中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 9 期: 962 ~ 974
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 庆祝北京理工大学建校暨化学学科创立80周年专刊

# 基于聚合物氮化碳用于光合成$H_2O_2$的研究

王浩桢, 韩庆*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081
*通讯作者, E-mail: qhan@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-22; 接受日期: 2020-06-24; 网络版发表日期: 2020-08-18
国家自然科学基金(编号: 21575014, 21905025)、北京市自然科学基金(编号: 2184122)、中央高校基本科研业务专项资金(编号: 2018CX01017)和北京理工大学青年研究基金资助项目

**摘要** 双氧水($H_2O_2$)是一种重要的无机化工产品, 在生物、化学、制药和环境等领域应用广泛. 工业上生产$H_2O_2$的方法主要为蒽醌法, 这种方法不仅消耗的能量大, 还会带来严重的环境污染. 光合成$H_2O_2$主要利用太阳能、水和氧气来制造$H_2O_2$, 既能减少污染, 又能降低成本, 因此引起了科学界的广泛研究. 本文围绕聚合物氮化碳基材料用于光合成$H_2O_2$的研究, 总结近年来聚合物氮化碳材料的合成、改性及其在光合成$H_2O_2$领域应用的研究进展, 同时也探讨了聚合物氮化碳基催化剂在光合成$H_2O_2$领域面临的挑战和发展前景.

**关键词** 聚合物氮化碳, 合成, 改性, 光催化, 双氧水

## 1 引言

双氧水($H_2O_2$)是一种重要且被广泛应用的环保无害的氧化剂, 它发生氧化反应的副产物只有水[1]. 双氧水还是理想的储能材料, 有着高的能量密度, 相比于氢气, 其更容易存储和运输[2]. 总之, 双氧水作为化工产品广泛应用于有机合成、环保等领域, 在化工生产中扮演着重要的角色. 现在工业上生产双氧水的方法为蒽醌(anthraquinone, AQ)法[3], 或直接将$H_2$与$O_2$进行混合[4,5]. 但是前者需要高温高压, 有很高的能量消耗, 并且还会产生污染废物, 而后者有很大的爆炸危险性, 且反应还需要使用贵金属作为助催化剂[6,7]. 相比之下, 光合成$H_2O_2$是在太阳光照射下, 利用光催化剂将水和氧气氧化还原成$H_2O_2$. 太阳能取之不尽用之不竭, 并且在光催化过程中也几乎无废物产生, 因此光合成$H_2O_2$被认为是非常有前景的绿色合成$H_2O_2$途径[8]. 目前, 对于光合成$H_2O_2$体系的研究尚处于初步阶段, 开发新型、高效、稳定、廉价的光催化剂是科学家们的研究重点.

聚合物氮化碳是一种主要由碳、氮两种元素组成的类石墨结构的二维层状材料[9~14], 具有独特的电子结构和光学性质、优异的化学稳定性、结构易于调控、无毒廉价等特点, 因而成为当前光催化领域的研究热点[15~19]. 近几年, 基于聚合物氮化碳用于光合成$H_2O_2$引起了世界范围的广泛关注[20]. 然而氮化碳的光谱响应范围窄, 光生电荷容易发生再结合, 电子传导能力差, 且其在合成过程中存在聚集和黏连, 导致比表面积较低, 这些问题严重制约了氮化碳光催化剂的推广应用[21~33]. 针对这些问题, 科学家们开展了氮化碳的改性工作来提高其光合成$H_2O_2$活性并取得了一些重

引用格式: Wang H, Han Q. Recent advances of polymer carbon nitrides toward photosynthesis of hydrogen peroxide. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 962–974, doi: 10.1360/SSC-2020-0093

© 2020 《中国科学》杂志社 

要进展. 基于此, 本文系统总结了氮化碳基光催化剂光合成$H_2O_2$的机理以及高性能合成$H_2O_2$的氮化碳基光催化剂的设计与制备, 并将从构建异质结构、形貌调控、分子工程、元素掺杂四个方面展开论述, 最后探讨了氮化碳基材料在光合成$H_2O_2$领域面临的挑战以及发展前景.

## 2　聚合物氮化碳的结构与合成

### 2.1　聚合物氮化碳的结构

聚合物氮化碳是一种半导体层状材料, 理论上存在两种结构: 一种是由三嗪环($C_3N_3$)为基本结构单元并通过末端N原子相连的结构(图1(a)), 另一种是以三-*s*-三嗪/七嗪环($C_6N_7$)为基本结构单元并通过末端N原子相连的结构[34~36](图1(b)). 这两种结构的稳定性会受到N原子的电子环境和氮化物的孔洞尺寸的影响. 通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算得到三-*s*-三嗪/七嗪环形成的密勒胺(也称作g-$C_3N_4$)结构更稳定[16,37,38], 因此成为当前光催化领域的研究热点.

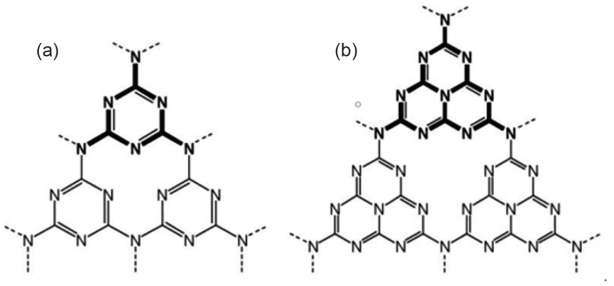



**图 1**　聚合物氮化碳的两种结构. (a) 三嗪环为基本单元; (b) 七嗪环为基本单元[38]

**Figure 1**　(a) Triazine- and (b) heptazine-based polymeric carbon nitride [38].

### 2.2　聚合物氮化碳的合成

目前合成氮化碳的主要方法有热聚合法[39~48]、硬模板法[49~51]、软模板法[52~54]、溶剂热法[55,56]、电化学沉积法[57]、微波合成法[58,59]、固相合成法[60,61]和离子热法[62]等.

#### 2.2.1　热聚合法

热聚合法主要是通过对含氮和碳的前驱体(如氨腈、双氰胺、三聚氰胺、硫脲、尿素等)进行烧结(通常煅烧温度为450~650℃之间)得到氮化碳产物, 是最常用的一种合成方法. 2009年, Wang等[40]采用氨腈为前驱体合成出g-$C_3N_4$. 在煅烧过程中氨腈发生了加聚和缩聚反应, 在203℃时变为双氰胺, 在234℃时变为三聚氰胺, 当温度达到390℃时, 三聚氰胺发生重排形成七嗪环, 而在温度达到520℃时就会形成聚合物g-$C_3N_4$ (图2). 随后, Schnick等[41,42]报道了热聚双氰胺胍盐制备g-$C_3N_4$的过程, 他们也证实了在合成过程中有三聚氰胺中间物的出现. 在这些工作基础上, Yan等[43]通过在不同温度下煅烧三聚氰胺, 得到了不同C/N比的g-$C_3N_4$, 当反应温度从500到580℃时, C/N比从0.721变为0.742.

大量工作表明通过改变前体可以得到具有不同物理化学性质的氮化碳[44~48]. 当用含S的硫脲作为前驱体时, 其制备的g-$C_3N_4$片会连接和堆叠得更为紧密, 从而提高g-$C_3N_4$的聚合度[44]. 例如, Zhang等[45]报道了在不用无机聚合物的基质下直接烧结硫脲得到高聚合度的g-$C_3N_4$. 而用含O的尿素作前驱体得到的g-$C_3N_4$有着高比表面积和多孔结构[46,47]. Zhang等[48]报道了直接在550℃烧结尿素得到g-$C_3N_4$产物, 它的比表面积为69.6 $m^2\ g^{-1}$, 孔体积为0.321 $cm^3\ g^{-1}$. 热聚合法由于操作简单而被广泛用于合成氮化碳基光催化材料, 但是

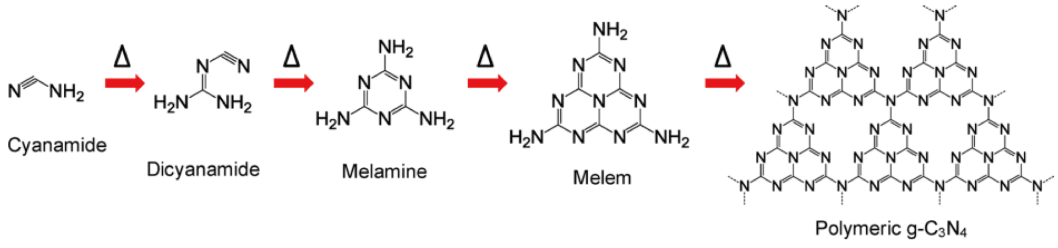



**图 2**　用氨腈作前驱体制备g-$C_3N_4$的反应路径[39]

**Figure 2**　Reaction pathway for the preparation of g-$C_3N_4$ using cyanamide as the precursor[39].

氮化碳在热聚合成过程中存在聚集和黏连的现象, 导致其比表面积较小, 量子效率低. 针对这个问题, 科研人员发展了大量改性手段以提高氮化碳基催化剂光合成$H_2O_2$的性能.

