

华北电力大学

专业硕士学位论文

碳基单原子催化剂制备及其电催化合成过氧化氢性能的研究

**The Preparation of Carbon-Based Single-Atom
Catalysts and the Electrocatalytic Performance in
Hydrogen Peroxide Synthesis**

张丙乾

2025 年 6 月

国内图书分类号：TK09
国际图书分类号：544.6

学校代码：10079
密级：公开

专业硕士学位论文

碳基单原子催化剂制备及其电催化合成过氧化氢性能的研究

硕士研究生：张丙乾

导师：刘志坚教授

企业导师：段志洁高级工程师

申请学位：能源动力硕士

专业领域：动力工程

学习方式：全日制

所在学院：能源动力与机械工程学院

答辩日期：2025年6月

授予学位单位：华北电力大学

Classified Index: TK09

U.D.C: 544.6

Thesis for the Professional Master's Degree

**The Preparation of Carbon-Based Single-Atom
Catalysts and the Electrocatalytic Performance in
Hydrogen Peroxide Synthesis**

Candidate:	Zhang Bingqian
Supervisor:	Prof. Liu Zhijian
Enterprise mentor:	Senior Engineer Duan Zhijie
Professional Degree Applied for:	Master of Engineering in Energy and Power Engineering
Speciality:	Power Engineering
Cultivation ways:	Full-time
School:	School of Energy, Power and Mechanical Engineering
Date of Defence:	June, 2025
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《碳基单原子催化剂制备及其电催化合成过氧化氢性能的研究》，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：张丙乾 日期：2025 年 5 月 26 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。

本学位论文属于（请在相应方框内打“√”）

☒ 公开 ☐ 内部 ☐ 秘密 ☐ 机密 ☐ 绝密

作者签名：张丙乾 日期：2025 年 5 月 26 日
导师签名：王立波 日期：2025 年 5 月 26 日

摘要

过氧化氢 (H_2O_2) 作为一种重要的化工原料, 在工业、环境以及能源等领域发挥着关键作用。此外, H_2O_2 具有储存方便、操作安全、氧化电位高等优点。截至目前, 蒽醌法仍然是大规模商业化生产过氧化氢的主要手段。然而, 该方法在反应过程中需要消耗大量的能源, 且依赖贵金属催化剂, 同时存在大量的隐患。与之相比, 电催化两电子氧还原反应 ($2\text{e}^- \text{ORR}$) 为原位生产过氧化氢提供了新途径, 该方法具备节能高效、绿色环保的显著优势。然而, ORR 过程中强烈的四电子竞争反应限制了 H_2O_2 的合成效率, 因此, 设计和开发高选择性和高活性的催化剂, 是该领域面临的巨大挑战。

本文以提升 $2\text{e}^- \text{ORR}$ 电催化剂的活性和选择性为研究目标, 以具有高导电性和大比表面积碳基材料为基底, 成功制备出具有高活性和高选择性的碳基单原子催化剂。通过密度泛函理论计算与电化学实验相结合探讨了其催化性能, 进一步通过持续电解合成了一定浓度的 H_2O_2 , 并对其进行了稳定性测试研究, 主要研究内容和结论如下:

(1) 通过密度泛函理论计算分析了不同 Ni 单原子构型的 $2\text{e}^- \text{ORR}$ 活性, 结果表明 Ni-N₄-O 结构对 H_2O_2 有最高的活性和选择性, 过电位为 180 mV, 最接近火山图的峰值。进一步计算了 Fe、Co、Cu 过渡金属的 N₄-O 配位构型, Ni-N₄-O 仍然展现出最优的 $2\text{e}^- \text{ORR}$ 性能。随后, 结合水热法及高温热解方法制备了含有不同过渡金属 (Fe、Co、Ni、Cu) 的单原子催化剂, 并选取 Ni-N₄-O 进行表征, 证明了其 Ni 原子以单原子形式分散在碳基载体上, 并与碳基载体中的氮、氧原子形成稳定的配位结构。

(2) 研究了不同金属含量和金属元素对碳基单原子催化剂在电化学合成 H_2O_2 中的性能影响。通过电化学测试表明, 3%Ni-N₄-O 在 0.1M KOH 中具有优异的 $2\text{e}^- \text{ORR}$ 性能, 电流密度约为 3.09 mA cm^{-2} (0.1 V vs.RHE)。在电流密度为 0.1 mA cm^{-2} 时, 起始电位达到前所未有的 0.85 V, 在碱性和中性 pH 条件下, H_2O_2 的选择性普遍大于 85%, 尤其是在碱性条件下, 选择性最高能够达到 95%。在 6000 圈 CV 循环后, Ni-N₄-O 仍然保持较高的 H_2O_2 选择性 (>80%), 展现出优异的电化学稳定性。

(3) 为原位产生 H_2O_2 , 将催化剂负载到碳纸上制成工作电极, 并优化了工艺参数, 当电流密度为 15 mA cm^{-2} , 改性温度为 350 °C, 催化剂负载量为 1 mg, 溶液 pH 为 13 时, 60 分钟内产生的 H_2O_2 浓度达到 $6.336 \text{ mmol L}^{-1}$, 换算后, H_2O_2 产率高达 $316.8 \text{ mmol g}^{-1} \text{ mental h}^{-1}$ 。比较了疏水碳纸与负载有催化剂的碳纸在产 H_2O_2

方面的性能，发现空白碳纸无催化活性，难以吸附活化氧气分子， H_2O_2 生成速率慢、产量极少，证明催化剂的有效性；进行了 80 小时的持续电解实验，证明了催化剂良好的稳定性。

关键词： 2e^- ORR；Ni-N₄-O；单原子催化剂； H_2O_2 的合成

Abstract

Hydrogen peroxide (H_2O_2), as an important chemical feedstock, plays a critical role in industrial, environmental, and energy-related applications. In addition, H_2O_2 offers several advantages such as convenient storage, safe handling, and a high oxidation potential. To date, the anthraquinone process remains the primary method for large-scale commercial production of hydrogen peroxide. However, this method consumes a significant amount of energy, relies on noble metal catalysts, and poses various safety risks. In contrast, the electrocatalytic two-electron oxygen reduction reaction ($2\text{e}^- \text{ORR}$) provides a new approach for the on-site production of H_2O_2 , offering the advantages of energy efficiency and environmental friendliness. Nevertheless, the competing four-electron pathway in the ORR process severely limits the efficiency of H_2O_2 production. Therefore, the design and development of catalysts with high selectivity and activity remains the greatest challenge in this field.

This work aims to enhance the activity and selectivity of $2\text{e}^- \text{ORR}$ electrocatalysts by employing carbon-based materials with high conductivity and large specific surface area as supports to successfully synthesize highly active and selective single-atom carbon catalysts. The catalytic performance was systematically investigated through a combination of density functional theory calculations and electrochemical experiments. Furthermore, continuous electrolysis was used to produce H_2O_2 at appreciable concentrations, and stability tests were conducted to evaluate the catalyst's durability. The main research contents and conclusions are as follows:

(1) Density functional theory (DFT) calculations were performed to evaluate the $2\text{e}^- \text{ORR}$ activity of various Ni single-atom configurations. The results show that the Ni-N₄-O structure exhibits the highest activity and selectivity for H_2O_2 production, with an overpotential of 180 mV, closest to the volcano plot peak. Further DFT analysis of Fe, Co, and Cu in analogous N₄-O coordination environments confirms that Ni-N₄-O maintains the best $2\text{e}^- \text{ORR}$ performance. Subsequently, a series of single-atom catalysts containing different transition metals (Fe, Co, Ni, Cu) were synthesized via a combined hydrothermal and high-temperature pyrolysis approach. Ni-N₄-O was selected for detailed characterization, which verified that Ni atoms are atomically dispersed on the carbon-based support and form stable coordination bonds with the support's nitrogen and oxygen atoms.

(2) Effects of metal content and species on carbon-based single-atom catalyst performance for electrochemical H_2O_2 synthesis were studied. Electrochemical tests in 0.1 M KOH revealed outstanding $2\text{e}^- \text{ORR}$ performance for 3 % Ni-N₄-O, with a current density of 3.09 mA cm⁻² at 0.1 V vs. RHE. At 0.1 mA cm⁻², the onset potential reached

0.85 V. H_2O_2 selectivity exceeded 85 % under both alkaline and neutral conditions, reaching up to 95 % in alkaline media. After 6000 CV cycles, H_2O_2 selectivity remained above 80 %, indicating excellent electrochemical stability.

(3) For in-situ H_2O_2 production, the catalyst was loaded onto carbon paper to prepare a working electrode, and the process parameters were optimized. When the current density was 15 mA cm^{-2} , the modification temperature was 350°C , the catalyst loading was 1 mg, and the solution pH was 13, the H_2O_2 concentration produced in 60 minutes reached $6.336 \text{ mmol L}^{-1}$, after conversion, the H_2O_2 production rate reached as high as $316.8 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{metal}} \text{ h}^{-1}$. The performance of hydrophobic carbon paper versus carbon paper loaded with catalyst in H_2O_2 production was compared, showing that the blank carbon paper without a catalyst exhibited no catalytic activity, failed to adsorb and activate oxygen molecules, and produced H_2O_2 at a slow rate with very low yield, proving the effectiveness of the catalyst. An 80-hour continuous electrolysis experiment demonstrated the excellent stability of the catalyst.

