华北电力大学

专业硕士学位论文

碳基单原子催化剂吸附和催化活化 H_2O_2 的研究

Study on adsorption and catalytic activation of H_2O_2 by carbon-based single atom catalyst

闫庆琦

2024 年 6 月

国内图书分类号：X131　　学校代码：10079
国际图书分类号：620　　密　　级：公开

专业硕士学位论文

碳基单原子催化剂吸附和催化活化 H_2O_2 的研究

硕 士 研 究 生：闫庆琦

导　　师：高正阳教授

企 业 导 师：董瑞信

申 请 学 位：能源动力硕士

专 业 领 域：动力工程

培 养 方 式：全日制

所 在 院 系：动力工程系

答 辩 日 期：2024 年 6 月

授予学位单位：华北电力大学

Classified Index: X131
U.D.C: 620

Thesis for the Professional Master's Degree

Study on adsorption and catalytic activation of H_2O_2 by carbon-based single atom catalyst

Candidate： Yan Qingqi

Supervisor： Prof. Gao Zhengyang

Enterprise Mentors: Dong Ruixin

Academic Degree Applied for： Master of Energy and Power

Speciality： Power Engineering

Training Mode： Full-time

School: School of Power Engineering

Date of Defence： June, 2024

Degree-Conferring-Institution： North China Electric Power University

华北电力大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《碳基单原子催化剂吸附和催化活化H_2O_2的研究》，是本人在导师指导下，在华北电力大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果。论文中除已注明部分外不包含他人已发表或完成的研究成果。对本文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。论文由本人撰写，未使用人工智能代写。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：　　日期：　　年　　月　　日

华北电力大学学位论文使用授权书

学位论文系研究生在华北电力大学攻读学位期间在导师指导下完成的成果，知识产权归属华北电力大学所有，学位论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。研究生完全了解华北电力大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门送交论文的复印件和电子版本，同意学校将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，允许论文被查阅和借阅，学校可以为存在馆际合作关系的兄弟高校用户提供文献传递服务和交换服务。本人授权华北电力大学，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。

本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名：　　日期：　　年　　月　　日

导师签名：　　日期：　　年　　月　　日

摘　　要

H_2O_2 绿色先进氧化法通过产生强氧化性自由基，可对燃煤烟气中多污染物一体化脱除。碳基单原子催化剂（SACs）具有高催化活性、良好催化选择性，可有效吸附和催化活化 H_2O_2。目前碳基单原子催化剂异相活化 H_2O_2 的反应机理尚不明晰；此外，当前研究并未考虑 H_2O 的氢键作用对碳基单原子催化剂吸附、活化 H_2O_2 的影响。因此，本文围绕碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化展开研究，通过高温热解法合成四种碳基单原子催化剂并进行催化 H_2O_2 活化实验，得到其活化产物类型及含量；基于密度泛函理论（DFT）揭示了含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上活化的反应机理，并研究了水分子对 H_2O_2 在碳基 SACs 上吸附特性的影响机理，为后续含 H_2O 氛围碳基 SACs 催化 H_2O_2 活化并氧化污染物奠定了研究基础。

首先，通过热解沸石咪唑骨架材料（ZIF-8）合成四种碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C，并进行实验表征确认其性质。结果表明：制备的碳基单原子催化剂保留了 ZIF-8 的基本形貌和孔道结构，具有较大的比表面积，孔径主要分布在介孔范围。金属以单个原子的形式存在，并与 N 原子形成配位结构。基于定量电子顺磁共振实验，对单原子催化剂催化 H_2O_2 的活化进行实验探究，四种催化剂催化 H_2O_2 活化的产物均包含·OH、·OOH/$\cdot O_2^-$、$^1O_2$ 等，其中 Co-N_4-C 催化 H_2O_2 生成·OH 的活性最高，Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 生成·OOH/$\cdot O_2^-$和 $^1O_2$ 的活性最高；Fe-N_4-C、Cu-N_4-C、Co-N_4-C 对各产物的催化活性均高于 Zn-N_4-C。

进而，基于 DFT 理论计算研究了含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上活化的反应机理，分析 H_2O_2 在不同催化剂上的催化活性。结果表明：Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的反应中，其活化产物均包括·OH、·OOH 及 $^1O_2$ 等三种产物；H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 表面活化生成·OH 的反应能垒分别为 0.68 eV、0.54 eV、0.85 eV，生成·OOH 的反应能垒分别为 0.79 eV、0.26 eV、0.10 eV，活化生成 $^1O_2$ 的反应能垒分别为 0.70 eV、0.58 eV、0.51 eV。Co-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成·OH 的反应能垒最低，Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成·OOH 和 $^1O_2$ 的反应能垒最低，与 H_2O_2 活化实验的结果一致，理论计算的结果在微观上揭示了宏观活化实验的反应机理。此外，H_2O 团簇会影响 H_2O_2 在单原子催化剂上的活化，使 H_2O_2 活化反应的能垒增大。

最后，基于 DFT 理论计算系统地研究了含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在 40 种碳基单原子催化剂（10 种金属和 4 种碳基载体）上的吸附特性，探究 H_2O 对 H_2O_2 吸附特性的影响机理。结果表明：H_2O_2 在碳基 SACs 上吸附及解离构型有 4 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O、*OH+OH、2*OH（*表示吸附态，无*表示游离态）。H_2O 团

簇引入后与 H_2O_2 生成的氢键会对 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上的吸附产生影响，改变 H_2O_2 的吸附及解离构型，随着 H_2O 的增多，H_2O_2 在催化剂上的吸附及解离构型呈现由*O+H_2O 先转化为 2*OH/*OH+OH、再转化为 H_2O_2 的趋势，吸附性质呈现由化学吸附转化为物理吸附的趋势。电子特性分析发现，金属原子是吸附过程中主要的电子供体，H_2O_2 和 H_2O 团簇是吸附过程中主要的电子受体。吸附构型为 H_2O_2 或*H_2O_2 时电荷转移量较少，解离生成*O+H_2O 或 2*OH/*OH+·OH 时电子转移量明显增多，与计算的吸附能变化趋势一致。

关键词：碳基单原子催化剂；密度泛函理论；H_2O_2 活化；吸附特性；

Abstract

H_2O_2 green advanced oxidation process can remove multiple pollutants from coal flue gas by generating strong oxidizing free radicals. Carbon-based single-atom catalysts (SACs) have high catalytic activity and good catalytic selectivity, which can effectively adsorb and catalyze H_2O_2 activation. At present, the reaction mechanism of heterophase activation of H_2O_2 by carbon-based single-atom catalysts is not clear. In addition, the current study did not consider the effect of hydrogen bonding of H_2O on the adsorption and activation of H_2O_2 by carbon-based single-atom catalysts. Therefore, this study focused on the activation of H_2O_2 by carbon-based single-atom catalysts. Four kinds of carbon-based single-atom catalysts were synthesized by high-temperature pyrolysis method and the activation experiment of H_2O_2 was carried out to obtain the types and contents of their activation products. Based on density functional theory (DFT), the reaction mechanism of catalytic activation of H_2O_2 on carbon-based single-atom catalyst in an atmosphere containing H_2O was revealed, and the influence mechanism of water molecules on the adsorption characteristics of H_2O_2 on carbon-based SACs was studied, which provided a new idea for the subsequent catalytic activation of H_2O_2 and oxidation of pollutants by carbon-based SACs in an atmosphere containing H_2O.

Firstly, four carbon-based single-atom catalysts Fe-N_4-C, Co-N_4-C, Cu-N_4-C and Zn-N_4-C were synthesized by pyrolysis of zeolite imidazole skeleton material (ZIF-8), and their properties were confirmed by experimental characterization. The results show that the prepared carbon-based single-atom catalysts retains the basic morphology and pore structure of ZIF-8, has a large specific surface area, and the pore size is mainly distributed in the mesoporous range. The metal exists as a single atom and forms a coordination structure with the N atom. Based on a quantitative EPR experiment, the activation of H_2O_2 catalyzed by single-atom catalysts was investigated. The products of the four catalysts for H_2O_2 activation all included ·OH, ·OOH/$\cdot O_2$-, $^1O_2$, etc. Among them, Co-N_4-C had the highest activity in catalyzing H_2O_2 to generate ·OH. Cu-N_4-C has the highest catalytic activity for H_2O_2 to generate ·OOH/$\cdot O_2^-$ and $^1O_2$. The catalytic activity of Fe-N_4-C, Cu-N_4-C and Co-N_4-C for each product was higher than that of Zn-N_4-C.

Furthermore, based on DFT theory, the reaction mechanism of H_2O_2 activation catalyzed by Fe-N_4-C, Co-N_4-C and Cu-N_4-C in an atmosphere containing H_2O was studied, and the catalytic activity of H_2O_2 on different catalysts was analyzed. The results showed that Fe-N_4-C, Co-N_4-C and Cu-N_4-C catalyzed the activation of H_2O_2, and the activated products included ·OH, ·OOH and $^1O_2$. The energy barriers for H_2O_2 activation on Fe-N_4-C, Co-N_4-C and Cu-N_4-C surfaces to generate ·OH are 0.68 eV, 0.54 eV and 0.85 eV, respectively, and the energy barriers for generating ·OOH are 0.79 eV, 0.26 eV and 0.10 eV, respectively. The energy barriers of $^1O_2$ were 0.70 eV, 0.58 eV and 0.51 eV,

respectively. Co-N_4-C catalyzed H_2O_2 activation to produce ·OH and Cu-N_4-C catalyzed H_2O_2 activation to produce ·OOH and $^1O_2$ with the lowest reaction energy barrier, which was consistent with the results of the H_2O_2 activation experiment. The results of theoretical calculation revealed the reaction mechanism of the macroscopic activation experiment at the microscopic level. In addition, H_2O clusters affect the activation of H_2O_2 on monatomic catalysts, which increases the energy barrier of the H_2O_2 activation reaction.

Finally, based on the DFT theory, the adsorption properties of H_2O_2 on 40 carbon-based single-atom catalysts (10 metals and 4 carbon-based carriers) in an atmosphere containing H_2O were systematically studied, and the mechanism of influence of H_2O on the adsorption properties of H_2O_2 was explored. The results show that there are four adsorption and dissociation configurations of H_2O_2 on carbon-based SACs, namely H_2O_2/*H_2O_2, *O+H_2O, *OH+·OH, and 2*OH (* indicates the adsorbed state, and no * indicates the free state). The hydrogen bond formed with H_2O_2 after the introduction of H2O clusters will affect the adsorption of H_2O_2 on the carbon-based single-atom catalysts and change the adsorption and dissociation configuration of H_2O_2. With the increase of H_2O, the adsorption and dissociation configuration of H_2O_2 on the catalyst shows a trend of transforming from *O+H_2O to 2*OH/*OH+·OH and then to H_2O_2. The adsorption properties showed a tendency from chemisorption to physical adsorption. The analysis of electron properties shows that metal atoms are the main electron donors and H_2O_2 and H_2O clusters are the main electron acceptors during adsorption. When the adsorption configuration is H_2O_2 or *H_2O_2, the charge transfer amount is small, and the electron transfer amount is significantly increased when the dissociation generates *O+H_2O or 2*OH/*OH+·OH, which is consistent with the calculated adsorption energy change trend.

Keywords: Carbon-based single atom catalyst; Density functional theory; H_2O_2 activation; Adsorption characteristics

目　录

第 1 章 绪　论

1.1 课题背景及意义

我国是世界第一大能源消费国，有着“富煤贫油少气”的能源消费结构特征。煤炭资源占能源消费总量的比重虽然在逐年下降，但仍然在总能源消费的 50%以上[1]。随着 2016 年煤炭行业提出和落实，过剩产能虽然得到淘汰，但是在煤炭需求量增加迅速和产能持续控制的双重作用下，以及气候异常及其他原因导致国内煤炭市场开始出现供应缺口并逐渐扩大。2016-2022 年原煤产量及增速情况如图 1-1 所示[2]。由图 1-1 可知，2021 和 2022 年的原煤产量分别达到了 41.3 亿和 45.6 亿 t，同比增长 5.9%、10.4%，2023 年中电联的统计数据表明[3]，全国燃煤电站发电量仍占总发电量的 58.4%，短期内我国能源消费结构仍然以煤炭为主。

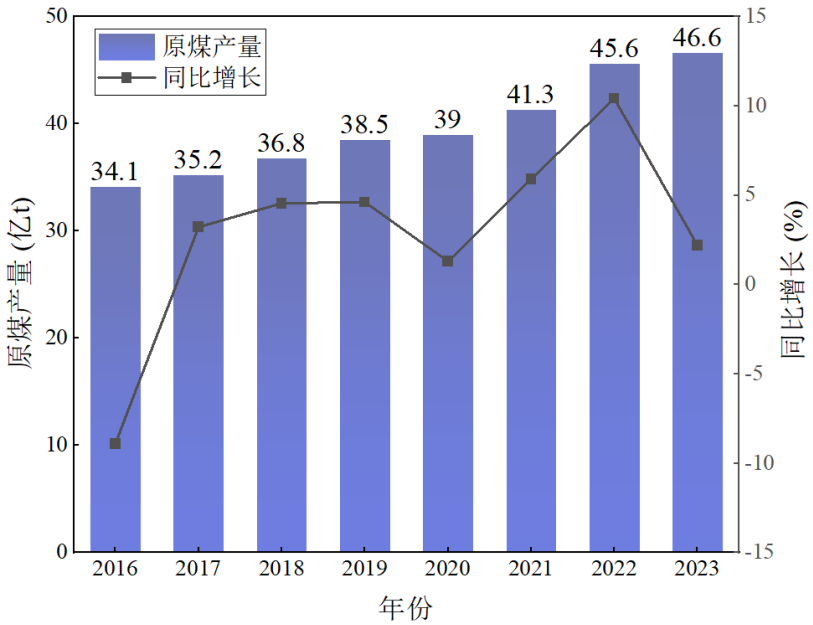


图 1-1 2016-2023 年原煤产量及增速

燃煤排放的 SO_2、NO_x 和重金属 Hg^0 等一系列污染物，引发雾霾、酸雨、光化学烟雾和夏季臭氧超标等环境问题。目前，燃煤电站一般采用石灰石干法(FGD)或湿法(WFGD)脱硫[4]、选择性催化还原(SCR)或非催化还原(SNCR)脱硝[5]、活性炭或飞灰喷注脱汞[6]等技术对 SO_2、NO_x 和 Hg^0 进行单独脱除。然而，污染物单独脱除存在经济成本高、复杂度高、脱硝氨逃逸、空气预热器堵塞[7]、废旧钒钛基 SCR 催化剂难处理[8]等问题。为此，经济高效的多污染物一体化脱除技术已成为燃煤电站烟气污染物控制的发展方向。

在活性炭/活性焦吸附一体化脱除工艺中[9]，SO_2 被吸附在活性炭/活性焦表面，在含氧络合物的催化氧化作用下，SO_2 最终生成 H_2SO_4 并且被吸附在活性焦孔隙

中，从而起到脱除 SO_2 的作用[10]。活性焦的微孔结构和官能团同样能吸附 NO_x，并可以将反应活性较低的 NO 氧化为反应活性较高的 NO_2，在有水的条件下变成 HNO_3，从而实现脱硝[11]。但是燃煤电厂单独采用活性炭/活性焦脱硫脱硝工艺难以达到超低排放标准，仍需结合现有成本较低、技术成熟的单污染物脱除技术。同时，由于活性焦价格高而导致其经济性与传统脱硫脱硝技术并无竞争优势。等离子体与湿式吸收法结合的多污染物一体化脱除技术是先利用等离子体的氧化作用将 NO 和 SO_2 分别氧化为 NO_2、SO_3 等中间产物，然后通过物理吸收或化学吸收的方式将中间产物进一步氧化为 HNO_3、H_2SO_4 等最终产物并实现回收[12]。该技术存在的问题是副产品回收利用困难，使得 NO 的脱除百分率偏低，采用氨溶液作为吸收介质会导致其在气相中比例较高，净化后的烟气中仍有氨逃逸，它会对环境构成危害，这是该技术在推广过程中的最大问题。此外如湿式氧化法[13]、光催化氧化法[14]等多污染物一体化脱除方法在燃煤烟气污染物控制方面已展现出了一定的发展潜力，但多处于基础研究阶段，均存在一定的不足。

H_2O_2 先进氧化法是极具发展潜力的多污染物一体化脱除技术[15]。H_2O_2 是一种具有较强氧化能力的绿色氧化剂，通过催化活化产生的自由基等氧化物质，可用于燃煤电站的污染物脱除[16, 17]。然而，目前烟气脱硝中 H_2O_2 的含量较高，催化剂异相活化 H_2O_2 的反应中 H_2O_2/NO 的摩尔比均高于喷 H_2O_2 费用和喷氨费用的等值线，导致其运行经济性高于传统的注氨法[18]。自分解作为 H_2O_2 活化的竞争性副反应导致了这种现象。目前催化 H_2O_2 活化主要的催化剂是金属氧化物，通过在表面制造空位缺陷，并掺杂金属离子来改善催化剂表面的配位不饱和，从而提高 H_2O_2 的活化能力[19-21]。然而，活性位点的多样性使得催化反应的选择性较低，导致 H_2O_2 分解反应难以抑制。此外，由于金属离子的析出，金属氧化物催化剂的催化活性和稳定性会降低[22]。因此，筛选高活性、高稳定性、催化选择性好的新型催化剂是解决 H_2O_2 高效活化产生自由基问题的关键。催化剂表面配位不饱和处的未成对活性电子影响 H_2O_2 的活化能力，当催化剂活性中心尺寸逐渐减小，从纳米颗粒、到原子团簇、再到单个原子，其配位不饱和度逐渐增大，催化活性可得到显著提升。以单个金属原子为催化活性中心的碳基单原子催化剂（Single Atom Catalysts，SACs）具有高配位不饱和度及高催化活性；其均相活性中心对催化反应具有较高的选择性；碳基材料独特的碳基约束在载体和活性组分之间建立了强大的表面相互作用，将金属原子牢牢地固定在碳基载体上，从而使单原子催化剂在酸性条件下稳定工作[23, 24]。并且通过调节活性中心的配位环境，可以有效地调节单原子催化剂的催化活性、选择性和稳定性。因此，碳基 SACs 为解决现有催化剂活性低、选择性差、稳定性不足等问题提供了新的途径。

1.2 国内外研究现状

碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 氧化污染物的完整路线包括碳基单原子催化剂的制备、催化剂对 H_2O_2 的吸附、活化 H_2O_2 生成活性氧物质、催化活性氧氧化污染物四个环节，H_2O_2 在催化剂表面的吸附和有效活化是污染物脱除的关键环节，碳基单原子催化剂异相活化 H_2O_2 的反应机理需要在微观层面进行揭示。

1.2.1 碳基单原子催化剂研究现状

2011 年，针对 Pt 基非均相催化剂活性原子利用率低和催化剂中毒活性降低的问题，我国科学家率先提出“单原子催化”的概念[25]，研究了仅由固定在氧化铁纳米晶体表面的孤立 Pt 原子组成的单原子催化剂。单原子催化剂是将金属以均匀单一的单原子形式负载在载体上，其催化活性中心为单个的原子，配位不饱和度高，因此具有高催化活性；其均一的金属活性中心对催化反应具有高选择性[26, 27]。当前已有各种类型的单原子催化剂被学者研究，如负载于 FeO_x 上的 Pt 催化剂(Pt/FeO_x)[28]，负载于掺杂氮的碳材料的金属单原子催化剂(M-N-C，M=Fe，Co，Cu)[29-32]，负载于 g-CN 上的 Pd 单原子催化剂（$Pd_1/g\text{-}CN$)[33]；负载在 CeO_2 上的 Pt 单原子催化剂($Pt1/CeO_2$)[34]，负载于 MnO_2 上的 Cu 单原子催化剂(Cu/MnO_2)[35]，负载在 $g\text{-}C_3N_4$ 上的 Mn 单原子催化剂($Mn/g\text{-}C_3N_4$)[36]等。

综上可知，单原子催化剂的载体类型主要为金属、金属氧化物、碳基材料及其他二维材料。相比于其他载体，碳基材料具有原料丰富、价格低廉、比表面积大的优点，碳基材料独特的碳基限域作用构筑了载体与活性组分间的表面强相互作用，将金属原子牢牢锚定于碳基载体，使得单原子催化剂可稳定工作于酸性条件[37]。常见的单原子催化剂合成方法有[38-40]：原子层沉积法，将物质以单原子膜的形式逐层镀在基底表面；共沉淀法则是将金属阳离子的溶液中加入沉淀剂，但是此方法原子利用率不高、影响因素多；浸渍法通过浸渍、搅拌、蒸馏、热处理进行合成；最后为金属-有机框架(Metal-Organic Framework，MOF)热解法，通过合成含有活性金属原子的 MOF 前驱体，然后热解获得均匀分散的单原子催化剂。

MOF 作为新兴的多孔材料[41]，在气体储存、分离、催化和化学传感等方面具有潜在的应用前景[42, 43]，其拥有可调节的粒径和形状特征，同时能提供高表面积、孔隙度以及良好的热稳定性和化学稳定性，因此可以作为锚定原子、分散金属原子的理想载体[44, 45]。作为金属配体网络制成的混合晶体多孔材料，MOF 中的无机节点或顶点由金属离子(Cr^{3+}/Fe^{3+}/Al^{3+}/Mn^{2+}/Co^{2+}/Cu^{2+}/Cu^{1+}/Zn^{2+}/和 Zr^{4+})组成，如 Zr 基的 UiO-66/67/68、Co 基的 ZIF-67、Zn 基的 ZIF-8 等[46]。基于 MOF 合成的 SACs 可分为将单个金属原子直接加入 MOF 中并使其稳定、通过热解衍生 MOF 构建 SACs 两种，通过简单的高温热解还原，MOF 或 MOF 复合材料作为前驱体可以很

容易地转化为碳基 SACs，母体 MOF 中的氮在煅烧过程中会产生较强的金属-氮配位基团，在很大程度上阻碍了金属原子的聚集[47, 48]。MOF 衍生的 SACs 主要局限于 N 掺杂碳基材料，但是这种方法合成的 SACs 通常比固定在 MOF 中的单原子具有更高的稳定性，可以应用于复杂条件下的反应。当前 MOF 衍生 SACs 的构建重点之一是 ZIF 衍生 SACs 的构建，ZIFs 为目标金属前驱体的分离和包封提供了均匀的分子尺度笼子[49]。目前已经有学者制备了基于 ZIF-8 衍生的过渡金属系列单原子催化剂[50]，陈等人通过改变热解温度制备了 Fe-N_2C_2 和 Fe-N_3C_1 等碳基单原子 Fe 催化剂[51]，此外还有不同配位结构的 Fe-N-C 和 Fe-N_4-C[52, 53]，碳基单原子 Co 催化剂 Co-N_4-C[54]、碳基单原子 Ni 催化剂 Ni-N_3-C[55]和 Ni-N-C（Cl）[56]、碳基单原子 Cu 催化剂 Cu-N-C[57]以及其他催化剂等。

1.2.2 碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化研究现状

目前基于碳基单原子催化剂异相活化 H_2O_2 并氧化 NO 的文献报道较少，但已有研究表明，碳基单原子催化剂催化 O_2 氧化 NO、异相活化 H_2O_2 处理废水和有机降解具有较高的催化活性[58, 59]。碳基 SACs 为解决现有催化剂活性低、选择性差、稳定性不足等问题提供了新的途径。Adam[60]等人研究表明 H_2O_2 在 Au/TiO_2 表面吸附后会解离为两个·OH，但是 H_2O_2 在碳基单原子催化剂表面的吸附机理尚不明晰。Tian[61]等人基于空心球形石墨氮化碳合成了碳基单原子 Cu 催化剂（Cu-N_3）并进行了催化 H_2O_2 活化的研究，结果表明其活化产物主要为羟基自由基（·OH）和单线态氧（$^1O_2$），在后续氧化反应中 $^1O_2$ 起主导作用。Yang 等人研究表明碳基单原子 Fe 催化剂（Fe-N_4）在低温下对 NO[62]氧化和 Hg^0[63]氧化反应具有极高的催化氧化活性。此外，Yang 等人从理论上研究了 H_2O_2 在 Sc~Fe 等 10 种过渡金属 SACs 上的吸附和活化特性，并通过比较 O_2 与·OH 对 NO 氧化的差异，证明了 H_2O_2 先进氧化法的高活性[64]。Wu[65]等研究了 H_2O_2 在 Cu-N_4-C 催化剂上的活化特性，H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上形成羟基的能垒较低。Fu[66]等研究了单原子催化剂 Fe-N_5 催化 H_2O_2 活化的反应机理，揭示了反应催化活性对配位环境的依赖性。Sheng[67]等人研究了·OH 在单原子 Fe 催化剂表面调节活性氧生成中的引导作用。

由上述研究现状分析可知，以 Fe、Co、Cu 为代表的过渡金属系列在催化 H_2O_2 活化的研究中表现出巨大的优势和潜力，因此可围绕此系列单原子催化剂展开深入研究。然而，当前对于碳基单原子催化剂活化 H_2O_2 自由基产物的研究及报道较少，H_2O_2 在碳基单原子催化剂上的吸附及活化的反应机理尚不明晰；此外，部分学者对 H_2O_2 在无水气氛下活化及后续氧化进行了研究，但是并未考虑 H_2O 分子对 H_2O_2 活化和吸附的影响，碳基单原子催化剂活化 H_2O_2 的实际反应环境是在水溶液或水蒸气中，H_2O 与 H_2O_2 中 H、O 原子之间形成的分子外氢键相互作用，会在一

定程度上影响 H_2O_2 在催化剂表面的吸附、活化和氧化。因此研究 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上的吸附和活化时，有必要考虑 H_2O 的影响。

1.3 本文主要研究内容

目前碳基单原子催化剂异相活化 H_2O_2 的催化活性、选择性尚待验证，含 H_2O 条件下 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上活化的反应机理尚不明晰，H_2O 对 H_2O_2 在催化剂上吸附特性的影响机理尚未探究。

因此，基于本课题组研究基础本文实验制备了四种碳基单原子催化剂 TM_1-N_4-C（TM_1=Fe，Co，Cu，Zn），并进行表征及 H_2O_2 活化实验；基于 DFT 理论计算研究 H_2O_2 在 TM_1-N_4-C 上的活化反应路径，揭示含水氛围下 H_2O_2 在催化剂上活化的反应机理；计算含水氛围下 H_2O_2 在 40 种 SACs（4 种碳基载体和 10 种金属）上的吸附特性，并计算金属原子与吸附物质之间的电荷转移，分析吸附体系中电子密度的变化，探究 H_2O 对 H_2O_2 在催化剂上吸附特性的影响机理。更重要的是，本文的研究工作为后续研究含水氛围 SACs 催化 H_2O_2 活化并氧化污染物奠定了研究基础。本文整体研究思路如下图 1-2 所示。具体研究内容如下：

（1）基于 MOF 材料中的 ZIF-8 作为前驱体，制备了四种碳基单原子催化剂 TM_1-N_4-C，对合成的催化剂材料进行 X 射线衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）、等离子体质谱（ICP）、BET 比表面积检测法（BET）和 X 射线吸收精细结构谱（XAFS）等表征确认骨架、表面形貌、比表面积、金属负载率及配位结构等性质；最后基于电子顺磁共振波谱仪（EPR）实验探究合成的碳基单原子催化剂对 H_2O_2 的催化活化性能，分析其催化活化产物的类型及含量。

（2）基于 DFT 理论计算，探索碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的反应机理。分析 H_2O_2 在不同催化剂上活化反应过程中的反应路径，得到 H_2O_2 在三种碳基单原子催化剂上的活化反应网络，揭示含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在催化剂上活化的反应机理。

（3）基于 DFT 理论计算，探索 H_2O 对 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上吸附特性的影响机理。首先，研究不同含水氛围（H_2O 与 H_2O_2 的摩尔比分别为 0、5、10、18 的情况）下 H_2O_2 在 40 种碳基单原子催化剂 TM−N_3X−C（TM=Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni，Cu 和 Zn；X=N，O，P 和 S）上的吸附构型及吸附能变化情况。然后，计算金属原子与吸附材料之间的电荷转移，分析吸附体系中电子密度的变化情况，分析 H_2O 对 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上吸附特性的影响机理。

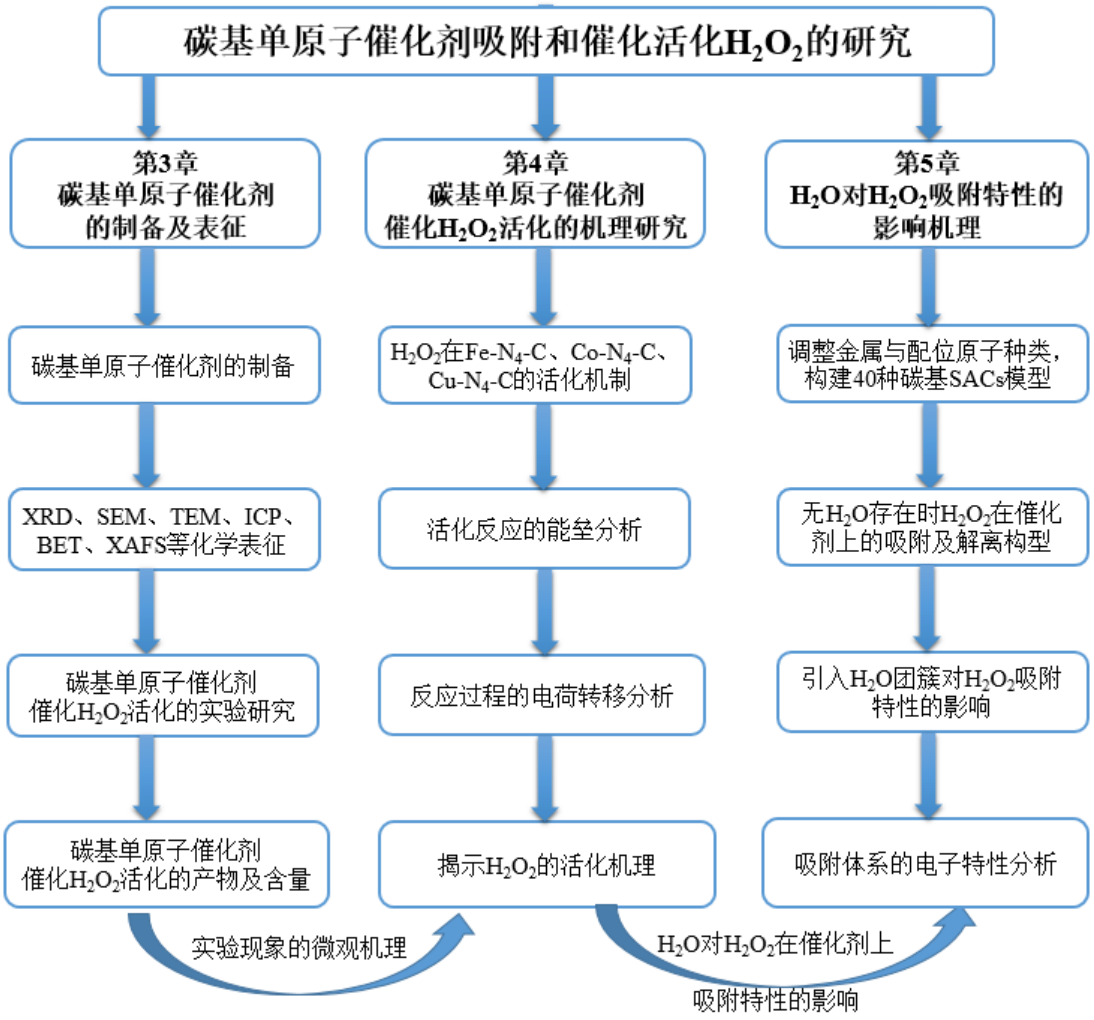

碳基单原子催化剂吸附和催化活化H_2O_2的研究
第3章
碳基单原子催化剂
的制备及表征
第4章
碳基单原子催化剂
催化H_2O_2活化的机理研究
第5章
H_2O对H_2O_2吸附特性的
影响机理
碳基单原子催化剂的制备
H_2O_2在Fe-N_4-C、Co-N_4-C、
Cu-N_4-C的活化机制
调整金属与配位原子种类，
构建40种碳基SACs模型
XRD、SEM、TEM、ICP、
BET、XAFS等化学表征
活化反应的能垒分析
无H_2O存在时H_2O_2在催化
剂上的吸附及解离构型
碳基单原子催化剂
催化H_2O_2活化的实验研究
反应过程的电荷转移分析
引入H_2O团簇对H_2O_2吸附
特性的影响
碳基单原子催化剂
催化H_2O_2活化的产物及含量
揭示H_2O_2的活化机理
吸附体系的电子特性分析
实验现象的微观机理
H_2O对H_2O_2在催化剂上
吸附特性的影响

