催化活性和选择性. Zhang等人^[11]在热剥离和超声剥离制备的多孔超薄g-C₃N₄纳米片(PuCN)上开发高负载的镍单原子位点(NiSAPs-PuCN), 在纯水中的H₂O₂生成速率达到342.2 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$, 获得较高的AQY(420 nm, 10.9%)和SCC(0.82%), H₂O₂选择性高达92.4%. 另外, 结构单元设计也是实现活性位点设计的重要手段. Zhang等人^[56]将甲氧基苯基作为给体(D)单元, 蒽醌作为受体(A)单元, 通过共价键使其连接到聚合物碳氮化物的边缘, 实现了空间分离的2e⁻ ORR和4e⁻ WOR活性位点, 在纯水中的H₂O₂产量达到了6497.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. 调节分子的共轭结构是改善聚合物电荷转移能力的有效途径. Zhao等人^[9]通过分子水平设计将S元素引入酚醛树脂的结构, 调整了材料的共轭度, RS树脂中形成了内置电场, 有效增强了电荷分离能力, 在纯水中的光催化效率达到了1405 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 且太阳能到化学能的转化效率高达1.4%.

然而, 聚合物半导体作为光催化剂时, 通常需要考

虑其稳定性问题. Liu等人^[57]通过高通量实验发现了一种线性共轭聚合物, 聚(34-乙炔基苯基)乙炔基吡啶(DE7), 它在可见光照射下, 能有效从水和氧气中光催化合成H₂O₂, 且最长可持续约10 h, 在420 nm处的表观量子效率达到了8.7%. 但是研究中也发现DE7在相当短的辐照时间尺度上也会发生分解, 使得现阶段无法实际应用. Shiraishi等人^[58]在对间苯二酚甲醛树脂RF523中也发现了类似的催化剂不稳定现象. 此外, 由于复杂的材料结构, 聚合物半导体光催化H₂O₂合成体系(特别是无金属体系)在催化位点识别方面依旧存在极大挑战, 而其中涉及的光致断键、自由基/非自由基电荷转移可能会对结论产生较大影响.

3.4 金属-有机框架

金属-有机框架(MOF)是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位作用连接而成的多孔材料. MOF具有高度可调的孔隙结构和比表面积, 使其能够提供大量活性位点, 增强催化效率. 同时, 具有良好的光吸收性能和可调的能带隙, 能够优化光利用率. 此外, 由于MOF独特的配位连接方式, 允许不同的金属中心和有机配体进行组合, 结构可调性高且气体吸附能力强, 在光催化H₂O₂合成领域被广泛研究.

针对光生电荷的分离问题, 利用金属纳米颗粒对MOF进行修饰是一种常用的调控策略. Dash等人^[59]通过简单的吸附-还原技术合成了贵金属双金属纳米颗粒(Ag/Pd)修饰的MOF UiO-66-NH₂, 金属纳米颗粒提高了MOF对光生电子的捕获能力, 从而抑制了激子对的重组, 提高了光生电荷的分离效率, 复合材料(1:2) Ag/Pd@UiO-66-NH₂在IPA和水存在的O₂饱和环境中, 在可见光照射下显示出39.4 mmol h^{-1} 的H₂O₂产生速率, 约为原始UiO-66-NH₂ MOF的4倍, 是单金属对应物(Ag@MOF和Pd@MOF)的2倍. 此外, 有机体修饰MOF在改善电荷载流子分离效率的同时还可以增强MOF的光吸收. Qiu等人^[60]使用一种羧酸类光敏剂配体修饰的MIL-125-xL2为催化剂, 以三乙醇胺作为牺牲剂, 在可见光下产生H₂O₂的速率高达1654 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$, 而未修饰的MIL-125无法驱动该反应(图4(d)). Kondo等人^[61]提出一种由卟啉和茚基有机连接体(Al-TCPP (10-X))-TBAPyX组成的铝基MOF, 其中Al-TCPP4-TBAPy6表现出最高的H₂O₂生成速率127 $\text{mmol L}^{-1} \text{h}^{-1}$, 分别是原始AlTCPP10和Al-TBAPy10的2.1倍和4.2倍, 表明了有机体对MOF修饰可以有效改善H₂O₂合成的性能. 合成

后策略可以延长电荷载流子寿命。Choi等人^[62]将合成后功能化改进电导性的金属-有机框架材料,即DPT-MOF,用于光催化非牺牲性 H_2O_2 的生产,在可见光条件下,氟功能化MOF在 O_2 饱和水中的 H_2O_2 产率高达 $1676 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$,突出了合成后策略在调节光学性质方面的有效性(图4(e)). 在一些研究中,非均相催化剂具有独立于光生电荷载体的光催化作用。Song等人^[63]提出了一种两重互穿的三维铀-有机框架(YTU-W-1)材料,在使用铀酰作为引发剂时,表现出与传统半导体光催化途径不同的光催化机制, H_2O_2 产率效率达到 $221 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, H_2O_2 选择性达到68%。

值得说明的是,关于MOF催化剂是归属于配合物或者半导体依旧存在争议。从材料尺寸-电子结构方面来看,MOF具有明显的带隙和连续的能带分布,具有典型的半导体光电性质;而显著的电子限域特性以及催化过程中金属位点、有机配体对催化性能的作用机制,使得MOF与配合物体系又有一定的相似性。另外,关于MOF催化剂真实活性位点的识别方面的研究也较为缺乏,是影响体系光催化 H_2O_2 合成反应机制研究的关键之一。

3.5 共价有机框架

还有一类框架材料——共价有机框架(COF),在光催化 H_2O_2 合成领域受到越来越多的研究。COF一般由有机单元通过共价键连接而成,形成具有高度有序的三维或二维结构。同属于无金属/少金属的材料,COF较之聚合物半导体光催化剂在某些方面更具优势:其高度有序的结构可以提供均匀催化位点暴露、促进光生载流子的迁移,利于建立准确的构效关系、建立普适性的调控策略;较高的孔隙率和比表面积可以有效地提升催化剂与 O_2 、 H_2O 等底物分子的接触、提升反应性能。目前,COF光催化 H_2O_2 合成研究主要关注催化剂光生电荷分离、催化剂-底物分子相互作用的调控,而有机单元设计是最常用的调控手段。