Keywords: 2e^- oxygen reduction reaction, Ni-N₄-O, single-atom catalysts, the synthesis of hydrogen Peroxide (H_2O_2)

目录

摘要	I
Abstract	I
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 过氧化氢的主要合成方法	1
1.2.1 蒽醌法合成过氧化氢	2
1.2.2 氢氧混合气合成过氧化氢	2
1.2.3 基于水氧化反应合成过氧化氢	3
1.2.4 基于氧还原反应合成过氧化氢	3
1.3 氧还原的反应机理	4
1.4 电催化氧还原反应合成过氧化氢催化剂的进展	6
1.4.1 贵金属催化剂	7
1.4.2 过渡金属催化剂	7
1.4.3 碳基催化剂	8
1.4.4 单原子催化剂	10
1.5 本文研究内容	11
1.5.1 研究现状分析	11
1.5.2 研究内容	12
第 2 章 研究方法与实验仪器	14
2.1 密度泛函理论计算方法	14
2.1.1 密度泛函理论简介	14
2.1.2 计算细节	14
2.2 实验材料与仪器	15
2.3 实验测试方法	16
2.3.1 循环伏安法	16
2.3.2 旋转环盘电极法	16
2.3.3 恒电流极化法	19
2.3.4 过氧化氢浓度测定	20
2.4 本章小结	20
第 3 章 碳基单原子催化剂的理论计算及其制备表征	21
3.1 引言	21

3.2 密度泛函理论计算	21
3.3 实验部分	23
3.3.1 碳基单原子催化剂的制备	23
3.3.2 碳基单原子催化剂的结构表征与分析	24
3.4 本章小结	30
第 4 章 碳基催化剂的氧还原性能研究	32
4.1 引言	32
4.2 催化剂墨水及其工作电极制备	32
4.3 不同金属含量的单原子催化剂的电化学性能分析	32
4.4 不同金属的碳基单原子催化剂的电化学性能分析	35
4.5 本章小结	37
第 5 章 碳纸电极的制备及其对电催化合成 H_2O_2 性能研究	39
5.1 引言	39
5.2 碳纸电极的制备	39
5.3 过氧化氢生产的 H 型电解池装置	40
5.4 不同条件的催化剂对产 H_2O_2 的影响	40
5.4.1 电流密度对产 H_2O_2 的影响	40
5.4.2 改性温度对产 H_2O_2 的影响	41
5.4.3 碳纸上催化剂负载量对产 H_2O_2 的影响	42
5.4.4 溶液 pH 对产 H_2O_2 的影响	43
5.4.5 空白碳纸与负载有催化剂的碳纸性能对比	44
5.4.6 催化剂的稳定性测试	45
5.5 本章小结	47
第 6 章 结论与展望	49
6.1 结论	49
6.2 展望	49
参考文献	51
攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果	58
致谢	59
华北电力大学学位论文答辩委员会情况	60

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

当前，全球性卫生、环境与能源形式日益严峻，对人类的生产活动产生了深远影响。全球公共危机频发，对人类生命健康构成持续威胁，严重扰乱社会秩序与经济发展的正常节奏。与此同时，环境恶化状况日益严峻，大气污染致使空气质量下降；水污染使众多水源遭受污染，可利用水资源日益短缺。在能源领域，化石能源供应短缺问题不断加剧，对依赖化石能源的工业生产与日常生活造成极大冲击。因此，借助绿色化学技术与方法，开发低碳且环境友好的工业制程，实现人类生产、生活以及医疗卫生领域所需物料和化学品的绿色制备，已成为解决人类发展需求与地球资源集约化之间矛盾的关键方法。

过氧化氢（化学式为 H_2O_2 ），其水溶液俗称双氧水，为无色无味的液体，作为一种公认的环境友好型绿色氧化剂，在众多领域发挥着关键作用^[1]。据相关数据显示，2020 年全球过氧化氢的产量近 450 万吨，预计到 2027 年，市场需求规模将达到约 570 万吨^[2]。过氧化氢化学品之所以需求量增长迅速，主要基于以下因素：（1）过氧化氢能与许多溶剂相溶，例如水、醇，在整个 pH 范围内都表现出较高的氧化电位（pH=0 时， $E_0=1.76\text{ V}$ ；pH=14 时， $E_0=0.88\text{ V}$ ）^[3]。在一定条件下，过氧化氢分子中的 O-H 键会发生断裂，产生具有极强氧化性的 OH 自由基，这一特性使其可以在温和的条件下氧化大多数有机物和无机物，因此，过氧化氢成为构建绿色、安全且高效的人类生活与生产的重要选择^[4]。另外，过氧化氢只含有氢和氧两种元素，这使其在参与化学反应后，唯一副产物是水，不会产生其它的任何污染。基于这一显著的环保优势，过氧化氢在众多领域得到了广泛的应用，如纸浆漂白^[5, 6]、化工合成^[7, 8]、医疗消毒^[9]和污水处理^[10, 11]等领域。相对于传统能源储存与运输方式，液态过氧化氢凭借其安全、无污染的特性，在可再生能源展现出独特优势。液态过氧化氢由于其不会产生污染，可以作为能源载体储存和运输可再生能源，能够有效解决当前储存过程中存在的安全隐患，对绿色可持续的能源发展具有至关重要的意义^[12]。

1.2 过氧化氢的主要合成方法

1818 年，法国科学家 L. J. Thenard 发现将过氧化钡与硫酸、磷酸、硝酸、砷酸和醋酸反应均可以产生过氧化氢^[13]。其中，过氧化钡与硫酸反应的化学方程式见式（1-1）：



然而，这种合成方法成本高昂，产生的过氧化氢杂质含量高以及浓度低，使其难以规模化应用。因此，需要开发低成本、工艺简单和高效的过氧化氢合成技术。

目前，过氧化氢的合成方法主要有：（1）蒽醌法合成过氧化氢；（2）氢氧混合气直接合成过氧化氢；（3）电化学氧还原反应合成过氧化氢。

1.2.1 蒽醌法合成过氧化氢

工业领域中约 95%的过氧化氢（ H_2O_2 ）生产主要源于 1939 年开发的蒽醌法（Anthraquinone Process）。该工艺以 2-烷基蒽（AQ）作为反应媒介，通过有机溶剂溶解的蒽醌衍生物实现循环反应，其具体步骤如下^[14]：（1）在铂、钯等金属催化剂的作用下，在氢气气氛中，将蒽醌还原成蒽醌氢；（2）在高温和适量的氧气压力下，蒽醌氢与氧气发生反应，生成过氧化氢和再生蒽醌；（3）生成过氧化氢后，蒽醌经过再生处理回到反应中，继续作为催化剂参与反应；（4）将生成的过氧化氢通过蒸馏或萃取的方法，从反应产物中分离出来。

但蒽醌反应的能耗较高，污染大并且步骤繁琐，需要大型的基础设施并产生大量的有机废液^[15]。然而，除了环境问题（产生大量废物和大量提取溶剂之外），能源密集型的蒽醌工艺只有在相对较大的规模上才具有经济可行性，为了尽量减少运输成本，需要把过氧化氢溶液的浓度浓缩成 70 wt.%，但是该浓度的过氧化氢溶液具有很强的腐蚀性，并在运输过程中存在爆炸的风险^[16]。然而，除了极个别特殊领域对高浓度过氧化氢有需求外，在多数场景中，低浓度的过氧化氢即可满足使用要求，如在医用消毒、化学合成以及纸浆漂白等领域，使用的过氧化氢浓度不高于 9 wt.%；在水处理领域，仅需使用 0.1 wt.%的过氧化氢即可。总体而言，蒽醌法合成过氧化氢的技艺虽已十分成熟，易于大规模生产，但生产成本居高不下，环境污染大，因此急需开发一种新的过氧化氢合成方法。

1.2.2 氢氧混合气合成过氧化氢

利用氧气和氢气的混合气在贵金属催化剂作用下直接催化合成过氧化氢是一种工艺简单，生产成本低以及环境友好的方法^[17, 18]。其核心反应式为 $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 。从反应机理上讲，该反应的反应原料易得，操作流程简单，反应产物为过氧化氢水溶液等优点，与蒽醌反应相比，该反应极大的简化了反应流程，避免了有机溶剂的产生以及能源的大量消耗，从而降低了生产成本，节约了能耗。但也存在非常明显的缺点，氢气和氧气直接混合反应，存在爆炸的风险；过氧化氢的产量和浓度较低。近年研究通过液相反应体系设计显著提升了安全性，例如将 H_2 和 O_2 分别溶解于甲醇等溶剂（ H_2 溶解度 9-10 g L⁻¹， O_2 溶解度 0.2-0.6 g L⁻¹），在固定床反应器中控制氢氧比 0.5-2 进行反应^[19]。在催化剂研发方面，金属催化剂表现

较为优异的性能：Au/TS-1 双功能催化剂在甲醇-水体系中 H_2O_2 浓度可达 $11.42 \text{ mmol L}^{-1}$ [20]。典型工艺包括原料预处理（含助剂溶液溶解气体）、催化反应（氢氧比 1.2）、产物分离（减压循环氢气）等步骤，较传统工艺流程缩短 50% 以上，能耗降低 30%。该技术在环保性（无蒽醌污染）、经济性（成本竞争力显著）和集成化（原位生产利用）方面展现潜力，但仍需解决催化剂稳定性和工艺放大问题，未来研究聚焦于核壳结构催化剂开发和电化学合成路径探索。例如，2023 年报道的 Pd@Au 核壳纳米颗粒在酸性条件下 H_2O_2 选择性达 98%，显著优于单金属催化剂[21]；Deguchi 等人[22]探究了不同金属添加剂对 Pd 催化剂性能的影响规律，结果表明加入低含量 Pt 和 Ir 贵金属能够显著提高 Pt 催化剂产过氧化氢的性能，并通过密度泛函理论表明，Pt 和 Ir 能够加快过氧化氢的产率。