图 1-2 本文研究思路图

第 2 章 研究方法与研究对象

2.1 实验研究方法

2.1.1 碳基单原子催化剂合成方法

本文采用沸石咪唑骨架（ZIF-8）作为碳基单原子催化剂合成的前驱体，热解合成碳基单原子催化剂。在以 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 2-甲基咪唑为原料、合成 ZIF-8 的过程中，加入金属盐（$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$、$Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$），金属部分取代 Zn，并以 $XM\text{-}N_4$（XM=Fe、Co、Cu）基团的形式与咪唑酸配体发生化学键合，从而得到含有掺杂金属的前驱体 XM-ZIF-8。Zn 金属节点（Zn 沸点 907◦C）在高温下很容易蒸发，XM 金属原子由于本身的高熔点被锚定在 ZIF-8 衍生的多孔碳基载体上[68]，因此可通过高温热解 XM-ZIF-8 和 ZIF-8 的方法，合成碳基单原子催化剂 $Fe\text{-}N_4\text{-}C$、$Co\text{-}N_4\text{-}C$、$Cu\text{-}N_4\text{-}C$、$Zn\text{-}N_4\text{-}C$。

2.1.2 碳基单原子催化剂表征方法

材料表征是获取单原子催化剂形貌特性、精细结构、金属价态等关键信息的重要途径，也是捕获催化实验重要反应中间体的关键方法。

基于 X 射线衍射（X-ray Diffraction，XRD），观察催化剂材料的成分、骨架结构和形态。基于扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope，SEM），利用聚焦的很窄的高能电子束来扫描样品，获取材料的形貌、结构、成分和结晶学信息。基于透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope，TEM），把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，观测催化剂的精细结构。基于电感耦合等离子体质谱（Inductively Coupled Plasma，ICP），根据各元素特征谱线的存在与否，定性分析单原子催化剂中元素的存在与否；根据特征谱线的强度，定量分析催化剂中相应金属原子的负载率。基于 BET 比表面积检测法测定催化剂材料的孔径结构及比表面积。基于 X 射线吸收精细结构谱（X-ray Absorption Fine Structure，XAFS），可以测定催化剂材料中吸收原子与邻近原子的间距、原子的数量和类型以及吸收元素的氧化状态。研究制备的单原子催化剂对 H_2O_2 活化的催化性能时，需要对其活化产物中的自由基中间体进行捕获，基于电子顺磁共振波谱仪（Electron Paramagnetic Resonance，EPR）从定性和定量方面检测物质原子或分子中所含的不配对电子，从而测定 H_2O_2 活化产物中自由基的种类和含量。

2.2 密度泛函理论

本文基于密度泛函理论（Density Functional Theory，DFT）对 H_2O_2 在碳基 SACs 上的吸附及活化进行探究。密度泛函理论是一种使用电子密度分布作为基本变量来研究多电子体系基态的量子力学方法[69]，其基础是对于体系 Schrödinger 波函数的求解，20 世纪二十年代经过科学家的简化处理，一个三维的波函数问题可以转化为三维的电子密度问题[70]，直到后来 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程的出现[71, 72]，DFT 理论计算的键长、振动频率和能带可同实验表征结果相对应，可以准确的揭示催化反应机理并获得反应过渡态结构和微观反应路径等实验难以观测的信息。密度泛函理论作为处理多电子体系电子结构最有力的工具，广泛应用于新材料开发、化工制药和生命科学等领域的研究。

2.2.1 Schrödinger 方程

求解多粒子体系的 Schrödinger 方程是量子化学的核心问题。Schrödinger 方程可以写为：

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2-1}$$

式中：Ψ 为波函数，$\hat{H}$ 为哈密顿量，E 为体系能量。

由于哈密顿量是所有粒子的总动能与系统相关的粒子的势能之和，因此不同情况下对应的哈密顿量不同，可根据式（2-2）进行计算：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{int}} + \hat{E}_{\text{II}} \tag{2-2}$$

式中：$\hat{T}$ 为电子的动能算符；$\hat{V}_{ext}$ 为原子核对电子的作用势的算符；$\hat{V}_{int}$ 为电子与电子间的相互作用势的算符；$\hat{E}_{II}$ 为原子核间相互作用的算符。

密度泛函理论将电子密度替代原来的波函数处理多粒子体系的变量，将计算量超大的体系问题转化为简化的三维问题，从而降低运算的复杂度。

2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理和 Kohn-Sham 方程

1964 年 Hohenberg-Kohn 定理由两位科学家 Hohenberg 和 Kohn 提出，定理内容可以分为两部分：对于多电子体系，外势是基态电子密度的唯一函数，基于基态电子密度得到的计算值与实际值之间相差一个常数值；电子密度 $n_0(\vec{r})$ 可以对任何外势定义一个普适的能量泛函 $E[n]$，得到的全局极小值即为体系的基态能量。

Hohenberg-Kohn 定理虽然明确了体系能量与基态电子密度的泛函关系，但是并未给出电子密度函数、动能泛函和交换关联泛函的具体表达式，因此具体求解还是无法进行[71]。在此基础上，Kohn 和 Sham 引入一个无相互作用的波函数，并使其代替相互作用体系对应的波函数，将相互作用归入交换关联项中，引出了 Kohn-

Sham 方程[73]。Kohn-Sham 方程总结如下：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right]\psi(r) = \varepsilon_i\psi(r) \quad (2\text{-}3)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = \phi(r) + V_{xc}(r) \quad (2\text{-}4)$$

$$\phi(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|}dr' = v(r) + v_H(r) \quad (2\text{-}5)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n} \quad (2\text{-}6)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N}|\psi_i(r)|^2 \quad (2\text{-}7)$$

将式 2-3 到式 2-7 联立求解得 Kohn-Sham 方程：

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V_{\text{xc}}(n)\right]\right\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2\text{-}8)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}|\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2\text{-}9)$$

式 2-8 左侧依次为动能项、外势项、哈特利项、交换-关联势项和波函数项。

2.3 计算软件及计算参数

所有 DFT 理论计算都基于维也纳从头计算模拟包（VASP）[74, 75]，使用投影仪增强波（PAW）[76]方法和 perdu-burke-ernzerhof（PBE）[77]泛函。采用广义梯度近似(GGA)[76]方法计算相关相互作用。VASP 是基于平面波赝势基组的 DFT 计算软件，广泛用于材料科学的 DFT 计算研究，有电子自洽场（Self Consistent Field，SCF）和结构优化（Optimization，OPT）两种最基本的计算类型，SCF 循环迭代嵌套于 OPT 迭代中。通过 VASPKIT 软件脚本对 VASP 计算进行建模，并进行输出的数据后处理，包括态密度提取、虚频的矫正等[78]；利用软件 VESTA 实现晶体结构建模、显示结构信息、电子结构可视化等功能；基于攀爬图像推进的弹力带方法（Climbing Image Nudged Elastic Band，CI-NEB）程序寻找反应最小能量路径（minimum energy path，MEP），结合二聚体方法(IDM)进行过渡态结构搜索。

对于 VASP 任务计算，首先需要对研究体系进行建模作为计算的结构输入文件(POSCAR)，此外还需要另外三个输入文件（INCAR/POTCAR/KPOINTS），提供计算体系中原子位置及相关参数、计算模型的赝势文件、计算精度、截断能迭代次数、步长与收敛条件等计算信息。本研究的计算使用 DFT-D3 框架包括范德华相互作用、采用真空层为 15 Å 的 5×5 石墨烯模拟 SACs 活性中心的邻近区域[79]。对结构优化和能量计算的 K 点和截断能进行了测试，结果如图 2-1 所示，因此结构优化的 K 点采用 2×2×1，能量计算的 K 点采用 4×4×1，截断能设置 450 eV，电子自洽迭代收敛精度设置为 10^{-5}eV，每个原子力的收敛标准设置为 0.02 eV/Å，获取电子能量基态信息[80]。基于 Bader 电荷分析方法[81]研究反应体系中电荷与电子结构、吸附能与电子结构之间的关系。采用 CI-NEB[82, 83]粗略寻找反应过渡态的大致结构

并进行结构优化，力的收敛精度标准为 0.5 eV/Å；找到初算的过渡态结构后进行频率计算并验证虚频，在阈值为±0.02 Å 的有限位移下分析振动频率和方向；最后利用 IDM 对过渡态结构进行计算，自洽电子迭代收敛精度设置为 10^{-5} eV，力的收敛精度标准设置为 0.05 eV/Å。

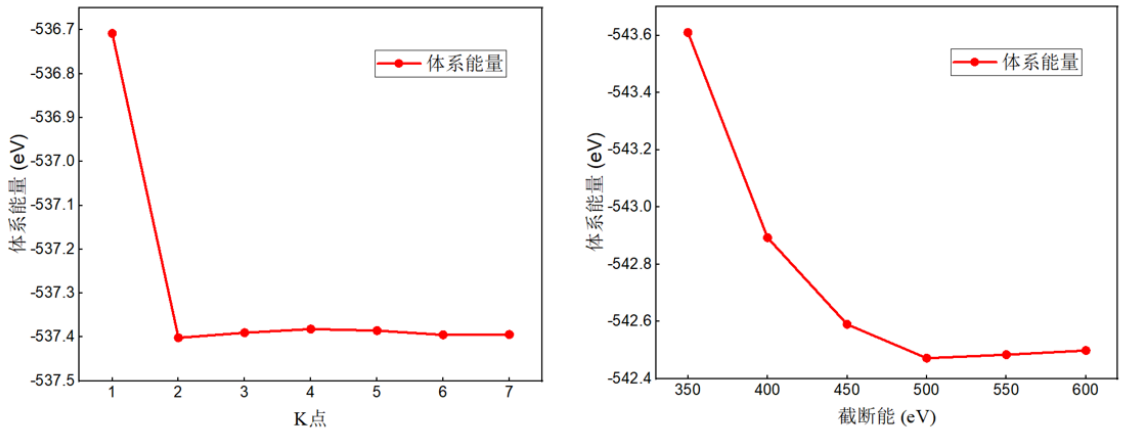


图 2-1 K 点测试和截断能测试

2.4 计算公式

本论文基于密度泛函理论研究 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上的活化反应路径及反应机理，分析含水氛围下 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上的吸附特性，并计算金属原子与吸附物质之间的电荷转移，探究过程中涉及到的计算公式如下：

评判单原子催化剂对 H_2O_2 吸附性能的重要指标之一是 H_2O_2 在催化剂表面的吸附能(Adsorption Energy，E_{ads})，其吸附能计算公式为：

$$E_{ads}=E_{sys}-E_H-E_{cata} \tag{2-10}$$

式中，E_{sys}，E_H 和 E_{cata} 分别表示催化剂吸附体系的总能量，吸附前 H_2O_2 与 H_2O 团簇的总能量和吸附前催化剂基底的能量，单位为 eV。求得的吸附能 E_{ads} 表征 H_2O_2 分子与催化剂表面的作用强度。H_2O_2 分子与催化剂表面结合时放热，因此其吸附能为负值，吸附能的绝对值越大表示吸附强度越大。

基于电子密度差分（Electron Density Difference，EDD）可对吸附前后体系中各个组分的得失电子情况可视化，EDD 中每个点的电子密度计算公式如下：

$$n_{edd}=n_{ab}-n_a-n_b \tag{2-11}$$

式中，n_{ab} 为吸附体系电子密度；n_a 为催化剂对应的电荷密度；n_b 为吸附物对应的电子密度。

采用 CI-NEB 方法进行过渡态搜索计算，计算过程中体系能量采用体系基态电子能量和零点校正能之和，通过计算反应能垒（E_a）与反应热（ΔE）来分析反应

过程的难易程度和吸放热情况，计算公式如下：

$$E_a=E_{TS}-E_{IS} \quad (2\text{-}12)$$

$$\Delta E=E_{FS}-E_{IS} \quad (2\text{-}13)$$

式中，E_{IS}为反应物能量，E_{TS}为过渡态结构能量，E_{FS}为反应末态结构能量。

同时，为了计算准确，引入吉布斯自由能(Gibbs Free Energy，G)，单位为 eV。吉布斯自由能计算公式为式 5-3。

$$G=\begin{cases}E_{ele}+ZPE+RT-TS(gas)\\ E_{ele}+ZPE-T(solid)\end{cases} \quad (2\text{-}14)$$

式中，E_{ele}为吸附体系的总能量；ZPE为零点校正能；R 为理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；S 为系统的熵。

2.5 研究对象

碳基载体种类多样，其中双缺位掺杂四个 N 原子结构的石墨烯基底（N_4-C）是高度稳定的结构[84]，因此本文合成碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C，并开展催化 H_2O_2 活化的实验与理论研究。此外，通过将 1 个 N 替换为其他类似属性的原子（O，P，S），可得到不同性质的催化剂构型，因此本文构建了 40 种不同类型的碳基单原子催化剂 TM-N_3X-C 的理论构型，其中 TM=Sc、Ti,、V,、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn，X=N、O、P 和 S，对其进行结构优化，如图 2-2 所示。

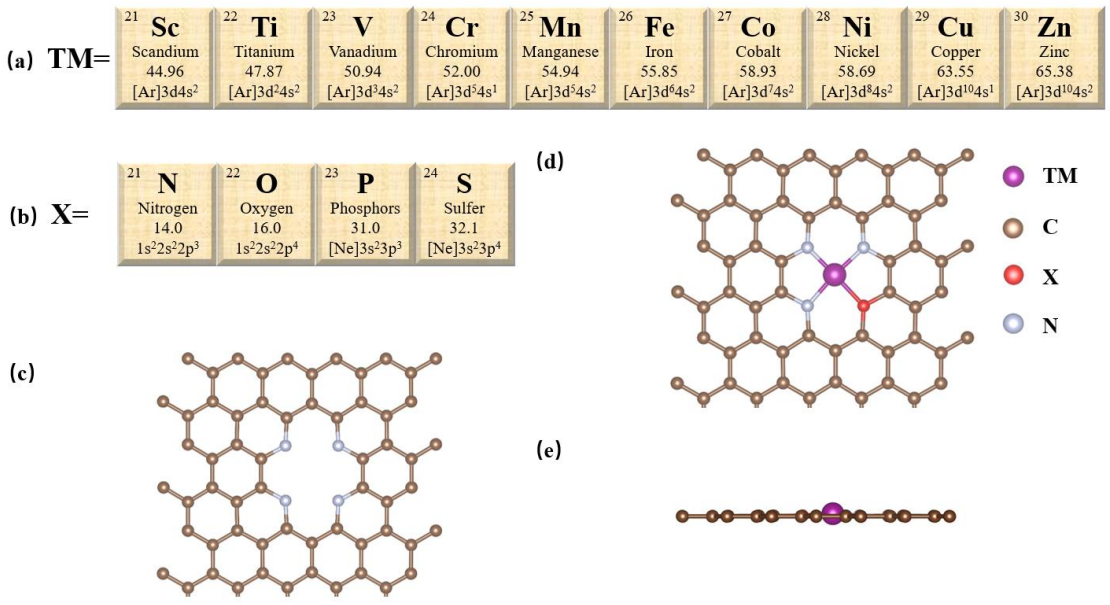


图 2-2（a）10 种过渡金属原子 TM；（b）4 种调节配位原子 X；

（c）双缺位 N 掺杂石墨烯基底；（d）优化后的 TM-N_3X-C 结构的俯视图；（e）正视图

运用 DFT 过渡态计算，探索 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上的活化反应网络，揭示含水氛围下 H_2O_2 在催化剂上活化的反应机理。基于 DFT 理论计算的

方法，研究了含水氛围下 H_2O_2 在 TM−N_3X−C 的吸附构型及电荷转移，分析了吸附体系中电子密度的变化情况，探究 H_2O 对 H_2O_2 吸附特性的影响机理。

2.6 本章小结

本章主要介绍了本研究所使用的实验研究方法与 DFT 计算方法。实验研究方法包括碳基单原子催化剂的合成及表征方法。DFT 计算方法包括密度泛函理论的基础公式：HohenbergKohn 定理和 Kohn-Sham 方程；然后对 VASP 计算软件和后处理软件 VASPKIT 和 VESTA 进行了简要的介绍，并对计算中涉及到的重要计算参数和计算公式进行说明；其次介绍了本文所研究催化剂理论模型的构建方法和结构信息。

第 3 章 碳基单原子催化剂的制备及表征

单原子催化剂的成功合成是开展后续 H_2O_2 活化、氧化污染物研究的重要基础，考虑实际应用中的经济性，故优先采用 MOF 材料中价格低廉、易大规模制备的沸石咪唑骨架材料作为合成单原子催化剂的前驱物；其次，前文的研究综述表明，以 Fe、Co、Cu 等作为活性中心的碳基单原子催化剂，在催化 H_2O_2 活化中表现出优异的催化活性及选择性，因此，本章以 Fe、Co、Cu 等过渡元素作为活性中心，合成碳基单原子催化剂并开展催化 H_2O_2 活化的实验研究。

本章首先基于 ZIF-8 高温热解合成了碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C，并对合成的单原子催化剂进行了 XRD、SEM、TEM、ICP、BET、XAFS 等表征确定其性质；其次基于合成的催化剂开展催化 H_2O_2 活化的实验研究，分析其活化产物的类型及含量，探究 H_2O_2 在不同碳基单原子催化剂上活化的催化活性。

3.1 碳基单原子催化剂的制备

考虑到金属储量、经济性等工程实际应用，结合课题组研究基础，采用 ZIF-8 作为单原子催化剂合成的前驱体，该种 MOF 材料价格低廉、易大规模制备，通过高温热解前驱体合成碳基氮掺杂金属单原子催化剂，合成路线如图 3-1 所示。合成路线主要分为两部分，首先是前驱体的合成，将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、金属盐与 2-甲基咪唑混合后溶于甲醇配制成溶液，通过油浴加热同时磁力搅拌发生反应，此过程中使 Zn^{2+}与金属离子发生充分置换，从而得到含有掺杂金属的前驱体 XM-ZIF-8（XM=Fe、Co、Cu）及 ZIF-8；其次，将前驱体清洗、烘干，在氮气的惰性氛围下高温热解，使骨架中的 Zn^{2+}在高温环境下尽可能脱离而保留掺杂的金属，得到碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C。催化剂合成过程中部分实物图如图 3-2 所示，具体合成路线如下：

（1）前驱体合成

XM-ZIF-8：取金属盐 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$（100 mg）、$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（130 mg）、$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$（120 mg）分别置于 3 个 500 ml 的烧杯中，各加入 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（3.39 g）和 MeOH（甲醇）（200 ml），然后超声 5 min 使其充分溶解；分别取 3 份 2-甲基咪唑（3.93 g）分别溶于 MeOH（200 ml）后超声 5 min 溶解，然后加入到含有金属盐的烧杯中。

ZIF-8：取金属盐 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（3.39 g），置于 250 ml 烧杯中，加入 MeOH（200 ml）后超声 5 min 使其充分溶解；取 2-甲基咪唑（3.93 g）溶于 MeOH（200

ml）后超声 5 min 溶解，然后加入到含有 $Zn(NO_3)_2$ 的烧杯中。

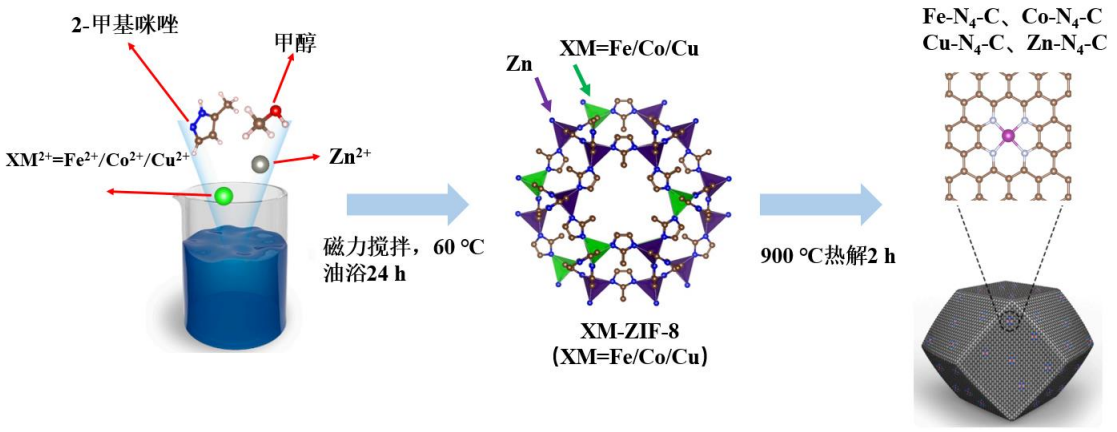


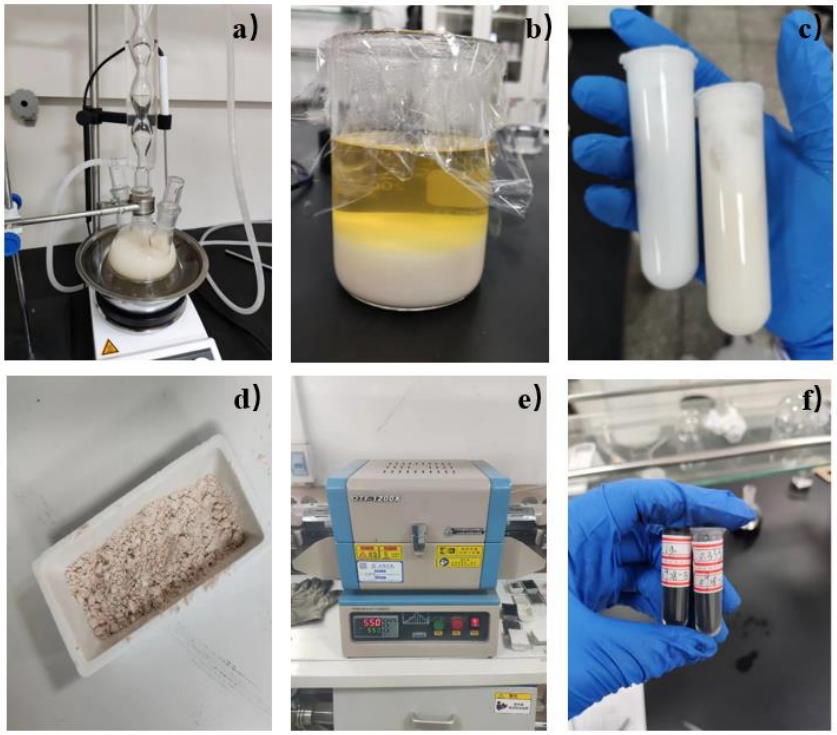
图 3-1 催化剂合成路线示意图

将上述 4 份溶液分别置于油浴装置中搅拌 24 h，油浴温度 60 ℃，转子转速 450 r/min，如图 3-2（a）所示。搅拌过程中，可以看到含有 Fe 离子的溶液由无色透明变为乳黄色络合物，含有 Co 离子的溶液变为紫色络合物，含有 Cu 离子的溶液变为浅蓝色络合物，只含有 Zn 离子的溶液变为乳白色络合物。此过程中，已经发生了金属离子与 Zn^{2+}的置换，形成几种金属掺杂的前驱体 XM-ZIF-8（XM=Fe、Co、Cu）及 ZIF-8。

通过静置沉淀和离心的方法将前驱体取出。将上述络合物从油浴锅中取出，静置 24 h 得到沉淀，如图 3-2（b）所示。将沉淀取出置于离心管中，转速 9000 r/min，通过高速离心机离心 3 min，如图 3-2（c）所示。然后用甲醇超声清洗 3 次，利用超声振荡将物理吸附或弱化学键断开，去除吸附于 ZIF-8 表面的金属离子，防止后续高温煅烧时发生团聚形成金属纳米颗粒。

（2）高温热解合成催化剂

将前面得到的沉淀置于真空干燥箱中，60 ℃烘干 12 h，然后用研钵研磨成粉末置于坩埚舟中，如图 3-2（d）所示。将坩埚置于真空管式炉中，通入 N_2 保持惰性气氛高温热解，如图 3-2（e）所示。升温速率 5 ℃/min，升温至 900 ℃后保持 2 h，自然降温至室温后，得到黑色粉末，如图 3-2（f）所示。Zn 的熔沸点较低，其沸点为 907 ℃，接近热解过程时的 900 ℃；而 Fe、Co 和 Cu 的熔点分别为 1538 ℃、1500 ℃和 1084 ℃，远高于 900 ℃。因此，热解后的前驱体 XM-ZIF-8（XM=Fe、Co、Cu）和 ZIF-8 中的 Zn 绝大多数发生了汽化脱离，分别得到碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C。



（a）油浴装置磁力搅拌合成前驱体；（b）静置沉淀后的前驱体；（c）离心管离心；（d）干燥并研磨后的前驱体；（e）900 ℃高温热解合成催化剂；（f）碳基单原子催化剂；

图 3-2 碳基单原子催化剂合成的实物图

3.2 碳基单原子催化剂的表征

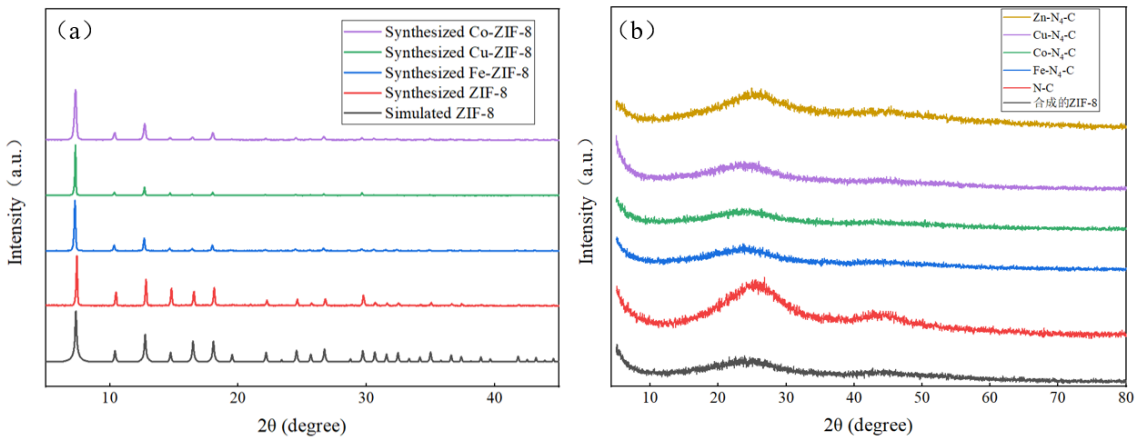
为确认本文合成的碳基单原子催化剂的基本性质，对其材料进行以下各项表征。首先，基于 XRD 表征确认 ZIF-8 及合成催化剂的骨架，基于 SEM 和 TEM 表征观测催化剂的表面形貌；其次，基于 ICP 测定催化剂中金属原子的负载量，通过 BET 实验观察催化剂材料的孔径结构及比表面积。

对催化剂的基本性质表征后，需要分析催化剂中金属原子的存在形式及配位环境，因此对合成的碳基单原子催化剂开展 XAFS 表征。

3.2.1 催化剂骨架结构

为观察催化剂的骨架，对 ZIF-8、XM-ZIF-8、碳化后的 ZIF-8、N-C、Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 材料进行了 XRD 分析，其结果见图 3-3。由图 3-3（a）可知，合成的 ZIF-8 其 XRD 曲线特征峰与 ZIF-8 标准的 XRD 曲线特征峰对应，说明 ZIF-8 成功合成；前驱体 XM-ZIF-8（XM=Fe、Co、Cu）的 XRD 曲线特征峰与 ZIF-8 标准的 XRD 曲线特征峰对应，合成的 XM-ZIF-8 材料具有同 ZIF-8 相似的骨架结构，说明 Fe、Co、Cu 等金属原子的引入并没有影响前驱体的骨架结构。由图 3-3（b）可知，碳化 ZIF-8 与碳基 SACs 的 XRD 曲线在 20-30°

和 40-45° 分别存在石墨碳的两个无定型包峰，无其他特征峰，与文献中一致[85]。Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的 XRD 曲线中看不到金属和金属化合物的物相特征峰，说明在制备的碳基单原子催化剂中没有明显的金属团簇存在。

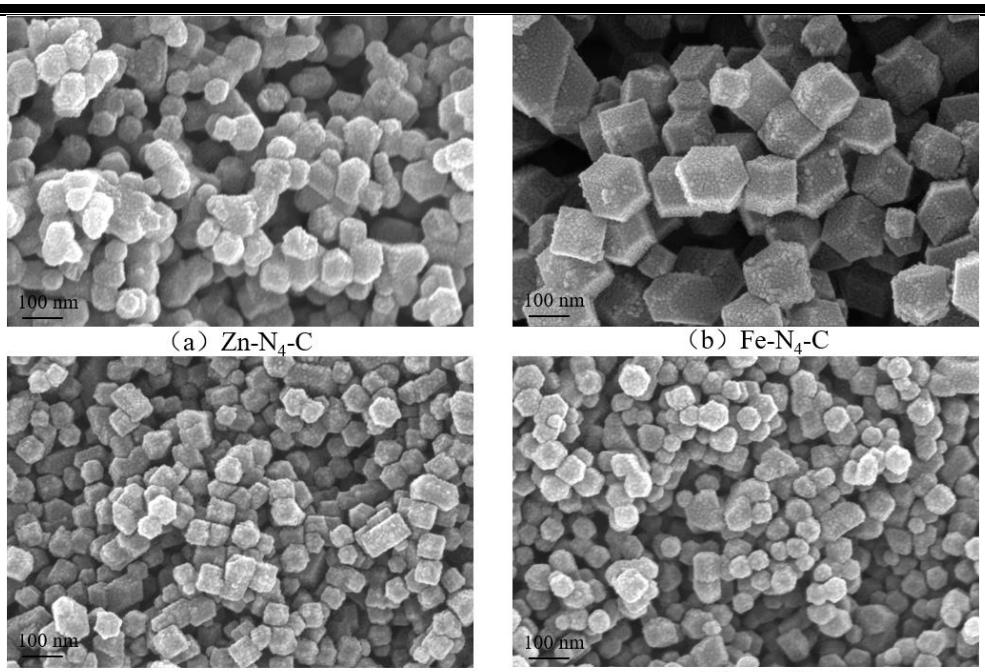


（a）ZIF-8、XM-ZIF-8 的 XRD 曲线；（b）碳化 ZIF-8 与碳基 SACs 的 XRD 曲线

图 3-3 前驱体和碳基单原子催化剂的 XRD 图

3.2.2 催化剂的形貌

对合成的 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 等碳基单原子催化剂拍摄 SEM 和 TEM，观察不同倍率下催化剂的表面形貌。图 3-4 为 100 nm 下 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的 SEM 图，图 3-5 为 50 nm 下 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的 TEM 图。由图 3-4 可知，经高温煅烧后的四种催化剂材料，保留了 ZIF-8 的正六边形貌和孔道结构，有利于反应物的吸附和产物的扩散；Fe-N_4-C 材料的颗粒尺寸略大于其他三种催化剂，四种材料的正六边形相对于 ZIF-8，发生了部分收缩变形，这是由于高温热解造成的，属于正常现象。由图 3-5 可知，在 4 种催化剂材料的 TEM 图像中能观测到 ZIF-8 的六边形结构，进一步证明材料基本继承了 ZIF-8 的形貌特征，这与文献中报道的同类催化剂形貌相一致[54, 57, 86]；Fe-N_4-C 的粒径尺寸略大于其他催化剂，这也与 SEM 的结果契合。在 SEM 和 TEM 图中均未发现各金属的纳米颗粒，进一步验证了 XRD 中材料骨架结构的正确性，表明 Fe、Co、Cu 等金属原子可能以单个原子的形式分散负载在催化剂的碳基基底上。