电子给体-受体有机框架的建立有助于光生载流子的有效分离和传输。例如,Liu等人^[6]通过拓扑导向的一锅缩聚反应创建了一个独特的D-A六价框架,设计的一维微孔通道实现了水和氧气的快速传递,在无金属和牺牲剂的情况下,在间歇和流动反应器中都具有较高的产率($5 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)、表观量子效率(17.5%)和转换频率(4.2 h^{-1})。Shu等人^[64]通过混合连接策略合成了高效给体-受体-受体(D-A-A)光催化剂,FS-

OHOMe-COF的 π - π 共轭改善了电荷迁移率,在可见光照射下,实现了 $1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的 H_2O_2 生产速率,照射48 h后产生的溶液可以直接用于降解模型有机污染物。异质结设计和构建氧化还原分子结的策略也有助于提高电子的转移和传输。例如,He等人^[21]用硫化镉修饰共价有机框架TpMA,形成了S型异质结,促进了光生电子(e^-)和空穴(h^+)的有效分离和转移,在90 min内可生成 $608.41 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的 H_2O_2 。Chang等人^[65]通过将金属簇(如 Cu_3)与有机分子(如噻唑基团BT)共价连接,构建了具有特定功能的COF,在耦合生成糠酸的同时,具有 $187000 \mu\text{mol L}^{-1} \text{g}^{-1}$ 的 H_2O_2 产率(图5(a)~(c))。

其次,通过有机单元设计,可以调控COF中局部电子分布,从而改变催化剂与底物分子相互作用。Liu等人^[66]研究发现具有不对称电子分布的TAPT-FTPB COFs显示出强烈的 O_2 吸附相互作用,从 O_2 和 H_2O 光催化产生 H_2O_2 的转换效率达到1.22%,远高于植物光合作用的效率(约0.1%)。Yu等人^[67]设计了一种将乙烯基团锚定到COF骨架上的结构,乙烯基团改变了 O_2 的吸附位点和配置,增强了对 O_2 的吸附亲和力,使用10 mg催化剂时进行光催化时, H_2O_2 的产率达到了 $84.5 \mu\text{mol h}^{-1}$ 。

此外,有机单元类型还会影响COF的亲疏水性、结晶性等,进而影响其光催化 H_2O_2 合成的性能。Shao等人^[24]合成全氟烷基官能化改变COF的亲疏水性质,所制备的PF-BTTACOF具有超疏水特性,可在双相流体系统中进行连续的 H_2O_2 光合作用和萃取, H_2O_2 合成速率高达 $968 \mu\text{mol h}^{-1}$ 。亲水性与COFs的光催化性能有密切联系,有助于增强的水吸附能力,提高COFs与水分子的相互作用,从而提高光催化反应的效率。Xu等人^[68]使用脂肪族连接体酒石酸二胍(TAH)合成的亲水性TAH-COF,具有特殊的多重氢键网络,实现了结晶性、亲水性和光吸收的兼容,可见光照射下获得了 $6003 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的 H_2O_2 产率(图5(d)~(g))。Luo等人^[69]在COFs中引入砷基单元,增强了COFs的亲水性,从纯水和空气中通过 2e^- ORR路径和合成 H_2O_2 ,产率高达 $3904.2 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。

在过去的几年中,COF在光催化 H_2O_2 合成研究领域取得了极大关注,在催化剂设计、反应机理研究、催化应用拓展等方面取得了诸多进展。然而,COF的结构决定了该类材料的化学稳定性显著低于其他几类材料,往往对反应体系的pH、气氛、杂质(非纯水反应体系)等更为敏感,成为限制了其应用的关键因素。如何建