### 2.2.2 硬模板法

利用硬模板法将纳米结构、多孔结构引入g-$C_3N_4$体系中可以显著提高催化活性. 如采用硅纳米球、有序的介孔硅等作为硬模板, 氨腈等含碳、氮化合物为前驱体, 通过前驱体直接附着在模板表面或进入模板孔洞内部并发生聚合来实现模板结构的复制, 从而合成出纳米结构g-$C_3N_4$[49,50], 如g-$C_3N_4$一维纳米结构、g-$C_3N_4$孔洞结构、g-$C_3N_4$空心结构等[49~51] (图3). 由于合成的纳米结构化的g-$C_3N_4$具有更大的比表面积, 因此会暴露更多的反应位点, 从而提升光合成$H_2O_2$的性能. 然而, 硬模板法必须要去除模板才能得到纯的纳米结构化g-$C_3N_4$, 因而需要使用大量的有机试剂(如HF、$NH_4HF_2$等), 这不仅过程繁琐而且会造成环境污染.

### 2.2.3 软模板法

为了克服硬模板法涉及的问题, 科学家们开发出软模板法, 即利用表面活性剂、离子液体、两亲性嵌段聚合物等不同软模板剂, 使氮化碳前驱体在其中聚合来合成不同纳米结构的g-$C_3N_4$[52~54]. 例如, 利用三聚氰胺前驱体和普朗尼克P123表面活性剂结合可以制备出蠕虫状的g-$C_3N_4$, 其比表面积高达90 $m^2\ g^{-1}$, 而且它的吸收边红移到800 nm处[53]. Wang等[54]采用离子液体$BmimBF_4$ (1-butyl-3-methyli-midazolium tetrafluoroborate)作为软模板剂, 使其和双氰胺前体热聚制备出了介孔g-$C_3N_4$, 同时成功引入了B、F杂原子到g-$C_3N_4$体系中(图4). 软模板法不仅不涉及繁琐的除模板过程, 还可以在构筑纳米结构同时引入不同的杂原子, 进而实现g-$C_3N_4$能带结构的调控和高比表面积的构筑, 这些都将有助于光合成$H_2O_2$.

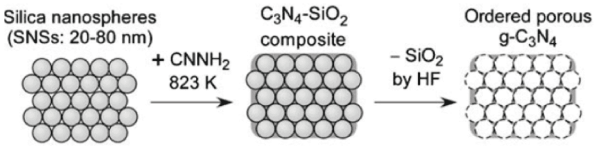



**图 3** 利用硬模板法制备有序孔状g-$C_3N_4$[51]
**Figure 3** The synthesis of ordered porous g-$C_3N_4$ by hard-template method [51].

### 2.2.4 溶剂热法

溶剂热法是指在密闭体系(如高压反应釜)内, 以有机物或水作为溶剂, 在一定温度和溶液的自生压力下, 发生反应的一种合成方法[55,56]. 这种方法操作简单, 适合制备不同形貌的氮化碳. 例如, Zhu课题组[55]用三聚氰胺作为原料, $CCl_4$作为溶剂, 在290℃高压釜中反应分别制备了长度为几十μm的g-$C_3N_4$纳米带和长度为几μm的g-$C_3N_4$纳米管. Wang课题组[56]选择三聚氰胺(MA)和三聚氰氯(CC)为原料, 用乙腈溶剂进行热处理(图5(a))制备出了均一的g-$C_3N_4$纳米带(图5(b)). 溶剂热法虽然操作相对简单, 但是由于反应釜的体积和原料的溶解度有限, 故这种方法得到的样品数量较少, 因此较少被采用. 本课题组[21,27]利用水作为反应溶剂, 以双氰胺为前体, 通过溶剂热反应制备了g-$C_3N_4$纳米网片以及由介孔纤维组装的三维网络状结构的g-$C_3N_4$, 其展示出高效的催化活性.

### 2.2.5 其他方法

除了上述方法, 目前报道的还有电化学沉积法、

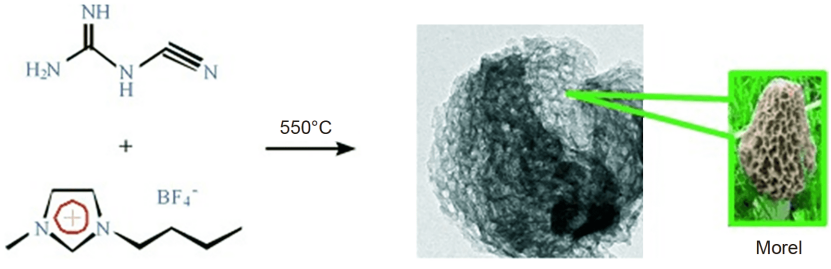



**图 4** 利用软模板法制备介孔g-$C_3N_4$[54] (网络版彩图)
**Figure 4** The synthesis of mesoporous g-$C_3N_4$ by soft-template method [54] (color online).

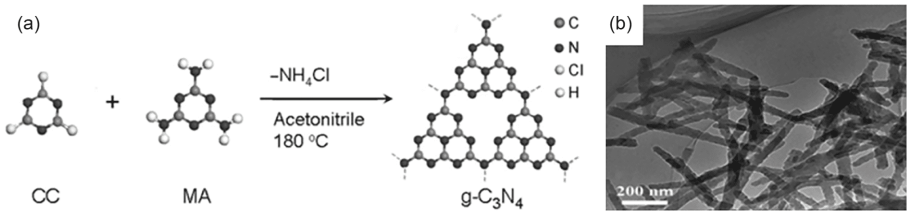



**图 5**　g-$C_3N_4$纳米带的制备过程(a)和TEM图(b)[56]
**Figure 5**　(a) The preparation and (b) TEM image of the g-$C_3N_4$ nanobelts [56].

微波合成法、固相反应法和离子热法. 电化学沉积法是通过电沉积过程来完成材料的制备, 这种方法一般用来制备薄膜型材料. 通常是先把前驱体溶于溶液, 然后再沉积在固态基底上完成[57]. 例如, Cao等[57]选择氧化铟锡(ITO)作电极, 提前在其表面修饰上一层$SiO_2$纳米球, 以此作为模板, 然后把ITO放入含有双氰胺的丙酮溶液中进行电化学沉积, 制备出直径为800 nm~1.1 μm的g-$C_3N_4$空心球. 微波合成法是指在微波条件下, 利用其加热迅速的优点来促使反应物快速反应, 常用于晶体氮化碳的合成[58,59]. 微波合成具有加热速度快、热能利用效率高、节约能源、无公害等特点. 例如, Guo等[58]利用三聚氰胺和三聚氰胺酸的超分子聚集体, 通过微波辅助热分解法合成了高晶度的氮化碳材料, 这种材料的结构缺陷明显变少, 光生电荷能更有效分离. 固相反应法通常是在高温高压条件下, 让含有三嗪结构单元的化合物与含氮的化合物反应来制备g-$C_3N_4$的方法[60,61]. 离子热法利用金属氯化物等熔融盐作为反应溶剂, 通过固相混合, 在高温高压下实现碳氮键的断裂与重组, 最终形成氮化碳材料[62].