（a）Zn-N_4-C　（b）Fe-N_4-C

（c）Co-N_4-C　（d）Cu-N_4-C

图 3-4 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的 SEM 图

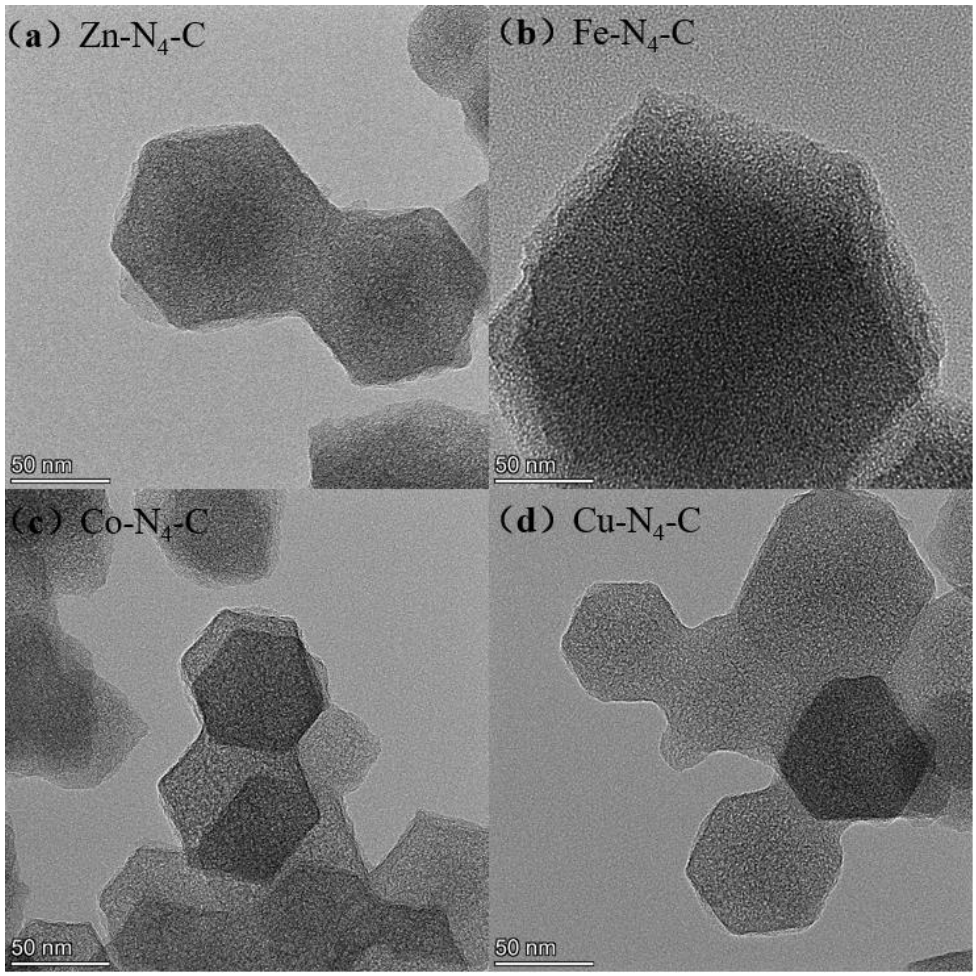


图 3-5 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的 TEM 图

3.2.3 催化剂金属负载率

表 3-1 为 ICP 测定的四种碳基单原子催化剂中各金属的负载量。由表 3-1 可知，Zn-N_4-C 中 Zn 的相对含量远高于其他催化剂，这是因为 MOF 骨架为 ZIF-8，合成 ZIF-8 时的金属配体为 Zn^{2+}，在热解过程中虽然蒸发大多数 Zn，但还会有少数残留以支撑骨架，可通过改变热解温度来调节 Zn 的负载量；其他催化剂中金属负载量各不相同，出现此差异和金属离子与配体的配合能力与金属盐添加量有关。此外，与其他单原子催化剂相比，本文制备的催化剂中心金属原子负载率相对较低，后续可考虑提高负载量以提高催化反应活性。

表 3-1 碳基单原子催化剂中金属的负载量

单原子催化剂	金属元素	相对含量/%
Zn-N_4-C	Zn	10.82
Fe-N_4-C	Fe	1.33
Co-N_4-C	Co	1.07
Cu-N_4-C	Cu	0.98

3.2.4 催化剂比表面积及孔径分析

利用比表面积及孔径分析仪，通过气体吸附 BET 法在 77 K 下用 N_2 吸附，测定单原子催化剂材料的比表面积，分析其孔径分布及孔径与孔容的关系。图 3-6 为 IUPAC 分类的 4 种吸附等温线滞留回环[87]，而在考虑根据吸脱附等温线计算孔体积及孔径信息的 BJH 方法时，具有 H1 型滞留回环的等温线，应该采用脱附分支；具有 H2、H3 和 H4 型滞留回环的等温线，通常采用吸附分支的结果更为准确。图 3-7 为 4 种催化剂的等温吸附与脱附曲线。由图 3-6 和图 3-7 可知，合成的催化剂材料 N_2 吸脱附等温线与 H4 型相符，这也与文献中报道的同类催化剂吸附等温线一致，后续分析其孔径与孔容可根据 BJH 法吸附分支计算。

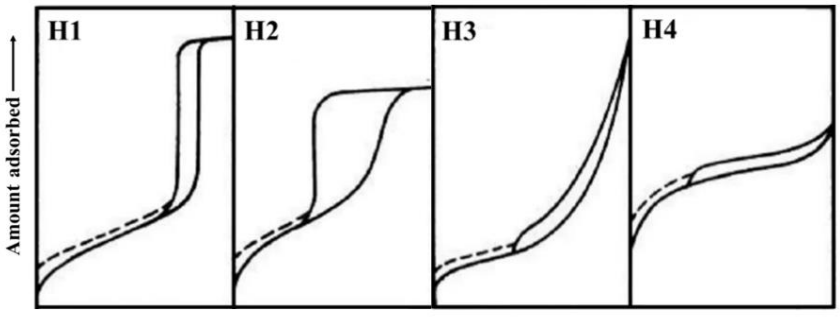


图 3-6 IUPAC 分类的 4 种吸附等温线滞留回环[87]

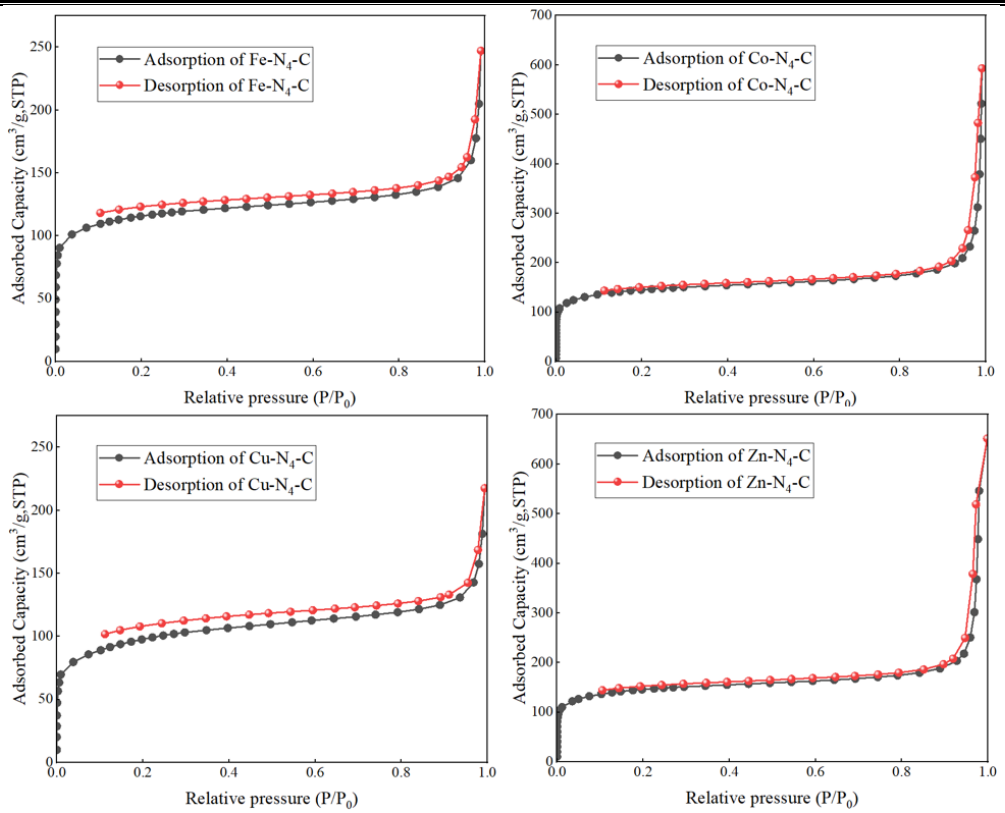


图 3-7 N_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 上的吸脱附等温线

通过 BET 法测定催化剂材料的比表面积，由 BJH 法(吸附)得到催化剂材料的孔径、孔容分布，见表 3-2 和图 3-8。由表 3-2 可知，Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的比表面积分别为 432.62 m^2/g、537.93 m^2/g、349.02 m^2/g、539.04 m^2/g。与其他类型的传统催化剂比较其 BET 比表面积：磁铁矿改性后的 $Fe_{2.5}M_{0.5}O_4$（M=Fe、Mn、Ti）催化剂 BET 为 20~50 m^2/g[20]；TiO_2 负载锰的氧化物（MnO_x）催化剂 BET 为 122 m^2/g[88]；Mn 负载改性的 UIO-66 催化剂材料 BET 为 652 m^2/g[89]；SiO_2 负载铜的氧化物（CuO_x）催化剂 BET 为 481.9 m^2/g[90]，本文制备的催化剂 BET 在众多催化剂中处于中等偏上水平。由图 3-8 可知，催化剂材料的孔径主要分布在介孔范围，丰富的孔径结构和较大的比表面积，既有利于金属原子在碳基上的均匀分散，也使反应物分子可以与催化剂充分接触，提高反应速率。

表 3-2 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的比表面积及孔径、孔容

催化剂	单点 BET 比表面积 m^2/g	多点 BET 比表面积 m^2/g	BJH 法吸附总孔体积 cm^3/g	BJH 法吸附平均孔径 nm
Fe-N_4-C	429.98	432.62	0.232	8.744
Co-N_4-C	532.19	537.93	0.672	16.290
Cu-N_4-C	349.02	352.70	0.207	5.684
Zn-N_4-C	539.04	533.16	0.780	18.250

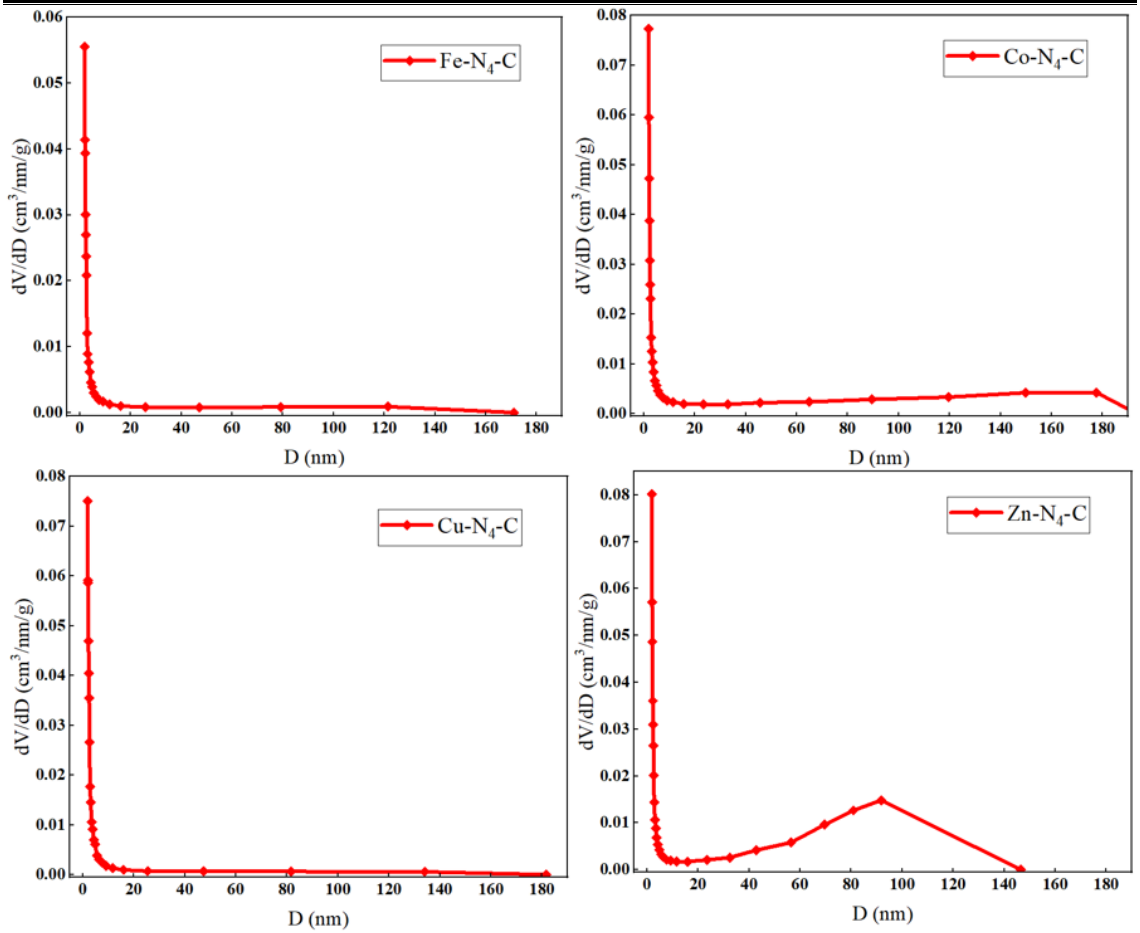


图 3-8 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的孔径分布图

3.2.5 催化剂精细结构表征

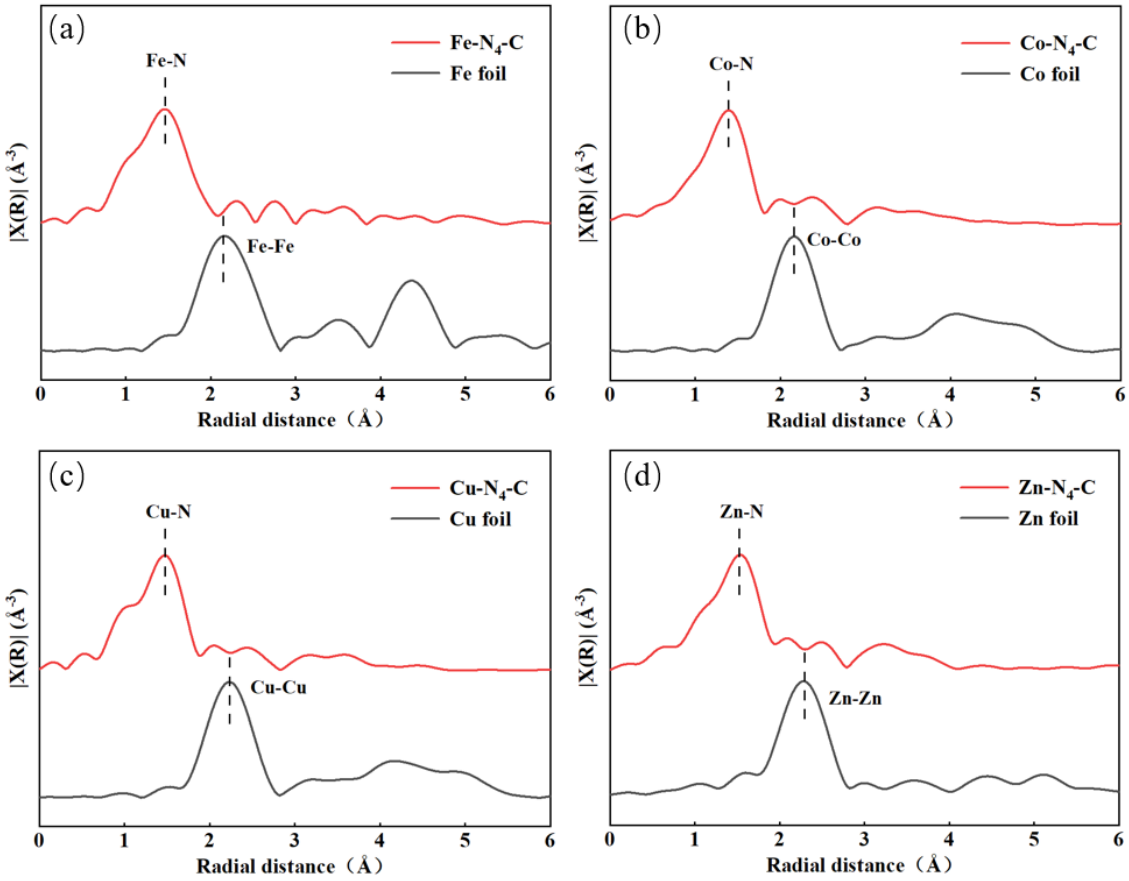
前文我们对碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的形貌特征、骨架结构、比表面积等基本性质进行了表征，本节进一步对其精细结构进行测定。基于同步辐射光源对材料进行 XAFS 分析，来确认各单原子催化剂中金属原子的配位环境。四种碳基单原子催化剂的傅里叶变化-扩展边 X 射线吸收精细结构曲线（FT-EXAFS）如图 3-9 所示。

由图 3-9(a)可知，Fe-N_4-C 的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 1.47 Å 附近，对应的是 Fe-N 配位形式，铁箔的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 2.20 Å 附近，对应的是 Fe-Fe 配位形式;通过对比 Fe-N_4-C 与铁箔的特征峰位置,可以确定 Fe-N_4-C 中无 Fe-Fe 键，Fe 原子不是以 Fe 团簇形式存在，而是通过 Fe-N_4 配位以单个原子的形式存在。

由图 3-9(b)可知，Co-N_4-C 的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 1.40 Å 附近，对应的是 Co-N 配位形式，钴箔的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 2.20 Å 附近，对应的是 Co-Co 配位形式；通过对比 Co-N_4-C 与钴箔的特征峰位置，可以确定 Co-N_4-C 中无 Co-Co 键，Co 原子不是以 Co 团簇形式存在，而是通过 Co-N_4 配位以单个原子的形式存在。

由图 3-9(c)可知，Cu-N_4-C 的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 1.48 Å 附近，对应的是 Cu-N 配位形式，铜箔的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 2.23 Å 附近，对应的是 Cu-Cu 配位形式；通过对比 Cu-N_4-C 与铜箔的特征峰位置，可以确定 Cu-N_4-C 中无 Cu-Cu 键，Cu 原子不是以 Cu 团簇形式存在，而是通过 Cu-N_4 配位以单个原子的形式存在。

由图 3-9(d)可知，Zn-N_4-C 的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 1.53 Å 附近，对应的是 Zn-N 配位形式，锌箔的 FT-EXAFS 曲线峰值位于 2.28 Å 附近，对应的是 Zn-Zn 配位形式；通过对比 Zn-N_4-C 与锌箔的特征峰位置，可以确定 Zn-N_4-C 中无 Zn-Zn 键，Zn 原子不是以 Zn 团簇形式存在，而是通过 Zn-N_4 配位以单个原子的形式存在。



（a）Fe-N_4-C 的 XAFS 图；（b）Co-N_4-C 的 XAFS 图；
（c）Cu-N_4-C 的 XAFS 图；（d）Zn-N_4-C 的 XAFS 图；

图 3-9 碳基单原子催化剂的 XAFS 图

3.3 碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化的实验研究

电子顺磁共振（EPR）技术是可直接探测样品中未成对电子，从而得到样品中所含自由基的种类；定量电子顺磁共振方法可提供样品中未成对电子自旋数目，这在研究反应动力学、解释反应机理方面具有重要的意义[91]。在定量 EPR 实验中，

首先通过 EPR 实验得到样品的 EPR 谱图，再对 EPR 一阶微分谱图进行二次积分面积处理，得到二次积分面积值；然后结合实验参数、样品体积、谐振腔分布函数及校正因子，与已知自旋数目的标准样品对比，便可直接获取样品中的未成对电子自旋数目。

为研究本文制备的单原子催化剂的催化性能，开展 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的实验研究。基于定量 EPR 实验，以 DMPO 作为羟基自由基(·OH)、超氧阴离子自由基（·OOH/·O_2^-）的捕获剂，TEMP 作为单线态氧（$^1O_2$）的捕获剂，检测 H_2O_2 活化产物中自由基的种类；并通过自由基的信号峰强度及相关参数定量计算其自旋数（spins）来比较各产物的含量，其中 H_2O_2 的浓度为 3 mol/L，温度为室温。检测设备型号为 BRUKER EMXPLUS（德国布鲁克），实验方法及参数如下：

（1）羟基自由基（·OH）：

取单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 各 5 mg，分别溶于 1 ml 去离子水，混合超声 30 s。随后，在 25 ℃下分别催化活化 H_2O_2，取 3 mol/L 的 H_2O_2 溶液 120 ul，加入超声 SACs 混合液，在 5、10、15 min 时加入浓度为 100 mM 的 DMPO 溶液，摇匀，装进毛细管后放入设备进行测试。

（2）超氧自由基（·OOH/·O_2^-）：

取单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 各 5 mg，分别溶于 1 ml 甲醇，混合超声 30 s。随后，在 25 ℃下分别催化活化 H_2O_2，取 3 mol/L 的 H_2O_2 溶液 150 ul，加入超声 SACs 混合液，在 5、10、15 min 时加入浓度为 120 mM 的 DMPO 溶液，摇匀，装进毛细管中进行测试。

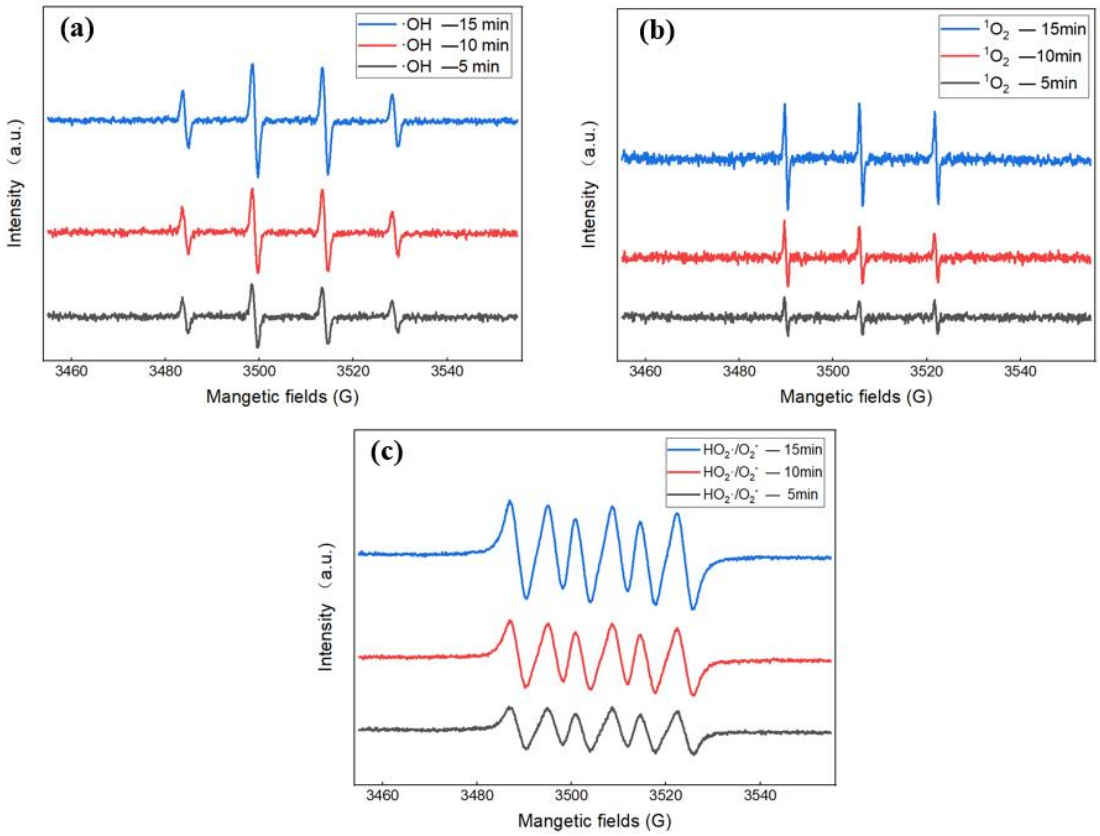
（3）单线态氧（$^1O_2$）：

取单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 各 5 mg，分别溶于 1 ml 去离子水，混合超声 30 s。随后，在 25 ℃下分别催化活化 H_2O_2，取 3 mol/L 的 H_2O_2 溶液 120 ul，加入超声 SACs 混合液，在 5、10、15 min 时加入浓度为 100 mM 的 TEMP 溶液，摇匀，装进毛细管中进行测试。

3.3.1 碳基 SACs 催化 H_2O_2 活化的产物类型

基于定量 EPR 实验，测得四种单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的产物及其含量。结果表明，四种碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化产物的检测结果均包含 3 类产物的谱图。由于四种催化剂的谱图结果较为一致，因此以 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的活化产物谱图为例，如图 3-10 所示。图 3-10（a）的谱图有 4 个峰，峰的比例依次是 1：2：2：1，为·OH 的特征峰，说明活化产物中有·OH；图 3-10（b）的谱图有 3 个等高的峰，比例为 1：1：1，为 $^1O_2$ 的特征峰，说明活化产物中含有 $^1O_2$；图 3-10（c）的谱图有 6 个峰，四大两小(左数 1、

2、4、6 位置的峰强度接近，3 和 5 位置的峰强度低些），为·OOH/·O_2^-的特征峰，说明活化产物中含有·OOH/·O_2^-。综上，本文合成的四种碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化的产物均包含·OH、·OOH/·O_2^-、$^1O_2$。



（a）·OH 的 EPR 谱图；（b）$^1O_2$ 的 EPR 谱图；（c）·OOH/·O_2^-的 EPR 谱图；

图 3-10 碳基单原子催化剂活化 H_2O_2 产物的 EPR 谱图

3.3.2 碳基 SACs 催化 H_2O_2 活化的活性分析

基于 EPR/ESR 实验及 spins 定量计算方法得活化产物自由基对应的其总自旋数，从而比较不同催化剂活化 H_2O_2 生成各自由基的含量，如图 3-11 所示。

由图 3-11 可知，催化剂催化 H_2O_2 活化产生·OH 的含量由高到低依次为 Co-N_4-C、Fe-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C，说明 Co-N_4-C 催化活化 H_2O_2 生成·OH 的催化活性最好；催化剂催化 H_2O_2 活化产生·OOH/·O_2^-的含量由高到低依次为 Cu-N_4-C、Co-N_4-C、Fe-N_4-C、Zn-N_4-C，这说明 Cu-N_4-C 催化活化 H_2O_2 生成·OOH/·O_2^-的催化活性最好；催化剂催化 H_2O_2 活化产生 $^1O_2$ 的含量由高到低依次为 Cu-N_4-C、Co-N_4-C、Fe-N_4-C、Zn-N_4-C，说明 Cu-N_4-C 催化活化 H_2O_2 生成 $^1O_2$ 的催化活性最好。由以上结果可以看出，Fe-N_4-C、Cu-N_4-C、Co-N_4-C 对各产物的催化活性均高于 Zn-N_4-C，前者的 3 种单原子催化剂均基于 ZIF-8 热解而来，与 Zn-N_4-C 的相同点在于都含有一部分残留的单原子 Zn，而区别在于前者还含有掺杂的 Fe、Co、Cu 等金

属原子，因此可以推测前者催化活性高于后者的原因是掺杂的 Fe、Co、Cu 等金属原子起主要作用。

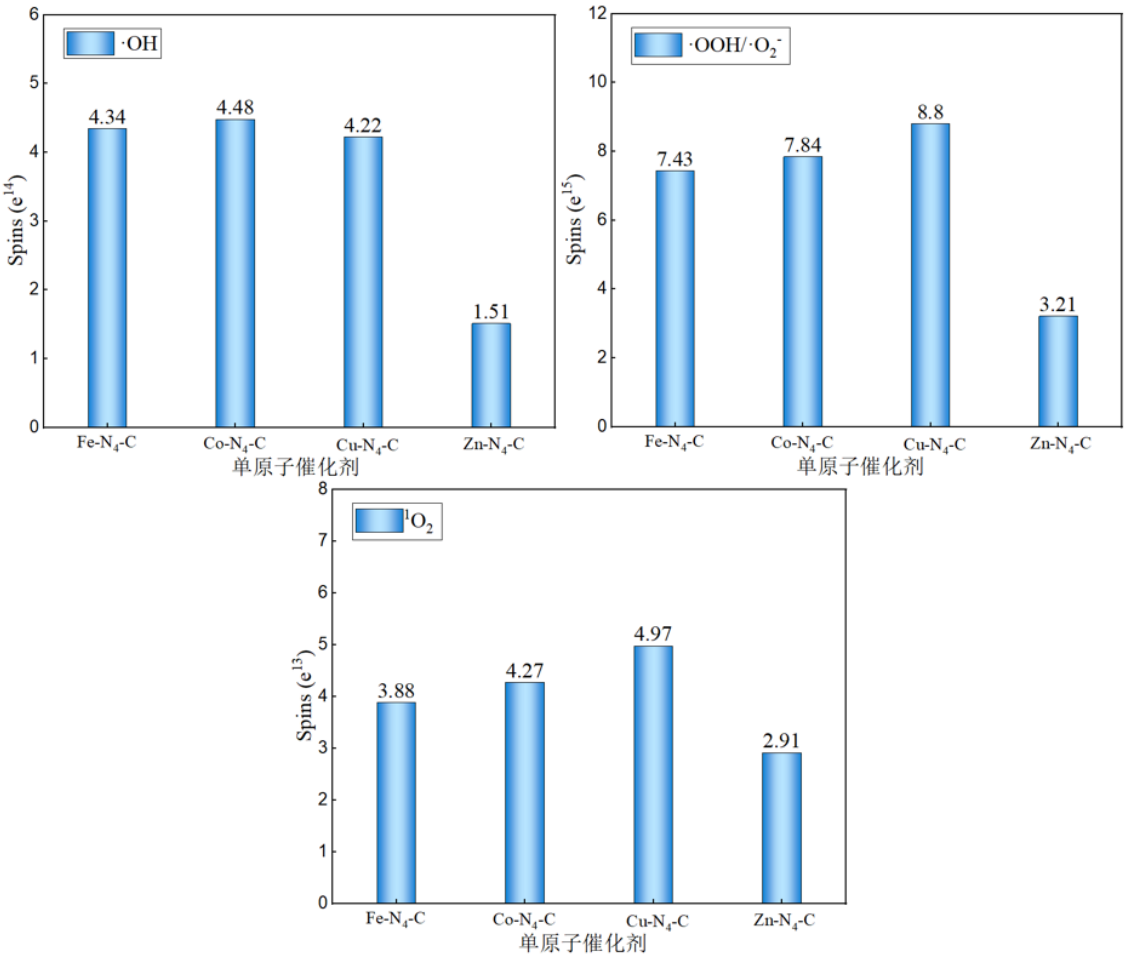


图 3-11 碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化各产物的含量

3.4 本章小结

本章基于 MOF 材料 ZIF-8 热解合成了碳基单原子催化剂 Fe-N$_4$-C、Co-N$_4$-C、Cu-N$_4$-C、Zn-N$_4$-C；其次，对合成的催化剂材料进行了 XRD、SEM、TEM、ICP、BET、XAFS 等一系列表征确认其性质；最后，基于定量 EPR 实验探究合成的碳基单原子催化剂对 H_2O_2 的催化性能，分析其催化活化产物的类型及含量。主要结论如下：

（1）通过离子置换与高温热解两步法合成了四种碳基单原子催化剂：Fe-N$_4$-C、Co-N$_4$-C、Cu-N$_4$-C、Zn-N$_4$-C；通过 XRD、SEM 和 TEM 确认了催化剂的骨架及表面形貌，催化剂基本保留了 ZIF-8 的正六边形貌和孔道结构。

（2）在四种碳基单原子催化剂的骨架及形貌图中，未观测到金属及金属氧化物的物象和特征峰，说明合成的催化剂中金属原子没有聚合成纳米团簇；XAFS 结果表明，各碳基单原子催化剂中金属原子以单个原子的形式存在，并与 N 原子形