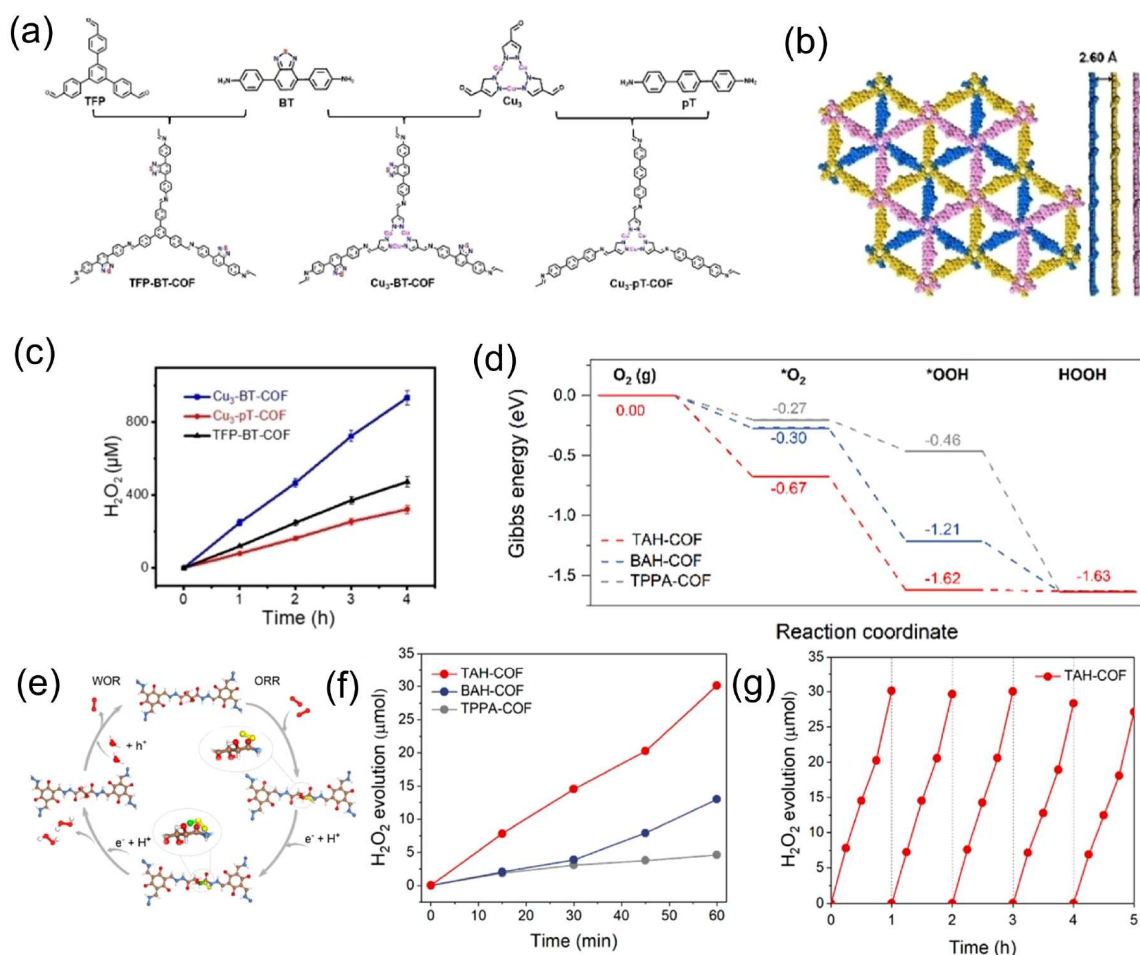


图 5 COF 光催化 H₂O₂ 合成. (a) Cu₃-BT-COF、Cu₃-pT-COF 和 TFP-BT-COF 的合成示意图^[65]; (b) Cu₃-BT-COF 的俯视图和侧视图^[65]; (c) Cu₃-BT-COF、Cu₃-pT-COF 和 TFP-BT-COF 光催化过程中 H₂O₂ 的产量变化^[65]; (d) TAH-COF、BAH-COF 和 TPPA-COF 产生 H₂O₂ 的自由能变化曲线图^[68]; (e) TAH-COF 光催化 H₂O₂ 合成的反应机理^[68]; (f) TAH-COF、BAH-COF 和 TPPA-COF 的 H₂O₂ 产率^[68]; (g) TAH-COF 的长期光催化循环测试^[68]

Figure 5 COF for photocatalytic synthesis of H₂O₂. (a) Schematic representation of the synthesis of Cu₃-BT-COF, Cu₃-pT-COF and TFP-BT-COF, (b) top and side views of Cu₃-BT-COF, and (c) changes in H₂O₂ production during photocatalytic process of Cu₃-BT-COF, Cu₃-pT-COF and TFP-BT-COF^[65]. (d) Reaction mechanism of photocatalytic H₂O₂ synthesis by TAH-COF, (e) graphs of free energy change of H₂O₂ production by TAH-COF, BAH-COF, and TPPA-COF, and (f) H₂O₂ yields of TAH-COF, BAH-COF, and TPPA-COF, and (g) long-term photocatalytic cycling test of TAH-COF^[68]

立稳定、高效光催化剂设计理论是 COF 光催化 H₂O₂ 合成研究面临的重要挑战。

需要说明的是, 由于性能评估时的测试条件并不完全相同, 这些性能数据仅能作为参考. 这提醒我们, 在未来研究中是否需要建立测试标准, 对性能进行更加准确和系统的评估。

4 半导体光催化 H₂O₂ 合成的应用

在对半导体光催化合成 H₂O₂ 的研究中, 较低产物 H₂O₂ 浓度是不可否认的事实, 成为制约半导体光催化 H₂O₂ 合成应用场景拓展的关键因素. 但是, 针对某些对

H₂O₂ 浓度要求不高的场景, 如环境治理、伤口消毒、生物治疗、串联反应进行有机合成等, 半导体光催化合成的 H₂O₂ 是极具应用潜力的。

在环境治理方面, 光催化产生的 H₂O₂ 是一种高效、无毒的氧化剂, 可以在光照条件下快速降解有机污染物, 如苯酚等, 从而降低水体和大气的污染程度, 并且 H₂O₂ 能够氧化和降解废水中的有机物和重金属离子, 提高废水处理的效果. 将光催化与自芬顿串联反应, 可以通过利用原位产生的 H₂O₂, 与铁基催化剂或 Fe²⁺ 协同加速污染物的降解, 被认为是最有效和最有前途的废水处理工艺之一, 其机理如图 6(a) 所示^[70]. Kumar 等