1.2.3 基于水氧化反应合成过氧化氢

由于蒽醌工艺和氢氧化混合气直接合成过氧化氢有着明显的技术缺陷，所以急需开发一种绿色环保以及产率高的过氧化氢合成方法。1887 年，Traube 首次利用电化学催化手段成功合成了过氧化氢。截至目前，实验室已经能够在几百毫升的反应器内借助电化学反应合成过氧化氢，并且在工厂中也有一些应用实例，这说明将电化学合成过氧化氢技术扩大到工业规模具备可行性[23, 24]。

基于电化学水氧化反应合成过氧化氢（WOR）是一种新兴的过氧化氢制备工艺。水氧化产 H_2O_2 是一种通过水（ H_2O ）直接氧化生成过氧化氢（ H_2O_2 ）的化学过程，具有显著的环境友好型和经济潜力。其反应机理为 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$ ，该反应为吸热反应（ $\Delta G^\circ = +117 \text{ kJ mol}^{-1}$ ），需克服较高的热力学能垒，为实现高效转化，需要通过催化剂降低反应活化能，并调控反应路径避免副反应的产生。此外，由于 2e^- WOR 是在较高的氧化电位下（1.76 V 以上）工作[25]，所以对催化剂的稳定性也提出了更高的要求。目前已报道的催化剂有 WO_3 [26]、 BiVO_4 [27]等。除此之外，电解质的种类也会影响催化剂的性能。许多催化剂在碳酸盐电解质中表现出最好的 2e^- WOR 活性和过氧化氢选择性。尽管水氧化产过氧化氢潜力巨大，但在实际应用中仍然面临着以下挑战：（1）相较于 2e^- ORR 合成过氧化氢， 2e^- WOR 需要的过点位比 2e^- ORR 大的多，因此反应过程中会造成能量的损失。（2）催化剂在 2e^- WOR 选择性和电流密度方面的效果并不理想，难以规模化应用。（3）催化剂在长时间的反应中容易失活，急需开发耐腐蚀、抗氧化的材料（如贵金属掺杂的碳基材料）。当前研究需要进一步突破催化剂效率和稳定性的瓶颈，并探索光、电、热多场耦合的反应体系。

1.2.4 基于氧还原反应合成过氧化氢

H_2O_2 的合成本质上是氧气在常温常压下被还原的过程，涉及两电子转移路径

($2e^-$), 其核心反应可概括为: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ ($E=0.68V$ vs. RHE) (酸性条件下)。该方法具有较高的过氧化氢合成效率, 以及经济、安全、环保等优点。该反应需要的催化剂选择应用广泛, 例如: 贵金属、非贵金属、碳基材料。贵金属由于本身价格昂贵, 限制了其发展。碳基材料由于材料易得, 成本低廉而得到广泛的应用。随着绿色化学与碳中和目标的推进, 氧化还原反应产 H_2O_2 技术有望成为替代传统工艺的核心方案, 推动化工与能源领域的可持续发展。

1.3 氧还原的反应机理

二电子氧还原反应 ($2e^-ORR$) 是氧气 (O_2) 在电化学过程中通过两电子转移路径生成过氧化氢 (H_2O_2) 的关键反应。与直接生成水的四电子路径 ($4e^-ORR$) 相比, 二电子路径因其产物 H_2O_2 的高附加值而备受关注。另外, 电解液的 pH 值也会影响 ORR 的反应路径。目前, ORR 的电解液有酸性、碱性和中性溶液, 主要包括氢氧化钾 (KOH)^[28]、磷酸缓冲液 (PBS)^[29]、硫酸 (H_2SO_4)^[30] 和高氯酸 ($HClO_4$)^[31] 的水溶液。

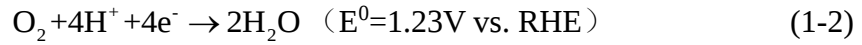
氧还原反应的路径可分为两种主要类型: 四电子路径和两电子路径。四电子路径是将 O_2 还原为 H_2O , 广泛应用于燃料电池、金属-空气电池等能源装置中, 在此反应中, 需要抑制 $2e^-ORR$ 过程, 最大限度提高电池的输出功率。二电子反应路径是将 O_2 还原为 H_2O_2 , 此反应需要抑制 $4e^-ORR$ 过程, 提高 H_2O_2 的生成率。

氧还原反应 (ORR) 的具体反应路径与氧气分子 (O_2) 在催化剂表面的吸附形式密切相关。Yeager^[32] 在其经典理论中提出, O_2 分子在催化剂表面的吸附可分为以下三种模式, 不同模式直接会影响到反应路径: (1) Griffiths 模式 (横向吸附) O_2 分子以平行于催化剂表面的方式与单一活性中心发生横向相互作用。这种模式下, O_2 与催化剂间存在较强的电子耦合, 显著削弱 O-O 键的强度 (键长增加), 促进 O_2 分子的直接解离与吸附。该吸附方式更倾向于四电子转移路径, 即 O_2 直接还原为 H_2O , 常见于高活性金属 (如 Pt) 催化剂表面; (2) Pauling 模式 (端式吸附) O_2 分子通过单个氧原子垂直吸附在活性中心上, 形成端式配位结构。由于仅一个氧原子与催化剂发生作用, O-O 键的活化程度较低, 导致反应倾向于两电子转移路径, 生成中间产物 H_2O_2 (酸性介质) 或 HO_2^- (碱性介质)。此模式常见于活性较弱的催化剂表面; (3) Bridge 模式 (桥式吸附) O_2 分子同时与两个相邻的活性中心原子结合, 形成桥式吸附构型。这种双位点吸附使两个氧原子均与催化剂发生作用, 实现对 O_2 分子的协同活化, 从而更高效地促进 O-O 键断裂。因此, 桥式吸附显著有利于四电子转移路径的进行, 常见于具有双金属位点的催化剂体系 (如 Fe-Co 双原子催化剂)。

氧还原反应主要涉及三个反应中间体 (OOH^* 、 O^* 以及 OH^*), 其反应机理如

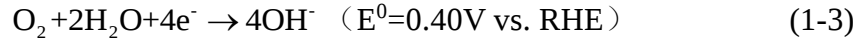
下:

4e⁻ORR 在酸性介质中的反应过程, 反应式如(1-2)所示:



式中, E^0 表示总反应的平衡电位, RHE 表示可逆氢电极, *表示催化剂表面的活性位点, 催化剂能够加快反应速率^[33]。

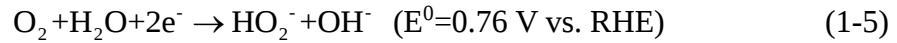
在碱性介质中的 4e⁻ORR 过程, 反应式如(1-3)所示:



相比之下, 2e⁻ORR 过程涉及两个耦合的质子-电子转移和一种反应中间体 (*OOH*), 在酸性介质中的反应式如(1-4)所示:



在碱性介质中的反应式如(1-5)所示:



反应步骤为: O₂ 分子首先吸附到催化剂的活性位点上, 随后结合电子形成 *OOH 的活性产物, 之后, *OOH 进一步结合第二个电子并脱离催化剂表面, 最终生成 H₂O₂ (酸性介质) 或 HO₂⁻ (碱性介质), 反应过程如图 1-1 所示。

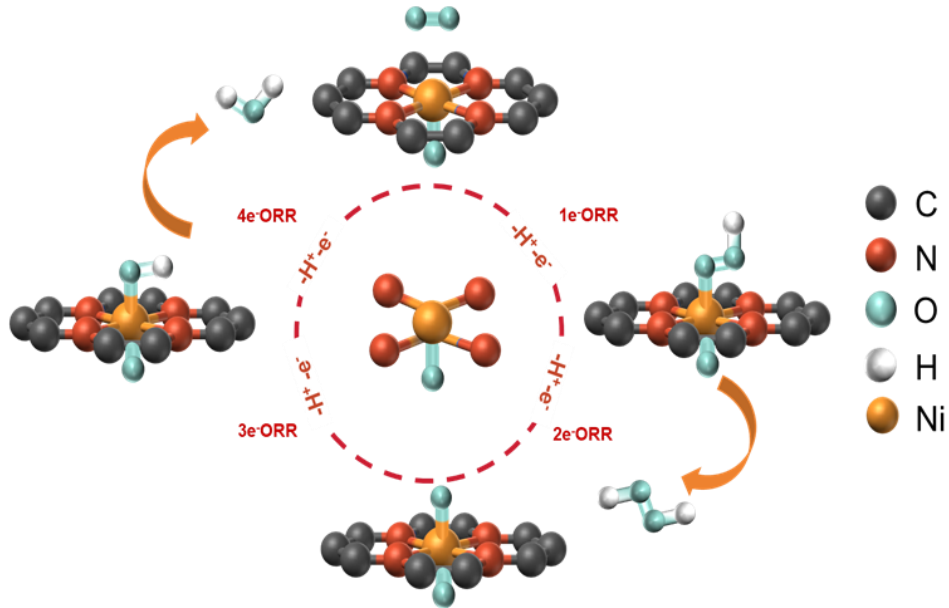


图 1-1 催化剂吸附电子路径示意图

基于上述分析可得出, 无论是在酸性还是碱性条件下, 2e⁻ORR 过程均涉及到中间体 *OOH 的转移和进一步转化。最终产物的类型由 *OOH 在催化剂表面的结合强度决定: 结合强度过高, 可能会使 *OOH 进一步还原为 H₂O (4e⁻ORR) 路径, 如果结合强度过低, 会导致 *OOH 无法有效形成, 导致过氧化氢的生成率降低^[14]。因此, 可以调控催化剂的表面结构来改变 *OOH 的结合强度, 进而提高过氧化氢的产率。优异的 2e⁻ORR 催化剂应该具备良好的吸附 O₂ 分子以及转换成 *OOH 的能