成配位结构。

（3）通过 ICP 测定了碳基单原子催化剂中各金属的负载率，催化剂 Fe-N_4-C 中 Fe 的负载率为 1.33%，催化剂 Co-N_4-C 中 Co 的负载率为 1.07%，催化剂 Cu-N_4-C 中 Cu 的负载率为 0.98%。

（4）基于 BET 测得催化剂的比表面积，其中 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的比表面积分别为 432.62 m^2/g、537.93 m^2/g、349.02 m^2/g、539.04 m^2/g，远高于其他传统的金属氧化物；孔径主要分布在介孔范围，丰富的孔径结构和较大的比表面积，既有利于金属原子在碳基上的均匀分散，也使反应物分子可以与催化剂充分接触，提高反应速率。

（5）基于定量 EPR 实验方法得到碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成各产物的类型和含量。四种催化剂催化 H_2O_2 活化产物均包含·OH、·OOH/$\cdot O_2^-$、$^1O_2$，其中 Co-N_4-C 催化 H_2O_2 生成·OH 的活性最高，Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 生成·OOH/$\cdot O_2^-$和 $^1O_2$ 的活性最高；Fe-N_4-C、Cu-N_4-C、Co-N_4-C 对各产物的催化活性均高于 Zn-N_4-C。

第 4 章 碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化的机理研究

本文第三章合成碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 并展开 H_2O_2 催化活化的实验研究，得到了 H_2O_2 在四种碳基单原子催化剂上活化的产物种类及含量，其中 H_2O_2 溶液浓度为 3 mol/L，溶液中 H_2O 与 H_2O_2 摩尔比（后文以 *M* 指代）为 18。实验结果表明，碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化的产物除了·OH 外，还包含·OOH 及 $^1O_2$，且 H_2O_2 在不同催化剂上活化时呈现不同的催化活性，产生这一差异的反应机理尚不明晰，生成各产物的反应过程需要探究。因此本章基于 DFT 理论计算，对 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的反应机理进行研究。此外，H_2O_2 活化的反应在水溶液中进行，因此在进行 DFT 理论计算时应考虑 H_2O 团簇的氢键作用对 H_2O_2 活化的影响。

H_2O_2 在催化剂表面的吸附特性是研究 H_2O_2 活化、与其他物质发生反应的基础，基于此，本章创新性的引入与实验相对应的 H_2O 团簇，首先对无 H_2O 和含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上的吸附进行分析。其次，对 H_2O/H_2O_2 摩尔比 *M*=18 时 H_2O_2 在以上三种碳基单原子催化剂上活化的反应机理进行研究，得到含 H_2O 氛围下 H_2O_2 的活化反应网络。本章计算过程中体系能量采用体系基态电子能量和零点校正能之和。反应描述中使用*表示反应物处于吸附态，无*表示反应物处于游离态；以 IS 表示反应初始态结构、TS 表示过渡态结构、IM 表示中间体结构、FS 表示反应末态结构。

4.1 H_2O_2 在催化剂上的吸附特性

4.1.1 吸附体系的吸附能及吸附构型

本节通过 DFT 理论计算得到了无 H_2O 情况（*M*=0）和有 H_2O 情况（*M*=18）下，H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 表面的吸附能(E_{ads})和吸附构型，如图 4-1 所示。由图 4-1 可知，*M*=0 时 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上解离为一个吸附态的 O 原子（*O）和一个 H_2O，吸附能为-2.91 eV；*M*=18 时，由于 H_2O 团簇的氢键作用，H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上保持了完整的吸附态 H_2O_2 分子（*H_2O_2），吸附能变为-0.63 eV。在 *M*=0 和 *M*=18 时，H_2O_2 在 Co-N_4-C、Cu-N_4-C 表面的吸附构型均为游离的 H_2O_2 分子，但是引入 H_2O 团簇后，H_2O_2 在其表面的吸附能减小，催化剂对 H_2O_2 的吸附能力减弱。由此可知，H_2O 团簇的氢键作用对 H_2O_2 吸附乃至活化都有一定的影响。

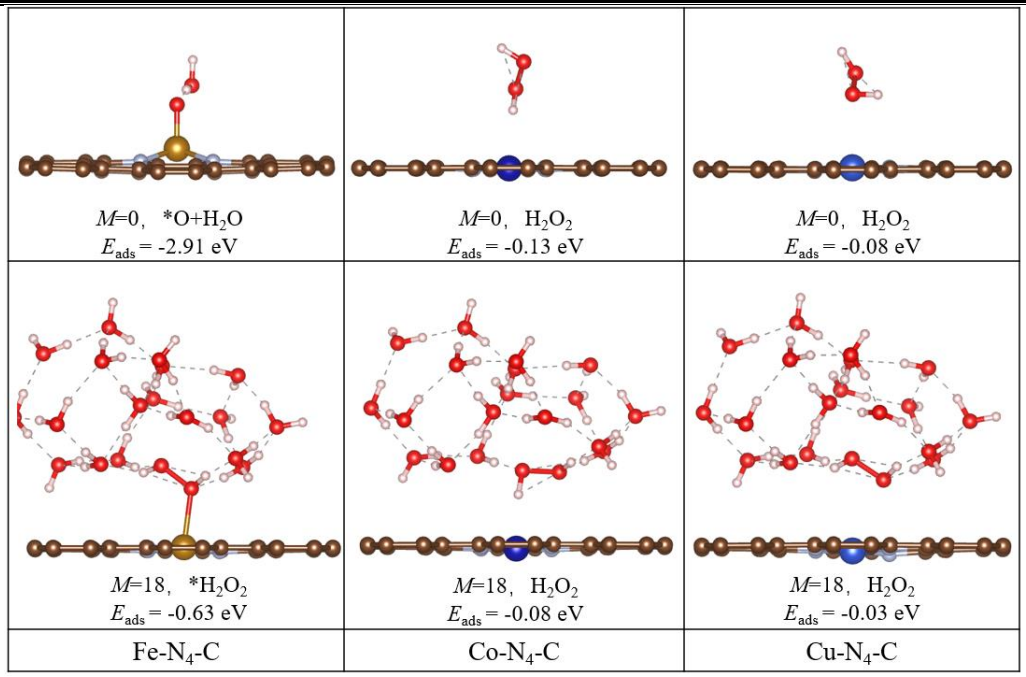


图 4-1 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 表面的吸附能和吸附构型

4.1.2 吸附体系的电荷转移情况

吸附过程中伴随着电荷的转移，为了解吸附过程中的电荷转移情况，本节计算了 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上吸附过程中，金属原子（Fe，Co，Cu）的 Bader 电荷转移量 Δq 及其电荷密度差分图，如图 4-2 所示。图中蓝色代表该区域失去电子，黄色区域表示该区域获得电子，由图 4-2 可知，碳基和金属原子被蓝色的区域包围，表明其失去电子，是吸附过程中电子的主要供体；上方团簇中的 O 原子被黄色区域包围，表明 O 原子得到电子。吸附体系内，催化剂表面金属原子与 O 原子之间的电荷转移实现了催化剂对 H_2O_2 的吸附。此外由图可知，在吸附体系的电子转移过程中，上层 H_2O 团簇的 H_2O 分子也参与了电荷的转移。

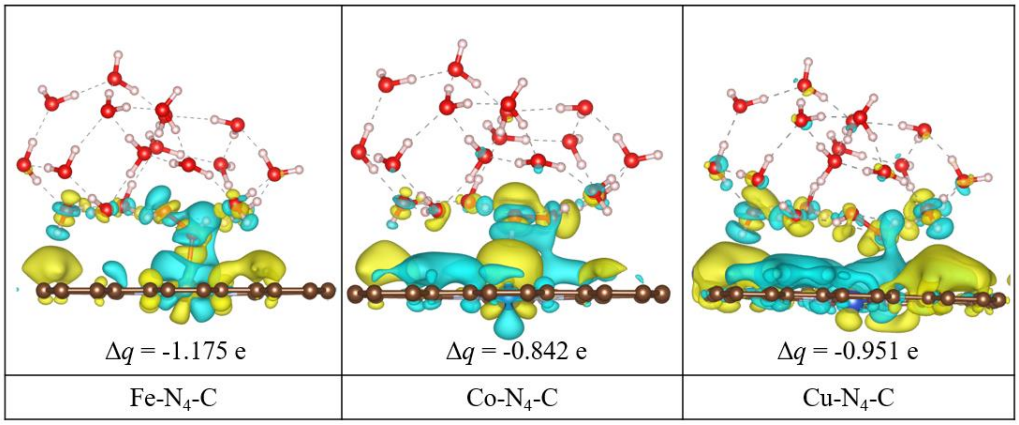


图 4-2 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上吸附时的电子密度差分图

4.2 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的活化机理

4.2.1 活化反应网络

结合 H_2O_2 活化实验的结果，本节基于 DFT 理论计算，对 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 表面活化路径的机理进行分析，得到了其在 Fe-N_4-C 上的活化反应网络，如图 4-3 所示。由图 4-3 可知，H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上直接活化（step1），有生成*O+H_2O（step1-a）和 2*OH（step1-b）两条子路径，其基元反应方程式可表达为式（4-1）和式（4-2）。以产物 2*OH 为中间体在 Fe-N_4-C 上继续活化（step2），也有两条子路径，子路径 step2-a 为 2 个*OH 反应生成*O 和 H_2O，子路径 step2-b 为*OH 吸附一个 H_2O_2 继续活化，生成 H_2O 和*OOH，其基元反应方程式可表达为式（4-3）和式（4-4）。以产物*O 为中间体、吸附一个 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上继续活化，生成*OH 和*OOH（Step3）；*OH 和*OOH 在 Fe-N_4-C 的作用下继续反应，生成 H_2O 和 $^1O_2$（Step4），其基元反应方程式可表达为式（4-5）和式（4-6）。

$$*H_2O_2 \rightarrow *O+H_2O \quad （step1\text{-}a） \qquad （4\text{-}1）$$

$$*H_2O_2 \rightarrow 2*OH \quad （step1\text{-}b） \qquad （4\text{-}2）$$

$$2*OH \rightarrow *O+H_2O \quad （step2\text{-}a） \qquad （4\text{-}3）$$

$$*OH+H_2O_2 \rightarrow *OOH+H_2O \quad （step2\text{-}b） \qquad （4\text{-}4）$$

$$*O+H_2O_2 \rightarrow *OH+*OOH \quad （step3） \qquad （4\text{-}5）$$

$$*OOH+*OH \rightarrow H_2O+{}^1O_2 \quad （step4） \qquad （4\text{-}6）$$

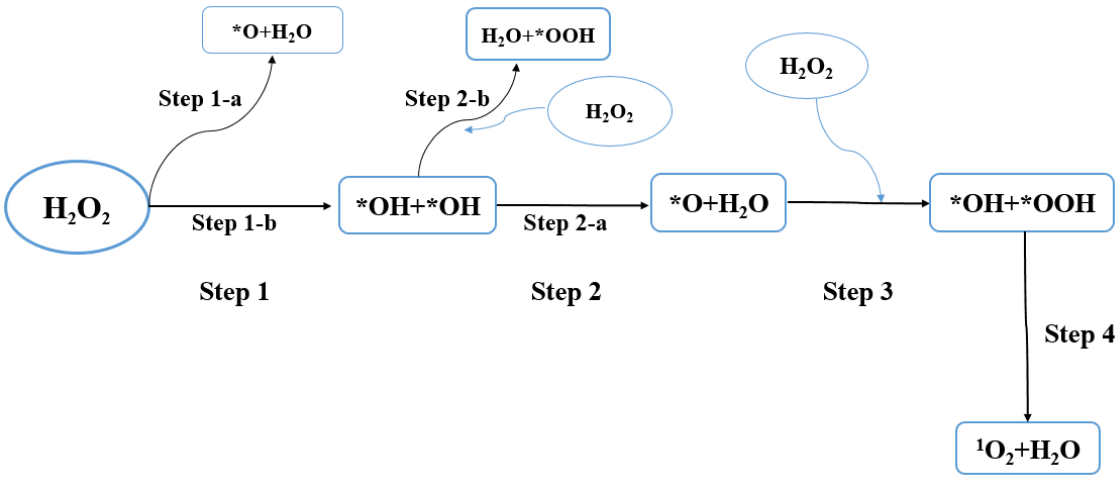
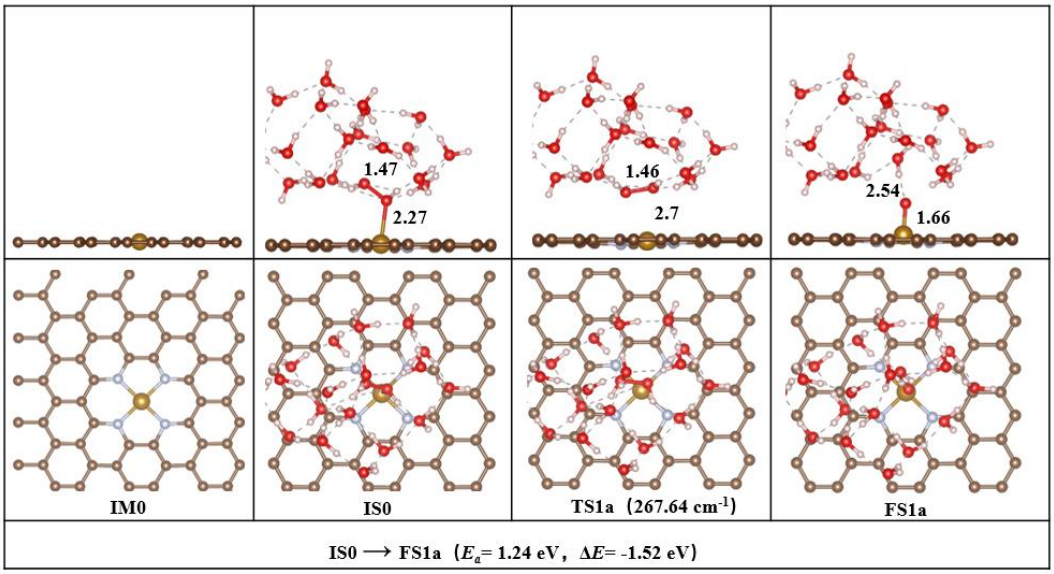


图 4-3 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的活化反应网络

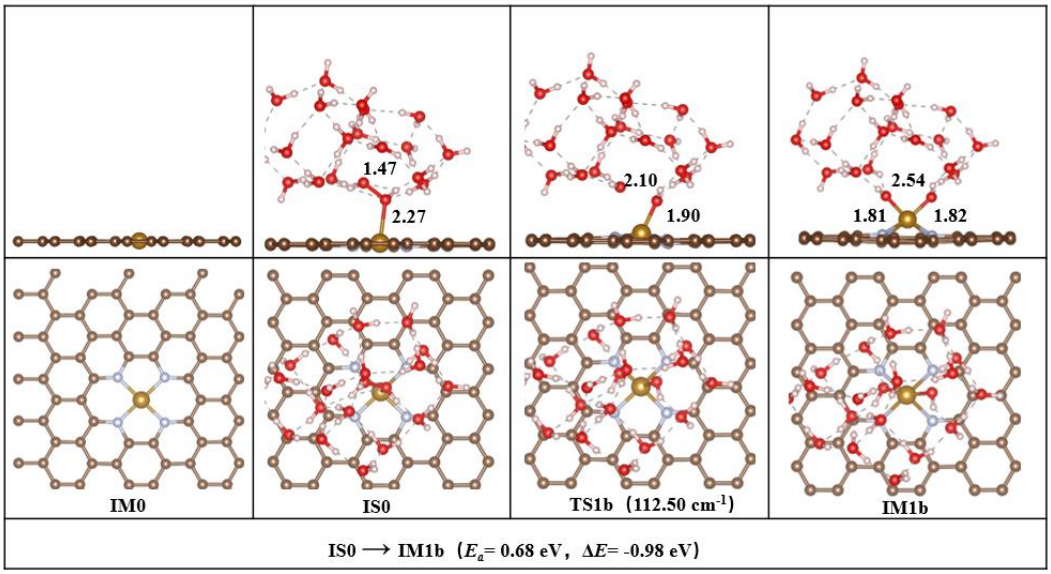
4.2.2 反应路径与能量变化分析

通过 DFT 计算，得到 M=18 时 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的吸附构型为吸附态 H_2O_2 分子（*H_2O_2），吸附能为-0.63 eV。因此以*H_2O_2 作为反应的初态 IS0，其反应路径

Step-1 如图 4-4 所示。



（a）H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step1-a



（b）H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step1-b

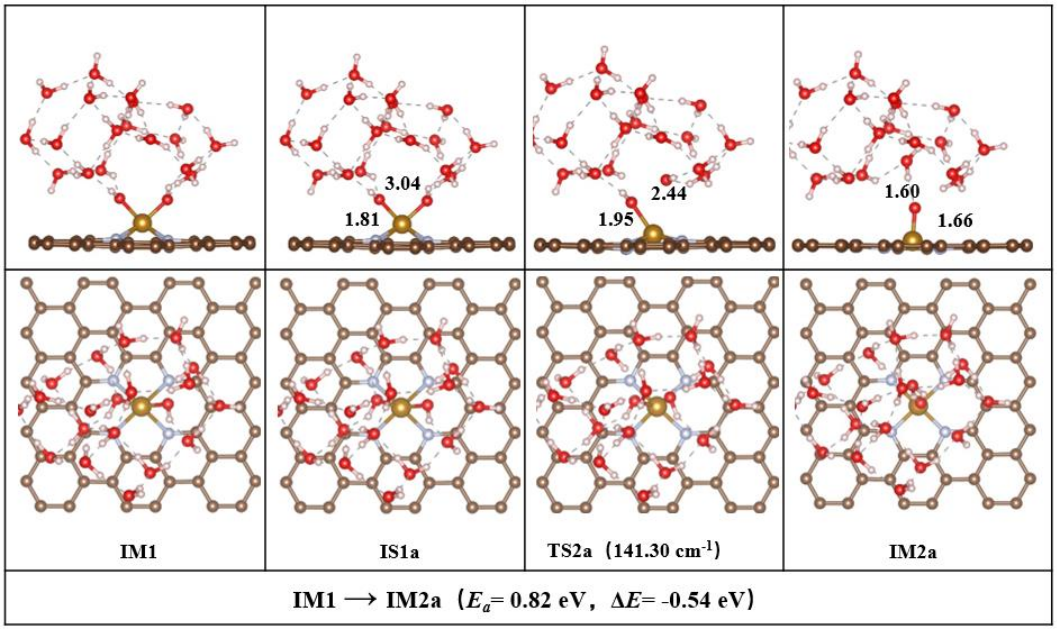
图 4-4 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step1

由图 4-4 可知，对于生成*O+H_2O 的子路径 step1-a，反应能垒为 1.24 eV，反应为放热反应，释放热量 1.52 eV。反应过程中，O 原子与 Fe 原子的距离逐渐增大，由初始的 2.27 Å 变为 2.70 Å，H_2O_2 发生脱附，生成过渡态 TS1a。随后，两个 O 原子的间距逐渐拉伸、直至 O-O 键断裂，同时右侧·OH 的 O-H 键断裂，H 被左侧·OH 捕获生成 H_2O。由于受到上方 H_2O 团簇氢键的影响，H_2O 向上游动，而剩余的 O 原子被 Fe 吸附形成 Fe-O 键，键长为 1.66 Å。

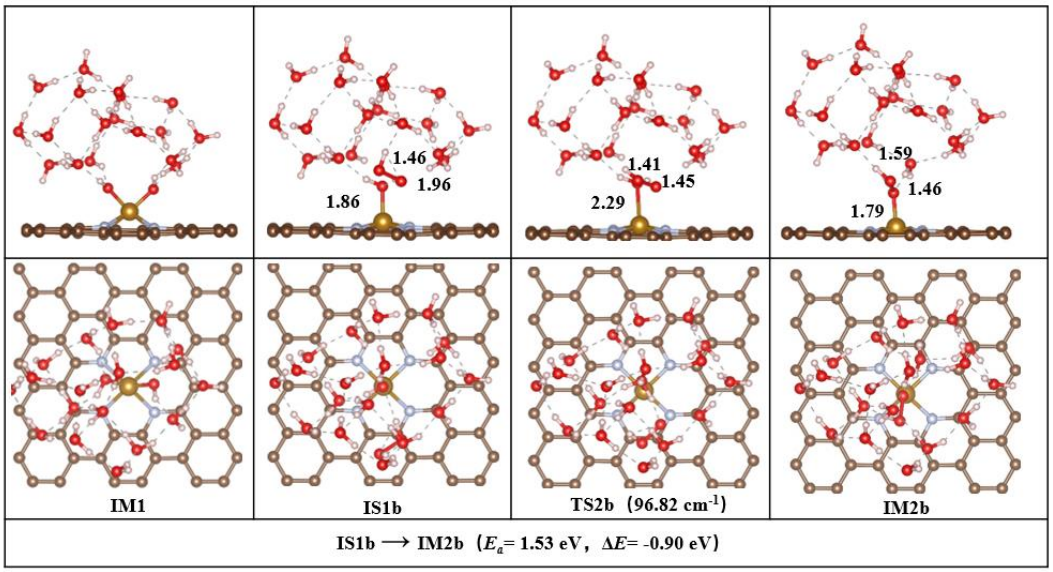
对于生成 2*OH 的反应子路径 step1-b，反应能垒为 0.68 eV，反应为放热反应，释放热量 0.98 eV。此路径中，H_2O_2 的，两个 O 原子距离由初始 IS0 结构中的 1.47

Å 变为 TS1b 结构中的 2.10 Å，O-O 键断裂，一个·OH 游离，另一个·OH 被 Fe 原子吸附生成过渡态 TS1b，此过程中 Fe-O 键的键长逐渐缩短，由 IS0 结构中 2.27 Å 变为 TS1b 结构中 1.90 Å。随后，游离的·OH 也被 Fe-N_4-C 吸附，IM1b 结构中两个 Fe-O 键长为 1.81 Å 左右，Fe 原子偏离碳基底向外凸出。

在 step1 的两条子路径中，路径 step1-b 反应能垒为 0.68 eV，远低于路径 step1-a 反应能垒 1.24 eV，生成 2*OH 是 step1 的主反应，与相关文献中一致[92]，因此以 *OH 作为后续活化反应 step2 的中间体 IM1，如图 4-5 所示。



（a）H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step2-a



（b）H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step2-b

图 4-5 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step2

由图 4-5 可知，对于子路径 step2-a，由 IM1→IM2a，反应能垒为 0.82 eV，反应为放热反应，释放热量 0.54 eV。反应过程中，一个*OH 先脱附，两个 O 原子间

距缩小，由初始 IS1a 结构中的 3.04 Å 变为 TS2a 结构中的 2.44 Å，剩余的吸附态*OH 与 Fe 之间的 Fe-O 键拉伸，由初始的 1.81 Å 变为 1.95 Å，生成过渡态。随后，游离的·OH 攻击吸附态*OH 中的 H 原子，*OH 中 O-H 断裂，·OH 与 H 结合生成 H_2O；*O 受到 Fe 原子作用后 Fe-O 缩短为 IM2a 结构中的 1.66 Å。

对于子路径 step2-b，引入一个 H_2O_2 与*OH 吸附形成初态结构 IS1b，反应能垒为 1.53 eV，反应为放热反应，释放热量 0.90 eV。反应过程中，*OH 与 Fe 之间的 Fe-O 缓慢伸长，由 1.86 Å 伸长为 2.29 Å；同时 H_2O_2 逐渐靠近*OH，距离由 IS1b 结构中的 1.96 Å 缩短为 TS2b 结构中的 1.45 Å；随后 H 从中 H_2O_2 脱落，并与*OH 结合，生成吸附态的*H_2O 与游离的·OOH，为过渡态 TS2b。而 Fe-SAC 对·OOH 的吸附作用强于对 H_2O 的吸附作用，因此*H_2O 脱附并依靠上方 H_2O 团簇中氢键的影响向上游动，而·OOH 吸附在 Fe 上，生成中间体 IM2b。

在 step2 的两条子路径中，step2-a 和 step2-b 的反应能垒分别为 0.82 eV 和 1.53 eV，因此以*O 和 H_2O 结构作为后续活化反应步 step3 的中间体 IM2，中间体 IM2 引入一个 H_2O_2 与*O 吸附形成初态结构 IS2，其反应过程如图 4-6 所示。

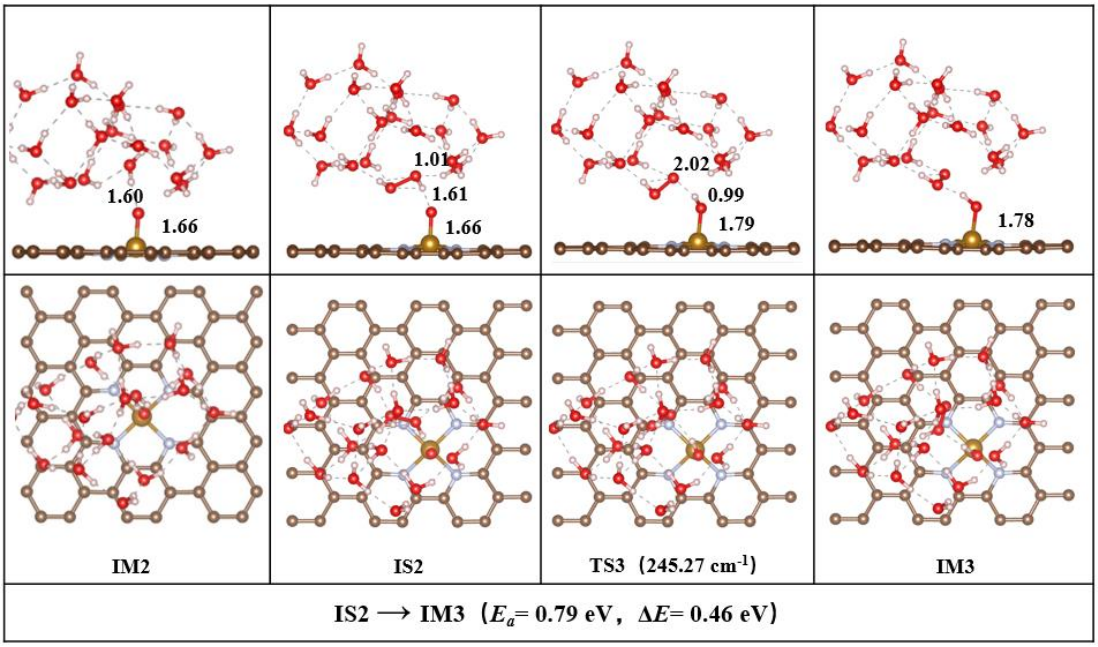


图 4-6 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step3

由图 4-6 可知，对于路径 step3，反应能垒为 0.79 eV，反应为吸热反应，吸收热量 0.46 eV。反应过程中，H_2O_2 与*O 之间的距离逐渐拉近，H_2O_2 下侧的 H-O 键断裂，间距由初始 IS2 结构中的 1.01 Å 拉伸为 TS3 结构中的 2.02 Å；断裂的 H 原子被*O 捕获生成·OH 生成过渡态。随着反应进行，剩余的·OOH 受到上层 H_2O 团簇氢键的影响向上移动，最后生成*OH 和·OOH 为中间体 IM3。

对于反应路径 Step4，中间体 IM3 在 Fe-N_4-C 的作用下继续反应，生成 H_2O 和 $^1O_2$，反应能垒为 0.70 eV，其反应过程如图 4-7 所示。由图 4-7 可知，该反应为放

热反应，释放热量 0.94 eV。反应过程中，*OOH 的 H 原子与*OH 的 O 原子间距逐渐拉近，由初始 IS3 结构中的 2.85 Å 缩短为 TS4 结构中的 1.73 Å，*OOH 中的两个 O 间距缓慢收缩，由初始 IS3 结构中的 1.43 Å 缩短为 TS4 结构中的 1.38 Å，形成过渡态 TS4；随着反应进行，过渡态结构 TS4 中*OOH 的 H-O 键断裂，剩余的 O-O 变为 $^1O_2$，H 被*OH 捕获生成 H_2O；由于 Fe-SAC 对 $^1O_2$ 的吸附能力强于 H_2O，H_2O 脱附并向上方团簇靠近。最后，上方团簇脱附，完成整个活化反应的反应循环。

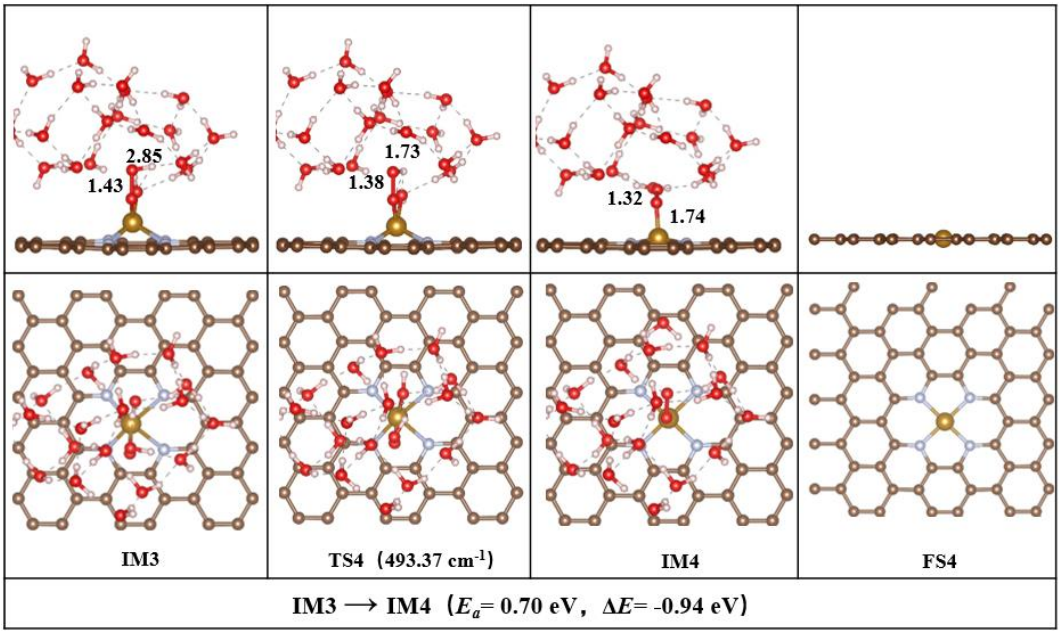


图 4-7 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的反应路径 step4

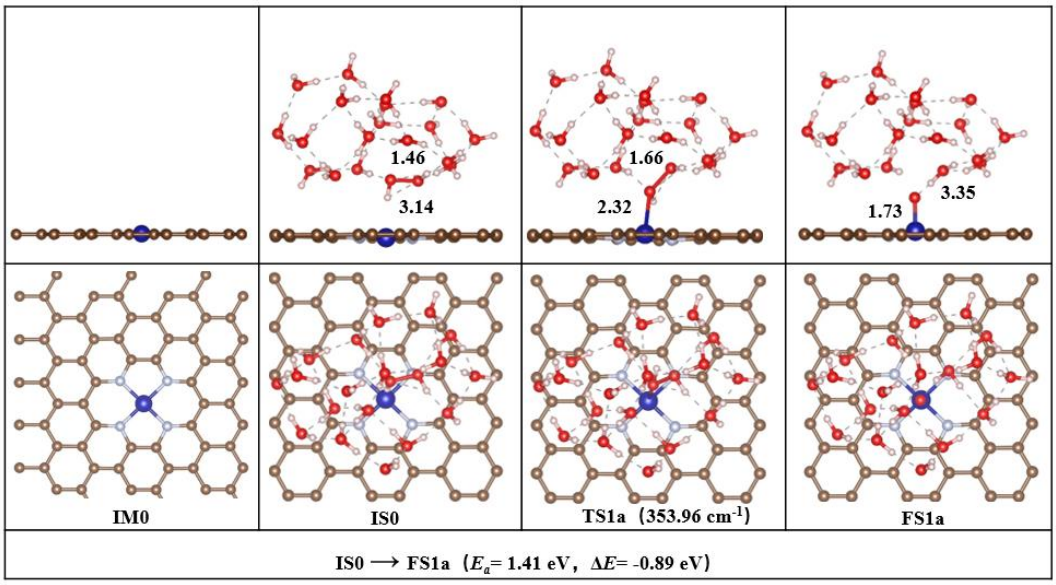
4.3 H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的活化机理