## 3　聚合物氮化碳的改性及其在光合成$H_2O_2$中的应用

对于光合成$H_2O_2$, 一般会涉及以下几个反应[63~66]:

$$H_2O+2h^+ \rightarrow 1/2O_2+2H^+ \quad (1)$$

$$O_2+2e^-+2H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (2)$$

$$H_2O+1/2O_2 \rightarrow H_2O_2\ \Delta G^\circ = 117\ \text{kJ mol}^{-1} \quad (3)$$

$$O_2+4e^-+4H^+ \rightarrow 2H_2O \quad (4)$$

$$O_2+e^-+H^+ \rightarrow \cdot OOH \quad (5)$$

$$OH^-+h^+ \rightarrow \cdot OH \quad (6)$$

$$H_2O_2+2h^+ \rightarrow O_2+2H^+ \quad (7)$$

$$R\text{-}CH_2OH+2h^+ \rightarrow R\text{-}CHO+2H^+ \quad (8)$$

方程式(1)是$H_2O$被空穴($h^+$)氧化产生$O_2$的反应, 此过程产生的$O_2$可以成为方程式(2)反应(proton-coupled-electron-transfer, PCET)中原料的来源. 例如, 有些研究测试合成$H_2O_2$, 虽然只是在反应前15 min通入$O_2$, 但在长达几个小时的测试中依然会产生$H_2O_2$, 原因在于方程式(1)的发生, 从而源源不断地产生后续反应所需的$O_2$. 方程式(3)表明合成$H_2O_2$是需要能量输入才能完成, 而这个能量来源可以是太阳能. 本文介绍的大多光催化体系都是利用方程式(1)~(3)来合成$H_2O_2$的. 方程式(4)是$O_2$发生的四电子反应, 最终得到的产物为$H_2O$, 它通常在光合成$H_2O_2$反应中与方程式(2)是竞争关系. g-$C_3N_4$既能发生$O_2$二电子反应, 也能发生$O_2$四电子反应, 因此提高$H_2O_2$产量要促进$O_2$发生二电子反应. $O_2$二电子还原反应还可分为一步两电子反应, 即方程(2); 或两步单电子反应, 即方程式(5): $O_2$先得到一个电子和一个质子, 变为•OOH, •OOH再接受一个质子, 生成$H_2O_2$, 但这一转化需要存在较高浓度的•OOH才能发生. 有研究利用光生空穴来氧化反应溶液中的$OH^-$得到•OH, 随后两个•OH结合生成$H_2O_2$, 即方程式(6), 通常这种体系是同时进行方程式(2)和(6), 这样对$h^+$和$e^-$的利用效率更高, 但是氧化$OH^-$所需的电势为+1.99 V, 而g-$C_3N_4$的价带电势为+1.6 V, 不足以发生反应(6), 需要结合价带电势更正的物质才可发生. 此外, $H_2O_2$在紫外光的照射下也会发生分解反应, 被光生$h^+$氧化, 即方程式(7). 当反应采用有机试剂(常为醇类物质)作为牺牲剂, 会发生副反应(8).

2014年, Shiraishi等[67]将g-$C_3N_4$用于光合成双氧水

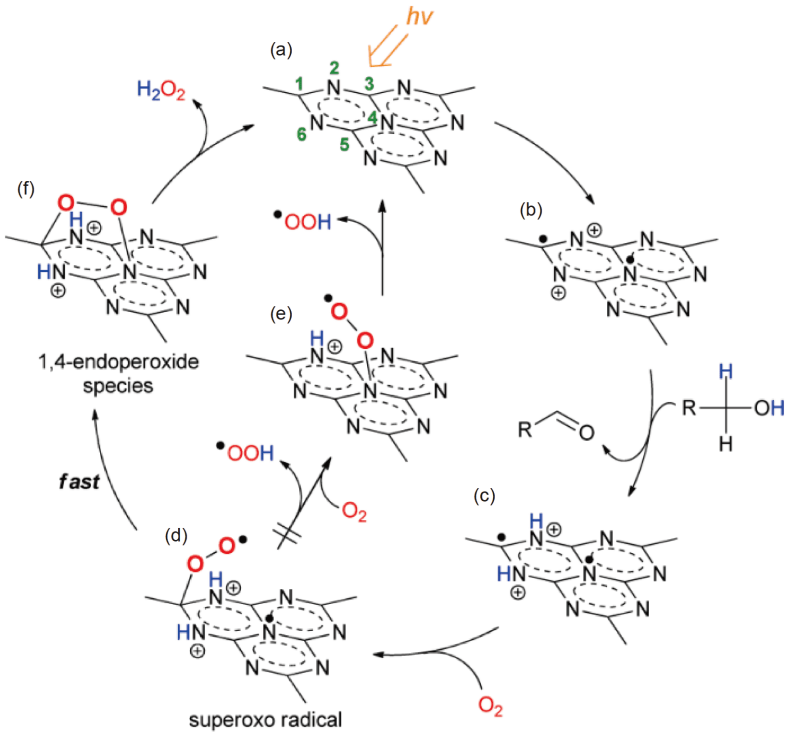



**图 6** g-$C_3N_4$光合成$H_2O_2$的机理[67] (网络版彩图)
**Figure 6** Proposed mechanism of the photosynthesis of $H_2O_2$ by using g-$C_3N_4$ [67] (color online).

(图6). 他们利用醇作为牺牲剂发现g-$C_3N_4$在受到光照后, 会在1,4位点产生电子, 在2,6位点产生空穴(图6(b)). 随即醇上的$\alpha$-和$\beta$-氢转移到2,6位点上(图6(c)), 这时$O_2$的一端与1或4位点相连(图6(d)), 它的另一端则与4或1位点相连, 在g-$C_3N_4$表面快速形成1,4-内过氧化物(图6(f)), 从而发生$O_2$二电子反应, 最终生成双氧水, 变回最初状态(图6(a)). 此外, 在$O_2$的一端与1或4位点相连形成超氧自由基后(图6(d)), 超氧自由基的另一端也可与一个质子结合形成过氧化物自由基(•OOH)(图6(d)→(e)), 然后一个新的氧气分子与剩余的另一个$e^-$结合(图6(e)), 再生成一个•OOH, 最终回到最初的状态(图6(a)). 在醇类物质作为牺牲剂情况下, g-$C_3N_4$合成双氧水的选择性达到了90%.

原始氮化碳在发生光催化反应时, 受光激发后产生的电子和空穴很快就会发生再结合, 在未参与反应前就已经消失, 这会极大地限制反应的进行. 此外, 原始氮化碳的比表面积小, 暴露的反应活性位点也较少. 针对上述存在的问题, 科学家们开展了构建异质结构、形貌调控、分子工程、元素掺杂等改性工作来解决原始氮化碳的缺点, 提高光合成$H_2O_2$的性能.

### 3.1 异质结构

氮化碳基异质结通常是由半导体g-$C_3N_4$和另一种半导体或者助催化剂构建形成[39], 构建异质结构可以使光生电子和空穴分别存储在不同物质上, 还原和氧化反应分别在不同地方发生, 促进光生电荷的快速转移和利用, 有力地抑制光生电荷的再结合[68~71].