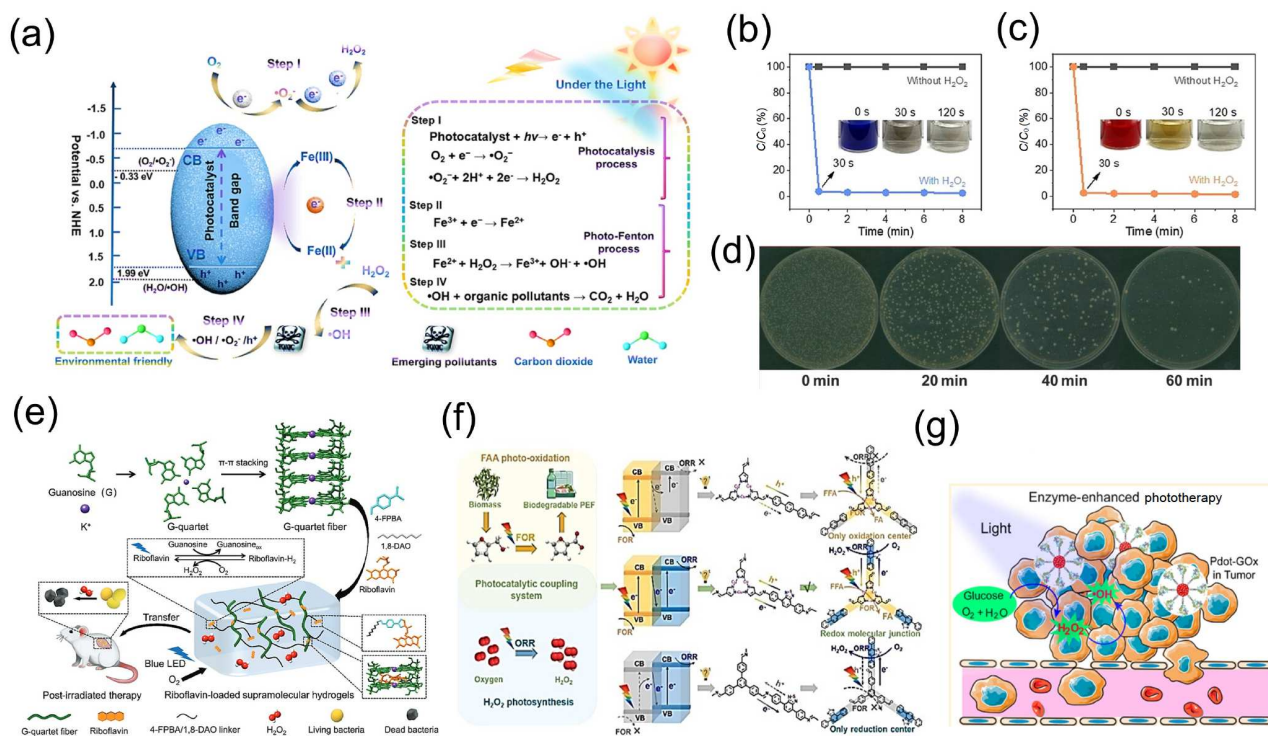


图 6 半导体光催化合成H₂O₂的应用。(a) 光催化自芬顿体系降解新兴污染物的机理示意图^[70]; H₂O₂溶液降解(b) MB和(c) MO^[24]; (d) 高熵氧化物光催化H₂O₂合成用于大肠杆菌抗菌实验^[39]; (e) 载核黄素超分子水凝胶辐照后产生H₂O₂用于抗菌治疗的示意图^[74]; (f) H₂O₂光合作用与FFA光氧化耦合示意图^[65]; (g) H₂O₂在体内光解示意图^[77]

Figure 6 The application of H₂O₂ synthesized by semiconductor photocatalysis. (a) Schematic mechanism of photocatalytic autophenton system degradation of emerging pollutants^[70]; H₂O₂ solution degradation of (b) MB and (c) MO^[24]; (d) high entropy oxides photocatalytic H₂O₂ synthesis for *E. coli* antimicrobial experiments^[39]; (e) schematic illustration of the production of H₂O₂ for antimicrobial therapy after irradiation of a riboflavin-loaded supramolecular hydrogel^[74]; (f) H₂O₂ photosynthesis coupled with FFA photo-oxidation schematically^[65]; (g) Schematic diagram of H₂O₂ photolysis *in vivo*^[77]

人^[71]制备了一种磁性可回收的Ag/s-(Co₃O₄/NiFe₂O₄) II型异质结光催化剂, 能够从纯水中产生大量H₂O₂, 实现原位降解四环素。Liu等人^[72]构建了ZnO@Fe₃O₄复合材料(ZFCM-5)用于对硝基苯酚的高级氧化, ZFCM-5作为光催化剂的同时也是Fenton催化剂, Fe²⁺可以与自身产生的H₂O₂反应产生更多的•OH用于对-硝基苯酚的分解。Shao等人^[24]在模拟废水处理中使用超疏水COF光催化剂光催化产生的H₂O₂溶液, 通过Fenton反应降解甲基蓝(MB)和甲基橙(MO), 在浓度100 ppm的MB和MO中分别加入5.7 mmol L⁻¹ H₂O₂溶液后, 两种有机染料在0.5 min内均能完全降解(图6(b), (c))。高浓度H₂O₂对水消毒具有更高的可行性。传统的光催化系统难以直接合成高浓度H₂O₂, Huang等人^[25]结合了流体三相反应器和真空烘箱, 开发了光合成-浓缩串联系统, 不仅提高了H₂O₂的浓度, 还减少了H₂O₂的损失, 为实际应用如水消毒提供了高浓度的H₂O₂, 展示了其在实际应用中的广泛前景。

在医疗生活中, H₂O₂稀溶液适用于医用伤口消毒及环境消毒。光催化产生的H₂O₂可以进一步转化为•OH等氧活性物质, 可以用于原位杀菌。在这方面, Shao等人^[73]利用ZnIn₂S₄/g-C₃N₄催化剂实现可见光驱动的原位H₂O₂生产, 原位产生的H₂O₂可以迅速激活成强氧化性的•OH进行杀菌, 能够实现在25 min内完全清除大肠杆菌, 在60分钟后杀灭98%的金黄色葡萄球菌。Shao等人^[24]利用具有全氟烷基官能团的超疏水COF光催化剂, 使用光催化产生的H₂O₂溶液对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌进行抗菌测试, 杀菌效果显著, 两种细菌的生长被完全抑制。此外, 利用10% ZnO/g-C₃N₄光催化产生H₂O₂, 原位灭菌率可达97.4%^[55]。Ling等人^[39]将高熵氧化物(HEO)半导体光催化剂在室外太阳光照射下产生的高浓度的H₂O₂溶液, 直接用于抗菌实验时, 大肠杆菌的存活率显著降低(图6(d))。Du等人^[74]在G4水凝胶上负载核黄素用于光催化H₂O₂合成, 所产生的H₂O₂能够有效杀死革兰氏阳性/阴性细菌以及多重耐药细

菌, 杀菌率超过99.999%, 示意图见图6(e). He等人^[21]利用双室反应器空间分离光催化剂和细菌, 通过在微生物室中添加Fe(II)来触发Fenton反应, 使用扩散过来的H₂O₂产生·OH, 实现细菌灭活的同时光催化剂不发生明显的结构变化, 在实际水体消毒应用具有极大潜力.

光催化H₂O₂合成可以参与串联反应进行耦合氧化, 进一步提高太阳能到化学能的转化效率. 将光氧化反应与光催化O₂还原相结合, 既可以有效进行O₂还原, 同时氧化产物也具有化学价值, 最大化了能源利用效率. Moon等人^[75]将醇氧化和O₂还原结合在一起, 实现了无电子给体光催化, 通过光激发苯甲醇自催化醇氧化, 显著提高了H₂O₂和苯甲醛的产量. 除了醇类转化为醛类或酸类, 光催化H₂O₂合成还可以耦合生物物质的高价值转化. Chang等人^[65]制备了一系列具有氧化还原分子结的COFs用于光催化H₂O₂合成, 并与糠醇(FFA)光氧化反应相耦合(图6(f)), 将FFA转化为高附加值的糠酸(FA), Cu₃-BT-COF表现出最佳的光催化耦合反应性能, 其H₂O₂产率可达187000 μmol L⁻¹ g⁻¹, FA产率高达575 mmol L⁻¹ g⁻¹. H₂O₂还可以作为反应中间体, 即先产生H₂O₂和H₂, 然后H₂O₂进一步分解为O₂和H₂O, 可以提高光解水产生氢气和氧气的速率^[76].