4.3.1 活化反应网络

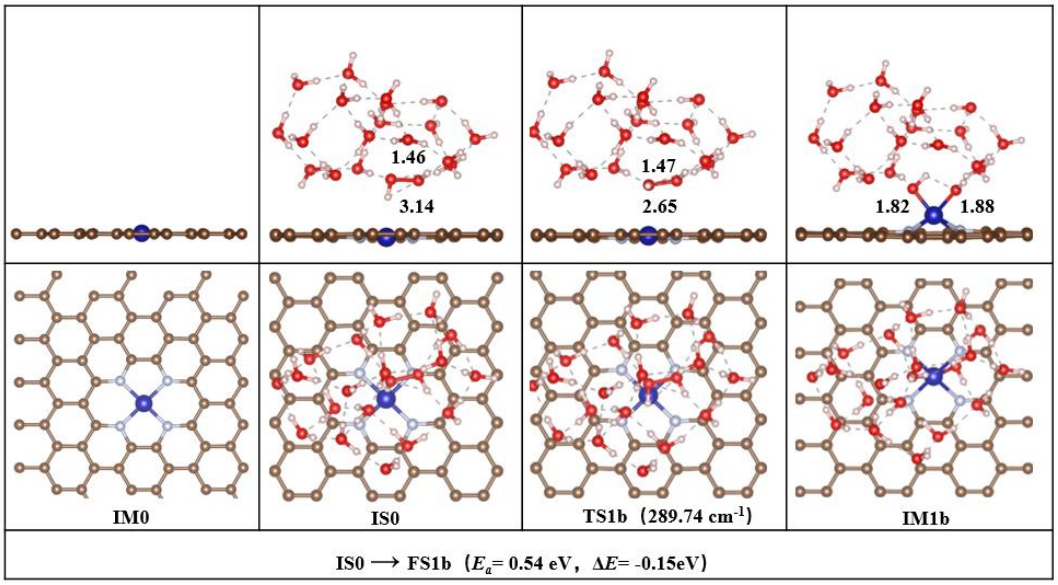
结合 H_2O_2 活化实验的结果，本节基于 DFT 理论计算，对 H_2O_2 在 Co-N_4-C 表面活化路径的机理进行分析，得到了其在 Co-N_4-C 上的活化反应网络，对比分析发现，其与 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的活化路径相同，因此其反应网络见图 4-3，各反应步骤的也与 4.2 节相同。

4.3.2 反应路径与能量变化分析

通过 DFT 计算，得到 M=18 时 H_2O_2 在 Co-N_4-C 表面的吸附构型为游离态 H_2O_2 分子（H_2O_2），吸附能为-0.08 eV。因此以 H_2O_2 作为反应的初态 IS0，其反应路径 Step-1 如图 4-8 所示。



（a）H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step1-a



（b）H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step1-b

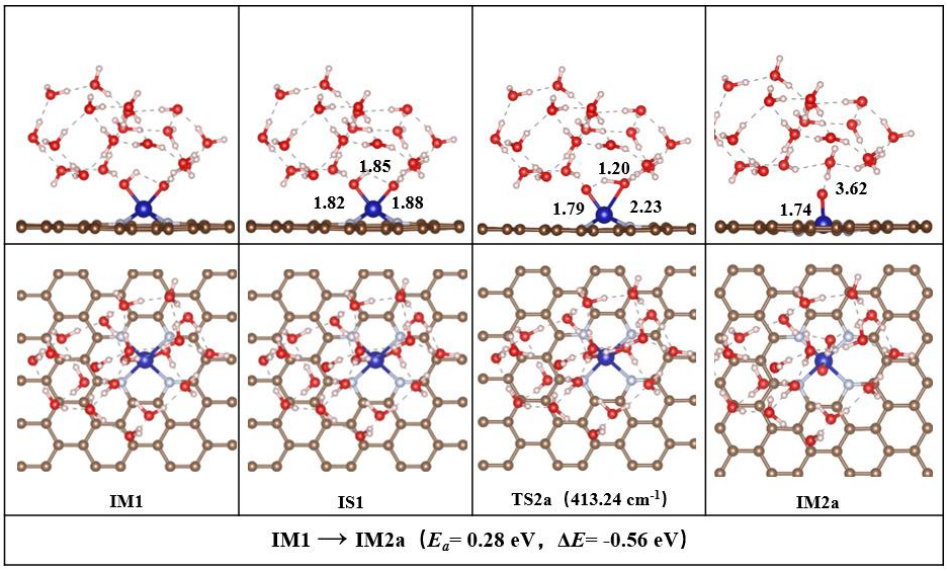
图 4-8 H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step1

由图 4-8 可知，对于生成*O+H_2O 的子路径 step1-a，反应能垒为 1.41 eV，反应为放热反应，释放热量 0.89 eV。反应过程中，H_2O_2 与 Co 原子之间的距离逐渐减小，最后吸附在 Co 上，生成过渡态。此过程中两者距离由初始 IS0 结构中的 3.14 Å 变为 TS1a 结构中的 2.32 Å；同时，H_2O_2 的 O-O 键键长在 Co-SAC 的作用下缓慢拉伸，由初始 IS0 结构中的 1.46 Å 变为 FS1a 结构中 1.66 Å。随着反应进行，O-O 键断裂，生成的·OH 也发生 O-H 键的断裂，H 被剩余·OH 吸收生成 H_2O。由于受到上层 H_2O 团簇氢键的影响，H_2O 向上游动，距离催化剂 3.35 Å；而剩余一个 O 被 Co 吸附形成 Co-O 键，键长为 1.73 Å。

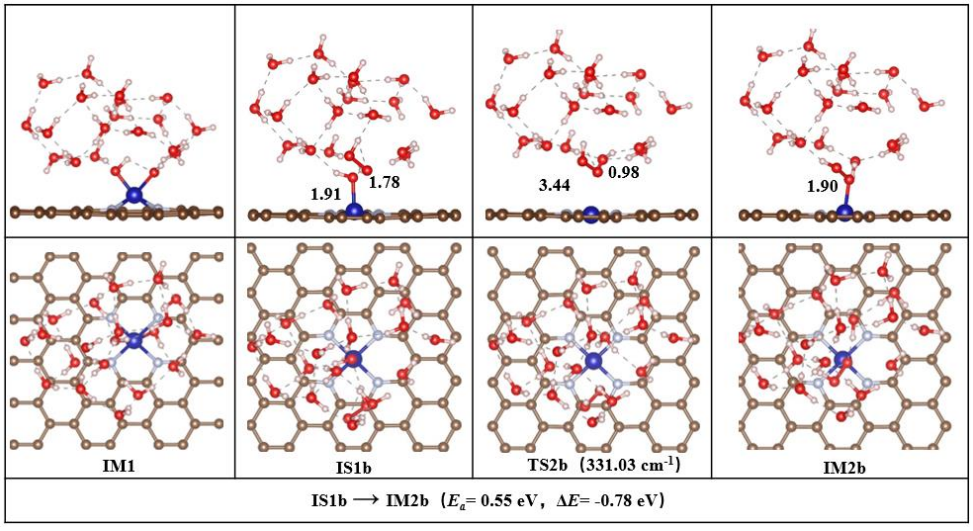
对于生成 2*OH 的子路径 step1-b，反应能垒为 0.54 eV，反应为放热反应，释

放热量 0.15 eV。此路径中，H_2O_2 与 Co 之间的距离逐渐减小，生成过渡态。此过程中两者距离由初始 IS0 结构中的 3.14 Å 变为 TS1b 结构中的 2.65 Å。最后 O-O 键断裂生成两个·OH，在 Co-SAC 的作用下发生吸附，*OH 与 Co 形成的两个 Co-O 键长为 1.85 Å 左右，Co 原子偏离碳基底向外凸出。

在 step1 的两条子路径中，step1-b 的反应能垒为 0.54 eV，远低于 step1-a 的反应能垒 1.41 eV，生成 2*OH 是 step1 的主反应，因此以*OH 作为后续活化 step2 的中间体 IM1，如图 4-8 所示。



（a）H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step2-a



（b）H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step2-b

图 4-9 H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step2

由图 4-9 可知，对于子路径 step2-a，反应能垒为 0.28 eV，反应为放热反应，释放热量 0.56 eV。反应过程中，一个*OH 的 H 原子与另一个*OH 的 O 原子间距变小，由初始 IM1 结构中的 1.85 Å 变为 TS2a 结构中的 1.20 Å，生成*O 和*H_2O 作为过渡态。由于上层 H_2O 团簇氢键的影响，*H_2O 的 Co-O 键由 1.88 Å 拉伸为

2.33 Å。*H_2O 继续向上游动直至脱附，此时 H_2O 与催化剂的距离为 3.62 Å；*O 受到 Co 原子作用后 Co-O 缩短为 IM2a 结构中的 1.74 Å。

对于子路径 step2-b，引入一个 H_2O_2 与*OH 吸附形成初态结构 IS1b，反应能垒为 0.55 eV，反应为放热反应，释放热量 0.78 eV。反应过程中，*OH 与 Co 之间的 Co-O 缓慢伸长，由初始 IS1b 结构中的 1.91 Å 伸长为 TS2b 结构中的 3.44 Å 并脱附；同时 H_2O_2 逐渐靠近*OH，H_2O_2 的 H-O 键断裂，H 原子被*OH 捕获生成过渡态 H_2O 和·OOH。

在 step2 的两条子路径中，step2-a 的反应能垒为 0.28 eV，低于 step2-b 的反应能垒 0.55 eV，因此子路径 step2-a 为 step2 的主反应，以 IM2a 结构作为后续活化反应 step3 的中间体 IM2，中间体 IM2 引入一个 H_2O_2 与*O 吸附形成初态结构 IS2，其反应过程如图 4-10 所示。

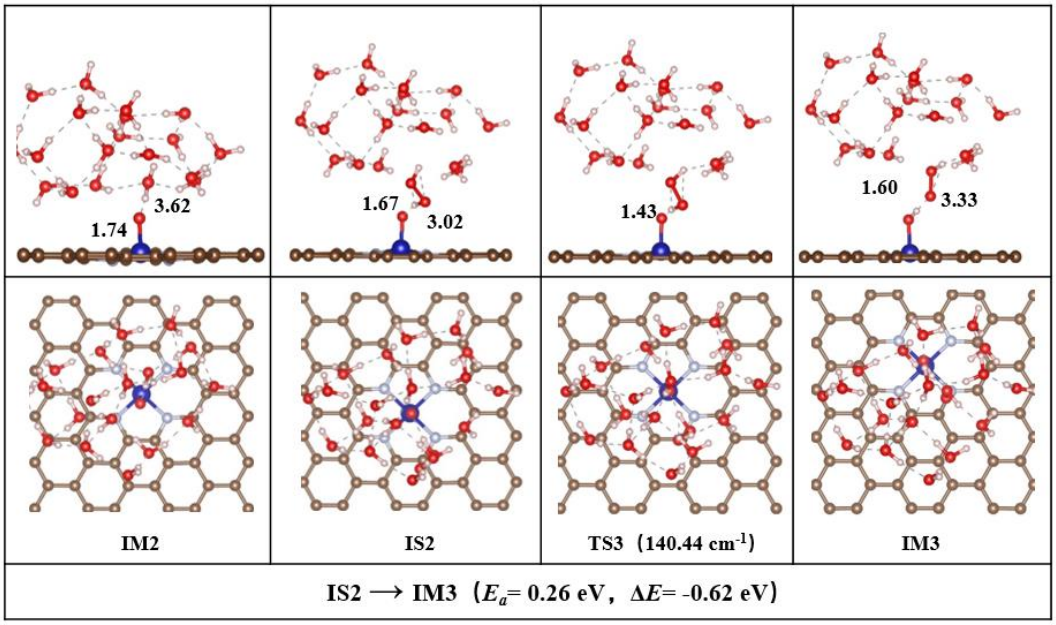


图 4-10 H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step3

由图 4-10 可知，路径 step3 的反应能垒为 0.26 eV，反应为放热反应，放出热量 0.62 eV。反应过程中，H_2O_2 与*O 之间的距离逐渐拉近，*O 与 H_2O_2 中较低的 H 原子间距由初始 IS2 结构中的 1.67 Å 缩短为 TS3 结构中的 1.43 Å，生成过渡态。H_2O_2 的 H-O 逐渐拉伸直至断裂，间距变为 1.60 Å；随后游离的 H 被*O 捕获生成*OH，剩余的·OOH 受到上层 H_2O 团簇氢键的影响向上移动，生成*OH 和·OOH 为中间体 IM3。

对于反应路径 Step4，中间体 IM3 在 Co-N_4-C 的作用下继续反应，生成 H_2O 和 $^1O_2$，其反应过程如图 4-11 所示。由图 4-11 可知，路径 step4 的反应能垒为 0.58 eV，反应为放热反应，释放热量 0.18 eV。反应过程中，·OOH 与*OH 的之间的初始间距为初始 IS3 结构中的 1.60 Å，·OOH 的 O 与*OH 的 H 形成氢键作用。随着反应进行，·OOH 发生旋转，O 向上移动，分别与 H_2O 团簇中的 H 形成氢键，三

条氢键的长度分别为 1.68 eV、1.89 eV、1.84 eV；·OOH 的 H 靠近*OH，形成过渡态 TS4。随着反应进行，过渡态结构 TS4 中*OOH 的 H-O 键长逐渐拉伸直至断裂，由 TS4 结构中的 0.99 Å 拉伸为 IM4 结构中的 1.61 Å；剩余的 O-O 变为 $^1O_2$，H 被*OH 捕获生成 H_2O。由于上方 H_2O 团簇中氢键的作用，H_2O 有脱附并向团簇靠近的趋势，其键长由 TS4 结构中的 1.83 Å 拉伸为 IM4 结构中的 2.13 Å。最后，上方团簇脱附，完成整个活化反应的反应循环。

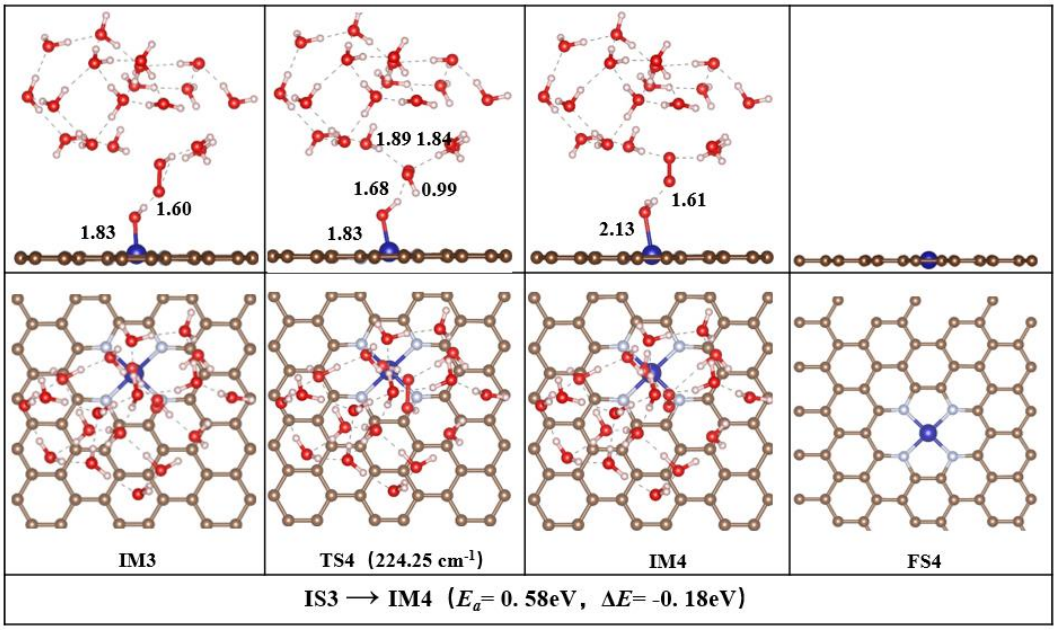


图 4-11 H_2O_2 在 Co-N_4-C 上的反应路径 step4

4.4 H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的活化机理

4.4.1 活化反应网络

结合 H_2O_2 活化实验的结果，本节基于 DFT 理论计算，对 H_2O_2 在 Cu-N_4-C 表面活化路径的机理进行分析，得到了其在 Cu-N_4-C 上的活化反应网络，如图 4-12 所示。

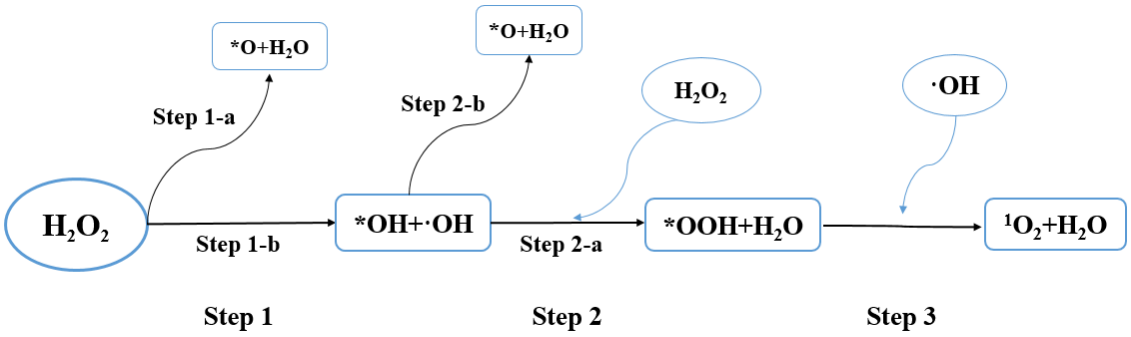


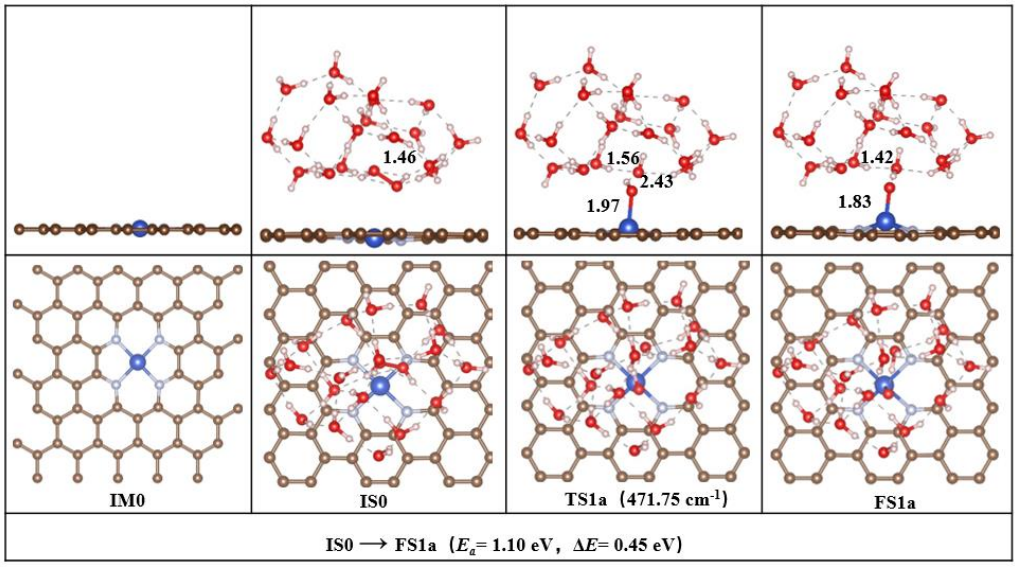
图 4-12 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上的活化反应网络

由图 4-12 可知，H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上也直接活化（step1），有生成*O+H_2O（step1-

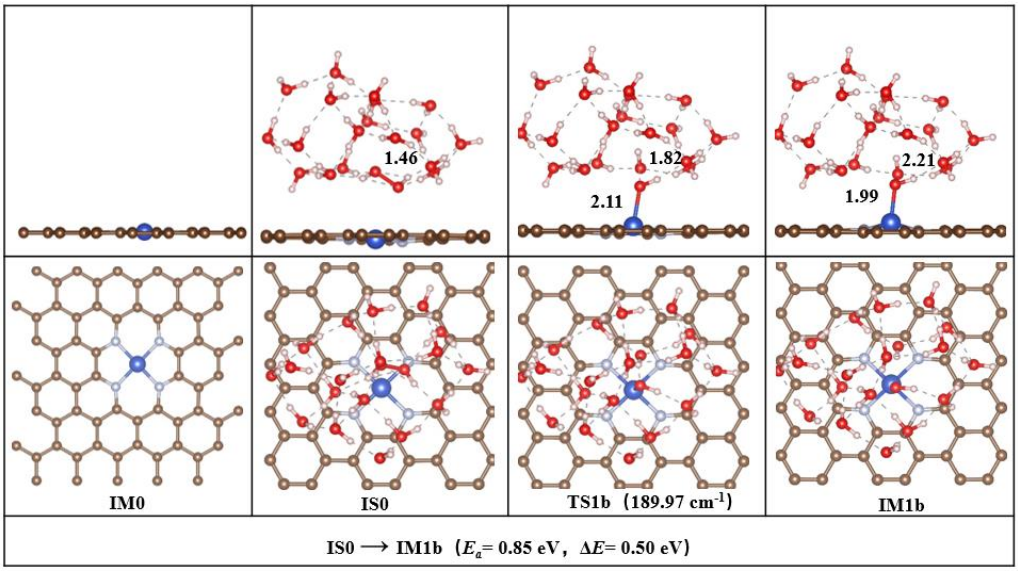
a）和 2*OH（step1-b）两条子路径。以产物 2*OH 为中间体在 Fe-N_4-C 上继续活化（step2），仍有两条子路径，子路径 step2-a 为 2 个*OH 反应生成*O 和 H_2O，子路径 step2-b 为*OH 吸附一个 H_2O_2 继续活化，生成 H_2O 和·OOH。与 Fe-N_4-C 和 Co-N_4-C 不同，后续反应以·OOH 为中间体、与游离在 Cu-N_4-C 表面的·OH 反应生成 H_2O 和 $^1O_2$（Step3）。

4.4.2 反应路径与能量变化分析

通过 DFT 理论研究，得到 M=18 时 H_2O_2 在 Cu-N_4-C 表面的吸附构型为游离态 H_2O_2 分子（H_2O_2），其吸附能为-0.03 eV。因此以 H_2O_2 作为反应的初态 IS0，其反应路径 Step-1 如图 4-13 所示。



（a）H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的反应路径 step1-a



（b）H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的反应路径 step1-b

图 4-13 H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的反应路径 step1

由图 4-13 可知，对于生成*O+H_2O 的子路径 step1-a，反应能垒为 1.10 eV，反应为吸热反应，吸收热量 0.45 eV。反应过程中，H_2O_2 的 O-O 键长逐渐拉伸并断裂，两个 O 间距由初始的 1.46 Å 变为 2.43 Å，同时下方的*OH 中 H 被上方·OH 的 O 吸引，两者距离为 1.56 Å，生成过渡态 TS1a。随着反应进行，*OH 的 O-H 键断裂，H 被上侧·OH 捕获生成 H_2O，同时由于受到上层 H_2O 团簇氢键影响向上移动，生成 FS1a 结构；*O 与 H_2O 中的 H 间距由 1.56 Å 变为 1.42 Å，*O 与 Cu-SAC 生成的 Cu-O 键键长由 TS1a 结构中的 1.97 Å 变为 FS1a 结构中 1.83 Å。

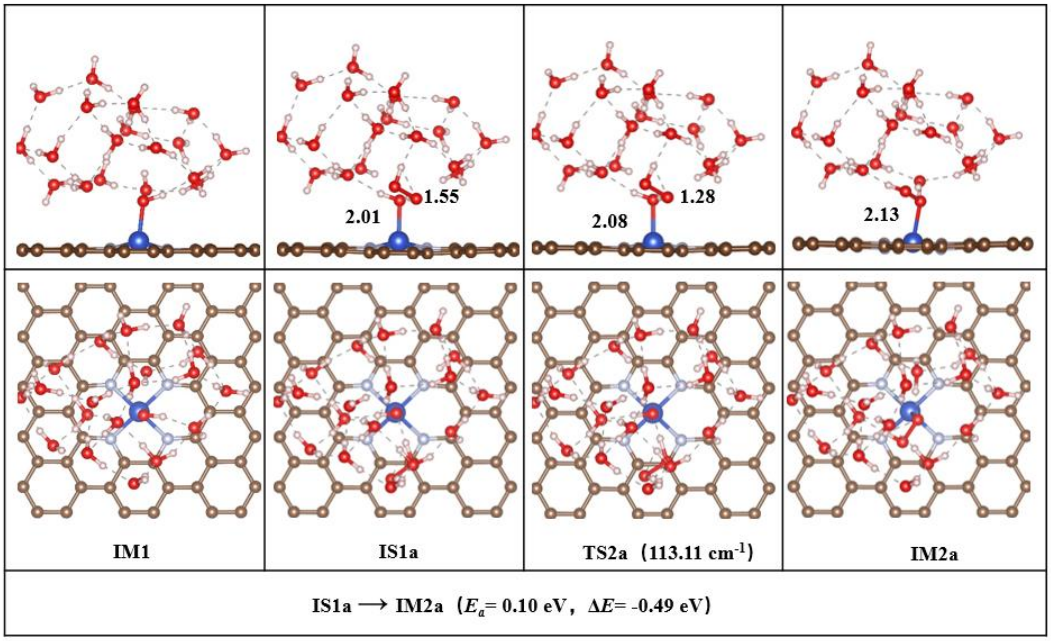
对于生成 2*OH 的子路径 step1-b，反应能垒为 0.85 eV，反应为吸热反应，吸收热量 0.50 eV。反应过程中，H_2O_2 的 O-O 键长逐渐拉伸并断裂，两个 O 间距由初始的 1.46 Å 变为 1.82 Å，生成一个*OH 与一个·OH 作为过渡态 TS1b。由于受到上层 H_2O 团簇氢键影响，·OH 向上移动，而*OH 继续被 Cu 吸附，生成 FS1b 结构；*OH 与·OH 的间距由 1.82 Å 变为 2.11 Å，*OH 与 Cu-SAC 生成的 Cu-O 键键长由 TS1b 结构中的 2.11 Å 收缩为 FS1b 结构中 1.99 Å。

在 step1 的两条子路径中，step1-b 的反应能垒为 0.85 eV，低于 step1-a 的反应能垒 1.10 eV，step1-b 是路径 step1 的主反应，因此以 IM1b 作为后续活化反应步 step2 的中间体 IM1，如图 4-14 所示。

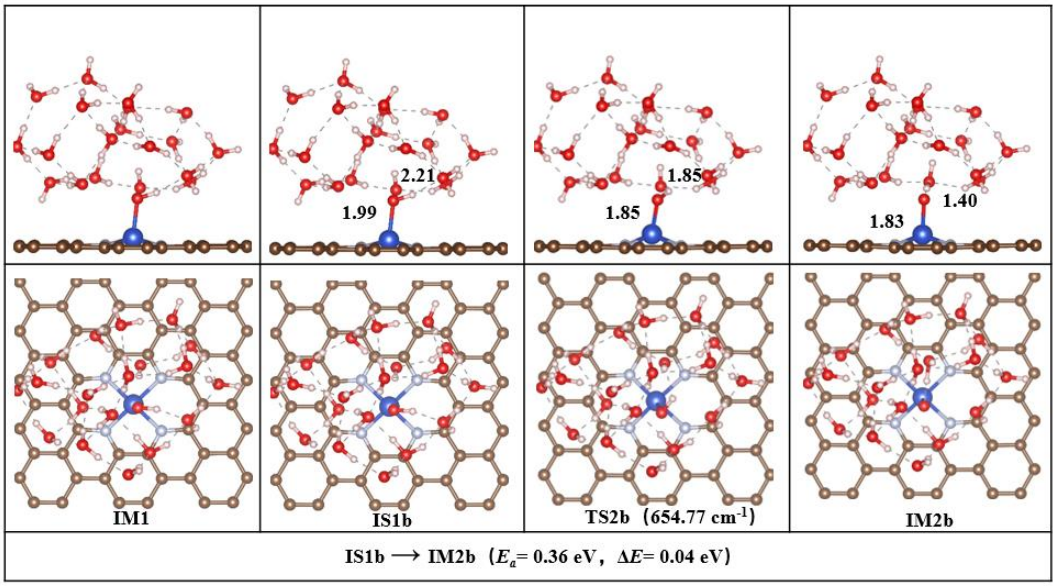
对于路径 step2-a，引入一个 H_2O_2 与*OH 吸附形成初态结构 IS1a，反应能垒为 0.10 eV，反应为放热反应，释放热量 0.49 eV。反应过程中，*OH 与 Cu 之间的 Cu-O 缓慢伸长，由初始 IS1a 结构中的 2.01 Å 伸长为 TS2a 结构中的 2.08 Å；同时 H_2O_2 逐渐靠近*OH，*OH 的 O 与 H_2O_2 的 H 之间的距离由 IS1a 结构中的 1.55 Å 缩短为 TS2a 结构中的 1.28 Å，而 H_2O_2 的 O-O 不参与反应，故键长无明显变化，为过渡态 TS2a。随着反应进行，H 从中 H_2O_2 脱落后与*OH 结合，生成吸附态的*H_2O 与游离的·OOH；Cu-SAC 对·OOH 的吸附作用强于对 H_2O 的吸附作用，因此*H_2O 脱附并依靠上方 H_2O 团簇中氢键的影响向上游动，而·OOH 吸附在 Cu 上，生成中间体 IM2a，此过程中，Cu-O 缓慢伸长为 2.13 Å。

对于路径 step2-b，反应能垒为 1.53 eV，反应为放热反应，释放热量 0.90 eV。反应过程中，两个 OH 间距逐渐变小，由初始 IM1 结构中的 2.21 Å 变为 TS2b 结构中的 1.85 Å，吸附态*OH 与 Cu 之间的 Cu-O 键长发生收缩，由初始的 1.99 Å 变为 1.85 Å，生成过渡态。随着反应进行，游离的·OH 攻击吸附态*OH 中的 H，使得*OH 中 O-H 断裂，·OH 与 H 结合生成 H_2O，同时受到上层 H_2O 团簇氢键的影响，向上游动；*O 受到 Cu 原子作用后 Cu-O 缩短为 IM2b 结构中的 1.83 Å，*O 与 H_2O 的间距为 1.40 Å。

在 step2 的两条子路径中，step2-a 的反应能垒为 0.10 eV，远低于 step2-b 的反应能垒 0.36 eV，路径 2-a 是路径 step2 的主反应，因此以 IM2a 作为后续活化 step-3 的中间体 IM2。



（a）H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的反应路径 step2-a



（b）H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的反应路径 step2-b

图 4-14 H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的 step2

对于反应路径 step3，中间体 IM2 吸附游离在 Cu-N_4-C 表面的·OH 形成初态 IS2，反应生成 H_2O 和 $^1O_2$，如图 4-15 所示。

由图 4-15，路径 step3 的反应能垒为 0.51 eV，反应为放热反应，释放热量 1.19 eV。反应过程中，*OOH 的 H 与*OH 的 O 之间的距离逐渐拉近，间距由初始 IS2 结构中的 2.77 Å 缩短为 TS3 结构中的 2.09 Å，*OOH 与 Cu-SAC 的距离缓慢增加直至脱附；随着反应进行，过渡态结构 TS3 中*OOH 的 H-O 键断裂，剩余的 O-O 变为 $^1O_2$，H 被*OH 捕获生成 H_2O；由于 Cu-SAC 对 $^1O_2$ 的吸附能力较弱，$^1O_2$ 被 H_2O 团簇中氢键吸引无法形成 Cu-O 键，而 H_2O 脱附并向上方团簇靠近。最后，