#### 3.1.1 与半导体复合

通过将g-$C_3N_4$与具有不同带隙结构的半导体复合, 由于两种半导体导带、价带电势不同导致形成内建电场以促进光生电子-空穴的定向迁移, 进而有效抑制电子-空穴对复合. 目前, 研究人员通过共聚、自组装等方法把六方氮化硼(*h*-BN)[68,69]、黑磷(BP)[70,71]等与g-$C_3N_4$进行复合而形成异质结构. 例如, He等[69]把g-$C_3N_4$与*h*-BN结合, 形成二维异质结. 负载g-$C_3N_4$到*h*-BN可以使光催化剂的带隙变窄, 增加其光吸收, 并且由于g-$C_3N_4$的导带较*h*-BN的导带更负, *h*-BN的价带

较g-$C_3N_4$的价带更正，在光照下使g-$C_3N_4$的光生$e^-$转移到*h*-BN上，*h*-BN的光生$h^+$转移到g-$C_3N_4$上，抑制了电荷再结合. 该体系在不用助催化剂下实现了高性能地合成$H_2O_2$. Zheng等[70]用超声协助一步液相剥离法制备了g-$C_3N_4$/BP异质结用于光合成$H_2O_2$. 由于g-$C_3N_4$的导带较BP的导带更负，g-$C_3N_4$的价带较BP的价带更正，在光照下g-$C_3N_4$的导带电子和价带空穴分别转移到BP的导带和价带上. 并且由于BP是一种有着高的载流子迁移率的材料[71]，因此该体系可以有效地促进光生电荷的分离和迁移，提高产生活性氧的能力，进而提高$H_2O_2$的产量. Xiong等[72]用超声协助液相法制备了rGO修饰的BP量子点(rGO@BPQDs), 并使其锚定在介孔g-$C_3N_4$(CN)上，两者之间通过π-π相互作用结合在一起形成异质结. 异质结中的内建电场促进了光生电子从CN的导带迁移到rGO@BPQDs的导带，并阻止了光生空穴从CN的价带转移到rGO@BPQDs的价带，这极大地促进了光生电荷的分离，从而促进了$H_2O_2$的合成(图7).

与上述g-$C_3N_4$基异质结不同, g-$C_3N_4$基Z型催化剂是在光照条件下，g-$C_3N_4$和另一种半导体分别产生光生电子和空穴，此时发生氧化反应的催化剂上的电子与发生还原反应的催化剂中的空穴通过两相间载流子介质进行传递后发生复合，剩余的光生电子和空穴迁移至催化剂表面分别发生还原反应和氧化反应，这种体系的光催化剂有着高的空穴氧化和电子还原能力[73~75]. 例如，Yang等[76]将苝酰亚胺(perylene imides, PI)与g-$C_3N_4$结合从而构建了全固态“Z体系”异质结, 光生$e^-$和$h^+$分别分布在两种物质上，这有效地促进了电荷分离. 其中PI的价带电势为+2.08 V，可以用来氧化$OH^-$为•OH，从而合成$H_2O_2$，使g-$C_3N_4$的“单通道”光合成$H_2O_2$变为现在的“双通道”光合成$H_2O_2$. Wang等[77]利用$Cu_2(OH)PO_4$在近红外光处的强吸收，使其与g-$C_3N_4$进行复合，形成全光谱响应的“Z体系”. 其中$Cu_2(OH)PO_4$价带的$h^+$用来氧化$OH^-$为•OH，然后两个•OH结合生成$H_2O_2$；而g-$C_3N_4$导带的$e^-$用来还原$O_2$发生二电子反应, 从而合成$H_2O_2$ (图8).

### 3.1.2　与助催化剂复合

在光合成$H_2O_2$过程中，如果$O_2$通过单电子反应路径生成$H_2O_2$会降低对光生电荷的利用效率，这会导致更多的光生电荷因为没有被及时利用而发生再结合. 通过将g-$C_3N_4$与能接受光生电子的助催化剂(还原氧化石墨烯rGO[78]、碳纳米管CNT[79]、多金属氧酸盐POMs[80])复合, 可以增强g-$C_3N_4$对光生电子的利用, 抑制$O_2$发生单电子反应, 使其直接发生二电子反应, 从而减少电荷再结合. 例如，Hirai课题组[78]在构建PDI/g-$C_3N_4$的基础上，引入了rGO助催化剂. 在g-$C_3N_4$/PDI/rGO体系中，光生$e^-$从g-$C_3N_4$/PDI部分转移到rGO上, 并在其上面发生$O_2$的二电子反应，而留在g-$C_3N_4$/PDI上的$h^+$直接用来氧化$H_2O$得$O_2$，因此该体系合成$H_2O_2$的太阳能化学转化效率(solar-to-chemical conversion, SCC)高达0.2% (图9). 碳纳米管凭借自身独特的电学性质也能有效促进电荷的利用. Zhao等[79]用酰胺化反应使碳纳米管与g-$C_3N_4$结合，在甲酸的作用下$O_2$发生二电子反应生成$H_2O_2$，最终合成$H_2O_2$的量为32.6 μmol $h^{-1}$. 他们测试出体系的转移电子数*n*=1.96, 而纯g-$C_3N_4$为1.29，证实了CNT的存在促进了$e^-$的产生和转移，从而促进$O_2$发生二电子反应生成$H_2O_2$.

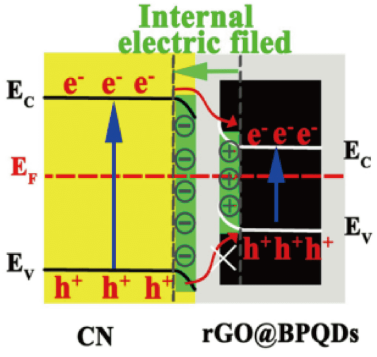



**图 7**　CN/rGO@BPQDs的光生电荷转移图[72] (网络版彩图)
**Figure 7**　The photogenerated charge transfer of CN/rGO@BPQDs [72] (color online).

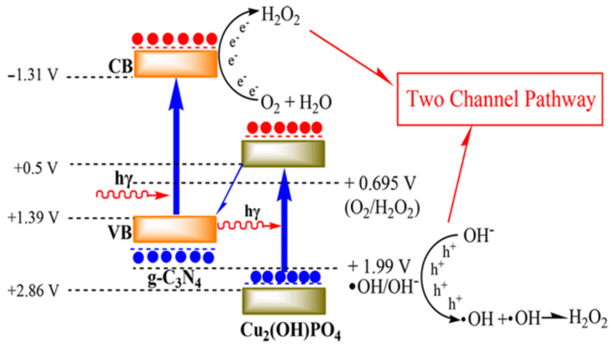



**图 8**　“双通道”光合成$H_2O_2$的机理图[77] (网络版彩图)
**Figure 8**　The scheme of photosynthesis of $H_2O_2$ by “two channel” route [77] (color online).

Zhao等[80]通过有机连接剂将多酸$[PW_{11}O_{39}]^{7-}$($PW_{11}$)与三维有序大孔g-$C_3N_4$共价结合形成3DOM g-$C_3N_4$-$PW_{11}$. 作者用5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide, DMPO)捕获•OOH, 对该体系进行电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)测试, 证明了该体系主要发生的是$O_2$二电子还原反应.

### 3.2 形貌调控

构建纳米结构可以显著提高g-$C_3N_4$的表面积, 增加反应活性位点, 进而显著增强光催化性能. 例如, Ou等[81]利用自组装方法制备了g-$C_3N_4$三维网状气凝胶, 实现了光催化合成$H_2$和$H_2O_2$. Yin等[82]制备了类松果状的氮化碳量子点复合物, 由于类松果状会呈现出更多暴露的活性位点, 可以与更多$O_2$结合, 故其光合成$H_2O_2$性能得以提升. Zhou等[83]将超薄分级多孔磷掺杂的g-$C_3N_4$(即P-mMCNNS-*x*, *x*为掺杂磷的量(mg), 其中当*x*为25时性能最优)用于光合成$H_2O_2$, 超薄和分级多孔结构促进了光反应物质的转移, 并缩短了电子转移的距离, P掺杂促进了光电荷的利用. 作者对P-mMCNNS-25与块状g-$C_3N_4$(bulk g-$C_3N_4$, 即bulk CN)、介孔g-$C_3N_4$纳米片(mCNNS)、同时含有介孔大孔的g-$C_3N_4$纳米片(mMCNNS)进行了性能测试, 其中P-mMCNNS-25的$H_2O_2$产量高达到1083 μmol $g^{-1}$ $h^{-1}$, 是块状g-$C_3N_4$产量的7倍(图10).

### 3.3 分子工程

通过改变g-$C_3N_4$的分子结构可以有效调节其电子结构. 常见的分子工程方法有引入功能分子基团[84−90]、碳缺陷[91]、氮缺陷[92~94].