此外, 光催化产生的H₂O₂还可用于生物治疗. 由于恶性肿瘤对葡萄糖的吸收率很高, 而葡萄糖氧化酶能有效催化葡萄糖氧化, 同时产生H₂O₂. 在光照射下, 原位生成的H₂O₂被光解, 产生·OH, 从而杀死癌细胞. Chang等人^[77]通过体外实验表明, 纳米粒子浓度为0.2 μg mL⁻¹, 光剂量为大约120 J cm⁻², 癌细胞就会被摧毁, 目前已在异种移植小鼠体内观察到了明显的肿瘤生长抑制作用, 表明酶强化光疗(EEPT)有望用于癌症治疗, 作用机理见图6(g). 除此之外, 光催化过程产生的H₂O₂可以被H₂O₂响应材料利用, 通过分解H₂O₂产生氧气, 缓解肿瘤缺氧问题, 从而增强光动力学疗法(PDT)的效果^[78].

5 总结与展望

本文对近期半导体光催化H₂O₂合成领域的研究进

展进行了综述. 与其他典型光催化反应(如CO₂还原、N₂固定、H₂O裂解等)不同, 光催化H₂O₂合成无论是在热力学还是动力学都更易发生, 而产物的化学活性也使得该反应的性能评估与应用场景具有一定的独特性. 近年来, 随着表征技术和材料合成方法的进步, 半导体光催化H₂O₂合成在理论与实验研究中取得了系列突破. 于此, 我们系统介绍了光催化H₂O₂合成反应机理及其研究方法, 总结了反应器、检测方法对性能关键参数评估的影响, 列举了几类典型H₂O₂合成光催化剂及其调控策略, 总结了当前光催化H₂O₂合成的若干典型应用.

尽管已经取得了诸多进展, 半导体光催化H₂O₂合成研究仍面临诸多挑战. (1) 在反应机制研究方面, 不同材料体系的活性位点、反应路径的准确识别依旧存在困难: 一方面, 光催化H₂O₂合成过程可能涉及多条反应路径并存现象, 目前鲜有定量研究的报道; 另一方面, 聚合物半导体、COF等体系在光催化反应中存在复杂的表面动态重构、自由基/非自由基电荷转移等, 难以识别相关过程对反应性能的准确贡献. (2) 目前半导体光催化H₂O₂性能评估存在挑战: 在催化剂结构之外, 半导体光催化H₂O₂性能还与反应器、溶剂体系、气氛等因素密切相关; 同时, 大多数报道主要关注纯水体系性能评估, 而忽略了实际应用场景下复杂微环境对体系性能的影响. (3) 半导体光催化H₂O₂合成应用场景极为有限: 大部分研究主要停留在催化剂H₂O₂产率、表观量子效率、太阳能转化效率等参数评估, 少部分研究所涉及的应用也主要局限在染料降解、消毒杀菌、(半反应)耦合氧化.

针对上述挑战, 我们认为, 未来需要: (1) 开展系统的反应机制研究, 利用原位技术(如原位红外、原位XPS、原位Raman等)和激发态表征手段(如荧光光谱、瞬态吸收等)对反应路径、催化剂结构、光生电荷转移等进行定量分析; (2) 倡导、建立光催化H₂O₂性能评估标准, 对于非标准条件提供若干标准催化剂性能对比; (3) 发展光催化H₂O₂合成的产物分离与存储方法, 将光催化H₂O₂合成技术与其他技术串联、耦合, 实现在化学品选择性氧化、生物治疗等领域的应用拓展.

参考文献

- 1 Hou H, Zeng X, Zhang X. Production of hydrogen peroxide by photocatalytic processes. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17356–17376
- 2 Kato S, Jung J, Suenobu T, et al. Production of hydrogen peroxide as a sustainable solar fuel from water and dioxygen. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3756