上方团簇脱附，完成整个活化反应的反应循环。

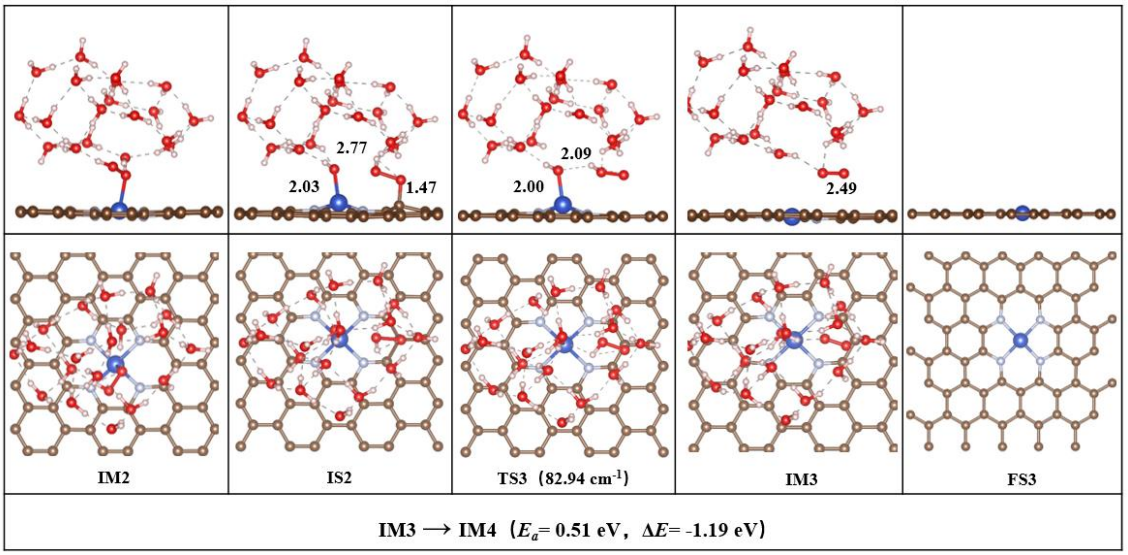


图 4-15 H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上的 step3

4.5 H_2O_2 在不同催化剂上的催化活性分析

前文我们研究得到了 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上活化的反应网络及主要的自由基产物类型，同时发现 H_2O_2 在三种碳基单原子催化剂表面活化的第一步反应都是断裂 O-O 键、生成两个羟基自由基·OH，其他学者的研究也表明 H_2O_2 在各类催化剂表面的分解更倾向于打破 O-O 键[93-95]。然而，H_2O_2 在不同碳基 SACs 上活化的催化活性尚未比较分析，还未筛选出合适的碳基碳原子催化剂。因此，本节基于前文 H_2O_2 在三种碳基单原子催化剂上活化反应的能量变化，得到 H_2O_2 在各单原子催化剂上活化时生成·OH、·OOH 和 $^1O_2$ 的反应能垒，如图 4-16 所示。

由图 4-16 可知，H_2O_2 在 Fe-N_4-C 表面活化生成·OH 的反应能垒为 0.68 eV，H_2O_2 在 Co-N_4-C 表面活化生成·OH 的反应能垒为 0.54 eV，H_2O_2 在 Cu-N_4-C 表面活化生成·OH 的反应能垒为 0.85 eV，由低到高依次为 Co-N_4-C、Fe-N_4-C、Cu-N_4-C。本文第三章催化 H_2O_2 活化实验中，催化剂催化 H_2O_2 活化产生·OH 的含量由高到低依次为 Co-N_4-C、Fe-N_4-C、Cu-N_4-C，Co-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成·OH 的催化活性最高，DFT 计算的反应能垒很好地揭示了此实验现象背后的反应机理。

H_2O_2 在 Fe-N_4-C 表面活化生成·OOH 的反应能垒为 0.79 eV，H_2O_2 在 Co-N_4-C 表面活化生成·OOH 的反应能垒为 0.26 eV，H_2O_2 在 Cu-N_4-C 表面活化生成·OOH 的反应能垒为 0.10 eV，由低到高依次为 Cu-N_4-C、Co-N_4-C、Fe-N_4-C。本文第三章催化 H_2O_2 活化实验中，催化剂催化 H_2O_2 活化产生·OOH/$\cdot O_2^-$的含量由高到低依次为 Cu-N_4-C、Co-N_4-C、Fe-N_4-C，Cu-N_4-C 对 H_2O_2 活化生成·OOH /O_2^-的催化活性最高，DFT 计算的反应能垒很好地揭示了此实验现象背后的反应机理。

H_2O_2 在 Fe-N_4-C 表面活化生成 $^1O_2$ 的反应能垒为 0.70 eV，H_2O_2 在 Co-N_4-C 表

面活化生成 $^1O_2$ 的反应能垒为 0.58 eV，H_2O_2 在 Cu-N_4-C 表面活化生成 $^1O_2$ 的反应能垒为 0.51 eV，由低到高依次为 Cu-N_4-C、Co-N_4-C、Fe-N_4-C。本文第三章催化 H_2O_2 活化实验中，催化剂催化 H_2O_2 活化产生 $^1O_2$ 的含量由高到低依次为 Cu-N_4-C、Co-N_4-C、Fe-N_4-C，Cu-N_4-C 对 H_2O_2 活化生成 $^1O_2$ 的催化活性最高，DFT 计算的反应能垒很好地揭示了此实验现象背后的反应机理。

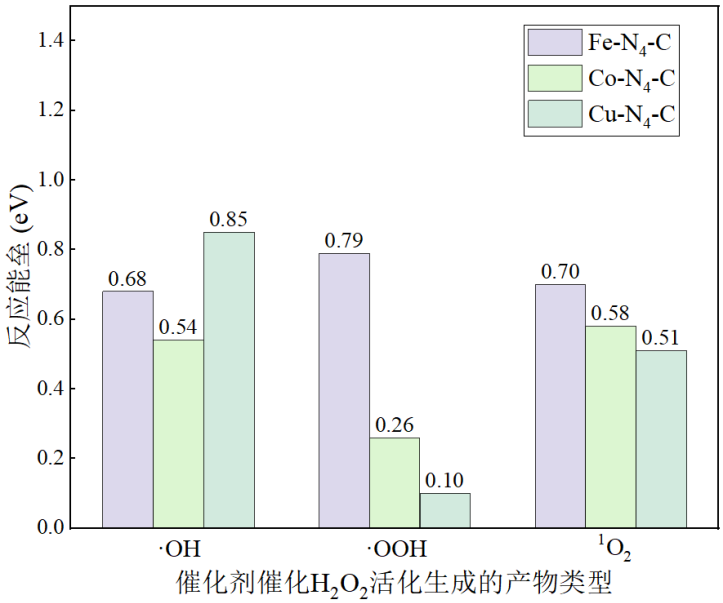


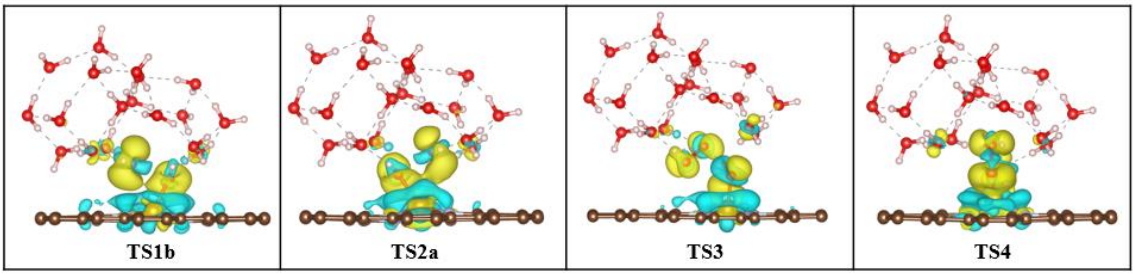
图 4-16 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上活化生成各产物的反应能垒

4.6 电荷转移分析

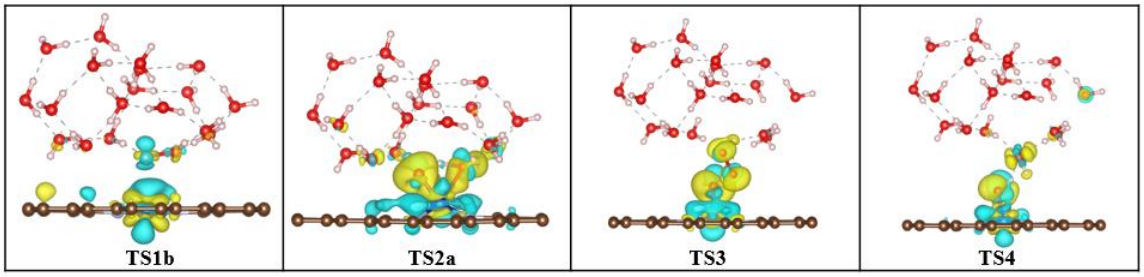
考虑到电子转移对理解反应机理的重要性，为了更好的理解 H_2O_2 在单原子催化剂表面的活化行为，探究了在反应过程中各过渡态结构中体系的电荷转移情况。H_2O_2 在催化剂表面活化的反应过程中，各过渡态结构的电荷密度差分如图 4-16 所示，等值面取 0.001 e/Å^3，蓝色代表该区域失去电子，黄色区域表示该区域获得电子。

由图 4-17 可知，H_2O_2 在三种碳基 SACs 上活化时过渡态 TS 的电荷转移情况基本一致。H_2O_2 的 O 原子被黄色的区域包围，O 原子获得电子，是活化反应中电子的主要受体；各单原子催化剂中的金属原子被蓝色的区域包围，金属原子失去电子，是活化反应中电子的主要供体。反应体系内，电子转移的过程是由金属原子转移到 O 的过程，催化剂表面金属原子与 O 原子之间的电荷转移实现了 SACs 对 H_2O_2 的氧化。此外，由图可知，在活化反应的电子转移过程中，上层 H_2O 团簇的部分 H_2O 分子也参与了电荷的转移，由此推测，H_2O 分子与 H_2O_2 之间 H、O 原子之间形成的分子外氢键相互作用，也会对活化反应产生一定程度的影响。文献[96]表明，H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上活化生成 2*OH 时 Fe 原子的电荷转移量仅为-0.85 e，远

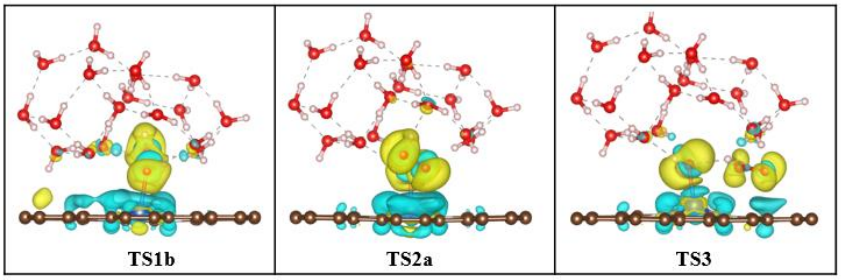
低于本文含 H_2O 条件下 H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上活化生成 2*OH 时，Fe 原子的电荷转移量-1.76 e，这也证明 H_2O 分子对 H_2O_2 在催化剂表面的活化产生了影响，增大金属原子的电荷转移量。



（a）H_2O_2 在 Fe-N_4-C 上活化 TS 结构的电子密度差分



（b）H_2O_2 在 Co-N_4-C 上活化 TS 结构的电子密度差分



（c）H_2O_2 在 Cu-N_4-C 上活化 TS 结构的电子密度差分

图 4-17 H_2O_2 在 SACs 上活化过渡态 TS 结构的电子密度差分

4.7 本章小结

基于本文第三章合成的碳基单原子催化剂及其催化 H_2O_2 活化的实验研究结果，本章选用与其对应的 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 构型碳基 SACs 作为研究对象，选择 H_2O_2 作为活化物质，基于 DFT 计算对三种碳基 SACs 催化 H_2O_2 活化的反应机理进行了研究。首先，研究了 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 表面催化 H_2O_2 活化的反应网络，对活化反应路径进行过渡态搜索，反应过程中的几何结构变化和能量变化，得到了 H_2O_2 在三种 SACs 上的主反应路径及反应能垒；其次，分析 H_2O_2 在不同催化剂上的催化活性，同时结合本文第三章 Fe-N-C、Co-N-C、Cu-N-C 催化 H_2O_2 活化的实验结果进行对比分析。具体结论如下：

（1）H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 表面活化生成·OH 的反应能垒分别

为 0.68 eV、0.54 eV、0.85 eV，生成·OOH 的反应能垒分别为 0.79 eV、0.26 eV、0.10 eV，活化生成 $^1O_2$ 的反应能垒分别为 0.70 eV、0.58 eV、0.51 eV。

（2）Co-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成·OH 的反应能垒最低，Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成·OOH 和 $^1O_2$ 的反应能垒最低，理论计算的结果在微观上揭示了宏观活化实验的反应机理。

（3）通过分析活化反应中各过渡态结构的电子转移情况发现，催化剂表面金属原子与 O 原子之间的电荷转移实现了碳基单原子催化剂对 H_2O_2 的活化，H_2O_2 的 O 原子是活化反应中电子的主要受体，各单原子催化剂中的金属原子是活化反应中电子的主要供体。此外，H_2O 分子与 H_2O_2 之间 H、O 原子之间形成的氢键作用使 H_2O 参与反应过程中的电荷转移，对 H_2O_2 活化产生影响。

第 5 章 H_2O 对 H_2O_2 吸附特性的影响机理

本文第四章对三种碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的反应机理进行研究，得到其催化 H_2O_2 活化的反应网络。我们在研究过程中发现，H_2O 团簇的引入的确对 H_2O_2 在单原子催化剂上的吸附和活化产生影响。碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化的实际反应环境是有 H_2O 分子的，H_2O_2 分子进入催化体系后，与催化剂表面和上层 H_2O 分子产生相互的吸附作用，H_2O 与 H_2O_2 中 H、O 原子之间形成的分子外氢键相互作用，会在一定程度上影响 H_2O_2 在催化剂表面的吸附、活化和氧化。吸附特性是研究 H_2O_2 在催化剂表面活化、与其他物质发生反应的基础，不同含 H_2O 气氛下 H_2O_2 在碳基单原子催化剂上的吸附特性尚不明晰，因此，本章对含 H_2O 氛围 H_2O_2 在单原子催化剂上的吸附特性进行研究。

不同配位结构(金属原子和配位环境)的碳基单原子催化剂具有不同的反应活性[97]，基于此，本章构建了 40 种不同类型的碳基单原子催化剂 TM-N_3X-C 的理论构型（TM=Sc、Ti,、V,、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn，X=N、O、P 和 S）；其次，H_2O 团簇中 H_2O 分子的数量对于 H_2O_2 在催化剂上吸附特性的影响差异需要探究，因此本章计算了 H_2O/H_2O_2 摩尔比（后文以 *M* 指代）分别为 0、5、10、18 的情况下，H_2O_2 在 TM-N_3X-C 等 40 种 SACs 上的吸附能及吸附构型的变化情况，吸附能数值见附录-附表 1；此外，计算了几种吸附体系中金属原子与吸附材料之间的电荷转移，分析吸附体系中电子密度的变化情况。

5.1 H_2O_2 与 TM-N_4-C 体系的吸附构型及吸附能

本节研究了不同 *M*（H_2O/H_2O_2 摩尔比）下 H_2O_2 在 TM-N_4-C 催化剂上的吸附能及吸附构型变化情况，如图 5-1、图 5-2 所示。图中*表示原子与催化剂处于吸附态，无*则表示分子为游离态。由图可知，不同 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附及解离构型有 4 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O、*OH+·OH、2*OH，这是由于 H_2O_2 的不稳定性和金属原子的强作用力，H_2O_2 在催化剂表面吸附时可能会直接发生解离。

在 *M*=0 即无水分子影响时，H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附及解离构型只有 *O+H_2O 和 H_2O_2/*H_2O_2 两种。H_2O_2 在 TM_{a1}-N_4-C（TM_{a1}=Sc~Fe）上吸附后，催化剂对 H_2O_2 的强作用力使得 H_2O_2 的 O-O 键断裂，解离生成*O+H_2O，同时放出热量；由于 H_2O_2 的构型发生变化，H_2O_2 在 TM_{a1}-N_4-C 上为化学吸附。H_2O_2 在 TM_{a2}-N_4-C（TM_{a2}=Co~Zn）上吸附后，由于其在催化剂表面的结合强度太弱不能破坏 O-O 键，仍保持完整的 H_2O_2 分子构型，H_2O_2 在 TM_{a2}-N_4-C 为物理吸附，TM_{a1} 的活

性高于 TM_{a2}。

随着 H_2O 的引入及其摩尔比 M 的增大，H_2O_2 在大部分催化剂上的吸附能和吸附构型都发生了变化。Sc-N_4-C、Ti-N_4-C 上吸附的 H_2O_2 由最初的*O+H_2O 变为 2*OH，吸附能增大，说明 H_2O_2 吸附在催化剂上后解离成 2*OH 释放的能量高于解离成*O+H_2O 释放的能量；Cr-N_4-C 上吸附的 H_2O_2 由*O+H_2O 变为*OH+·OH；Mn-N_4-C 上吸附的 H_2O_2 由*O+H_2O 先变为*OH+·OH、再变为 H_2O_2 分子存在；Fe-N_4-C 上吸附的 H_2O_2 由*O+H_2O 变为完整的 H_2O_2 分子；Co-N_4-C 上吸附的 H_2O_2 由*OH+·OH 变为完整的 H_2O_2 分子；H_2O_2 在 Ni-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 上始终为完整的 H_2O_2 分子吸附构型，但是其在 Ni-N_4-C 上的吸附能变为正值，呈现排斥吸附的现象，这是由于 Ni 的活性较低；H_2O_2 在 V-N_4-C 上的解离构型均为*O+H_2O 吸附构型，H_2O_2 在 V-N_4-C 和 Cu-N_4-C 上的吸附能均随着 M 的增大而减小。

综上所述，H_2O 的引入产生的氢键会对 H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附产生不可忽视的影响，具体表现为：氢键的存在会改变 H_2O_2 的吸附及解离构型，随着 M 的增大，H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附构型呈现从*O+H_2O 先变为*OH、再变为 H_2O_2 的趋势，吸附性质呈现由化学吸附转变为物理吸附的趋势。H_2O_2 吸附构型不随 M 改变时，氢键作用会减弱 H_2O_2 在催化剂表面的吸附，随着 M 的增大，H_2O 团簇与 H_2O_2 之间的氢键作用增强，金属原子与 H_2O_2 之间的相互作用减弱，吸附能随着 M 的增大而减小。

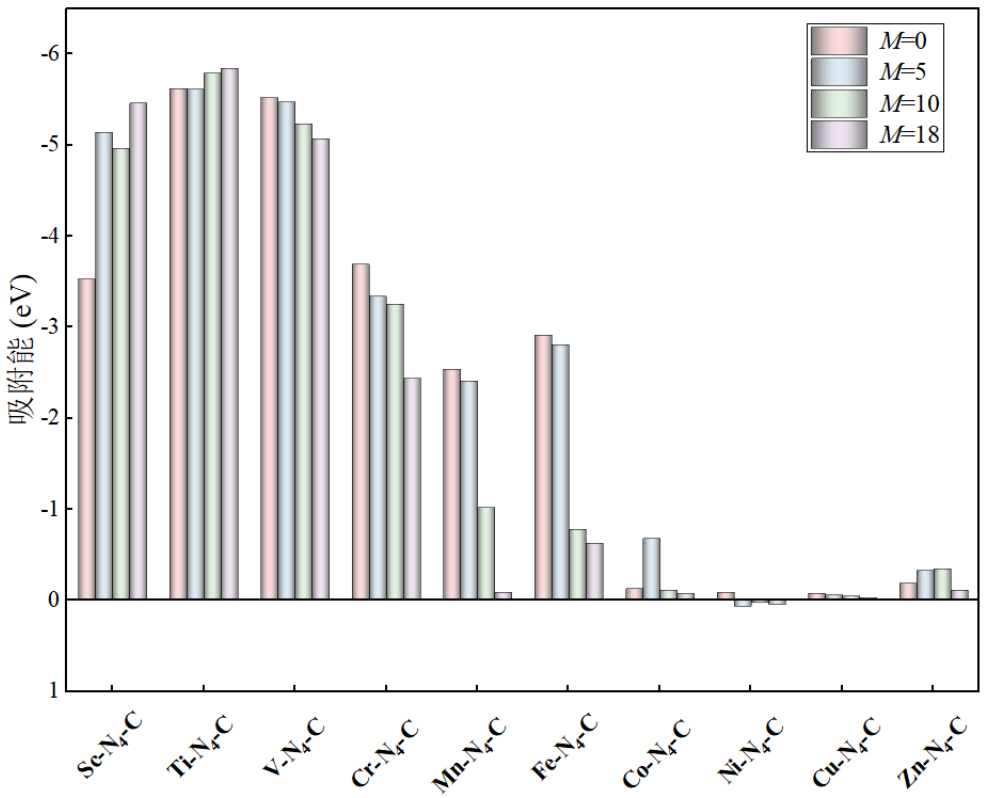
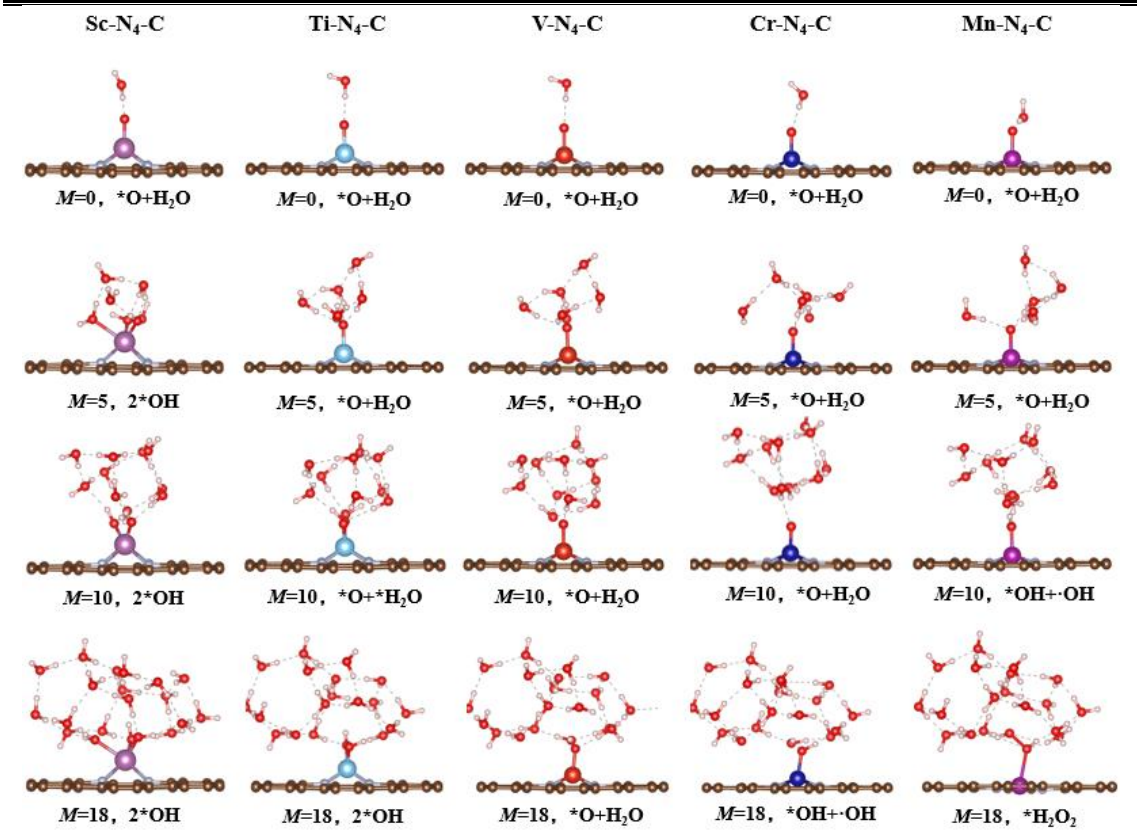
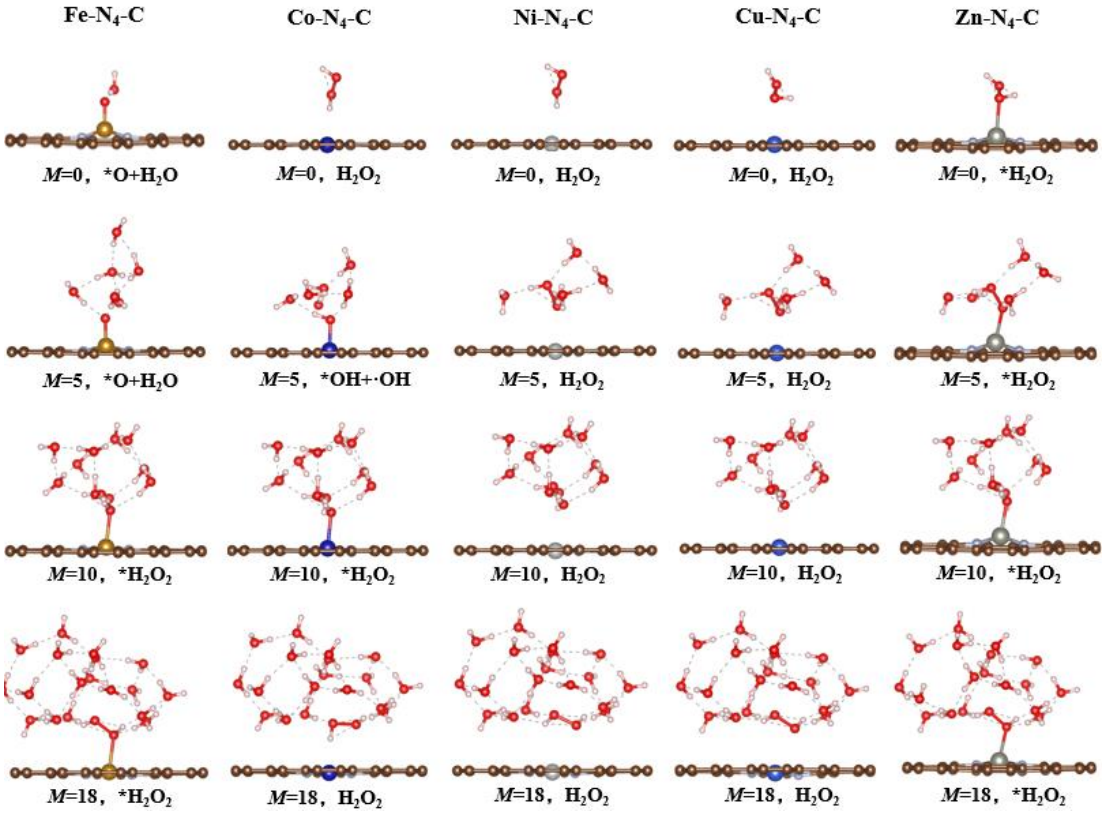


图 5-1 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附能（TM=Sc~Zn）



（a）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附构型（TM=Sc~Mn）



（b）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附构型（TM=Fe~Zn）

图 5-2 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_4-C 上的吸附构型

5.2 H_2O_2 与 TM- N_3O-C 体系的吸附构型及吸附能

通过调整金属原子与周围原子的配位情况可以改变催化剂的活性，本节调控 O 原子替换 N 原子配位的催化剂构型，研究了不同 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 催化剂上的吸附能及吸附构型变化情况，如图 5-3、图 5-4 所示。由图可知，不同摩尔比 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 上的吸附及解离构型有 4 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O、*OH+·OH、2*OH，构型种类与 TM-N_4-C 上保持一致。

在 *M*=0 即无水分子影响时，H_2O_2 在 TM-N_3O-C 上的吸附及解离构型有*O+H_2O、2*OH 和 H_2O_2/*H_2O_2 三种。H_2O_2 在 TM_{b1}-N_3O-C（TM_{b1}=Sc~Cr，Fe）上吸附后仍解离为*O+H_2O 构型，吸附前后构型发生变化，吸附类型为化学吸附。H_2O_2 在 TM_{b2}-N_3O-C（TM_{b2}=Co~Cu）上吸附后仍保持完整的 H_2O_2 分子，且吸附能均低于 0.60 eV，吸附类型为物理吸附。与 Mn-N_4-C 和 Zn-N_4-C 不同，H_2O_2 在 Mn-N_3O-C 和 Zn-N_3O-C 的构型由 H_2O_2 变为 2*OH，由此推测，调控 1 个 O 代替 N 生成的 Mn-O 和 Zn-O 配位结构改变了 Mn 和 Zn 的活性，从而影响 H_2O_2 在该催化剂上的吸附特性。

随着 H_2O 引入及其摩尔比 *M* 的增大，Sc-N_3O-C、Ti-N_3O-C、Cr-N_3O-C 上吸附的 H_2O_2 由最初的*O+H_2O 变为 2*OH，与 Sc-N_4-C、Ti-N_4-C、Cr-N_4-C 上的变化趋势相同，但吸附能更大，说明 Sc-O、Ti-O 和 Cr-O 配位结构增强了三种金属原子的活性。Fe-N_3O-C 上吸附的 H_2O_2 由*O+H_2O 变为*OH+·OH，而不是 Fe-N_4-C 上的 H_2O_2 分子，推测是 Fe-O 配位键的调控活性高于 Fe-N 键。Mn-N_3O-C 上 H_2O_2 的吸附及解离构型依次变为*O+H_2O、2*OH、*H_2O_2。Co-N_3O-C 上 H_2O_2 的吸附及解离构型由*OH+·OH 变为 H_2O_2。Ni-N_3O-C、Cu-N_3O-C 上始终为完整的 H_2O_2 分子吸附构型，V-N_3O-C 上始终为*O+H_2O 吸附构型，但是吸附能均随着 *M* 的增大而减小，H_2O_2 在三种单原子催化剂上的吸附作用减弱，调控 O 配位对 V、Ni、Cu 的活性无明显影响。

综上所述，H_2O 引入产生的氢键会对 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 的吸附产生影响，改变 H_2O_2 的吸附及解离构型。随着 *M* 的增大，H_2O_2 在 TM-N_3O-C 上的吸附构型也呈现从*O+H_2O 先转化为 2*OH/*OH+·OH、再转化为 H_2O_2 的趋势，吸附性质呈现由化学吸附转变为物理吸附的趋势。H_2O_2 吸附构型不随 *M* 改变时，氢键作用也会减弱 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 表面的吸附，随着 *M* 的增大，H_2O 团簇与 H_2O_2 之间的氢键作用增强，金属原子与 H_2O_2 之间的相互作用减弱，吸附能随着 *M* 的增大而减小。相比于 TM-N_4-C 体系，TM-N_3O-C 中作为活性中心的金属原子 TM 与 O 形成独特的 TM-O 配位结构，能够提高部分催化剂中的金属活性，增强催化剂与 H_2O_2 之间的相互作用，有利于 H_2O_2 在催化剂表面的吸附。