#### 3.3.1 引入功能分子

在分子层面上使g-$C_3N_4$的七嗪环通过共价键与功能分子结合可以有效地提高光生电荷的分离并提高光合成$H_2O_2$的选择性, 从而提高合成$H_2O_2$的性能[84−88]. 例如, Hirai课题组[84]选择了一系列缺电子酰亚胺物质来改进g-$C_3N_4$的性能. 他们通过在653 K下煅烧, 将联苯二酰亚胺(biphenyl diimide, BDI)单元通过酰胺键嫁接到g-$C_3N_4$体系中(g-$C_3N_4$/BDI) (图11(a)). DFT计算表明, 光照下产生的$e^-$分布在g-$C_3N_4$七嗪环上, 而$h^+$分布在BDI上, 从而有效抑制电荷再结合. 最终合成$H_2O_2$的SCC高达0.13%. 之后, 该课题组还将均苯四甲酸二酰

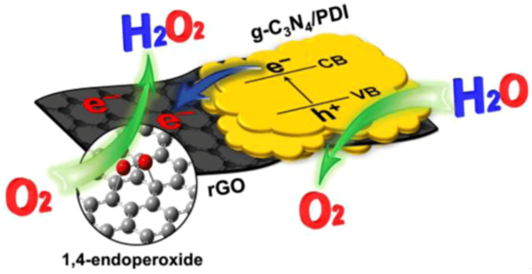



**图 9** g-$C_3N_4$/PDI/rGO光合成$H_2O_2$机理图[78] (网络版彩图)
**Figure 9** Schematic illustration of the proposed mechanism of photosynthesis of $H_2O_2$ on g-$C_3N_4$/PDI/rGO [78] (color online).

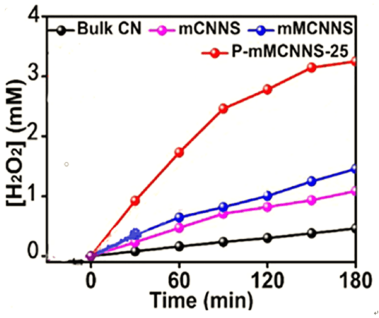



**图 10** Bulk CN、mCNNS、mMCNNS和P-mMCNNS-25的$H_2O_2$产量之比[83] (网络版彩图)
**Figure 10** The photocatalytic $H_2O_2$ production for bulk CN, mCNNS, mMCNNS and P-mMCNNS-25 [83] (color online).

亚胺(pyromellitic diimide, PDI)单元通过酰胺键连接到g-$C_3N_4$中. 实验结果表明PDI单元的引入可以使g-$C_3N_4$价带发生正向移动, 同时保留了导带用于发生$O_2$二电子还原的电势[85], 该体系的SCC为0.1%. 由于BDI、PDI单元只能在两方向成键, 使得氮化碳结合得并不紧密, 故该课题组将三向性的苯六甲酸三酰亚胺(mellitic triimide, MTI)单元通过酰胺键引入到g-$C_3N_4$中[86] (图11(b)), 使得g-$C_3N_4$更紧密地结合在一起, 从而促进了g-$C_3N_4$面内和层间的电荷转移, 加快光生电荷的利用, 进而极大地提升了光合成$H_2O_2$的效率. 除了引入上述缺电子分子到g-$C_3N_4$的结构中, 苯单元也可以被引入来改变性能. Kim等[87]为了解决g-$C_3N_4$的光生电荷快速再结合以及低的可见光吸收等问题, 用苯环取代g-$C_3N_4$中的叔N, 从而由苯环连接七嗪环, 这使得g-$C_3N_4$面内对称性被扰乱, 从原先的对称性好的结构变为不规则的几何机构, 这种结构扰乱促进了电荷的空间分离, 有效地抑制了电荷再结合, 该体系合成$H_2O_2$的能力是g-$C_3N_4$的3倍左右. 由于蒽醌能更好地促进$O_2$

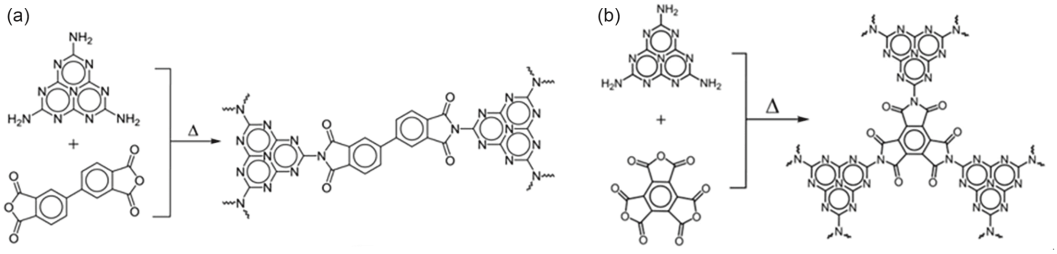



**图 11**　(a) g-$C_3N_4$/BDI和(b) g-$C_3N_4$/MTI的合成[84,86]
**Figure 11**　The synthesis of (a) g-$C_3N_4$/BDI; (b) g-$C_3N_4$/MTI [84,86].

发生二电子还原反应，提高合成$H_2O_2$的选择性. 因此科学家将蒽醌分子以酰胺键与g-$C_3N_4$的七嗪环相连，在异丙醇作为电子给体的情况下，该体系的$H_2O_2$产量为361 μmol $g^{-1}$ $h^{-1}$, 是纯g-$C_3N_4$的4.4倍[88].

通过改变引入功能基团分子的种类可以有效地调控氮化碳基材的物理化学性质，进而影响其催化活性. Hirai课题组[89]研究了介孔g-$C_3N_4$表面上的(–$NH_2$)基团对光合成$H_2O_2$的影响. 他们利用$SiO_2$作为模板, 制备了不同比表面积即含有不同–$NH_2$基团量的g-$C_3N_4$，发现比表面积从56 $m^2$ $g^{-1}$增加到160 $m^2$ $g^{-1}$时，双氧水的产量随之增加，但是当比表面积增加到228 $m^2$ $g^{-1}$时，合成$H_2O_2$的量却出现降低, 即–$NH_2$基团的数量增加到一定程度后，合成双氧水的量不增反减，这是由于–$NH_2$基团会成为$O_2$发生四电子反应的活性位点，促进$O_2$发生四电子反应，从而减少$H_2O_2$的产生(图12). Tian等[90]在KOH协助下对尿素进行热聚合, 制备出氰基(–C≡N)修饰g-$C_3N_4$. 由于氰基的的存在使g-$C_3N_4$带隙变窄, 导带正向移动，并能够提高光生电荷的产生、转移和寿命，因此，这种氰基修饰的g-$C_3N_4$比起纯g-$C_3N_4$，其合成$H_2O_2$能力提高了5.4倍.

### 3.3.2　引入碳、氮缺陷

Li等[91]通过在Ar气下煅烧g-$C_3N_4$制备出富含碳缺陷(Cv)的g-$C_3N_4$ (图13). 碳缺陷的存在减少了g-$C_3N_4$的对称性, 产生了$e^-$的离域效应, 使g-$C_3N_4$有更多的激发$e^-$和更窄的带隙. 并且碳缺陷还提供了$O_2$的吸附位点，结合其与–$NH_2$的共同作用，从而使$O_2$由两步单电子反应变为一步两电子反应. 在不用任何牺牲剂的情况下，该体系双氧水的产量比纯g-$C_3N_4$提高了14倍. 与碳缺陷相似，氮缺陷的存在也能促进g-$C_3N_4$上光生电荷的转移和利用. Zhu等[92]用$NaBH_4$还原g-$C_3N_4$来给其引入N缺陷和氰基. 这使得g-$C_3N_4$的价带和导带发生正向移动，带隙变窄，从而更有利于发生$O_2$的二电子还原反应. 并且氰基容易得到$e^-$, 进而使g-$C_3N_4$的最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级上的$e^-$转移到其上面，从而使聚合物上的$e^-$和$h^+$更容易发生分离, 抑制电荷的再结合. 该体系在水中光合成双氧水的SCC达到了0.26%, 420 nm下的表观量子效率(apparent quantum yields, AQY)达到4.3%. 而Shi等[93]用肼还原块状g-$C_3N_4$(BCN)，制备了含有孔洞结构的氮缺陷g-$C_3N_4$ (DCN) (图14). 在g-$C_3N_4$的七嗪环单元上引入N缺陷扩大了其的光吸收范围，提高了其产双氧水的能力. 此外，Xie等[94]研究了g-$C_3N_4$上两种

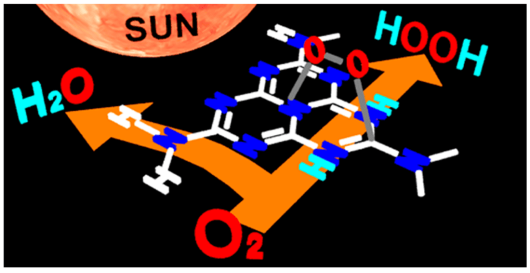



**图 12**　介孔g-$C_3N_4$上的–$NH_2$基团作为氧气发生四电子还原反应的活性位点[89] (网络版彩图)
**Figure 12**　The –$NH_2$ functional group on g-$C_3N_4$ as the active sites for four-electron reduction of $O_2$ [89] (color online).