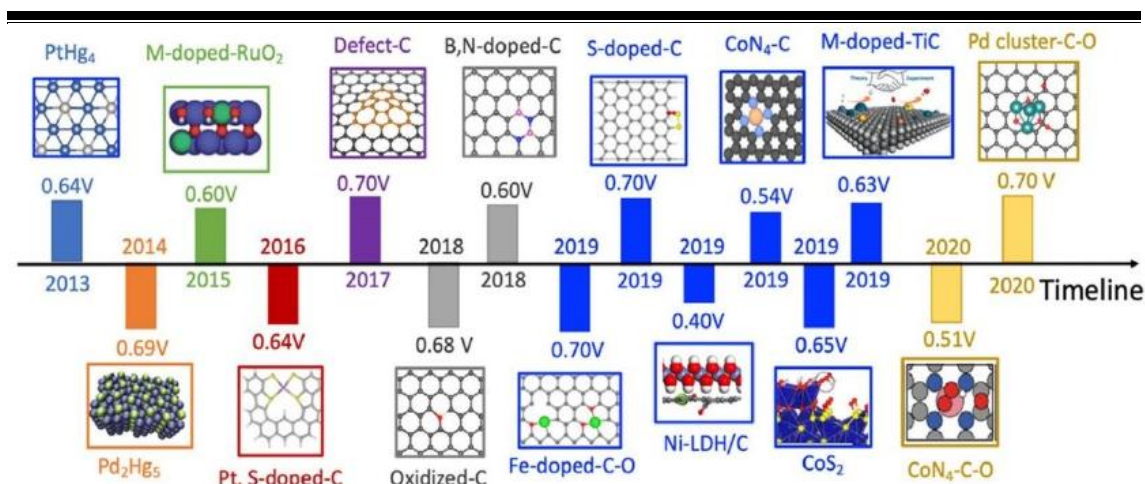
力,从而获得较高的过氧化氢选择性,同时又必须对*OOH 的吸附能力较小,以保证*OOH 能够高效的从催化剂上解离出来,从而获得较高的过氧化氢产率。

综上所述,调控催化剂对 OOH 中间体的吸附能是设计高效两电子氧还原 ($2e^-$ ORR) 催化剂的核心策略。通过分析活性位点的理论过电势 (U_L) 及对 OOH 的吉布斯吸附自由能可定量评估催化剂的活性和选择性。其中,理想的 $2e^-$ ORR 催化剂的最佳吉布斯自由能约为 0.22,此时对应的热力学极限电位为 0.7 V vs. RHE^[34],这一阈值平衡了 OOH 中间体的吸附强度与电子转移效率,既可避免 O-O 键过度断裂(四电子路径竞争),又能促进 H_2O_2 的高选择性生成。基于此,理论模拟(如密度泛函理论计算)已成为预测催化剂性能、加速实验验证的重要工具。

1.4 电催化氧还原反应合成过氧化氢催化剂的进展

在化学工业以及环境治理等方面,催化剂有着非常广泛的应用。由于不可再生资源逐渐消耗殆尽,以及人们对生活质量水平的要求不断提高,催化剂的研发变得非常重要。在电催化氧还原合成过氧化氢的过程中,催化剂是极为重要的部分。尽管氧还原反应合成过氧化氢具备众多潜在优势,然而在实际应用中,仍然面临着一些挑战。主要是因为氧还原反应牵涉到多个电子与质子的转移过程,许多催化剂材料更倾向于 $4e^-$ ORR 路径,这会降低其在合成过氧化氢中的选择性和产率。*OOH 物种是两种 ORR 途径共有的中间体,其中 O-O 键的断裂情况决定了主要产物是否是过氧化氢。相对来说,与氧的结合能较强,更容易发生 O-O 键的解离,从而生成的产物主要是水。因此,当前的主要问题是研发一种催化剂,能够阻止*OOH 的解离,从而通过 $2e^-$ ORR 路径高效合成过氧化氢。理想的 $2e^-$ ORR 催化剂应该满足以下几个条件:高效的氧还原反应活性,高选择性,良好的导电性、成本低廉以及优秀的稳定性,这样能使催化剂在电解质环境中长时间保持结构和性能稳定,始终保持高效的催化性能,降低更换催化剂的频率和成本。

氧化原反应生成过氧化氢的研究之前主要是在碱性环境中进行的,从而能够生成碱性的高浓度过氧化氢溶液,用于纸张漂白、污水处理等方面。近些年来,随着对电催化产 H_2O_2 的深入研究,越来越多优异的催化剂被发现。图 1-2 给出了基于电化学氧还原反应合成过氧化氢催化剂的发展进程时间线^[33],目前,已开发的 $2e^-$ ORR 催化剂包括碳基催化剂、贵金属催化剂、非贵金属催化剂、金属氧化物催化剂以及单原子催化剂。


 图 1-2 近几年来报道的两电子氧还原制备 H₂O₂ 的先进催化剂^[33]

1.4.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂由于其活性和选择性高，稳定性好，从而得到人们的青睐^[35]，被广泛应用于化工、环保、能源等领域^[35, 36]。目前，电催化氧还原产过氧化氢的过程中最常用的催化剂是铂基催化剂^[37]，其 ORR 性能十分优异^[38]。此外，Au-Pd^[39]、Pt-Hg^[40]、Pd-Hg^[41]等贵金属催化剂也已被证实具有较高的过氧化氢选择性。近几年的研究表明，在贵金属中加入非金属材料也可以改变其催化剂的 ORR 性能。例如，PdO^[42]、Pt/HSC^[43]、Pt-S^[44]都掺杂了非金属材料，均表现良好出 2e⁻ORR 性能。Chen 等人^[45]通过简单的溶液浸渍法将 Pd 纳米团簇沉积在氧化的碳纳米管上，制备了 Pd-O-C 构型的催化剂，其催化剂在宽的电压范围内有着很高的过氧化氢选择性。Zhang^[46]等人设计了 Pd-Ag 纳米合金催化剂，达到了 82.1%的过氧化氢选择性，并通过电催化产生过氧化氢，实现了 80.4 mol kg⁻¹h⁻¹的过氧化氢产率。Geyer^[47]等人通过水热法制备了一种 PtP₂ 纳米材料作为 2e⁻ORR 过程中的催化剂，在 0.1M HClO₄ 电解液中，该催化剂的过点位可以忽略计，在 0.27 V vs. RHE 电位下，过氧化氢选择性可以达到 98.5%，并通过稳定性实验证明，该材料可以连续稳定运行 65 小时，产生的过氧化氢浓度能够达到 3 wt.%。

在电催化氧还原过程中，由于贵金属的化学稳定性和热稳定性较高，在一定的条件下不容易被氧化、中毒或烧结，能够保持较长时间的活性，但由于贵金属资源稀缺，价格昂贵，使得贵金属催化剂的制备成本较高，这在一定程度上限制了其大规模的应用。因此，寻找其他高性能催化剂代替贵金属催化剂已成为一种必然趋势。

1.4.2 过渡金属催化剂

过渡金属催化剂以其独特的电子结构和丰富的氧化态，在催化领域占据重要地位。过渡金属原子的 d 轨道电子可以参与化学反应，通过提供或接受电子来活

化反应物分子，显著降低反应活化能。与贵金属相比，过渡金属成本低，地球储量丰富，近些年来在电催化合成过氧化氢领域得到了广泛的应用^[48]。但是，由于大多数过渡金属化合物具有半导体的性质，所以导电性较差，从而导致电阻较高，在催化过程中电子转移困难。另外，过渡金属催化剂对某些杂质比较敏感，容易发生中毒现象，从而导致催化剂的活性和选择性下降^[49]。近年来科研人员通过研究发现，将过渡金属元素与具有良好导电性的基底相结合构建新型催化剂，最常用的基底包括碳纳米管、石墨烯、多孔碳等^[50]。这些碳基底由于其具有多孔特征，不仅可以让活性位点充分暴露出来，而且还有利于反应物和产物之间的快速传质。Qian^[51]等人制备了 ZnSnO_3 催化剂，用于 2e^- ORR 过程产过氧化氢。通过实验证明，在碱性电解液中过氧化氢选择性能能够达到 76%。在稳定性测试中，该催化剂能够在 0.1 V 电压下连续稳定运行 6 小时，产生的过氧化氢浓度达 $78 \text{ mmol g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Chen^[52]实验发现 NiNb_2O_6 在碱性电解质中的过氧化氢选择性和法拉第效率分别能够达到 96% 和 92%，在 H 型电解池中，其过氧化氢产率能够达到 $996 \text{ mmol g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Jin^[53]等人制备了具有硫配位的 CoS_2 催化剂，实验表明该催化剂在酸性和中性溶液中均具有良好的 2e^- ORR 性能。在 0.5 V vs. RHE 的电位下，其过氧化氢选择性能能够达到 70%。并通过 DFT 计算表明， CoS_2 上的 Co 位点对中间体 $^*\text{OOH}$ 有适中的吸附能，能够避免 O-O 键的断裂，从而提高对过氧化氢的选择性。综上所述，过渡金属催化剂在 2e^- ORR 领域的应用前景非常广泛，但是设计和开发高活性和高选择性的催化剂仍然面临着巨大挑战。

1.4.3 碳基催化剂

碳基催化剂由于具有成本低廉、导电性好、比表面积大、稳定性好等优点^[54]，已被广泛应用于电化学氧还原反应^[55, 56]，析氢反应^[57, 58]，析氧反应^[59]以及二氧化碳还原反应^[60]等领域。近年来，一些商用的碳基材料，如 Vulcan XC-72^[61]、CMK-3^[62]、炭黑^[63, 64]等在二电子氧还原产 H_2O_2 领域已表现出一定的实用价值。近些年来，研究人员通过缺陷调控、杂原子掺杂、表面氧化等方法对碳材料进行了修饰，取得了一些进展。