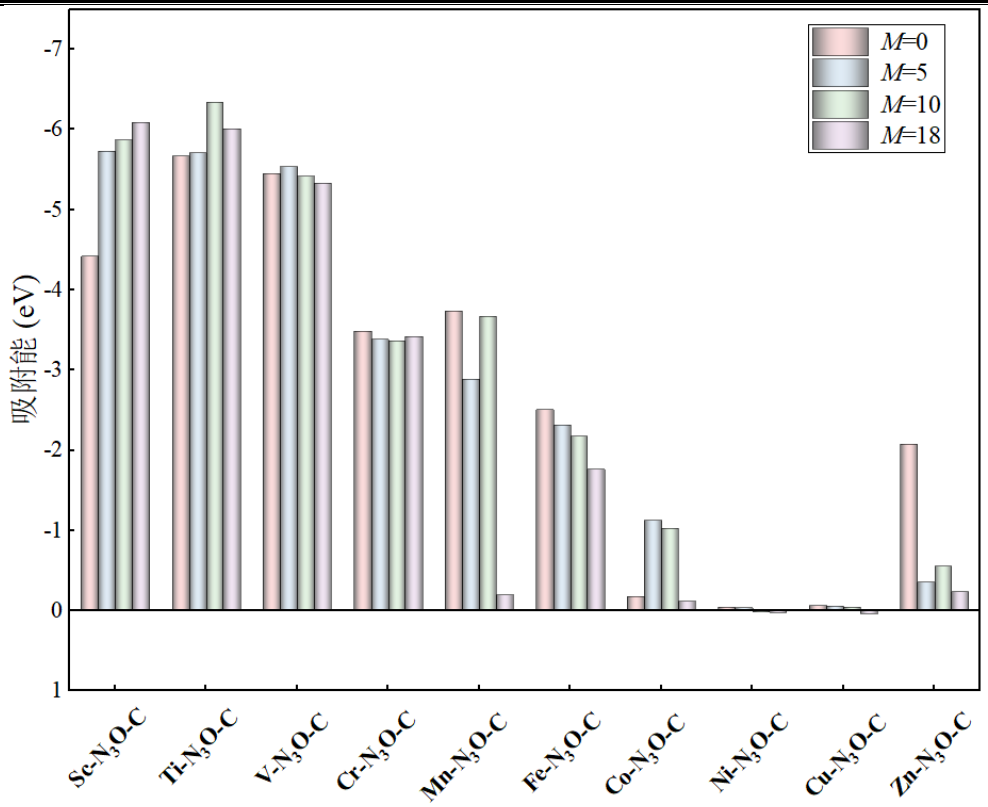
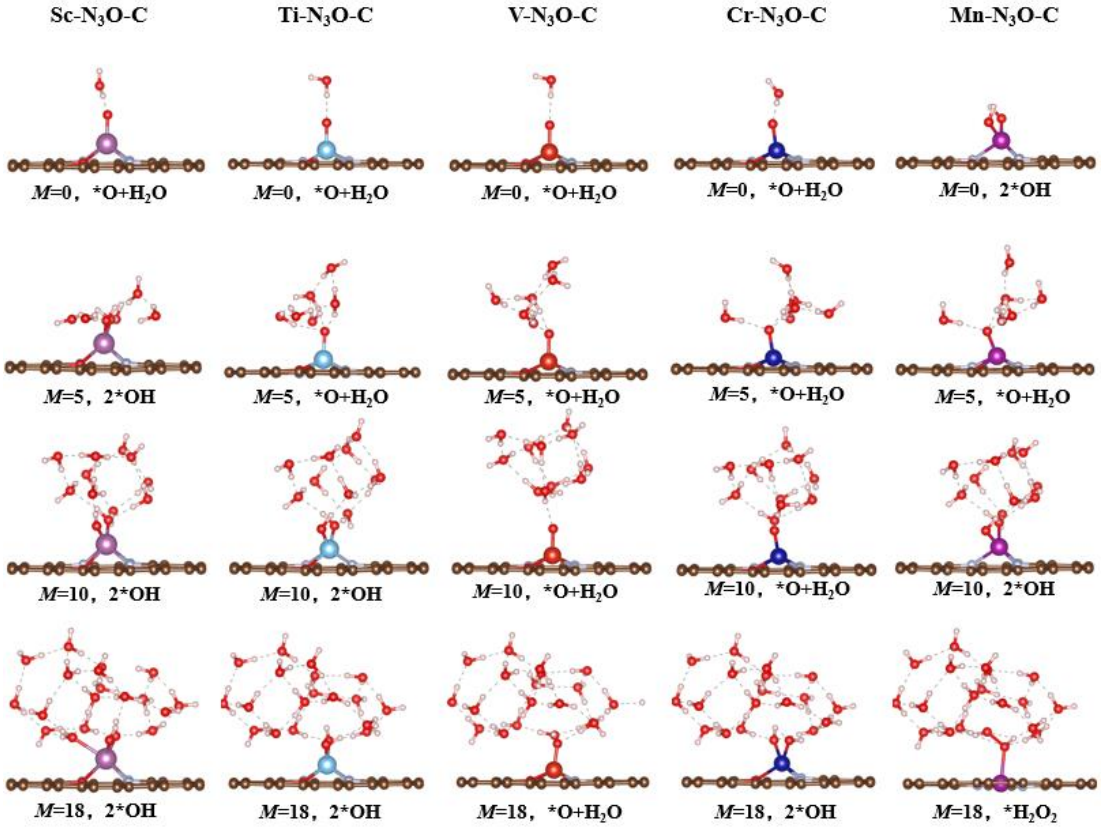
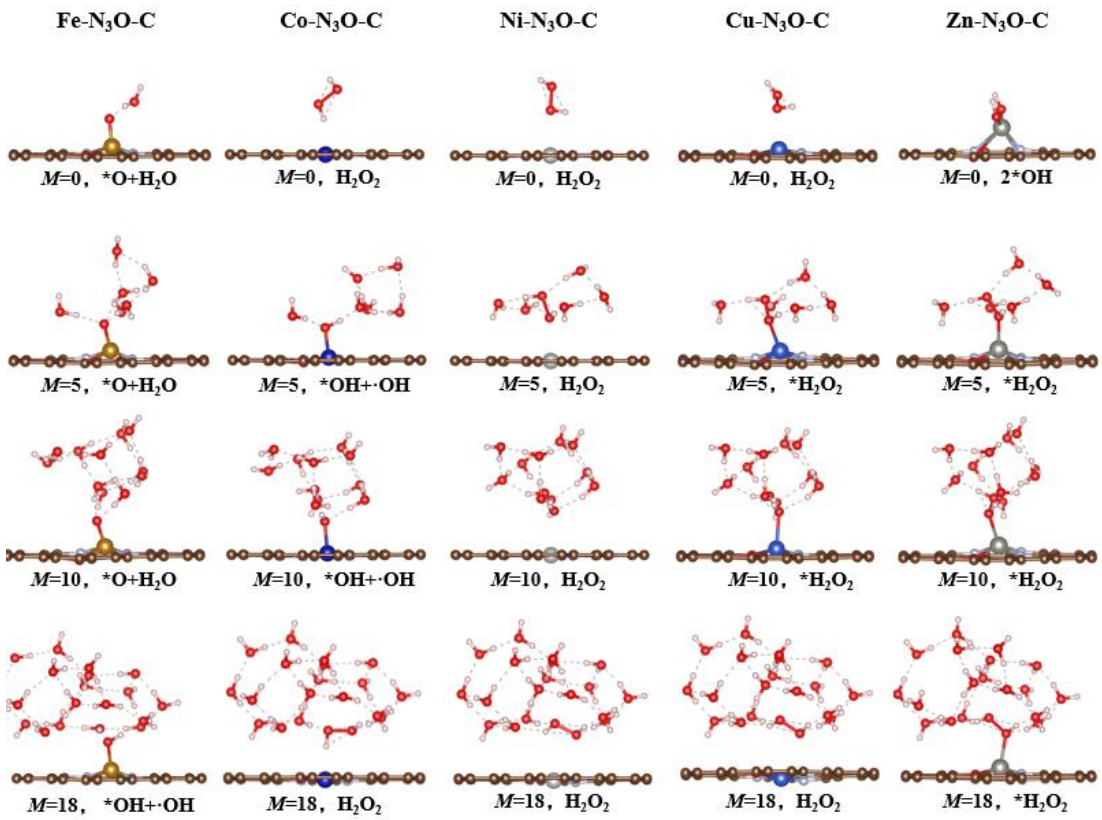


图 5-3 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 上的吸附能及吸附构型（TM=Sc~Zn）



（a）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 上的吸附构型（TM=Sc~Mn）



（b）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 上的吸附构型（TM=Fe~Zn）

图 5-4 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3O-C 上的吸附构型

5.3 H_2O_2 与 TM-N_3P-C 体系的吸附构型及吸附能

本节通过调控 P 原子替换 N 原子配位的催化剂构型，研究了不同 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 催化剂上的吸附能及吸附构型变化情况，如图 5-5、图 5-6 所示。由图可知，不同摩尔比 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 上的吸附及解离构型有 3 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O 和 2*OH。

在 *M*=0 即无水分子影响时，H_2O_2 在 TM-N_3P-C 上的吸附及解离构型有*O+H_2O 和 H_2O_2/*H_2O_2 两种。H_2O_2 在 TM_{c1}-N_3P-C（TM_{c1}=Sc~Cr，Zn）上吸附后解离为*O+H_2O 构型，吸附前后构型发生变化，吸附类型为化学吸附。在 TM_{c2}-N_3P-C（TM_{c2}=Mn~Cu）仍为 H_2O_2 分子，且吸附能均低于 0.60 eV，吸附类型为物理吸附。与 TM-N_4-C 相比，H_2O_2 在 Mn-N_3P-C 和 Fe-N_3P-C 上的吸附构型为 H_2O_2，而在 Zn-N_3P-C 上的构型变为*O+H_2O，推测调控 P 代替 N 形成 TM-P 配位结构，削弱 Mn 和 Fe 的活性，增强 Zn 的活性，从而改变 H_2O_2 在该催化剂表面与的吸附特性。

随着 H_2O 引入及其摩尔比 *M* 的增大，H_2O_2 在 Sc-N_3P-C、Ti-N_3P-C、V-N_3P-C、Cr-N_3P-C 上的吸附构型的由最初的*O+H_2O 变为 2*OH，除 V-N_3P-C 外的与 Sc-N_4-

C、Ti-N_4-C、Cr-N_4-C 上的变化趋势相同。Fe-N_3P-C 和 Zn-N_3P-C 上 H_2O_2 的吸附构型由*O+H_2O 变为 H_2O_2 分子；Mn-N_3P-C、Co-N_3P-C、Ni-N_3P-C、Cu-N_3P-C 上始终为完整的 H_2O_2 分子吸附构型，但是其吸附能均随着 *M* 的增大而减小，H_2O_2 在四种单原子催化剂上的吸附作用减弱，部分变为正值排斥吸附，调控 P 配位对 Mn、Co、Ni、Cu 的活性无明显正向影响。

综上所述，H_2O 引入产生的氢键会对 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 的吸附产生影响，改变 H_2O_2 的吸附解离构型。随着 *M* 的增大，H_2O_2 在 TM-N_3P-C 上的吸附构型也呈现从*O+H_2O 先转化为 2*OH/*OH+·OH、再转化为 H_2O_2 的趋势，吸附性质呈现由化学吸附转变为物理吸附的趋势。H_2O_2 吸附构型不随 *M* 改变时，氢键作用会减弱 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 表面的吸附，随着 *M* 的增大，H_2O 团簇与 H_2O_2 之间的氢键作用增强，金属原子与 H_2O_2 之间的相互作用减弱，吸附能随着 *M* 的增大而减小。相比于 TM-N_4-C 体系，TM-N_3P-C 中作为活性中心的金属原子 TM 与 P 形成的 TM-P 配位结构，削弱了 H_2O_2 在 Mn-N_3P-C 和 Fe-N_3P-C 上的吸附，增强在 Zn-N_3P-C 上的吸附。

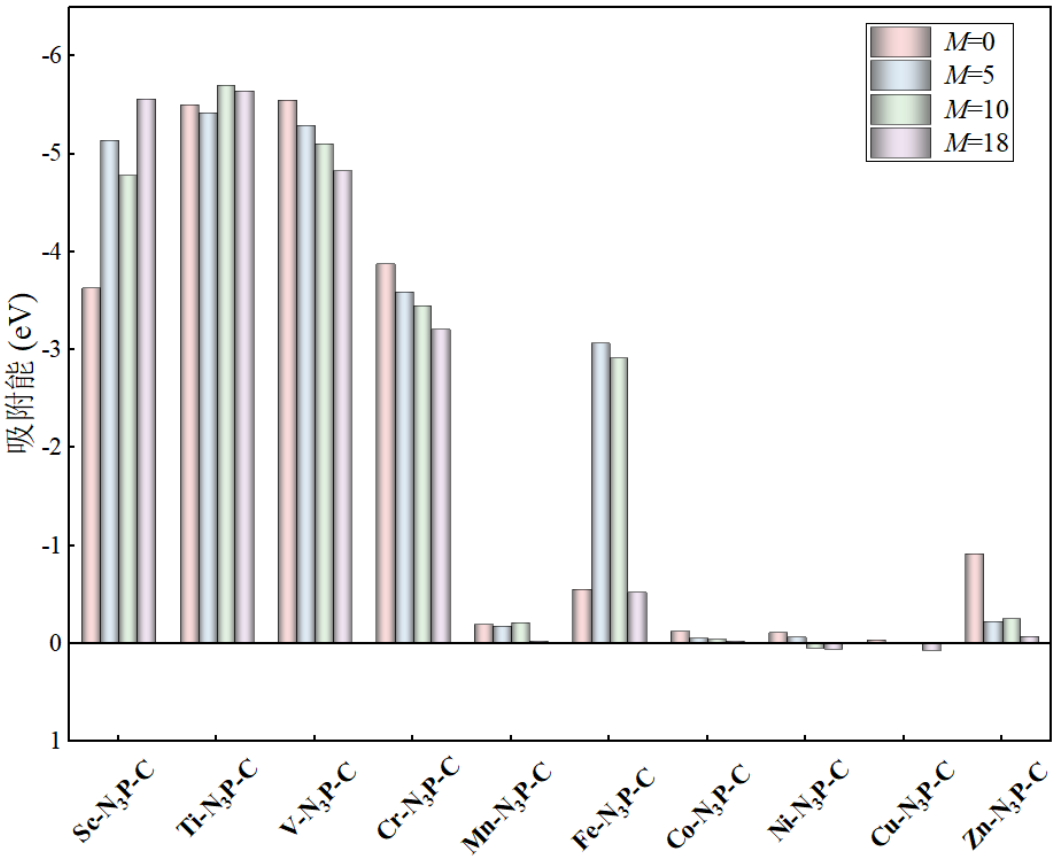
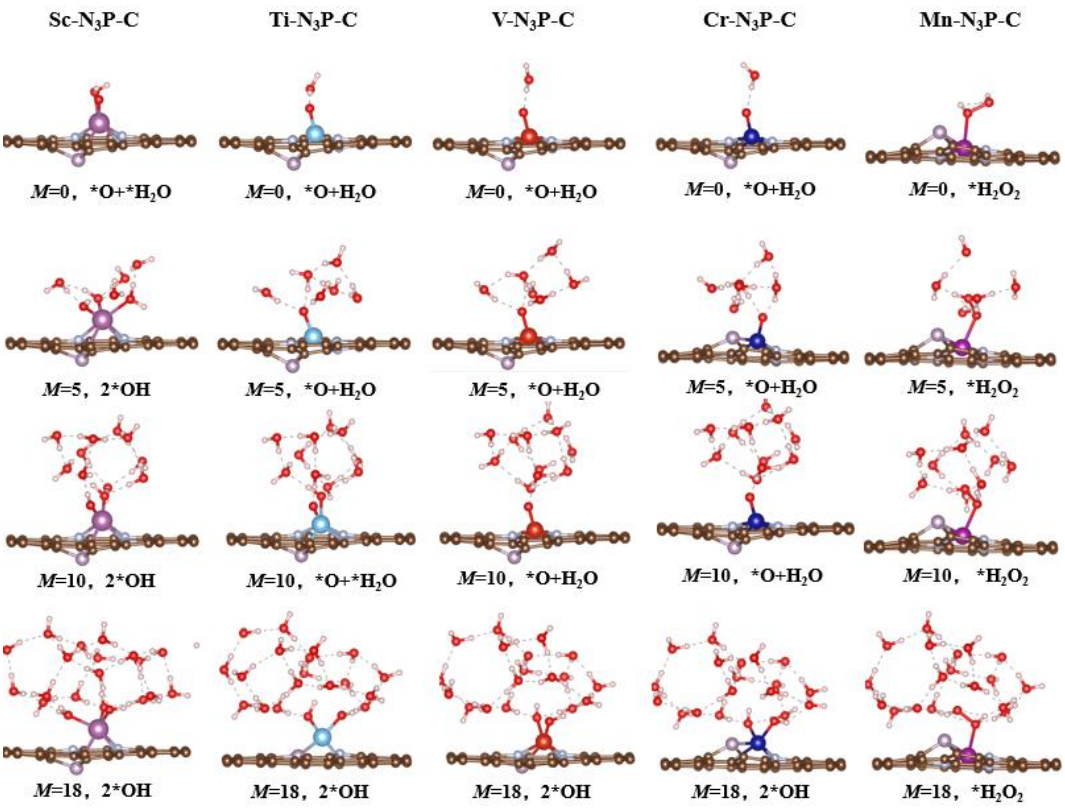
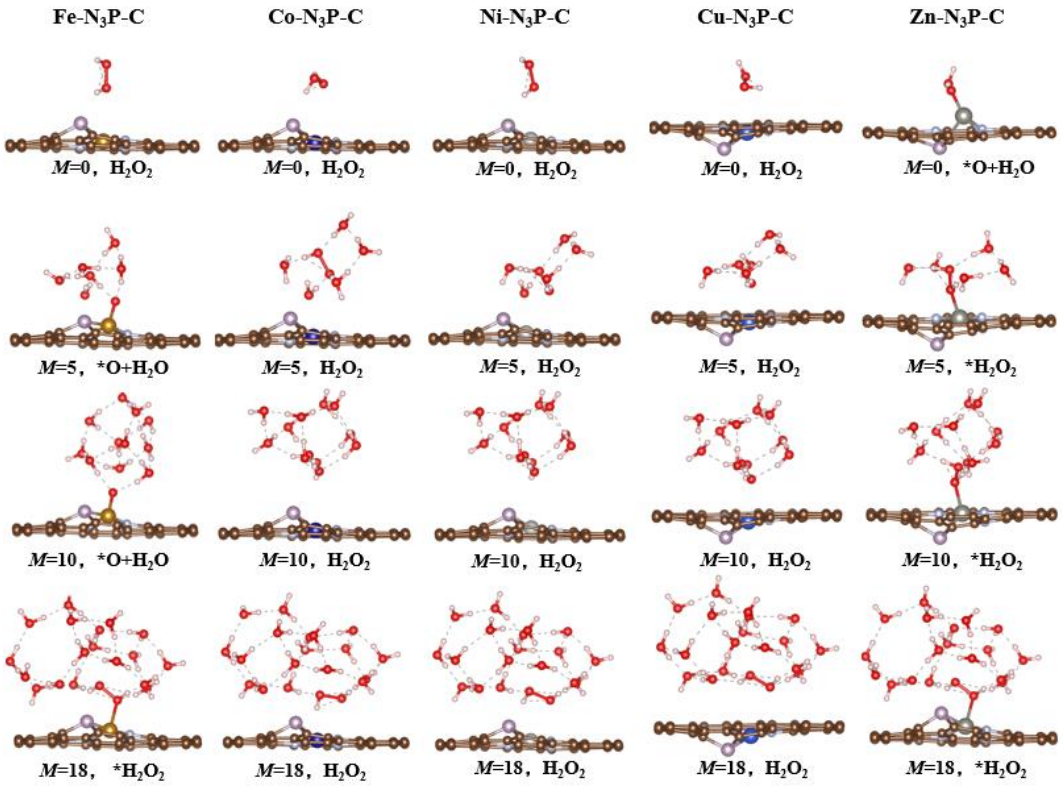


图 5-5 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 上的吸附能及吸附构（TM=Sc~Zn）



（a）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 上的吸附构型（TM=Sc~Mn）



（b）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 上的吸附构型（TM=Fe~Zn）

图 5-6 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3P-C 上的吸附构型

5.4 H_2O_2 与 TM- N_3S-C 体系的吸附构型及吸附能

通过调控 S 替换 N 配位结构，本节研究了不同 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 催化剂上的吸附能及吸附构型变化情况，如图 5-7、图 5-8 所示。由图可知，不同摩尔比 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 上的吸附及解离构型有 4 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O、*OH+·OH、2*OH，种类与 TM-N_4-C 上保持一致。

在 *M*=0 时，H_2O_2 在 TM-N_3S-C 上的吸附构型有*O+H_2O、2*OH 和 H_2O_2/*H_2O_2 等三种。H_2O_2 在 TM_{d1}-N_3S-C（TM_{d1}=Ti~Mn）上吸附后解离为*O+H_2O，在 Sc-N_3S-C 上解离为 2 个*OH，吸附前后 H_2O_2 的构型发生变化，吸附性质为化学吸附；在 TM_{d2}-N_3S-C（TM_{d2}=Fe~Zn）上为 H_2O_2，吸附能低于 0.60 eV，为物理吸附。

随着 H_2O 引入及 *M* 的增大，H_2O_2 在 Ti-N_3S-C、V-N_3S-C、Cr-N_3S-C 上由最初的*O+H_2O 变为 2*OH；在 Fe-N_3S-C 上由*O+H_2O 变为*OH+·OH；在 Co-N_3S-C 和 Mn-N_3S-C 上吸附的 H_2O_2 由*O+H_2O 后变为 H_2O_2。Ni-N_3S-C、Cu-N_3S-C、Zn-N_3S-C 上始终为完整的 H_2O_2，Sc-N_3S-C 上始终为 2*OH 吸附构型。

综上所述，H_2O 引入产生的氢键会对 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 的吸附产生影响，改变 H_2O_2 的吸附及解离构型。随着 *M* 的增大，H_2O_2 吸附构型呈现从*O+H_2O 先转化为 2*OH/*OH+·OH、再转化为 H_2O_2 的趋势；吸附性质由化学吸附向物理吸附转变。H_2O_2 吸附构型不随 *M* 改变时，氢键作用也会减弱 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 表面的吸附，随着 *M* 的增大，H_2O 团簇与 H_2O_2 之间的氢键作用增强，吸附能减小。与 TM-N_4-C 相比，通过调控 S 替代 N 配位对催化剂的活性无明显影响。

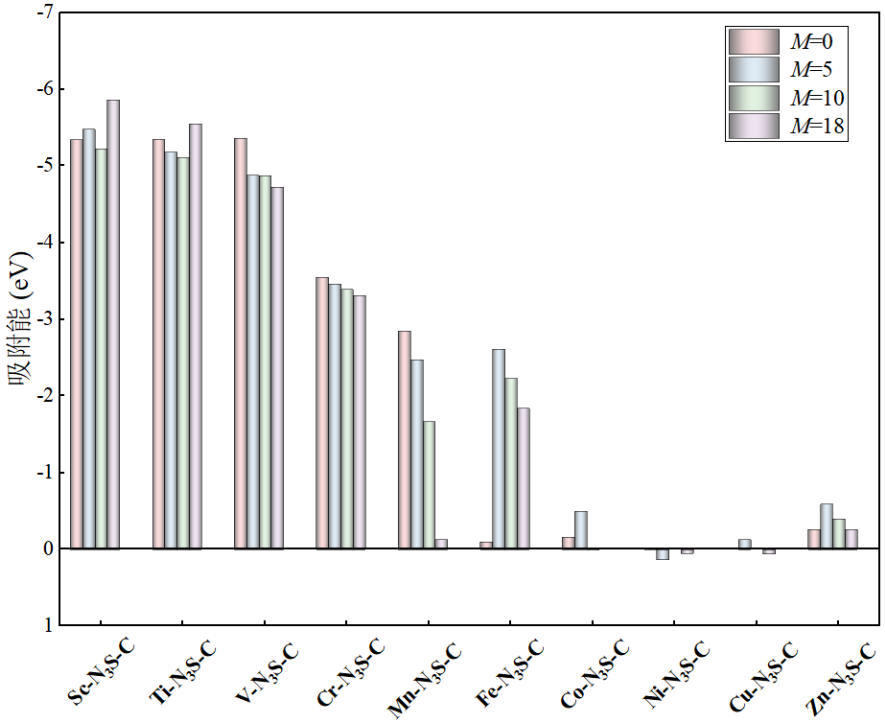
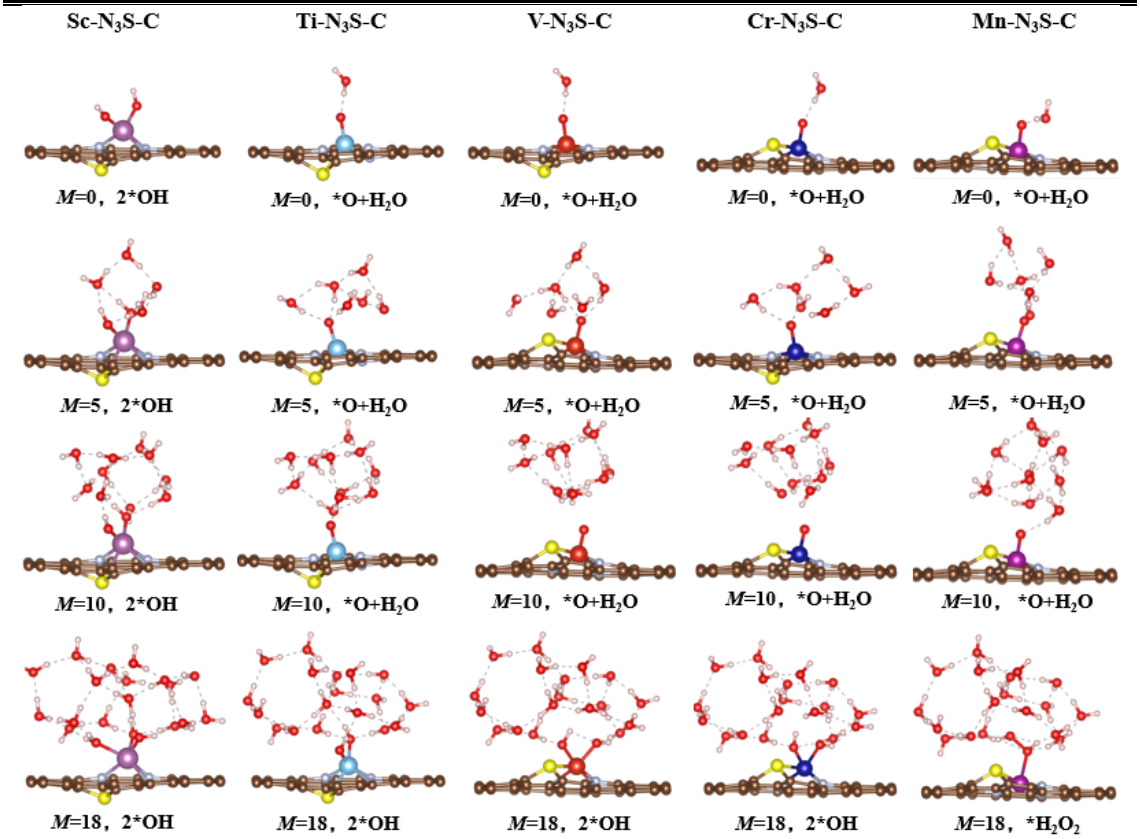
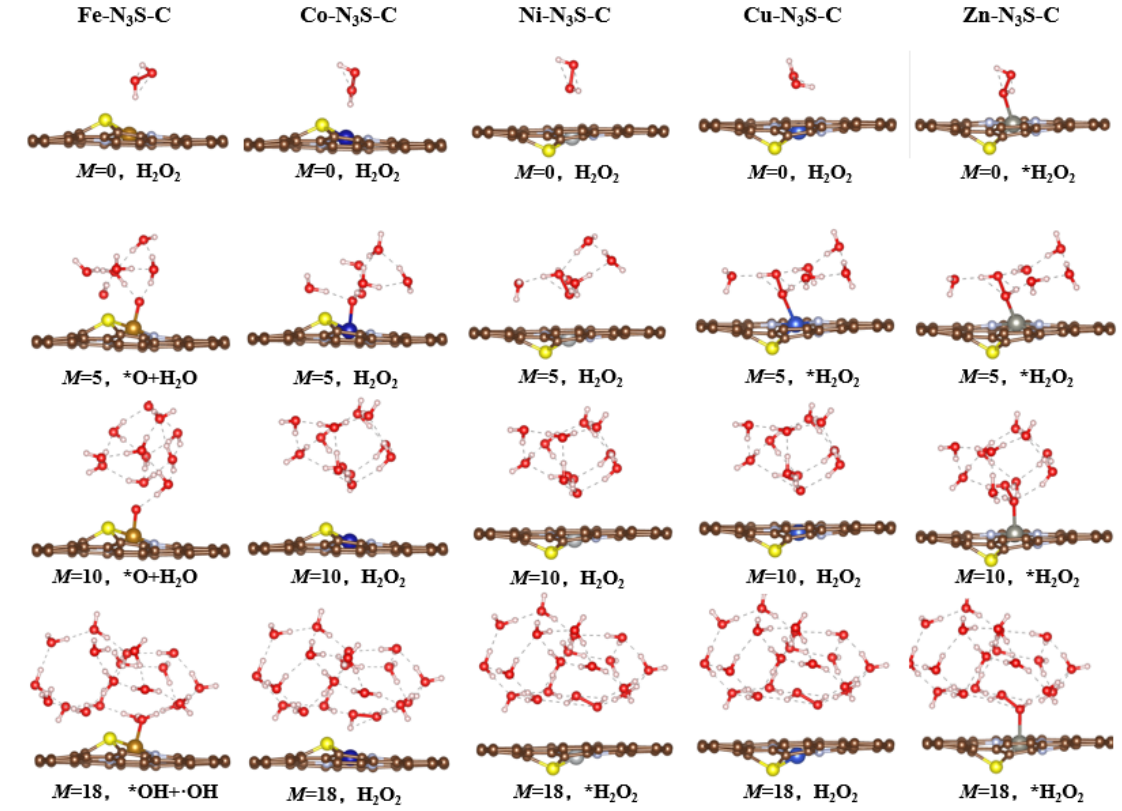


图 5-7 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 上的吸附能及吸附构型（TM=Sc~Zn）



（a）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 上的吸附构型（TM=Sc~Mn）



（b）不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 上的吸附构型（TM=Fe~Zn）

图 5-8 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3S-C 上的吸附构型

5.5 H_2O 对 H_2O_2 吸附特性的影响机理

上文的计算结果研究，H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上的吸附及解离构型有 4 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O、*OH+·OH、2*OH，这与文献中报道的一致[98]。

无 H_2O 存在时，H_2O_2 的吸附状态主要与碳基 SACs 的几何结构和前线分子轨道的取向有关[99]，TM-N_3X-C 中优化后的部分 SACs 为非平面几何图形，其金属原子凸起暴露，可以更好的与 H_2O_2 接触，因此与 H_2O_2 的结合强度较大，使得 H_2O_2 解离；其余的嵌入在碳基底中，与 H_2O_2 的接触面积较小、结合能较弱，使 H_2O_2 保持完整的分子状态。

引入 H_2O 团簇（M>0）后产生的氢键会对 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 的吸附产生影响，改变 H_2O_2 的吸附及解离构型，其变化类型可以分为 7 类，见表 5-1。由表可知，随着 M 的增大，氢键作用加强，H_2O_2 的吸附构型呈现从*O+H_2O 先转化为 2*OH/*OH+·OH、再转化为 H_2O_2 的趋势，吸附性质呈现由化学吸附转化为物理吸附的趋势。

通过调控 TM 金属与其周围原子 X 的配位结构，可以影响催化剂的催化活性[100]，从而影响 H_2O_2 的吸附特性。引入 O 原子后形成的 TM-N_3O-C 体系中，部分催化剂与 H_2O_2 的作用强度高于 TM-N_4-C 体系；引入 P 后形成的 TM-N_3P-C 体系中，明显的削弱 H_2O_2 在 Mn-N_3P-C 和 Fe-N_3P-C 上的吸附强度，增强在 Zn-N_3P-C 上的吸附强度，与 TM-N_3O-C 体系相比，TM-P 的配位结构调控的催化活性低于 TM-O 配位结构；引入 S 后形成的 TM-N_3S-C 体系对 H_2O_2 的吸附影响无明显规律。

表 5-1 不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上典型的吸附构型变化

	M=5 吸附构型	吸附能 eV	M=10 吸附构型	吸附能 eV	M=18 吸附构型	吸附能 eV
Sc-N_3O-C	2*OH	-5.73	2*OH	-5.87	2*OH	-6.09
Ti-N_3O-C	*O+H_2O	-5.71	2*OH	-6.34	2*OH	-6.01
V-N_4-C	*O+H_2O	-5.47	* O+H_2O	-5.23	* O+H_2O	-5.37
Mn-N_4-C	*O+H_2O	-2.41	*OH+ OH	-1.02	*H_2O_2	-0.09
Fe-N_4-C	*O+H_2O	-2.81	*H_2O_2	-0.78	*H_2O_2	-0.63
Fe-N_3P-C	*O+H_2O	-3.07	*O+H_2O	-2.92	*H_2O_2	-0.53
Co-N_4-C	*OH+ OH	-0.68	H_2O_2	-0.11	H_2O_2	-0.08