- 3 Zhang F, Zhang D, Wang L, et al. Facilitating H^+ ion heterolysis using lattice strained Pd-tipped Au nanorods for direct H_2O_2 synthesis in pure water. *Appl Surf Sci*, 2023, 640: 158398
- 4 Hayat A, Ajmal Z, Alzahrani A Y A, et al. The photocatalytic H_2O_2 production: design strategies, photocatalyst advancements, environmental applications and future prospects. *Coord Chem Rev*, 2025, 522: 216218
- 5 Teng Z, Zhang Q, Yang H, et al. Atomically dispersed antimony on carbon nitride for the artificial photosynthesis of hydrogen peroxide. *Nat Catal*, 2021, 4: 374–384
- 6 Liu R, Chen Y, Yu H, et al. Linkage-engineered donor–acceptor covalent organic frameworks for optimal photosynthesis of hydrogen peroxide from water and air. *Nat Catal*, 2024, 7: 195–206
- 7 Habarugira F N, Yao D, Miao W, et al. Synergy of sodium doping and nitrogen defects in carbon nitride for promoted photocatalytic synthesis of hydrogen peroxide. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 109886
- 8 Zhang X, Gao D, Zhu B, et al. Enhancing photocatalytic H_2O_2 production with Au co-catalysts through electronic structure modification. *Nat Commun*, 2024, 15: 3212
- 9 Zhao C, Li H, Yin Y, et al. Non-radical mediated photocatalytic H_2O_2 synthesis in conjugate-enhanced phenolic resins with ultrafast charge separation. *Angew Chem Int Ed*, 2024, e202420895
- 10 Tan H, Zhou P, Liu M, et al. Al– N_3 bridge site enabling interlayer charge transfer boosts the direct photosynthesis of hydrogen peroxide from water and air. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 31950–31960
- 11 Zhang X, Su H, Cui P, et al. Developing Ni single-atom sites in carbon nitride for efficient photocatalytic H_2O_2 production. *Nat Commun*, 2023, 14: 7115
- 12 Li S, Dong G, Hailili R, et al. Effective photocatalytic H_2O_2 production under visible light irradiation at g- C_3N_4 modulated by carbon vacancies. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 190: 26–35
- 13 Liu T, Pan Z, Vequizo J J M, et al. Overall photosynthesis of H_2O_2 by an inorganic semiconductor. *Nat Commun*, 2022, 13: 1034
- 14 Li R, Zhang D, Shi Y, et al. Developing a built-in electric field in CdS nanorods by modified MoS_2 for highly efficient photocatalytic H_2O_2 production. *J Catal*, 2022, 416: 322–331
- 15 Zhao Y, Zhang S, Wu Z, et al. Regulation of d-band center of TiO_2 through fluoride doping for enhancing photocatalytic H_2O_2 production activity. *Chin J Catal*, 2024, 60: 219–230
- 16 Wang S, Xie Z, Zhu D, et al. Efficient photocatalytic production of hydrogen peroxide using dispersible and photoactive porous polymers. *Nat Commun*, 2023, 14: 6891
- 17 Peng H, Yang H, Han J, et al. Defective ZnIn_2S_4 nanosheets for visible-light and sacrificial-agent-free H_2O_2 photosynthesis via $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ redox. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 27757–27766
- 18 Ma M G, Wei Y X, Wei H J, et al. Recent progress in charge separation of photocatalysts facilitated by polarization (in Chinese). *Hans J Chem Eng Technol*, 2024, 14: 54–63 [马明广, 魏云霞, 魏慧娟, 等. 极化促进光催化剂电荷分离的最新进展. *化学工程与技术*, 2024, 14: 54–63]
- 19 Shi H, Li S, Wang M, et al. Accurate modulation of NiS cocatalysts on the photoelectron transfer sites of BiVO_4 for photocatalytic H_2O_2 generation. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 3884–3890
- 20 Zhao Y, Gao J, Yang Z, et al. Efficient exciton dissociation in ionically interacted methyl viologen and polymeric carbon nitride for superior H_2O_2 photoproduction. *ACS Catal*, 2023, 13: 2790–2801
- 21 He Y, Zhao J, Sham Y T, et al. Efficient hydrogen peroxide photosynthesis over CdS/COF for water disinfection: the S-scheme pathway, oxygen adsorption, and reactor design. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 17552–17563
- 22 Yu Z, Zhao J, Wu Y, et al. Sustainable and continuous flow preparation of high-concentration H_2O_2 by visible-light-activated molecular oxygen oxidation of lower alcohols. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 13320–13332
- 23 Wang T H, Chen M J, Lai Y J S, et al. High-efficiency photocatalytic H_2O_2 production in a dual optical– and membrane–fiber system. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 6465–6473
- 24 Shao C, Yu X, Ji Y, et al. Perfluoroalkyl-modified covalent organic frameworks for continuous photocatalytic hydrogen peroxide synthesis and extraction in a biphasic fluid system. *Nat Commun*, 2024, 15: 8023
- 25 Huang H, Zhang Q, Shi R, et al. Synergistic effect of triphase interface and fluid control for efficient photosynthesis of residue-free H_2O_2 . *Appl Catal B-Environ*, 2022, 317: 121731
- 26 Pieber B, Shalom M, Antonietti M, et al. Continuous heterogeneous photocatalysis in serial micro-batch reactors. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9976–9979
- 27 Cambié D, Bottecchia C, Straathof N J W, et al. Applications of continuous-flow photochemistry in organic synthesis, material science, and water treatment. *Chem Rev*, 2016, 116: 10276–10341
- 28 Klassen N V, Marchington D, McGowan H C E. H_2O_2 determination by the I_3^- method and by KMnO_4 titration. *Anal Chem*, 1994, 66: 2921–2925
- 29 Diesen V, Jonsson M. Formation of H_2O_2 in TiO_2 photocatalysis of oxygenated and deoxygenated aqueous systems: a probe for photocatalytically