在碳基催化剂中，缺陷诱导是指通过在碳材料的结构中引入各种缺陷，来调控其电子结构和表面性质，从而提高催化剂的性能。具有独特电化学稳定性和饥饿狗多样性的碳缺陷材料在 ORR 中显示出了良好的电化学性能。引入缺陷可以改变碳材料的电荷转移效率和电子效应^[65]。

石墨烯作为碳基催化剂的基础材料，具有独特的二位平面结构和优异的本征特性，它具有极高的比表面积，使得石墨烯能够提供大量的活性位点，有利于氧分子的吸附与活化^[66]。而氮掺杂是一种有效的改性方式，氮的电负性更高，碳掺杂后会在石墨烯晶格中引入电荷缺陷，形成具有催化剂活性的位点，这些位点能

够增强对氧分子的吸附作用，并促进其向过氧化氢的转化。研究表明，氮掺杂石墨烯（NG）在酸性和碱性电解液中均能表现出良好的 $2e^-$ ORR 活性和选择性，在一些实验中，NG 在特定条件下，对过氧化氢的选择性能够达到 90% 以上，展现了其在实际应用中的巨大潜力。Singh^[67]等人为了阐明氮诱导的活性位点，在（HOPG）沉底上制备了均匀掺杂的吡啶氮石墨氮，通过 XPS 和电化学测量表明，活性位点来源于吡啶氮。

碳材料中的含氧官能团（C=O、C-O 以及 COOH）可以改变碳原子的电子结构，从而提高对 $2e^-$ ORR 的高活性和高选择性^[68, 69]。Joo 等人^[70]运用模板法，以石墨有序介孔碳（GOMC）和二氧化硅为原料合成了介孔碳，并将其与高度石墨化的碳纳米管（CNT）展开对比，对比发现，GOMC 对过氧化氢具有高活性和高选择性，主要归因于其催化剂拥有丰富的活性位点以及存在碳缺陷。这一点通过 XRD 分析中呈现出的宽且发生位移的（002）峰，还有较宽的 XPS 峰得以证实。随着被浓硝酸氧化的时间增加，材料中的氧含量也逐渐升高，从 2.4% 增至 16.2%。Cui^[71]等人利用浓硝酸氧化碳纳米管，制成了含氧基团的碳纳米管（O-CNTS），在 0.1M KOH 电解液中，相比于原始碳纳米管，被浓硝酸氧化过的碳纳米管的 $2e^-$ ORR 性能更加优秀，过氧化氢的选择性能够达到 90%，而未经处理的碳纳米管的过氧化氢选择性为 60%，在中性电解液中的性能也显著提升。另外，通过实验发现，O-CNTS also 具有良好的稳定性，在 10 h 的持续电解期间，环电流保持在 0.4 mA，盘电流维持在 0.55 mA 左右。进一步的研究发现，催化剂的 $2e^-$ ORR 活性和选择性与含氧基团量成正相关。密度泛函理论（DFT）发现，活性位点位于靠近含氧基团（-COOH 以及 C-O-C）的碳原子。

杂原子掺杂是指将与碳原子不同的其他原子引入碳材料的结构中，由于杂原子与碳原子在原子半径、电负性等方面存在差异，会导致碳材料的电子结构、晶体结构以及表面性质发生改变，从而改善催化剂的 $2e^-$ ORR 活性和选择性^[72, 73]。目前，主要的杂原子有氮、硫、氟、磷等。

氮原子是最经常使用的掺杂原子。由于氮原子的电负性大于碳原子，掺杂后会在碳材料中引入局部的电子云密度变化，形成富电子区域。这种电子结构的改变有利于氧气分子的吸附和活化，使氧气更容易得到电子被还原^[74]。此外，氮掺杂过程往往会伴随着碳材料孔结构的改变。适当的氮掺杂可以增加碳材料的比表面积和孔容，改善材料的传质性能。在 $2e^-$ ORR 反应中，良好的孔结构有助于反应物（氧气）和产物（过氧化氢）的扩散，减少传质阻力，从而提高反应效率和选择性。Qiao 等人^[75]分别以三聚氰胺和甘氨酸作为 N 源和 C 源，采用高温热解法制备了一种 N 掺杂的石墨烯纳米材料（N-FLG），研究发现，随着甘氨酸比例的增加，吡咯氮的含量也随之升高，从而对材料的电化学性能产生影响，并发现在 $2e^-$ ORR

反应中, 该材料的过氧化氢选择性随着吡咯氮含量的增加而增加。Fornasero^[76]报道了一种 N 掺杂的单臂碳纳米角 (CNHs) 催化剂, 实验测试表明, 在酸性电解液中, 该催化剂选择性能能够达到 98%, 在中性和碱性电解质中对过氧化氢的选择性也较高。除此之外, 该催化剂在全 pH 范围内有着较高的起始点位。

硫元素是地球上含量最丰富的元素之一, 硫原子掺杂也会改变材料的 2e⁻ORR 性能, 由于硫原子与碳原子的电负性不同, 掺杂后会改变碳材料的电子云分布, 从而改变材料的电子状态, 影响材料对氧气分子的吸附和活化。Che 等人报道了一种碳硫复合材料, 在碱性电解质中该催化剂对过氧化氢的选择性能能够达到 70%, 并通过 DFT 理论计算证明, S-S 键改变了催化剂在 2e⁻ORR 上的过电位。

氟原子具有极高的电负性, 当氟原子掺杂到碳材料时, 由于氟原子具有极高的电负性, 会强烈吸引周围电子, 使碳材料的电子云发生显著变化, 导致碳材料表面形成缺电子区域, 这种缺电子环境有利于氧气分子的吸附^[77], 并且能够调节 2e⁻ORR 反应中间体的吸附能, 使得反应更倾向于按照两电子路径进行, 提高过氧化氢的选择性。Yu^[78]等人提出氟掺杂碳材料 (FPC), 通过实验证明, 当 F 的掺杂量为 3.41 at.% 时, FPC 的过氧化氢选择性能能够达到 97.5% (0.2 V vs. RHE)。DFT 理论计算表明, F 原子的掺杂能够有效吸附*OOH, 并促进*OOH 的解离, 从而提高催化剂对过氧化氢的活性和选择性。

1.4.4 单原子催化剂

单原子催化剂是一种新型催化剂, 其中活性金属以单个原子的形式分散在载体表面, 具有独特的结构和优异的性能, 其基本结构特征是金属原子与载体之间通过化学键或相互作用形成稳定的结合, 使金属原子高度分散且孤立存在, 不存在金属原子团簇或纳米颗粒。这种独特的结构能够最大限度地提高金属原子的利用率, 每个金属原子都暴露在反应环境中, 因此可作为活性中心参与催化反应^[79]。通过对单原子催化剂的几何结构以及局部配位环境进行调整, 比如中心原子类型、化学配位数以及相邻的配位原子等, 可以改变催化剂的 2e⁻ORR 化学性能。

近些年来, 金属-氮-碳单原子催化剂表现出优异的 2e⁻ORR 催化性能。通过传统热解法得到的 Co-N₄ 更倾向于 4e⁻ORR, 由于中心金属原子附近的官能团对单原子催化剂的性能有显著影响, 因此可以通过调节其电子结构优化催化剂的活性和选择性。Gao^[80]等人通过热处理调控钴前驱体的配位环境, 利用苯基卟啉钴构建了 Co-N₅ 催化剂。与传统的 Co-N₄ 催化剂相比, Co-N₅ 活性位点的电子结构不对称, 改变了 O₂ 的活化过程和*OOH 中间体的吸附能, 通过实验证明, 在 0.1M KOH 溶液中, 过氧化氢的选择性能能够达到 92.5%, 在 0.85 V vs. RHE 的电位下展现出最佳的 ORR 活性。Fei^[81]等人通过一步微波热解法制备了一种富含环氧官能团的单原子催化剂 (Co-N₂-C/HO), 由于其独特的配位结构, 该催化剂在碱性电解质中有着

非常优异的 $2e^-$ ORR 性能，其过氧化氢选择性能达到 91.3%。通过 DFT 理论计算表明，Co-N₂ 结构由于配位数较低，可以与环氧官能团协同作用，提高 $2e^-$ ORR 过程中的电化学性能。Zhang^[82]等人制备了 Co 和氧官能团协同配位的碳基催化剂（Co-POC-O），电化学测试表明，Co-POC-O 催化剂在 0.1M KOH 电解液中有非常优异的性能：在较宽的电压范围内其过氧化氢选择性大于 80%，有着很高的起始电位（0.79 V vs. RHE）。并通过理论计算表明，Co-N_x-C 结构能提高过氧化氢的活性，含氧官能团有利于提高过氧化氢的选择性，二者协同作用使该催化剂同时展现出优异的活性和选择性。

精准调节催化剂的配位结构是提高 $2e^-$ ORR 性能的关键。Li^[83]等人发现 ZnN₄ 更倾向于 $4e^-$ ORR 路径，通过调控 Zn 位点的配位环境，制备出含有独特 O、C 配位结构的 ZnO₃C，通过实验证明发现，在 0.1M KOH 溶液中，ZnO₃C 有着优异的过氧化氢选择性和法拉第效率，过点位接近于零。DFT 理论计算表明，由于催化剂中 Zn 原子周围的电子减少使 Zn 的 d 带中心下移，从而削弱对*OOH 的吸附，提高 $2e^-$ ORR 的性能。总体而言，单原子催化剂在电催化产过氧化氢领域已取得显著成果，但仍然面临着一些挑战，如进一步提高催化剂的活性、选择性和稳定性，降低成本以实现工业化应用。未来的研究将集中在优化催化剂的设计和制备方法，深入理解催化机制，以及探索更多的实际应用。