5.6 电荷转移分析

吸附的本质是吸附物与被吸附物之间的电子转移[101]，考虑到电子转移对理解吸附机理的重要性，本节探究了 M=18 时部分催化剂吸附体系中的电荷转移情况。

首先通过 Bader 电荷的方法对体系中电子转移进行定量分析，金属原子是催化剂的活性中心，因此计算吸附前后金属原子的 Bader 电荷变化量，见表 5-2。吸附过程中得到电子为正值，失去电子为负值。由表可知，H_2O_2 及 H_2O 团簇在单原子催化剂表面的吸附过程中，电荷的转移量较大。金属原子失去电子，是吸附过程中的电子供体，H_2O_2 及 H_2O 团簇是吸附过程中的电子受体。对于不同种金属原子及配位结构改性的单原子催化剂吸附 H_2O_2，其吸附构型为 H_2O_2 或*H_2O_2 时的电荷转移量较少，当发生吸附解离生成*O+H_2O 或 2*OH/*OH+·OH 时电子转移量明显增多，与前文吸附能变化情况一致。同一碳基单原子催化剂吸附 H_2O_2，其吸附构型为 H_2O_2、*OH+·OH、*O+H_2O、2*OH 时对应的电荷转移量依次增大。文献[98]中无 H_2O 存在情况下，H_2O_2 在 V-N_4-C 上吸附时 V 原子电荷转移量仅为-0.11 e，远低于有 H_2O 时 V 原子的电荷转移量，证明了 H_2O 的确对 H_2O_2 的吸附产生影响。

表 5-2 金属原子在吸附前后 Bader 电荷的变化值（Δq，e）

	M=5 吸附构型	电荷转移量 Δq，e	M=10 吸附构型	电荷转移量 Δq，e	M=18 吸附构型	电荷转移量 Δq，e
Sc-N_3O-C	2*OH	-1.918	2*OH	-1.984	2*OH	-2.022
Ti-N_3O-C	*O+H_2O	-1.774	2*OH	-1.855	2*OH	-1.859
V-N_4-C	*O+H_2O	-1.651	* O+H_2O	-1.661	* O+H_2O	-1.672
Mn-N_4-C	*O+H_2O	-1.517	*OH+ OH	-1.482	*H_2O_2	-1.352
Fe-N_4-C	*H_2O_2	-1.280	*H_2O_2	-1.178	*H_2O_2	-1.175
Fe-N_3P-C	* O+H_2O	-1.208	* O+H_2O	-1.106	*H_2O_2	-0.982
Co-N_4-C	*OH+ OH	-1.142	H_2O_2	-1.031	H_2O_2	-0.842

H_2O_2 在催化剂表面吸附前后的电荷密度差分如图 5-9 所示，等值面取 0.001 e/Å^3，蓝色代表该区域失去电子，黄色区域表示该区域获得电子。由图 5-9 可知，无催化剂时，H_2O 团簇与 H_2O_2 的吸附之间就存在电荷的转移，H_2O 对 H_2O_2 在 SACs 上的吸附存在不可忽视的影响，本文研究考虑 H_2O 分子的影响有其必要性。H_2O 团簇与 H_2O_2 吸附在催化剂上后，H_2O_2 的 O 原子被黄色的区域包围，O 原子获得电子；各单原子催化剂中的金属原子被蓝色的区域包围，金属原子失去电子，这与之前的 Bader 电荷的分析结果相一致。此外，上层 H_2O 团簇中，靠近 H_2O_2 的 H_2O 的 O 原子被少量黄色的区域包围得到电子，而 H 被少量蓝色的区域包围失去电子，靠近 H_2O_2 的 H_2O 会对单原子催化剂吸附 H_2O_2 产生影响。

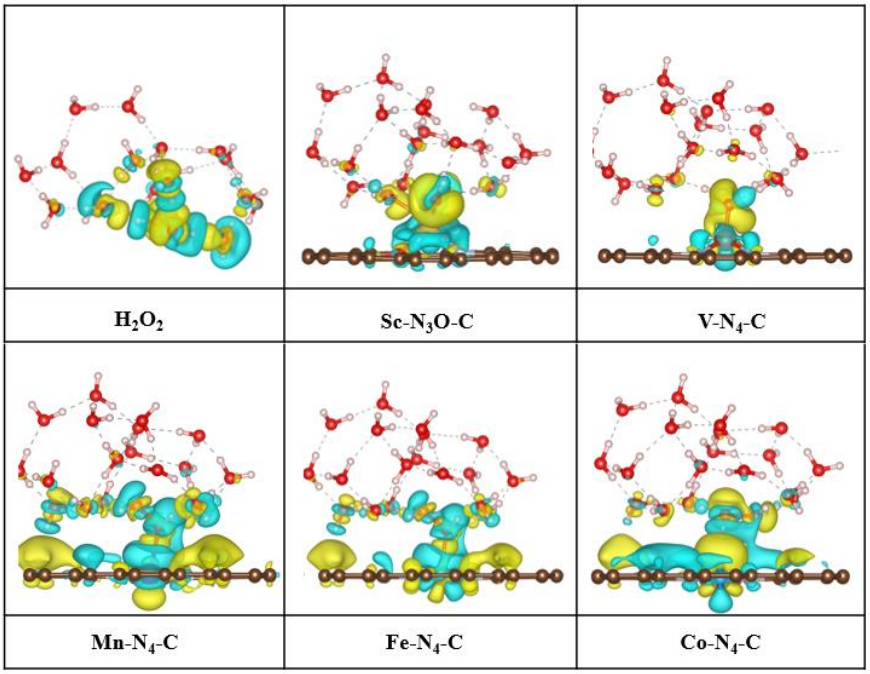


图 5-9 H_2O_2 在部分碳基 SACs 上的电子密度差分图

5.7 本章小结

本章采用 DFT 理论计算的方法，研究了 H_2O 对 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上吸附特性的影响机理。首先，对含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上的吸附进行分析，研究在不同环境、不同催化剂表面 H_2O_2 吸附构型及吸附能的变化趋势；其次，计算部分体系中金属原子与吸附材料之间的电荷转移及电子密度变化情况。主要结论如下：

（1）含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上典型的吸附构型有 4 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O、*OH+OH、2*OH；H_2O 团簇引入产生的氢键会对 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 的吸附产生影响，改变 H_2O_2 的吸附解离构型。无 H_2O 团簇时，H_2O_2 的吸附主要受 SACs 几何结构和前线分子轨道的取向影响；随着 H_2O 团簇（M）的增大，氢键作用加强，使得 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上的吸附构型呈现从*O+H_2O 先转化为 2*OH/*OH+OH、再转化为 H_2O_2 的趋势。

（2）通过调控 TM 金属与其周围原子 X 的配位结构，可以影响催化剂的催化活性，从而影响 H_2O_2 的吸附特性。引入 O 后形成的 TM-N_3O-C 体系中，部分催化剂与 H_2O_2 的作用强度高于 TM-N_4-C 体系；引入 P 后形成的 TM-N_3P-C 体系中，明显的削弱 H_2O_2 在 Mn-N_3P-C 和 Fe-N_3P-C 上的吸附强度，增强在 Zn-N_3P-C 上的吸附强度，与 TM-N_3O-C 体系相比，TM-P 的配位结构调控的催化活性低于 TM-O 配位结构；引入 S 后形成的 TM-N_3S-C 体系对 H_2O_2 的吸附无明显影响。

（3）H_2O_2 与 H_2O 团簇在单原子催化剂表面的吸附过程中，电荷的转移量大

于无 H_2O 的情况。对于电子转移，金属原子是吸附过程中主要的电子供体，H_2O_2 及 H_2O 团簇是吸附过程中主要的电子受体。当吸附构型为 H_2O_2 或*H_2O_2 时，金属原子的电荷转移量较少，当发生解离生成*O+H_2O 或 2*OH/*OH+·OH 时电子转移量明显增多。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文从实验研究与理论计算两个方面系统性地研究了碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 活化的反应机制。首先，基于 ZIF-8 作为前驱体，热解制备了四种碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C，并对其表征确认催化剂性质；开展 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的实验研究，分析其活化产物的类型及含量。进而，基于 DFT 理论计算研究了含 H_2O 氛围 H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 上活化的反应机理，分析 H_2O_2 在不同碳基 SACs 上的催化活性。最后，基于 DFT 理论计算研究了 H_2O 对 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 等 40 种碳基 SACs 上吸附特性的影响机理。本论文探究了含 H_2O 氛围下 H_2O_2 在催化剂上活化的反应机理和活化产物类型，分析了 H_2O 对 H_2O_2 在碳基 SACs 上吸附特性的影响机理，为后续研究含 H_2O 氛围中 SACs 催化 H_2O_2 活化并氧化污染物奠定了研究基础。

本文得到的主要结论如下：

（1）基于 MOF 材料 ZIF-8 合成四种碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C，实验表征表明催化剂保留了 ZIF-8 的正六边骨架形貌、孔道结构，拥有较大的比表面积，Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 的比表面积分别为 432.62 m^2/g、537.93 m^2/g、349.02 m^2/g、539.04 m^2/g，孔径结构主要分布在介孔范围；金属以单个原子的形式分布在碳基底上，并与 N 原子形成配位结构。

（2）催化活化实验结果表明，Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的产物均包含·OH、·OOH/$\cdot O_2^-$、$^1O_2$ 等三种活性氧；四种催化剂中，Co-N_4-C 催化 H_2O_2 生成·OH 的活性最高，Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 生成·OOH/$\cdot O_2^-$和 $^1O_2$ 的活性最高；Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 对各产物的催化活性均高于 Zn-N_4-C。

（3）基于 DFT 计算，得到 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化的反应网络，其活化产物均包括·OH、·OOH 及 $^1O_2$ 等三种活性氧。H_2O_2 在 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C 表面活化生成·OH 的反应能垒分别为 0.68 eV、0.54 eV、0.85 eV，生成·OOH 的反应能垒分别为 0.79 eV、0.26 eV、0.10 eV，活化生成 $^1O_2$ 的反应能垒分别为 0.70 eV、0.58 eV、0.51 eV。Co-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成·OH 的反应能垒最低，Cu-N_4-C 催化 H_2O_2 活化生成·OOH 和 $^1O_2$ 的反应能垒最低，理论计算的结果在微观上揭示了宏观活化实验的反应机理。电子转移分析也发现 H_2O 团簇会影响 H_2O_2 在 SACs 上的活化和吸附。

（4）基于 DFT 计算，得到不同 *M* 下 H_2O_2 在 T　M-N_3X-C 等 40 种 SACs 上

吸附构型。典型的吸附构型有 4 种，分别为 H_2O_2/*H_2O_2、*O+H_2O、*OH+OH、2*OH。H_2O 团簇引入产生的氢键会对 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上的吸附产生影响，改变 H_2O_2 的吸附及解离构型。

（5）随着 H_2O 增多，氢键作用加强，H_2O_2 在碳基 SACs 上的吸附解离构型呈现从*O+H_2O 先转化为 2*OH/*OH+OH、再转化为 H_2O_2 的趋势。调整 TM 金属与其周围原子 X 的配位结构，可改变催化剂的催化活性及其对 H_2O_2 的吸附特性，其中由于 O 原子的活泼性，TM-O 配位调节可对大多数 SACs 吸附 H_2O_2 产生有利作用。电子特性分析发现，金属原子是吸附过程中主要的电子供体，H_2O_2 和 H_2O 是吸附过程中主要的电子受体。随着 H_2O 团簇的增大，H_2O_2 在 SACs 上的吸附构型不变时，电荷转移量明显增加，吸附构型由*O+H_2O 向 H_2O_2 变化时，电荷转移量减少。

6.2 展望

本文研究了 H_2O_2 在碳基单原子催化剂表面吸附、活化的机理并进行了催化活化实验，但是仍需进一步完善，在本文基础上可以进行如下几个方面的研究：

（1）本文制备了 4 种碳基单原子催化剂 Fe-N_4-C、Co-N_4-C、Cu-N_4-C、Zn-N_4-C，后续工作中可考虑制备更多构型的碳基单原子催化剂并研究其对 H_2O_2 的催化活性。

（2）本文研究 H_2O_2 在 SACs 上活化的反应机理及产物中自由基的种类，但碳基单原子催化剂催化 H_2O_2 选择性生成特定活性氧物种的研究尚未开展，后续工作可对制备的碳基单原子催化剂开展选择性活化效果的测试。

（3）本文研究了不同 H_2O/H_2O_2 摩尔比时 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 等 40 种 SACs 上的吸附特性，该情况下 H_2O_2 的活化机理尚未探究，后续工作可对含 H_2O 氛围中 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 等 40 种 SACs 上的活化反应机理进行实验与理论探究。

参考文献

[1] 段文婷. 煤炭资源利用现状及可持续发展 [J]. 矿业装备, 2022, (02): 134-5.

[2] 李军, 乔中鹏, 刘治中. 煤炭资源开发管理现状分析及对策建议 [J]. 中国煤炭, 2023, 49(09): 1-6.

[3] 中国电力行业年度发展报告 2023(摘要) [N]. 2023-07-12.

[4] Zheng C, Xu C, Zhang Y, et al. Nitrogen oxide absorption and nitrite/nitrate formation in limestone slurry for WFGD system [J]. Applied Energy, 2014, 129: 187-94.

[5] Chi G, Shen B, Yu R, et al. Simultaneous removal of NO and Hg^0 over Ce-Cu modified V_2O_5/TiO_2 based commercial SCR catalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 330: 83-92.

[6] 王家伟, 张永生, 张翼. 喷射点位及温度对超低排放电厂活性炭吸附脱汞的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(11): 3303-12.

[7] 刘建民, 陈国庆, 黄启龙. 燃煤脱硝机组空气预热器蓄热片表面飞灰沉积板结机理研究 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(S1): 132-9.

[8] 陈晨, 陆强, 蔺卓玮. 燃煤电厂废弃 SCR 脱硝催化剂元素回收研究进展 [J]. 化工进展, 2016, 35(10): 3306-12.

[9] 迟铭. 活性炭脱硫脱硝脱汞实验研究 [D]; 华北电力大学, 2019.

[10] 付亚利, 张永发, 翟玲玲. 非沥青基煤质活性焦脱硫脱硝性能研究 [J]. 热力发电, 2016, 45(08): 31-6.

[11] 高继贤, 刘静, 翟尚鹏. 活性焦(炭)干法烟气净化技术的应用进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(05): 1097-105.

[12] 张巍. 用电催化氧化(ECO)技术控制燃煤电厂多种污染物的排放 [J]. 国际电力, 2003, (03): 51-3.

[13] 邹运通, 程欣, 林思球. 湿法氧化技术在碱回收脱硫脱硝系统中的应用效果 [J]. 中华纸业, 2023, 44(22): 41-3.

[14] 乔慧萍. TiO2 光催化氧化脱硫脱硝研究 [J]. 科技信息, 2010, (35): 705-8.

[15] 赵毅, 郑泽辉, 袁博. 燃煤烟气多污染物一体化脱除技术研究现状 [J]. 山东化工, 2020, 49(09): 264-5-7.

[16] Wang H, Yuan B, Hao R, et al. A critical review on the method of simultaneous removal of multi-air-pollutant in flue gas [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122155.

[17] Wang B, Song Z, Sun L. A review: Comparison of multi-air-pollutant removal by advanced oxidation processes – Industrial implementation for catalytic oxidation processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128136.

[18] Zhao Y, Yuan B, Shen Y, et al. Simultaneous removal of NO and SO_2 from flue gas using vaporized H_2O_2 catalyzed by nanoscale zero-valent iron [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(25): 25526-37.

[19] Yuan B, Zhao Y, Mao X, et al. Simultaneous removal of SO_2, NO and Hg^0 from flue gas using vaporized oxidant catalyzed by Fe/ZSM-5 [J]. Fuel, 2020, 262: 116567.

[20] Song Z, Wang B, Yang W, et al. Simultaneous removal of NO and SO_2 through heterogeneous catalytic oxidation-absorption process using magnetic $Fe_{2.5}M_{0.5}O_4$ (M=Fe, Mn, Ti and Cu) catalysts with vaporized H_2O_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 123883.

[21] Liu X, Wang C a, Zhu T, et al. Simultaneous removal of NO_x and SO_2 from coal-fired flue gas based on the catalytic decomposition of H_2O_2 over $Fe_2(MoO_4)_3$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 486-99.

[22] Wu B, Xiong Y, Ge Y. Simultaneous removal of SO_2 and NO from flue gas with OH from the catalytic decomposition of gas-phase H_2O_2 over solid-phase $Fe_2(SO_4)_3$ [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 343-54.

[23] Zhang N, Ye C, Yan H, et al. Single-atom site catalysts for environmental catalysis [J]. Nano Research, 2020, 13(12): 3165-82.

[24] Zuo S, Jin X, Wang X, et al. Sandwich structure stabilized atomic Fe catalyst for highly efficient Fenton-like reaction at all pH values [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282: 119551.

[25] Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(8): 634-41.

[26] Gao C, Low J, Long R, et al. Heterogeneous Single-Atom Photocatalysts: Fundamentals and Applications [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(21): 12175-216.

[27] Weon S, Huang D, Rigby K, et al. Environmental Materials beyond and below the Nanoscale: Single-Atom Catalysts [J]. ACS ES&T Engineering, 2021, 1(2): 157-72.

[28] Liang J, Yang X, Xu C, et al. Catalytic ativities of single-atom catalysts for CO oxidation: Pt_1/FeO_x vs. Fe_1/FeO_x [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(9):

1566-73.

[29] Pan Q, Chen Y, Jiang S, et al. Insight into the active sites of M–N–C single-atom catalysts for electrochemical CO_2 reduction [J]. EnergyChem, 2023, 5(6): 100114.

[30] Cheng J, Tu X, Wu P, et al. Directing the persulfate activation reaction pathway by control of Fe-N_x/C single-atom catalyst coordination [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148603.

[31] Gao C, Li L, Yan X, et al. Triethylenediamine cobalt complex encapsulated in a metal–organic framework cage to prepare a cobalt single-atom catalyst with a high Co-N4 density for an efficient oxygen reduction reaction [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 653: 296-307.

[32] Bilanin C, Zheng Y, Vidal–Moya A, et al. Single–atom Cu catalysts for the oxidative coupling of styrenes with aryl sulfones: from salts and zeolites to MOFs [J]. Molecular Catalysis, 2024, 553: 113786.

[33] Cao S, Li H, Tong T, et al. Single-Atom Engineering of Directional Charge Transfer Channels and Active Sites for Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(32): 1802169.

[34] Han W, Ling W, Gao P, et al. Engineering Pt single atom catalyst with abundant lattice oxygen by dual nanospace confinement strategy for the efficient catalytic elimination of VOCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 345: 123687.

[35] Zhang Y, Qin G, Zheng J, et al. Promotion effect of CO oxidation via activation of surface lattice oxygen by single atom Cu/MnO_2 catalyst [J]. Molecular Catalysis, 2023, 540: 113057.

[36] Li Y-Y, Song Z-Y, Xiao X-Y, et al. In-situ electronic structure redistribution tuning of single-atom Mn/g-C_3N_4 catalyst to trap atomic-scale lead(II) for highly stable and accurate electroanalysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 435: 129009.

[37] Tang L, Meng X, Deng D, et al. Confinement Catalysis with 2D Materials for Energy Conversion [J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1901996.

[38] 杨守宁, 万佳, 邓宝娟. 单原子催化剂的制备与表征 [J]. 化学试剂, 2019, 41(12): 1254-9.

[39] 吉雪荣, 张婷蕾, 李雨情. 单原子催化剂的制备及其在催化领域的应用 [J]. 化工科技, 2023, 31(04): 77-82.

[40] 章毓坚, 陈海伦. 单原子催化剂的制备方法 [J]. 化工技术与开发, 2023, 52(08): 56-9.

[41] 周奇, 吴宇恩. 热解法制备 MOF 衍生多孔碳材料研究进展 [J]. 科学通报, 2018, 63(22): 2246-67.

[42] Yuan S, Feng L, Wang K, et al. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications [J]. Advanced Materials, 2018, 30(37): 1704303.

[43] Howarth A J, Liu Y, Li P, et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(3): 15018.

[44] Han A, Wang B, Kumar A, et al. Recent Advances for MOF-Derived Carbon-Supported Single-Atom Catalysts [J]. Small Methods, 2019, 3(9): 1800471.

[45] Mu B, Walton K S. Thermal Analysis and Heat Capacity Study of Metal–Organic Frameworks [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46): 22748-54.

[46] Kirchon A, Feng L, Drake H F, et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(23): 8611-38.

[47] Qian Y, Zhang F, Pang H. A Review of MOFs and Their Composites-Based Photocatalysts: Synthesis and Applications [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(37): 2104231.

[48] He J, Li N, Li Z-G, et al. Strategic Defect Engineering of Metal–Organic Frameworks for Optimizing the Fabrication of Single-Atom Catalysts [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(41): 2103597.

[49] Yi Y, Zhao W, Zeng Z, et al. ZIF-8@ZIF-67-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbon Confined CoP Polyhedron Targeting Superior Potassium-Ion Storage [J]. Small, 2020, 16(7): 1906566.

[50] Jiao L, Jiang H-L. Metal-Organic-Framework-Based Single-Atom Catalysts for Energy Applications [J]. Chem, 2019, 5(4): 786-804.

[51] Zhang R, Jiao L, Yang W, et al. Single-atom catalysts templated by metal–organic frameworks for electrochemical nitrogen reduction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(46): 26371-7.

[52] Mao Y, Cheng J, Guo H, et al. Acid-base bifunctional Fe-NC catalyst with Fe-N_4 and Fe nanoparticles active sites derived from Fe-doped ZIF-8 boosted microalgal lipid conversion [J]. Applied Surface Science, 2023, 634: 157679.

[53] Yang W, Liu X, Chen X, et al. A Sulfur-Tolerant MOF-Based Single-Atom Fe Catalyst for Efficient Oxidation of NO and Hg^0 [J]. Advanced Materials, 2022, 34(20): 2110123.

[54] Zhu C, Nie Y, Zhao S, et al. Constructing surface micro-electric fields on hollow

single-atom cobalt catalyst for ultrafast and anti-interference advanced oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 305: 121057.

[55] Zhang Y, Jiao L, Yang W, et al. Rational Fabrication of Low-Coordinate Single-Atom Ni Electrocatalysts by MOFs for Highly Selective CO_2 Reduction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(14): 7607-11.

[56] Peng J-X, Yang W, Jia Z, et al. Axial coordination regulation of MOF-based single-atom Ni catalysts by halogen atoms for enhanced CO_2 electroreduction [J]. Nano Research, 2022, 15(12): 10063-9.

[57] Zhu W, Ndayiragije S, Zuo X, et al. ZIF-8-derived single-atom Cu and N co-coordinated porous carbon as bifunctional material for SMX removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107758.

[58] Ganiyu S O, Zhou M, Martínez-Huitle C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 235: 103-29.

[59] Hu J, Wang S, Yu J, et al. Duet Fe_3C and FeNx Sites for H_2O_2 Generation and Activation toward Enhanced Electro-Fenton Performance in Wastewater Treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(2): 1260-9.

[60] Thetford A, Hutchings G J, Taylor S H, et al. The decomposition of H_2O_2 over the components of Au/TiO_2 catalysts [J]. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2011, 467(2131): 1885-99.

[61] Tian S, Yin Y, Liu M, et al. Atomically dispersed $Cu\text{-}N_3$ on hollow spherical carbon nitride for acetaminophen degradation: Generation of $^1O_2$ from H_2O_2 [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 318: 124016.

[62] Yang W, Gao Z, Liu X, et al. Single-atom iron catalyst with single-vacancy graphene-based substrate as a novel catalyst for NO oxidation: a theoretical study [J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(16): 4159-68.

[63] Yang W, Li L, Zhao M, et al. Theoretical prediction of graphene-based single-atom iron as a novel catalyst for catalytic oxidation of Hg^0 by O_2 [J]. Applied Surface Science, 2020, 508: 145035.

[64] Yang W, Chen L, Jia Z, et al. Design of single-atom catalysts for NO oxidation using OH radicals [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(43): 23249-59.

[65] Wu Q, Wang J, Wang Z, et al. High-loaded single Cu atoms decorated on N-doped graphene for boosting Fenton-like catalysis under neutral pH [J]. Journal of

Materials Chemistry A, 2020, 8(27): 13685-93.

[66] Fu H, Wei J, Chen G, et al. Axial coordination tuning Fe single-atom catalysts for boosting H_2O_2 activation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 321: 122012.

[67] Sheng B, Deng C, Li Y, et al. In Situ Hydroxylation of a Single-Atom Iron Catalyst for Preferential $^1O_2$ Production from H_2O_2 [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(23): 14679-88.

[68] Xia P, Wang C, He Q, et al. MOF-derived single-atom catalysts: The next frontier in advanced oxidation for water treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139446.

[69] Blundell S J. Density functional theory: a practical introduction, 2nd edition [J]. Contemporary Physics, 2023, 64(1): 89-.

[70] 李震宇 贺, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展 [J]. 化学进展, 2005, (02): 192-202.

[71] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133-A8.

[72] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864-B71.

[73] Nagy Á. Kohn-Sham equations for multiplets [J]. Physical Review A, 1998, 57(3): 1672-7.

[74] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.

[75] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-86.

[76] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-8.

[77] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-75.

[78] Wang V, Xu N, Liu J-C, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code [J]. Computer Physics Communications, 2021, 267: 108033.

[79] Ma L, Zhang J-M, Xu K-W, et al. A first-principles study on gas sensing properties

of graphene and Pd-doped graphene [J]. Applied Surface Science, 2015, 343: 121-7.

[80] Yang W, Huang H, Liu X, et al. Screening the activity of single-atom catalysts for the catalytic oxidation of sulfur dioxide with a kinetic activity model [J]. Chemical Communications, 2020, 56(78): 11657-60.

[81] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density [J]. Computational Materials Science, 2006, 36(3): 354-60.

[82] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9901-4.

[83] Henkelman G, Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9978-85.

[84] Yang W, Xu S, Ma K, et al. Geometric structures, electronic characteristics, stabilities, catalytic activities, and descriptors of graphene-based single-atom catalysts [J]. Nano Materials Science, 2020, 2(2): 120-31.

[85] 王青, 伊奈稔哲, 陈婉婷. ZIF-8 的高温热解: 锌(Ⅱ)单原子中心从四面体构型到类卟啉构型的演变（英文） [J]. Science Bulletin, 2020, 65(20): 1743-51.

[86] Huang Z, Yu H, Wang L, et al. Ferrocene doped ZIF-8 derived Fe-N-C single atom catalyst to active peroxymonosulfate for removal of bisphenol A [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 305: 122402.

[87] 何余生 李, 奚红霞. 气固吸附等温线的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2004, (04): 376-84.

[88] Zhang S, Zhao Y, Wang Z, et al. Integrated removal of NO and mercury from coal combustion flue gas using manganese oxides supported on TiO_2 [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 53: 141-50.

[89] 周梦长, 杜朝辉, 阮玮. 锰基 UIO-66 催化气化 H_2O_2 协同氧化甲苯的研究 [J]. 燃烧科学与技术, 2023, 29(04): 467-74.

[90] Chiu C-H, Kuo T-H, Chang T-C, et al. Multipollutant removal of $Hg^0/SO_2/NO$ from simulated coal-combustion flue gases using metal oxide/mesoporous SiO_2 composites [J]. International Journal of Coal Geology, 2017, 170: 60-8.

[91] Wang J, Wang S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,

401: 126158.

[92] Tan Z, Qin X, Cao P, et al. Enhanced electrochemical-activation of H_2O_2 to produce •OH by regulating the adsorption of H_2O_2 on nitrogen-doped porous carbon for organic pollutants removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 458: 131925.

[93] Huang X, Ding J, Zhong Q. Catalytic decomposition of H_2O_2 over Fe-based catalysts for simultaneous removal of NO_x and SO_2 [J]. Applied Surface Science, 2015, 326: 66-72.

[94] Li H-l, Dong F-q, Bian L, et al. Heterogeneous oxidation mechanism of SO_2 on γ-Al_2O_3 (110) catalyst by H_2O_2: A first-principle study [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 611: 125777.

[95] Zhou C, Yang H, Chen J, et al. Mechanism of heterogeneous reaction between gaseous elemental mercury and H_2O_2 on Fe_3O_4 (1 1 0) surface [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2018, 1123: 11-9.

[96] Zhang Y, Chen X, Liang C, et al. Reconstructing the coordination environment of single atomic Fe-catalysts for boosting the Fenton-like degradation activities [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 315: 121536.

[97] Fang Q-J, Pan J-k, Zhang W, et al. Cooperatively interface role of surface atoms and aqueous media on single atom catalytic property for H_2O_2 synthesis [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 617: 752-63.

[98] Yang W, Chen X, Chen L, et al. Design of Single-Atom Catalysts for Hg^0 Oxidation Using H_2O_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(50): 21234-42.

[99] Fu Z, Yang B, Wu R. Understanding the Activity of Single-Atom Catalysis from Frontier Orbitals [J]. Physical Review Letters, 2020, 125(15): 156001.

[100] Xu F, Wang Z, Liu Z, et al. Coordination environment engineering of transition metal doped phthalocyanine single-atom catalysts for carbon dioxide reduction reaction: A DFT study [J]. Molecular Catalysis, 2023, 550: 113617.

[101] Meeprasert J, Junkaew A, Rungnim C, et al. Capability of defective graphene-supported Pd13 and Ag13 particles for mercury adsorption [J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 166-75.

附　录

附表 1 不同 *M* 下 H_2O_2 在 TM-N_3X-C 上的吸附能，eV

催化剂	*M*=0	*M*=5	*M*=10	*M*=18
Sc-N_4-C	-3.53	-5.14	-4.96	-5.46
Sc-N_3O-C	-4.42	-5.73	-5.87	-6.09
Sc-N_3P-C	-3.63	-5.14	-4.78	-5.56
Sc-N_3S-C	-5.34	-5.48	-5.22	-5.86
Ti-N_4-C	-5.62	-5.61	-5.79	-5.84
Ti-N_3O-C	-5.67	-5.71	-6.34	-6.01
Ti-N_3P-C	-5.50	-5.42	-5.70	-5.64
Ti-N_3S-C	-5.35	-5.18	-5.11	-5.55
V-N_4-C	-5.52	-5.47	-5.23	-5.07
V-N_3O-C	-5.45	-5.54	-5.42	-5.33
V-N_3P-C	-5.55	-5.29	-5.10	-4.83
V-N_3S-C	-5.36	-4.88	-4.87	-4.72
Cr-N_4-C	-3.69	-3.34	-3.25	-2.44
Cr-N_3O-C	-3.49	-3.39	-3.37	-3.42
Cr-N_3P-C	-3.88	-3.59	-3.45	-3.21
Cr-N_3S-C	-3.55	-3.46	-3.39	-3.31
Mn-N_4-C	-2.54	-2.41	-1.02	-0.09
Mn-N_3O-C	-3.74	-2.89	-3.67	-0.20
Mn-N_3P-C	-0.20	-0.18	-0.22	-0.03
Mn-N_3S-C	-2.85	-2.47	-1.67	-0.13
Fe-N_4-C	-2.91	-2.81	-0.78	-0.63
Fe-N_3O-C	-2.51	-2.32	-2.18	-1.77
Fe-N_3P-C	-0.56	-3.07	-2.92	-0.53
Fe-N_3S-C	-0.10	-2.61	-2.23	-1.84
Co-N_4-C	-0.13	-0.68	-0.11	-0.08
Co-N_3O-C	-0.18	-1.13	-1.03	-0.12
Co-N_3P-C	-0.13	-0.06	-0.05	-0.03
Co-N_3S-C	-0.16	-0.50	0.01	0.00

附表 1（续表）

催化剂	*M*=0	*M*=5	*M*=10	*M*=18
Ni-N_4-C	-0.09	0.06	0.02	0.04
Ni-N_3O-C	-0.05	-0.04	0.01	0.02
Ni-N_3P-C	-0.12	-0.07	0.04	0.05
Ni-N_3S-C	-0.02	0.13	0.00	0.05
Cu-N_4-C	-0.08	-0.06	-0.05	-0.03
Cu-N_3O-C	-0.07	-0.06	-0.05	0.03
Cu-N_3P-C	-0.04	-0.02	0.00	0.06
Cu-N_3S-C	0.00	-0.13	0.00	0.06
Zn-N_4-C	-0.19	-0.33	-0.35	-0.11
Zn-N_3O-C	-2.08	-0.36	-0.56	-0.24
Zn-N_3P-C	-0.92	-0.23	-0.26	-0.08
Zn-N_3S-C	0.26	-0.59	-0.40	-0.26

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

（一）发表的学术论文

[1] 基于图像识别技术的煤粉细度测量[J]. 洁净煤技术, 2022,28(S1):1-4. 第二作者

致　谢

华北电力大学学位论文答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
答辩主席	刘彦丰	教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 1	高正阳	教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 2	马凯	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 3	叶陈良	副教授	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程 热物理
答辩委员 4	陈嵩涛	高级 工程师	苏州西热节能环 保技术有限公司	动力工程及工程 热物理