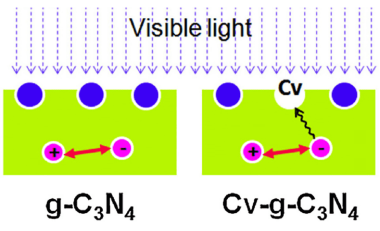



**图 13**　碳缺陷可以有效地阻止光生电荷的再结合[91] (网络版彩图)
**Figure 13**　Carbon vacancy could significantly inhibit the recombination of photogenerated carriers [91] (color online).

不同N缺陷的协同作用. 作者引入–$NH_x$缺陷和$N_{2C}$缺陷到g-$C_3N_4$, 前者可以促进电荷的转移, 后者可以促进$O_2$的活化, 最终$H_2O_2$产量为152.6 μmol $h^{-1}$.

### 3.4 元素掺杂

掺杂杂原子可以调节g-$C_3N_4$的带隙, 增强其光吸收, 促进其电荷的转移, 使其更利于发生光催化反应[95], 目前K、P、O、F、Br、Cl、Co元素已成功掺杂到氮化碳体系并用于光合成$H_2O_2$[96~101].

例如, Moon等[96]通过固态热聚法, 使三聚氰胺和$K_2HPO_4$(KPD)发生热聚反应, 从而把K、P、O元素引入到g-$C_3N_4$中(即KPD-CN-*x*, *x*为KPD用量(mmol), 当*x*为7.5时性能最优). K、P、O元素的存在增加了g-$C_3N_4$光生电荷的寿命, 促进其界面$e^-$转移到$O_2$, 并且还有效地阻止$H_2O_2$的分解. 由于引入了K、P、O元素到g-$C_3N_4$使其带上了负电荷, 从而在g-$C_3N_4$上产生捕获位点, 阻止电荷再结合, 促进双氧水的产生. 通过比较纯g-$C_3N_4$(CN)与KPD-CN-7.5的AQY和周转频率(turnover frequency, TOF), 可以明显看出后者对于光生电荷的利用更为充分(图15(a)). 经过48 h测试之后, KPD-CN-7.5的产量并无明显改变, 说明其有很好的稳定性(图15(b)). 而Zhang等[97]通过$NH_4X$ (X=Br, Cl)饱和溶液的水热后处理过程, 把卤素引入到g-$C_3N_4$中用于光合成$H_2O_2$. Hu等[99]把Pt负载在$K^+$掺杂的g-$C_3N_4$上(Pt-KCN), 通过调节$K^+$的浓度来调整g-$C_3N_4$的价带和导带位置, 进而促进$H_2$和$H_2O_2$的合成. Kim等[100]把六氟磷酸钾(potassium hexafluorophosphate, $KPF_6$)与三聚氰胺一起热聚合, 从而将$K^+$和$PF_6^-$引入g-$C_3N_4$中, 在420 nm下, 该体系的AQY高达24.3%, 是纯g-$C_3N_4$的26.1倍. K、P、F元素的引入增加了g-$C_3N_4$对光的吸收, 提高了电荷载流子的密度, 有效地阻止了电荷的再结合, 减少了$H_2O_2$的原位降解, 因此合成$H_2O_2$的能力得以显著提升.

除了上述元素, Co金属元素也被成功引入到氮化碳体系中. 例如, Chu等[101]在g-$C_3N_4$上同时引入氧化中心和还原中心, 并且使两者处于空间分离的位置. 他们先通过煅烧法来引入Co单原子到g-$C_3N_4$, 然后再发生化学反应, 引入蒽醌. 单原子Co通过形成配位键而分布在g-$C_3N_4$的面内, AQ与g-$C_3N_4$的边缘的氨基基团形成酰胺键而分布在边缘处, 单原子Co作为氧化中心, 用来氧化$H_2O$得到$O_2$, 而AQ则主要发生$O_2$的二电子还原反应, 提高合成双氧水的选择性(图16).

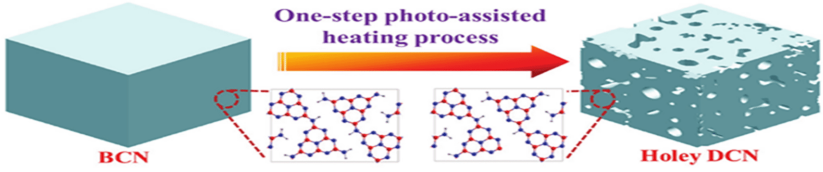



**图 14** 孔洞DCN的制备过程, 插图模拟了其结构(灰色、红色、蓝色球分别代表H、C、N)[93] (网络版彩图)

**Figure 14** Illustration of the preparation process of holey DCN, and the insets are their simulated structures (H, C, and N atoms are represented by the gray, red, and blue balls) [93] (color online)

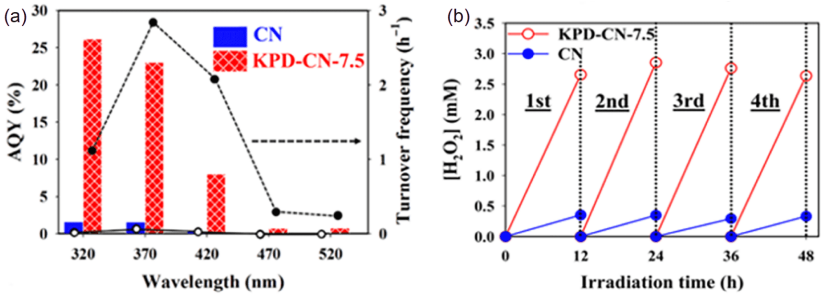



**图 15** (a) 纯CN和KPD-CN-7.5在单色光下合成$H_2O$的AQY(左轴)和TOF(右轴)之比; (b) 纯CN和KPD-CN-7.5光合成$H_2O_2$的稳定性测试[96] (网络版彩图)

**Figure 15** (a) Apparent quantum yield (AQY, left axis) and turnover frequency (right axis) of bare CN and KPD-CN-7.5 for $H_2O_2$ production with monochromatic light irradiation; (b) the photocatalytic synthesis of $H_2O_2$ for the bare CN and KPD-CN-7.5 [96] (color online).