1.5 本文研究内容

1.5.1 研究现状分析

过氧化氢是一种环保且多功能的绿色氧化剂，被广泛应用于能源、环境和化工等多个领域^[84]。最常用的合成过氧化氢的方法是蒽醌法，但此方法流程复杂、能耗高、污染严重，因此，电化学合成 H₂O₂ 被认为是替代传统方法的一种理想选择，具有低能耗、绿色环保等优势。在过去的研究中，许多学者通过优化催化剂的结构与性能，致力于提高 $2e^-$ ORR（两电子氧还原反应）过程中的过氧化氢选择性和产率。碳基材料由于其优异的导电性、大的比表面积和可调的电子结构，成为了电催化合成 H₂O₂ 催化剂的理想基底。许多研究表明，掺杂金属原子能够在碳基材料中引入活性位点，显著提高催化性能。例如，镍（Ni）作为一种常见的过渡金属，其良好的电子结构和可调的价态，使其在 $2e^-$ ORR 过程中表现出了良好的活性和选择性。

尽管如此，在催化剂方面仍然存在一些不足。首先，虽然碳基材料有着非常优异的催化性能，但在碳基载体与金属原子之间的相互作用、配位环境的影响等方面的研究仍然缺乏，许多研究尽在催化剂表面进行简单的金属掺杂，不能充分研究表面官能团对催化剂的影响。其次，尽管通过金属掺杂可以提高催化性能，

但掺杂金属的种类和含量对催化剂性能的影响仍缺乏系统的研究。前期的工作多集中在单一金属的催化性能上，缺乏对不同金属元素、金属含量、配位环境等因素的深入探讨。再者，尽管单原子催化剂有着优异的催化性能，但在实际应用中，其稳定性仍然是一个亟待解决的问题。许多研究中的单原子催化剂在长时间的电解过程中会出现催化活性衰退现象，这主要与催化剂的结构稳定性、金属原子的团聚以及载体材料的性能退化有关。

针对以上不足，本文通过密度泛函理论对材料结构进行筛选，发现 Ni-N₄-O 对过氧化氢有着最低的过点位和最高的选择性。然后通过水热反应和高温热解法制备了 Ni-N₄-O 催化剂，Ni 原子以单原子的形式稳定分散在碳基载体上。并通过电化学性能测试，展现出该材料优异的选择性和稳定性。最后将催化剂负载到碳纸上，通过对工艺参数优化，进行了过氧化氢的合成实验，且 80 小时持续电解稳定。该研究解释了 N、O 协同配位机制，为高效、稳定的电催化合成 H₂O₂ 提供了新策略。

1.5.2 研究内容

本文首先采用密度泛函理论计算方法研究了不同镍单原子构型下氧还原反应的动力学，筛选出具有最佳 2e⁻ORR 性能的构型，并其与具有相同构型的其他不同元素（Fe、Co、Cu）进行了比较。然后通过电化学测试，证明 Ni-N₄-O 的最为优异。随后将催化剂负载到碳纸上，优化工艺参数，进行过氧化氢的合成实验，具体逻辑框架如图 1-3 所示。

本文的具体研究内容如下：

（1）采用密度泛函理论计算了 9 种 Ni 单原子可能的结构模型，并建立了活性火山图，并选取最优的结构：Ni-N₄-O。接着建立了不同金属元素的 N₄-O 构型的活性火山图，证明 Ni-N₄-O 有着最优异的 2e⁻ORR 性能。制备了 Ni-N₄-O 等催化剂，并对其进行表征，成功证实了 Ni-N₄-O 催化剂中 Ni 元素以单原子形式高度分散，并于碳基载体种的氮、氧原子形成稳定的配位结构。

（2）通过电化学性能测试，研究了不同金属含量和金属元素对碳基单原子催化剂在电化学合成过氧化氢中的性能影响，重点分析了催化剂的过氧化氢选择性、电化学稳定性和反应动力学等方面的表现，证明 Ni-N₄-O 对过氧化氢有着最高的活性和选择性，同时有着良好的稳定性。

（3）制备碳纸工作电极，优化电化学合成过氧化氢的工艺参数，以提高电催化合成过氧化氢的浓度。对电流密度、改性温度、催化剂负载量、溶液 pH 进行优化；比较了空白碳纸与负载有催化剂的碳纸对过氧化氢产量的影响；探究了在恒定电流密度下工作电极的稳定性。

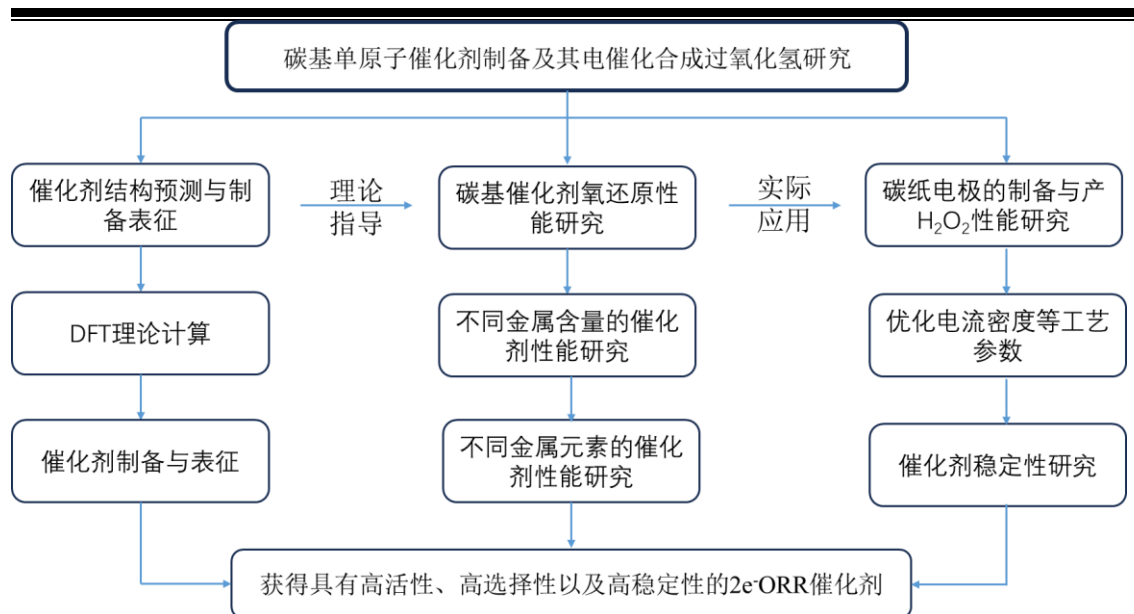


图 1-3 逻辑框架图

第 2 章 研究方法 with 实验仪器

2.1 密度泛函理论计算方法

2.1.1 密度泛函理论简介

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 作为多电子体系量子力学性质研究的核心理论, 在物理、化学、材料科学等众多领域有着极为广泛且深入的应用。在具体方法上, 密度泛函理论主要依靠构造恰当的交换-关联来精准描述电子之间复杂的相互作用, 进而求解体系的能量以及电子密度。常见的交换-关联泛函包含居于密度近似 (LDA)、广义梯度近似 (GGA) 等。在材料科学领域, 该理论应用极为广泛, 在计算材料的电子结构方面, 能够清晰地解释材料内部电子的分布与运动状态, 深入了解材料的导电、导热等电学和热学性质。通过计算晶格常数, 可准确预测材料的晶体结构, 为材料的合成与制备提供关键指导。

2.1.2 计算细节

采用自旋极化密度泛函理论 (DFT) 方法, 基于 VASP 软件包完成结构优化与电子性质计算。催化剂的自由能通过考虑自旋极化的 RPBE(U) 泛函进行评估, 平面波截断能设置为 500 eV, 并采用投影缀加波 (PAW) 赝势结合高斯展宽 (展宽宽度 0.05 eV)。块体过渡金属的结构优化使用 $11 \times 11 \times 11$ Monkhorst-Pack k 点网格, 动能截断能设定为 700 eV, 同时采用能量展宽为 0.02 eV 的高斯展宽方法。为精确表征简并态, 每个单原子优化均置于 $19 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 21 \text{ \AA}$ 的非对称超胞中, 且仅采用 Γ 点进行采样。随后, 将孤立 (Tm) 单原子团簇嵌入由 48 个碳原子构成的石墨烯 (Gr) 超胞内, 并采用 $7 \times 7 \times 1$ k 点网格进行采样。所有几何弛豫过程持续至海林-费曼 (Hellman-Feynman) 作用力收敛至 $0.01 \text{ eV \AA}^{-1}$ 。

催化剂的氧化原反应性能通过吉布斯自由能 (ΔG_{OOH^*}) 进行评估^[53]。理想的二电子氧还原反应催化剂的热力学限制电位为 0.7 V vs. RHE, 每个基元反应的吉布斯自由能变化在零电位时应该相同, 所以当电极电位达到平衡电位时, 所有反应自由能都为零。因此, 理论 ΔG_{OOH^*} 值为 4.22 eV。值得注意的是, 溶剂化效应可能会对吸附的 OOH^* 的稳定性产生小幅度的影响 (0.1-0.2 eV)。然而在没有溶剂化矫正的情况下计算的活性趋势保持不变。因此, 本工作的计算在确定 ΔG_{OOH^*} 的值也没有考虑溶剂化效应。