- produced hydroxyl radicals. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 10083–10087
- 30 Sahel K, Elsellami L, Mirali I, et al. Hydrogen peroxide and photocatalysis. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 188: 106–112
- 31 He C, Lei J, Li X, et al. Proton-enriched alginate–graphene hydrogel microreactor for enhanced hydrogen peroxide photosynthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202406143
- 32 Park S, Kumar S, Maier C S, et al. Simultaneous chemical mapping of live biofilm microenvironmental pH and hydrogen peroxide in real time with a triple scanning electrochemical microscopy Tip. *Anal Chem*, 2023, 95: 6332–6340
- 33 Duan S, Lu W, Peng Y, et al. *In situ* quantification of H₂O₂ generated on photocatalytic BiVO₄ films by chemical micromotors. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7: 13936–13942
- 34 Freese T, Meijer J T, Feringa B L, et al. An organic perspective on photocatalytic production of hydrogen peroxide. *Nat Catal*, 2023, 6: 553–558
- 35 Huang Y, Wang L, Chen B, et al. Detecting hydrogen peroxide reliably in water via ion chromatography: a method evaluation update and comparison in the presence of interfering components. *Environ Sci-Water Res Technol*, 2020, 6: 2396–2404
- 36 Wei H, Wang E. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H₂O₂ and glucose detection. *Anal Chem*, 2008, 80: 2250–2254
- 37 Zhang Y, Li Y K, Xin X, et al. Internal quantum efficiency higher than 100% achieved by combining doping and quantum effects for photocatalytic overall water splitting. *Nat Energy*, 2023, 8: 504–514
- 38 Huang Y, Shen M, Yan H, et al. Achieving a solar-to-chemical efficiency of 3.6% in ambient conditions by inhibiting interlayer charges transport. *Nat Commun*, 2024, 15: 5406
- 39 Ling H, Sun H, Lu L, et al. Sustainable photocatalytic hydrogen peroxide production over octonary high-entropy oxide. *Nat Commun*, 2024, 15: 9505
- 40 Li F, He Q, Li F, et al. Materials for hydrogen peroxide production via photocatalysis (in Chinese). *Prog Chem*, 2023, 35: 330–348 [李锋, 何清运, 李方, 等. 光催化产过氧化氢材料. 化学进展, 2023, 35: 330–348]
- 41 Li X, Chen C, Zhao J. Mechanism of photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ surfaces under visible light irradiation. *Langmuir*, 2001, 17: 4118–4122
- 42 Shiraishi Y, Kanazawa S, Tsukamoto D, et al. Selective hydrogen peroxide formation by titanium dioxide photocatalysis with benzylic alcohols and molecular oxygen in water. *ACS Catal*, 2013, 3: 2222–2227
- 43 Song A, Jing D, Hines M A. Rutile surface reactivity provides insight into the structure-directing role of peroxide in TiO₂ polymorph control. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 27343–27352
- 44 Bak T, Li W, Nowotny J, et al. Photocatalytic properties of TiO₂: evidence of the key role of surface active sites in water oxidation. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 9465–9473
- 45 Dai D, Bao X, Zhang Q, et al. Construction of Y-doped BiVO₄ photocatalysts for efficient two-electron O₂ reduction to H₂O₂. *Chem Eur J*, 2023, 29: e202203765
- 46 Wang Y, Liu L, Wei Y, et al. Synergy of Ag and interfacial oxygen vacancies on TiO₂ for highly efficient photocatalytic production of H₂O₂. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 50879–50886
- 47 Abd Rahim I H, Lee X Y, Alotabi A S, et al. Photocatalytic H₂O₂ production over photocatalysts prepared by phosphine-protected Au₁₀₁ nanoparticles on WO₃. *Catal Sci Technol*, 2024, 14: 3909–3923
- 48 Yang Y, Wang C, Hu Z, et al. Accelerated sonochemical fabrication of MIn₂S₄ (M = Zn, Mg, Ni, Co) for ultra-high photocatalytic hydrogen peroxide production. *Ultrason Sonochem*, 2024, 106: 106903
- 49 Li F, Tang X, Hu Z, et al. Boosting the hydrogen peroxide production over In₂S₃ crystals under visible light illumination by gallium ions doping and sulfur vacancies modulation. *Chin J Catal*, 2023, 55: 253–264
- 50 Ahmed M T, Abdullah H, Kuo D H. Photocatalytic H₂O₂ generation over microsphere carbon-assisted hierarchical indium sulfide nanoflakes via a two-step one-electron pathway. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 29224–29235
- 51 Bai C W, Liu L L, Chen J J, et al. Circumventing bottlenecks in H₂O₂ photosynthesis over carbon nitride with iodine redox chemistry and electric field effects. *Nat Commun*, 2024, 15: 4718
- 52 Zhou J, Shan T, Zhang F, et al. A novel dual-channel carbon nitride homojunction with nanofibrous carbon for significantly boosting photocatalytic hydrogen peroxide production. *Adv Fiber Mater*, 2024, 6: 387–400
- 53 Li Y, Han C, Sui Y, et al. Site engineering of linear conjugated polymers to regulate oxygen adsorption affinity for boosting photocatalytic production of hydrogen peroxide without sacrificial agent. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 675: 560–568
- 54 Ma L, Gao Y, Wei B, et al. Visible-light photocatalytic H₂O₂ production boosted by frustrated lewis pairs in defected polymeric carbon nitride nanosheets. *ACS Catal*, 2024, 14: 2775–2786
- 55 Geng X, Wang L, Zhang L, et al. H₂O₂ production and *in situ* sterilization over a ZnO/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129722
- 56 Zhang Q, Gu K, Dong C, et al. Polymeric carbon nitride edged with spatially isolated donor and acceptor for sunlight-driven H₂O₂ synthesis and *in-*

- situ* utilization. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202417591
- 57 Liu L, Gao M Y, Yang H, et al. Linear conjugated polymers for solar-driven hydrogen peroxide production: the importance of catalyst stability. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 19287–19293
 - 58 Shiraishi Y, Takii T, Hagi T, et al. Resorcinol–formaldehyde resins as metal-free semiconductor photocatalysts for solar-to-hydrogen peroxide energy conversion. *Nat Mater*, 2019, 18: 985–993
 - 59 Dash S, Tripathy S P, Subudhi S, et al. Ag/Pd bimetallic nanoparticle-loaded Zr-MOF: an efficacious visible-light-responsive photocatalyst for H₂O₂ and H₂ production. *Energy Adv*, 2024, 3: 1073–1086
 - 60 Qiu J, Yao J. Ligand Functionalization of metal-organic frameworks for photocatalytic H₂O₂ production. *Eur J Inorg Chem*, 2024, 27: e202300773
 - 61 Kondo Y, Hino K, Kuwahara Y, et al. Photosynthesis of hydrogen peroxide from dioxygen and water using aluminium-based metal–organic framework assembled with porphyrin- and pyrene-based linkers. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 9530–9537
 - 62 Choi J Y, Check B, Fang X, et al. Photocatalytic hydrogen peroxide production through functionalized semiconductive metal–organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2024, jacs.4c00681
 - 63 Song J, Liang C, Li B, et al. Efficient and selective H₂O₂ production through uranyl-assisted photocatalytic oxygen reduction reaction process in a uranium-organic framework. *Sci China Chem*, 2024, 67: 2274–2281
 - 64 Shu C, Yang X, Liu L, et al. Mixed-linker strategy for the construction of sulfone-containing D–A–A covalent organic frameworks for efficient photocatalytic hydrogen peroxide production. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202403926
 - 65 Chang J, Shi J, Li Q, et al. Regulation of redox molecular junctions in covalent organic frameworks for H₂O₂ photosynthesis coupled with biomass valorization. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202303606
 - 66 Liu Y, Li L, Sang Z, et al. Enhanced hydrogen peroxide photosynthesis in covalent organic frameworks through induced asymmetric electron distribution. *Nat Synth*, 2025, 4: 134–141
 - 67 Yu H, Zhang F, Chen Q, et al. Vinyl-group-anchored covalent organic framework for promoting the photocatalytic generation of hydrogen peroxide. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402297
 - 68 Xu T, Wang Z, Zhang W, et al. Constructing photocatalytic covalent organic frameworks with aliphatic linkers. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 20107–20115
 - 69 Luo Y, Zhang B, Liu C, et al. Sulfone-modified covalent organic frameworks enabling efficient photocatalytic hydrogen peroxide generation via one-step two-electron O₂ reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202305355
 - 70 Chen Z, Yan Y, Lu C, et al. Photocatalytic self-Fenton system of g-C₃N₄-based for degradation of emerging contaminants: a review of advances and prospects. *Molecules*, 2023, 28: 5916
 - 71 Kumar U, Kuntail J, Kumar A, et al. *In-situ* H₂O₂ production for tetracycline degradation on Ag/s-(Co₃O₄/NiFe₂O₄) visible light magnetically recyclable photocatalyst. *Appl Surf Sci*, 2022, 589: 153013
 - 72 Liu Q, Zhou L, Liu L, et al. Magnetic ZnO@Fe₃O₄ composite for self-generated H₂O₂ toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol. *Compos Part B-Eng*, 2020, 200: 108345
 - 73 Shao Y, Hu J, Yang T, et al. Significantly enhanced photocatalytic *in-situ* H₂O₂ production and consumption activities for efficient sterilization by ZnIn₂S₄/g-C₃N₄ heterojunction. *Carbon*, 2022, 190: 337–347
 - 74 Du P, Shen Y, Zhang B, et al. A H₂O₂-supplied supramolecular material for post-irradiated infected wound treatment. *Adv Sci*, 2023, 10: 2206851
 - 75 Moon B C, Bayarkhuu B, Zhang K A I, et al. Solar-driven H₂O₂ production via cooperative auto- and photocatalytic oxidation in fine-tuned reaction media. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 5082–5092
 - 76 Liu J, Liu Y, Liu N, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science*, 2015, 347: 970–974
 - 77 Chang K, Liu Z, Fang X, et al. Enhanced phototherapy by nanoparticle-enzyme via generation and photolysis of hydrogen peroxide. *Nano Lett*, 2017, 17: 4323–4329
 - 78 Yang N, Xiao W, Song X, et al. Recent advances in tumor microenvironment hydrogen peroxide-responsive materials for cancer photodynamic therapy. *Nano-Micro Lett*, 2020, 12: 15