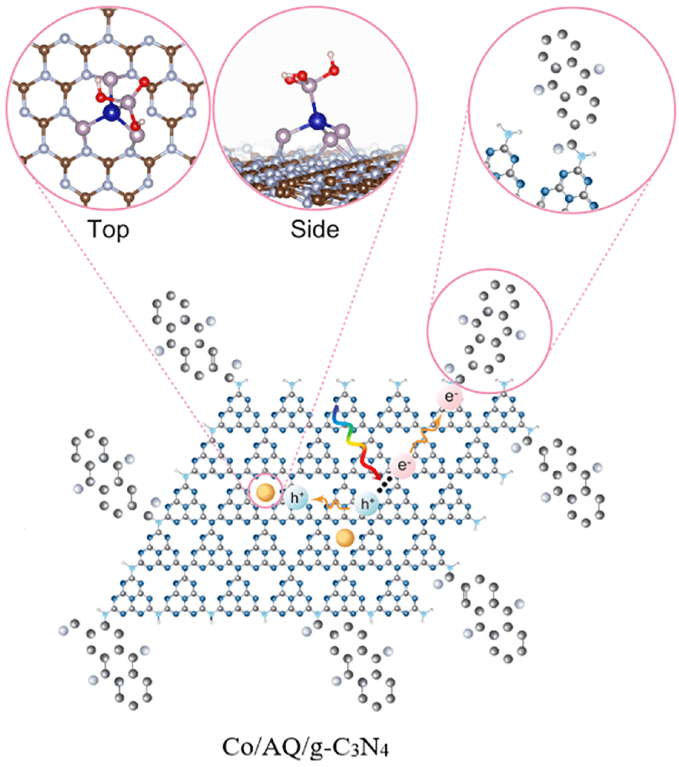



**图 16**　空间分离的Co单原子(作为氧化中心)和AQ(作为还原中心)分别分布在g-$C_3N_4$的面内和边缘[101] (网络版彩图)

**Figure 16**　Spatial separation of Co single atom (as oxidation center) and AQ (as reduction center) distributed on the center and the edge of g-$C_3N_4$ [101] (color online).

## 4　总结与展望

本文总结了聚合物氮化碳的主要合成和改性方法及其在光合成$H_2O_2$中的应用. 目前, 虽然基于聚合物氮化碳的研究取得了一些进展, 但是其在光合成$H_2O_2$中的研究处于初步研究阶段, 要实现其高效光合成$H_2O_2$, 更多深层次的信息或原理还有待探索. 首先, 氮化碳光生电荷容易发生再结合, 这极大地影响了光生电荷的有效利用. 因此, 需要发展新的先进技术制备出具有高载流子迁移效率的氮化碳基纳米复合材料以实现高效的光合成$H_2O_2$. 其次, g-$C_3N_4$的结构与合成$H_2O_2$速率的关系还不明确. 通过引入功能分子基团和缺陷协同作用策略, 并结合理论计算系统研究材料催化动力学和其活性之间的构效关系, 进而实现光合成$H_2O_2$的活性大幅度提升. 最后, 氮化碳光催化剂的$H_2O_2$分解率较高. 通过减少紫外光的照射或者引入更易反应的氧化半反应来消耗空穴可以有效阻止$H_2O_2$被空穴氧化而分解, 进而提高最终$H_2O_2$的产量.

## 参考文献

1　Choudhary V, Jana P. *J Catal*, 2007, 246: 434–439
2　Campos-Martin JM, Blanco-Brieva G, Fierro JLG. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6962–6984
3　Haider Z, Cho H, Moon G, Kim H. *Catal Today*, 2019, 335: 55–64
4　Yi Y, Wang L, Li G, Guo H. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 1593–1610
5　Samanta C. *Appl Catal A-General*, 2008, 350: 133–149
6　Freakley SJ, He Q, Harrhy JH, Lu L, Crole DA, Morgan DJ, Ntainjua EN, Edwards JK, Carley AF, Borisevich AY, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Science*, 2016, 351: 965–968

7 Edwards JK, Solsona B, Ntainjua N E, Carley AF, Herzing AA, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Science*, 2009, 323: 1037–1041
8 Hirakawa H, Shiota S, Shiraishi Y, Sakamoto H, Ichikawa S, Hirai T. *ACS Catal*, 2016, 6: 4976–4982
9 Wang L, Zhang Y, Chen L, Xu H, Xiong Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801955
10 Han Q, Cheng Z, Gao J, Zhao Y, Zhang Z, Dai L, Qu L. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1606352
11 Vu M, Sakar M, Hassanzadeh-Tabrizi SA, Do T. *Adv Mater Interfaces*, 2019, 6: 1900091
12 Han Q, Cheng Z, Wang B, Zhang H, Qu L. *ACS Nano*, 2018, 12: 5221–5227
13 Xu C, Han Q, Zhao Y, Wang L, Li Y, Qu L. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 1841–1846
14 Han Q, Hu C, Zhao F, Zhang Z, Chen N, Qu L. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4612–4619
15 Zhu J, Xiao P, Li H, Carabineiro SAC. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 16449–16465
16 Han Q, Zhao F, Hu C, Lv L, Zhang Z, Chen N, Qu L. *Nano Res*, 2015, 8: 1718–1728
17 Han Q, Chen N, Zhang J, Qu L. *Mater Horiz*, 2017, 4: 832–850
18 Zhang G, Lin L, Li G, Zhang Y, Savateev A, Zafeiratos S, Wang X, Antonietti M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9372–9376
19 Bai J, Han Q, Cheng Z, Qu L. *Chem Asian J*, 2018, 13: 3160–3164
20 Zeng X, Liu Y, Kang Y, Li Q, Xia Y, Zhu Y, Hou H, Uddin MH, Gengenbach TR, Xia D, Sun C, Mccarthy DT, Deletic A, Yu J, Zhang X. *ACS Catal*, 2020, 10: 3697–3706
21 Han Q, Wang B, Zhao Y, Hu C, Qu L. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11433–11437
22 Yu H, Shi R, Zhao Y, Bian T, Zhao Y, Zhou C, Waterhouse GIN, Wu LZ, Tung CH, Zhang T. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605148
23 Ling C, Niu X, Li Q, Du A, Wang J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14161–14168
24 Bai J, Lu B, Han Q, Li Q, Qu L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 38066–38072
25 Zhang G, Zang S, Wang X. *ACS Catal*, 2015, 5: 941–947
26 Lv C, Qian Y, Yan C, Ding Y, Liu Y, Chen G, Yu G. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 10246–10250
27 Han Q, Wang B, Gao J, Cheng Z, Zhao Y, Zhang Z, Qu L. *ACS Nano*, 2016, 10: 2745–2751
28 Tian N, Huang H, Wang S, Zhang T, Du X, Zhang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 267: 118697
29 Cui L, Liu S, Wang F, Li J, Song Y, Sheng Y, Zou H. *J Alloys Compd*, 2020, 826: 154001
30 Han Q, Wang B, Gao J, Qu L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10849–10853
31 Zhang S, Gu P, Ma R, Luo C, Wen T, Zhao G, Cheng W, Wang X. *Catal Today*, 2019, 335: 65–77
32 Zhu Z, Ma C, Yu K, Lu Z, Liu Z, Huo P, Tang X, Yan Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 268: 118432
33 Fan G, Du B, Zhou J, Yu W, Chen Z, Yang S. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 265: 118610
34 Wang Y, Vogel A, Sachs M, Sprick RS, Wilbraham L, Moniz SJA, Godin R, Zwijnenburg MA, Durrant JR, Cooper AI, Tang J. *Nat Energy*, 2019, 4: 746–760
35 Kroke E, Schwarz M, Horath-Bordon E, Kroll P, Noll B, Norman AD. *New J Chem*, 2002, 26: 508–512
36 Wang X, Blechert S, Antonietti M. *ACS Catal*, 2012, 2: 1596–1606
37 Ou H, Chen X, Lin L, Fang Y, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8729–8733
38 Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Müller JO, Schlögl R, Carlsson JM. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4893
39 Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. *Chem Rev*, 2016, 116: 7159–7329
40 Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
41 Lotsch BV, Schnick W. *New J Chem*, 2004, 28: 1129–1136
42 Lotsch BV, Schnick W. *Chem Mater*, 2005, 17: 3976–3982
43 Yan SC, Li ZS, Zou ZG. *Langmuir*, 2009, 25: 10397–10401
44 Zhang J, Sun J, Maeda K, Domen K, Liu P, Antonietti M, Fu X, Wang X. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 675–678
45 Zhang G, Zhang J, Zhang M, Wang X. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8083
46 Fang HB, Luo Y, Zheng YZ, Ma W, Tao X. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 4506–4514
47 Hong J, Wang Y, Wang Y, Zhang W, Xu R. *ChemSusChem*, 2013, 6: 2263–2268
48 Zhang Y, Liu J, Wu G, Chen W. *Nanoscale*, 2012, 4: 5300–5303
49 Kailasam K, Epping JD, Thomas A, Losse S, Junge H. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4668–4674
50 Huang J, Ho W, Wang X. *Chem Commun*, 2014, 50: 4338–4340