2.2 实验材料与仪器

本工作中所使用的实验试剂详见下表 2-1。

表 2-1 实验材料

实验材料	材料规格	生产厂家
Vulcan XC72 炭黑	-	材料科学站
阴离子交换膜	FAB-PK-130	材料科学站
疏水碳纸 (TGPH060)	-	材料科学站
nafion 117 粘结剂	5 wt. %	晟尔诺科技有限公司
硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	麦克林试剂有限公司
硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	麦克林试剂有限公司
硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	麦克林试剂有限公司
硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	麦克林试剂有限公司
2,5 二吡啶羧酸	分析纯	麦克林试剂有限公司
草酸钛钾	分析纯	麦克林试剂有限公司
铁氰化钾	分析纯	麦克林试剂有限公司
氯化钾	分析纯	麦克林试剂有限公司
氢氧化钾	分析纯	麦克林试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	麦克林试剂有限公司
PBS 缓冲液	分析纯	麦克林试剂有限公司
异丙醇	分析纯	麦克林试剂有限公司
硫酸 (H_2SO_4)	分析纯	大茂化学试剂有限公司
盐酸 (HCl)	分析纯	大茂化学试剂有限公司
硝酸 (HNO_3)	分析纯	大茂化学试剂有限公司
标准 H_2O_2 溶液	2.5 mol L^{-1}	大茂化学试剂有限公司
邻苯二甲酸氢钾	分析纯	麦克林试剂有限公司
碘化钾	分析纯	麦克林试剂有限公司
钼酸铵	分析纯	麦克林试剂有限公司
氩气 (Ar)	99.99%	液化空气有限公司
氮气 (N_2)	99.99%	液化空气有限公司
氧气 (O_2)	99.99%	液化空气有限公司
三聚氰胺	分析纯	麦克林试剂有限公司
三聚氰酸	分析纯	麦克林试剂有限公司
超纯水	分析纯	实验室自制
甲醇	分析纯	麦克林试剂有限公司

本工作所使用的实验仪器见下表 2-2。

表 2-2 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
紫外可见分光光度计	UV1700PC	上海奥析科学仪器有限公司
恒温鼓风干燥箱	WPL-625B	河北科艺仪器设备有限公司
超声波清洗器	SCQ-1201	上海声彦超声波仪器公司
磁力搅拌器	AGIMAG	MIXEL 搅拌器有限公司
高温管式炉	FGL-50/17/1	合肥罗姆热能设备有限公司
高精度天平	FA2004B	上海精科有限公司
高速离心机	Thermo Fresco 21	赛默飞世尔科技
超纯水机	UPL-E/EZ	西安优普仪器设备有限公司
旋转环盘电极	RRDE-3A	荷兰 Ivium 公司
电化学工作站	CHI 760E	上海辰华仪器有限公司

2.3 实验测试方法

2.3.1 循环伏安法

循环伏安法 (Cyclic Voltammetry, 简称 CV) 是一种广泛应用于电化学分析的技术, 以线性扫描伏安法为基础, 在工作电极和参比电极之间施加一个线性变化的电位扫描信号。当电位扫描到一定范围时, 电极表面会发生氧化或还原反应, 产生相应的氧化电流或还原电流。随着电位反向扫描, 之前氧化态或还原态物质又会发生反向的还原或氧化反应, 从而得到电流-电位 (I-E) 曲线, 即循环伏安曲线。通过循环伏安曲线的形状、峰电位、峰电流等特征, 可以推断电极反应的可逆性、反应步骤以及中间产物等信息。

2.3.2 旋转环盘电极法

使用三电极配置的旋转环盘电极仪器 (Ivium, 荷兰) 在室温下进行电化学测量, 数据由 CHI 760E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 进行收集。采用 Ag/AgCl 作为参比电极, pt 丝作为对电极, 旋转环盘电极 (RRDE) 作为工作电极。圆盘电极是直径为 4 mm (几何面积为 0.1256 cm^2) 的玻碳圆盘, 环形电极是铂电极 (几何面积为 0.1866 cm^2)。在测量前需进行对催化剂进行处理, 催化剂墨水制备如下, 将 5 mg 催化剂, 625 μL 去离子水, 625 μL 无水乙醇以及 30 μL 的 nafion (5 wt.%) 超声混合 1 小时, 直至形成均匀的催化剂油墨。随后将 7 μL 的油墨滴涂到已进行过抛光处理的圆盘电极上, 并在室温下自然干燥形成均匀的薄膜, 以提供约 0.189 mg cm^{-2} 的圆盘催化剂负载量。所有的电化学测量均在 O_2 或 N_2 饱和

的 0.1M KOH 或 0.1M PBS 溶液中进行。使用公式(2-1)进行 Ag/AgCl 电极与可逆氢电极（RHE）之间的转化。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.1976 + 0.0592 \times \text{pH} \quad (2-1)$$

测量前,需要进行 CV 预扫描,扫描范围为 0-1 V vs. RHE,扫描速率为 100 mv s⁻¹, CV 循环 20 圈,来激活铂环电极,直至达到稳定状态。在测量过程中,需要持续通入 O₂,使电解液表面保持一层 O₂ 气氛,维持电解液中的 O₂ 浓度平衡。各种催化剂的 LSV 曲线的扫描速率为 10 mv s⁻¹,电位范围为 0-1 V vs. RHE (无 IR 校正),环形电极电位设置在 1.3 V vs. RHE,以氧化盘电极产生的 H₂O₂,RRDE 的旋转速度设置为 1600 rpm。之后通至少 15 min 的 N₂,使电解液达到 N₂ 饱和状态,进行背景电流的测量。通过在 O₂ 饱和电解液中测量的电流减去背景电流来校正极化曲线。收集效率 N 是在不同转速下通过 Fe(CN)₆^{2+/3+} 氧化还原方法校准,经过测量 N 为 36.9%,如图 2-1 所示,相当接近理论值 37%。

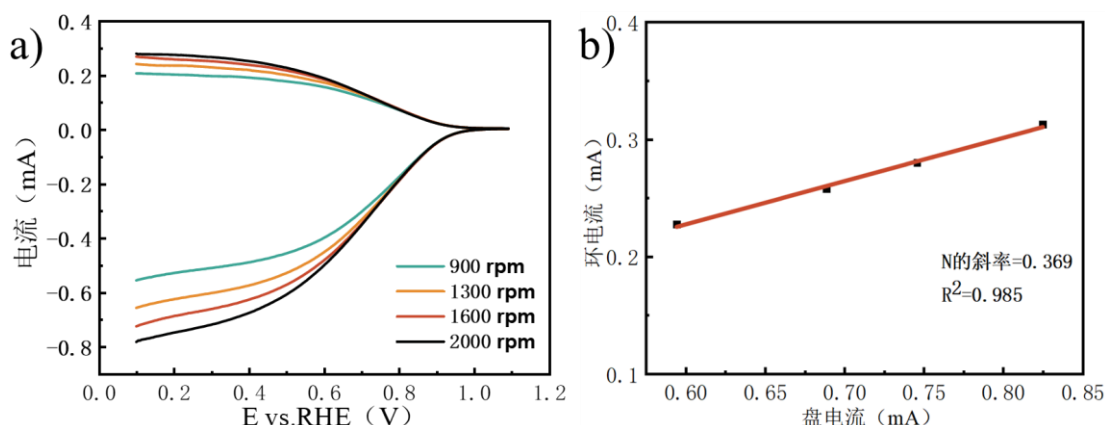


图 2-1 (a) 旋转环盘电极（RRDE）在浸入含有 0.01 M 铁氰化钾和 0.1 M 氯化钾的溶液中进行线性扫描伏安法测试,测试在不同的转速下进行;(b) 对环电极和盘电极在不同转速下的极限扩散电流进行了线性回归拟合

H₂O₂ 计算公式如(2-2)所示:

$$H_2O_2 \% = \frac{200 \times \left(\frac{I_{\text{ring}}}{N} \right)}{I_{\text{desk}} + \left(\frac{I_{\text{ring}}}{N} \right)} \quad (2-2)$$

式中, I_{ring} 是环电流, I_{desk} 是盘电流, N 是收集效率。

使用式(2-3)计算电子转移数:

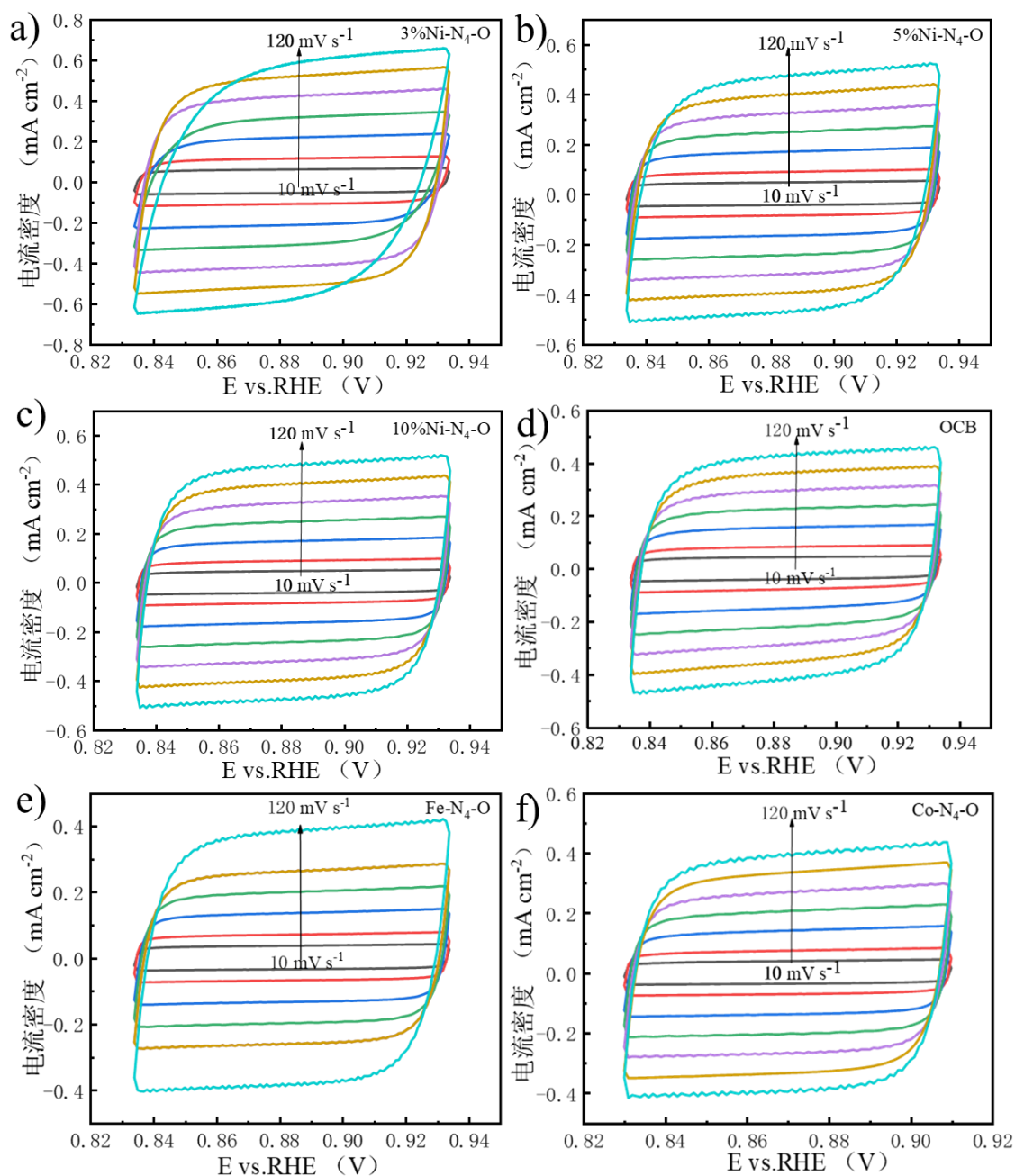
$$n = \frac{4I_{\text{desk}}}{I_{\text{desk}} + \left(\frac{I_{\text{ring}}}{N} \right)} \quad (2-3)$$