补充材料

表S1 不同光催化剂光催化H₂O₂合成的催化活性总结

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “半导体光催化过氧化氢合成研究进展”

Research progress on semiconductor-based photocatalytic hydrogen peroxide synthesis

Xiao-Yu Dong¹, Hui Wang^{1*}, Xiao-Dong Zhang^{1*} & Yi Xie^{2*}¹ Hefei National Research Center for Microscale Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China² State Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

* Corresponding authors, E-mail: wanghuig@ustc.edu.cn; zhxid@ustc.edu.cn; yxie@ustc.edu.cn

Semiconductor-based photocatalysis provides a sustainable and green pathway for pursuing hydrogen peroxide (H_2O_2) production, showing great potential in the fields of pollutant degradation, chemical synthesis, and phototherapy. Compared with other photocatalytic reactions (like carbon dioxide reduction, nitrogen fixation, and water splitting), photocatalytic H_2O_2 production via molecular oxygen (O_2) reduction and/or water (H_2O) oxidation is more feasible in both thermodynamics and kinetics aspects. Moreover, the high chemical reactivity of H_2O_2 also endows the system with unique performance-evaluation methods and application scenarios. The above characteristics complicate the relevant investigations, and the photocatalytic-system design deserves more special attention. Recently, benefiting from the development of synthetic and characterization techniques, great progress has been made in semiconductor-based photocatalytic H_2O_2 production. In this work, we provide an overview of recent advances in the field of semiconductor-based photocatalytic H_2O_2 production.

In the first part, we summarize the mechanism of semiconductor-based photocatalytic H_2O_2 production. Typically, photocatalytic H_2O_2 production could undergo a series of reaction pathways, mainly involving electron-transfer-mediated O_2 reduction and hole-transfer-mediated H_2O oxidation. The versatile reaction pathways, on the one hand, make it difficult to quantitate the contributions of different processes, on the other hand, enable diverse optimization methods to be established. The characterization techniques for interrogating excited-state and structural properties involved in the reaction are also summarized. Moreover, we discuss the general optimization methodologies for pursuing advanced photocatalytic H_2O_2 production. To go further, we summarize recent progress in the performance evaluation of photocatalytic H_2O_2 production. Owing to the relatively high reactivity of H_2O_2 and the requirement of product separation, the reactor has been demonstrated to impact the performance of H_2O_2 production, where a continuous flow reactor has been widely employed in evaluating the photocatalytic performance. A series of methods for H_2O_2 detection are summarized, and their advantages and disadvantages are discussed. Besides, the key parameters for assessing the performance of photocatalytic H_2O_2 production including production rate, apparent quantum yield, and solar-to-chemical conversion efficiency are summarized. Then, we summarize the general materials for triggering photocatalytic H_2O_2 production, where metal oxides, metal sulfides, polymers, metal-organic frameworks, and covalent organic frameworks are presented. We discuss their advantages and disadvantages in aspects including chemical stability, light absorption, photogenerated charge carrier separation, and so on. The progress in these catalyst systems is summarized, where the general optimization strategies and photocatalytic performance are presented. In the fourth part, we present the application scenarios of semiconductor-based photocatalytic H_2O_2 production. Compared with other traditional methods for H_2O_2 synthesis, the photocatalytic one usually gives rise to a relatively low H_2O_2 yield. Such low-yield H_2O_2 production not only raises requirements for developing product-enrichment strategies but also inspires researchers to pay attention to those application scenarios with low H_2O_2 concentration demand. In this context, the applications of semiconductor-based photocatalytic H_2O_2 production are mainly limited to those scenarios in pollutant treatment, sterilization, and phototherapy. In addition, the coupling between photocatalytic H_2O_2 production and oxidative organic transformations is also getting considerable attention by virtue of its advantage in gaining concomitant generation of high-value chemicals and boosting the yield of H_2O_2 generation. At the end of the review, we discuss several major challenges in semiconductor-based photocatalytic H_2O_2 generation. The challenges in mechanism investigation (like reactive-site identification, reaction-pathway recognition, surface structure reconstruction, etc.), standard methods for photocatalytic performance evaluation (like reactor, solvent, and atmosphere), and application scenario exploration are presented, followed by a brief discussion of the possible solutions.

semiconductor, photocatalysis, hydrogen peroxide, charge carriersdoi: [10.1360/TB-2024-1296](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1296)