51 Fukasawa Y, Takanabe K, Shimojima A, Antonietti M, Domen K, Okubo T. *Chem Asian J*, 2011, 6: 103–109
52 Wang Y, Wang X, Antonietti M, Zhang Y. *ChemSusChem*, 2010, 3: 435–439
53 Yan H. *Chem Commun*, 2012, 48: 3430–3432
54 Wang Y, Zhang J, Wang X, Antonietti M, Li H. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3356–3359
55 Li J, Cao C, Zhu H. *Nanotechnology*, 2007, 18: 115605
56 Cui Y, Ding Z, Fu X, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11814–11818
57 Li C, Cao CB, Zhu HS. *Mater Lett*, 2004, 58: 1903–1906
58 Guo Y, Li J, Yuan Y, Li L, Zhang M, Zhou C, Lin Z. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14693–14697
59 Liu H, Chen D, Wang Z, Jing H, Zhang R. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 300–313
60 Zhang Z, Leinenweber K, Bauer M, Garvie LAJ, McMillan PF, Wolf GH. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7788–7796
61 Gu Y, Chen L, Shi L, Ma J, Yang Z, Qian Y. *Carbon*, 2003, 41: 2674–2676
62 Schwinghammer K, Mesch MB, Duppel V, Ziegler C, Senker J, Lotsch BV. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1730–1733
63 Torres-Pinto A, Sampaio MJ, Silva CG, Faria JL, M. T. Silva A. *Catalysts*, 2019, 9: 990
64 Shiraishi Y, Takii T, Hagi T, Mori S, Kofuji Y, Kitagawa Y, Tanaka S, Ichikawa S, Hirai T. *Nat Mater*, 2019, 18: 985–993
65 Hou H, Zeng X, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, anie.201911609
66 Compton OC, Osterloh FE. *J Phys Chem C*, 2008, 113: 479–485
67 Shiraishi Y, Kanazawa S, Sugano Y, Tsukamoto D, Sakamoto H, Ichikawa S, Hirai T. *ACS Catal*, 2014, 4: 774–780
68 Kofuji Y, Isobe Y, Shiraishi Y, Sakamoto H, Ichikawa S, Tanaka S, Hirai T. *ChemCatChem*, 2018, 10: 2070–2077
69 He Z, Kim C, Lin L, Jeon TH, Lin S, Wang X, Choi W. *Nano Energy*, 2017, 42: 58–68
70 Zheng Y, Yu Z, Ou H, Asiri AM, Chen Y, Wang X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705407
71 He D, Zhang Z, Xing Y, Zhou Y, Yang H, Liu H, Qu J, Yuan X, Guan J, Zhang Y. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123258
72 Xiong J, Li X, Huang J, Gao X, Chen Z, Liu J, Li H, Kang B, Yao W, Zhu Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 266: 118602
73 Kudo A, Yoshino S, Tsuchiya T, Udagawa Y, Takahashi Y, Yamaguchi M, Ogasawara I, Matsumoto H, Iwase A. *Faraday Discuss*, 2019, 215: 313–328
74 Li W, Wang X, Li M, He S, Ma Q, Wang X. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 268: 118384
75 Wang L, Zheng X, Chen L, Xiong Y, Xu H. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3454–3458
76 Yang L, Dong G, Jacobs DL, Wang Y, Zang L, Wang C. *J Catal*, 2017, 352: 274–281
77 Wang X, Han Z, Yu L, Liu C, Liu Y, Wu G. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 14542–14553
78 Kofuji Y, Isobe Y, Shiraishi Y, Sakamoto H, Tanaka S, Ichikawa S, Hirai T. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10019–10025
79 Zhao S, Guo T, Li X, Xu T, Yang B, Zhao X. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 725–732
80 Zhao S, Zhao X, Zhang H, Li J, Zhu Y. *Nano Energy*, 2017, 35: 405–414
81 Ou H, Yang P, Lin L, Anpo M, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10905–10910
82 Yin M, Chen X, Wan Y, Zhang W, Feng L, Zhang L, Wang H. *ChemCatChem*, 2020, 12: 1512–1518
83 Zhou L, Feng J, Qiu B, Zhou Y, Lei J, Xing M, Wang L, Zhou Y, Liu Y, Zhang J. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 267: 118396
84 Kofuji Y, Ohkita S, Shiraishi Y, Sakamoto H, Tanaka S, Ichikawa S, Hirai T. *ACS Catal*, 2016, 6: 7021–7029
85 Shiraishi Y, Kanazawa S, Kofuji Y, Sakamoto H, Ichikawa S, Tanaka S, Hirai T. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 13454–13459
86 Kofuji Y, Ohkita S, Shiraishi Y, Sakamoto H, Ichikawa S, Tanaka S, Hirai T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 6478–6485
87 Kim H, Gim S, Jeon TH, Kim H, Choi W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 40360–40368
88 Kim H, Choi Y, Hu S, Choi W, Kim JH. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 229: 121–129
89 Shiraishi Y, Kofuji Y, Sakamoto H, Tanaka S, Ichikawa S, Hirai T. *ACS Catal*, 2015, 5: 3058–3066
90 Tian J, Wang D, Li S, Pei Y, Qiao M, Li ZH, Zhang J, Zong B. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 8: 594–603
91 Li S, Dong G, Hailili R, Yang L, Li Y, Wang F, Zeng Y, Wang C. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 190: 26–35
92 Zhu Z, Pan H, Murugananthan M, Gong J, Zhang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 232: 19–25
93 Shi L, Yang L, Zhou W, Liu Y, Yin L, Hai X, Song H, Ye J. *Small*, 2018, 14: 1703142
94 Xie Y, Li Y, Huang Z, Zhang J, Jia X, Wang XS, Ye J. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 265: 118581
95 Liu Q, Shen J, Yu X, Yang X, Liu W, Yang J, Tang H, Xu H, Li H, Li Y, Xu J. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 248: 84–94

96 Moon G, Fujitsuka M, Kim S, Majima T, Wang X, Choi W. *ACS Catal*, 2017, 7: 2886–2895
97 Zhang C, Bai J, Ma L, Lv Y, Wang F, Zhang X, Yuan X, Hu S. *Diamond Related Mater*, 2018, 87: 215–222
98 Xue F, Si Y, Wang M, Liu M, Guo L. *Nano Energy*, 2019, 62: 823–831
99 Hu S, Sun X, Zhao Y, Li W, Wang H, Wu G. *J Taiwan Instit Chem Eng*, 2020, 107: 129–138
100 Kim S, Moon G, Kim H, Mun Y, Zhang P, Lee J, Choi W. *J Catal*, 2018, 357: 51–58
101 Chu C, Zhu Q, Pan Z, Gupta S, Huang D, Du Y, Weon S, Wu Y, Muhich C, Stavitski E, Domen K, Kim JH. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 6376–6382

# Recent advances of polymer carbon nitrides toward photosynthesis of hydrogen peroxide

Haozhen Wang, Qing Han*

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*
**Corresponding author (email: qhan@bit.edu.cn)*

**Abstract:** Hydrogen peroxide ($H_2O_2$) is a kind of basic inorganic chemical product, which has been extensively developed in biology, chemistry, pharmacy, and environmental protection. $H_2O_2$ is mainly produced by the energy-wasting and environmentally-harmful anthraquinone process in industry. Photocatalyic synthesis of $H_2O_2$ by utilizing solar energy, water and $O_2$ can reduce the production cost and the environment pollution, therefore has brought a hot-spot of research. In this review, we summarize the recent research advances in synthesizing and modificating polymer carbon nitride-based photocatalysts, and their applications in the photosynthesis of $H_2O_2$. The current challenges and opportunities of the polymer carbon nitride-based photocatalysts for the photosynthesis of $H_2O_2$ are also discussed.

**Keywords:** polymer carbon nitride, synthesis, modification, photocatalysis, hydrogen peroxide

**doi:** 10.1360/SSC-2020-0093