tafel 斜率公式如下:

$$\eta = \alpha + b \log(J_k) \quad (2-4)$$

α 是常数, η 是施加的电势, b 是 tafel 斜率, J_k 是产生 H_2O_2 的动力电流学密度。

在 0.1M KOH 溶液中进行非法拉第区间的 CV 扫描, 根据双层电容曲线进行电化学电容以及电化学活性面积的测量。样品的扫描速率范围为 10 至 120 $mV s^{-1}$ 。图 2-2(a-g)为在不同扫描速率下的循环伏安曲线。



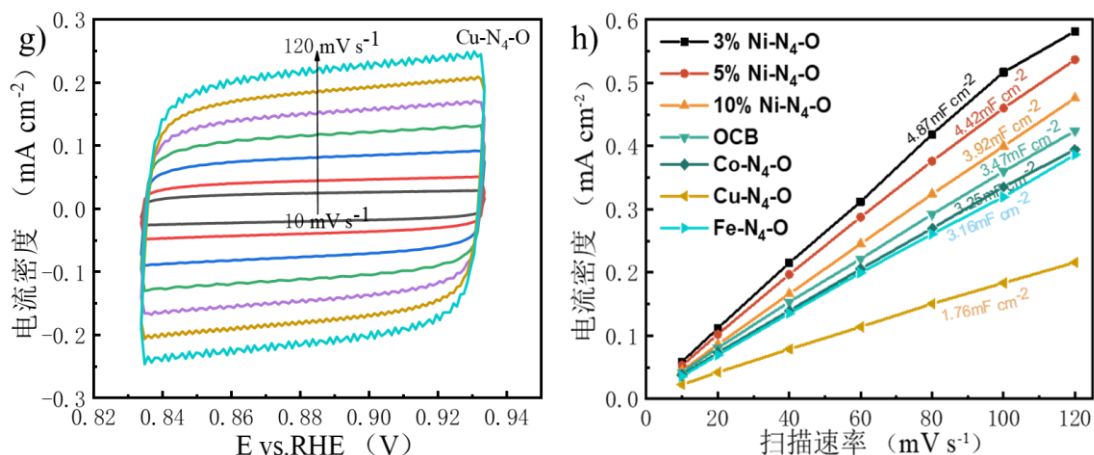


图 2-2 (a-g) 3%Ni-N₄-O、5%Ni-N₄-O、10%Ni-N₄-O、Fe-N₄-O、Co-N₄-O 和 Cu-N₄-O 在 0.1 M 氢氧化钾 (KOH) 溶液中, 以不同扫描速率 (10 至 120 毫伏每秒, mV s⁻¹) 测得的循环伏安 (CV) 曲线; (h) 各催化剂对应的电容电流随扫描速率变化的曲线图

由上图可以看出, 各个材料在不同电位范围内的电流密度变化不同, 证明其电化学活性和反应存在差异。随着扫描速率的增加, 各个材料的电流密度变化呈现出不同的趋势, 当扫描速率较高时, 3%Ni-N₄-O 的电流密度最大, 证明该材料的动力学反应更强, 有更优的过氧化氢的活性和选择性。图 2-h 反映了材料的扫描速率与电流密度之间的关系, 可以看出, 3%Ni-N₄-O 的电流密度变化最为强烈, 证明其催化活性更好。

2.3.3 恒电流极化法

恒电流极化法是一种常用于研究电化学反应动力学和催化性能的技术, 指在待测电极上施加一个恒定的电流, 观察电极上的电压随时间变化的曲线, 也被称为恒电流极化电流曲线。该方法具有稳定性高、精确度高、操作方便等特点。通过改变电流大小, 可以得到一系列不同的时间-电压曲线。

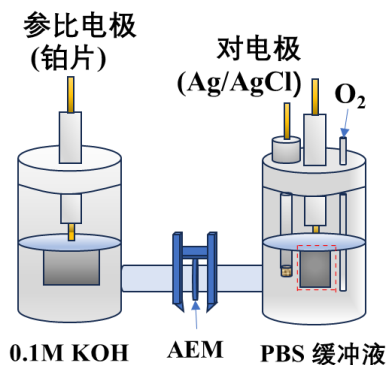


图 2-3 H 型电解池结构示意图

在电化学氧还原反应的研究中, 可以对催化剂采用恒电流极化法来持续产生

过氧化氢，阳极室和阴极室之间用 FAB-PK-130 阴离子交换膜隔开，避免 H_2O_2 在阳极上发生氧化。图 2-3 是可进行电解实验的 H 型电解池，其反应原理是： O_2 进入电解池中，会在催化剂表面发生氧还原反应生成过氧化氢，再通过显色反应可以检测出过氧化氢的浓度。

2.3.4 过氧化氢浓度测定

本文中 H_2O_2 浓度的测定采用草酸钛钾分光光度法。在酸性条件下，草酸钛钾与 H_2O_2 反应生成稳定的黄色络合物。在 400 nm 处有最大的吸收波长，可通过测量溶液的吸光度再根据标准曲线来计算 H_2O_2 的浓度。 H_2O_2 浓度的具体测量步骤如下：分别向一次性离心管中加入 0.4 ml H_2O_2 待测液，1 ml 0.05 mol L^{-1} 的草酸钛钾溶液和 3 mol L^{-1} 的浓硫酸溶液，充分摇匀。为了保证样品液与草酸钛钾溶液充分反应，将混合溶液静置 10 min，把可见分光光度计的波长调至 400 nm 波长，测得溶液吸光度，根据 H_2O_2 浓度与吸光度标准曲线计算待测液中 H_2O_2 的浓度，如图 2-4(a)所示。另配置了一系列已知浓度的标准 H_2O_2 溶液，测量其吸光度，具体方法如上，得到了 H_2O_2 浓度与吸光度的标准曲线如图 2-4(b)所示。

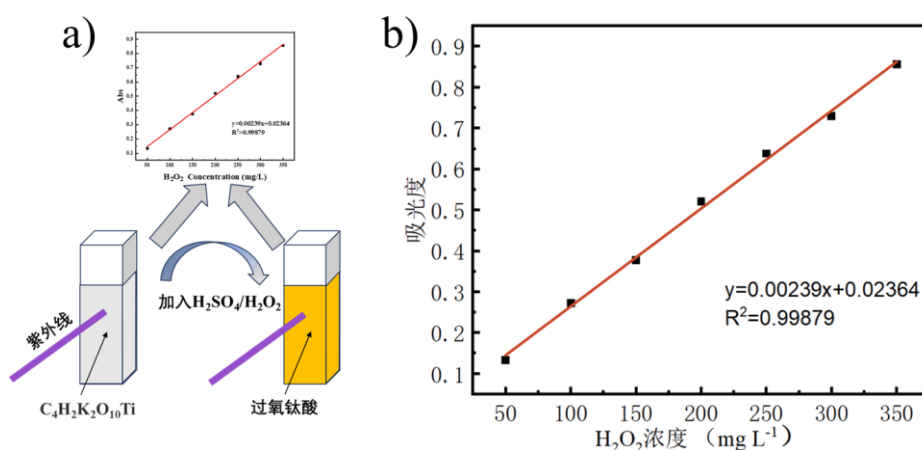


图 2-4 (a) 紫外-可见-近红外吸收光谱法；(b) 过氧化氢 (H_2O_2) 浓度与吸光度的标准曲线

2.4 本章小结

本章介绍了密度泛函理论计算方法的参数设置，使用的仪器药品以及采用的电化学测量方法。主要结论如下：

(1) 详细介绍了 DFT 的计算细节，包括使用 VASP 软件包进行的 DFT 计算，通过自旋极化的 RPBE(U)泛函评估催化剂的自由能，并结合平面波截断能、投影缀加波 (PAW) 赝势等技术手段优化计算过程。

(2) 详细描述了本研究中使用的旋转环盘电极法和恒电流极化法等电化学测试方法，重点介绍了如何通过循环伏安法 (CV) 和线性扫描伏安法 (LSV) 来评估催化剂的电化学性能。

第 3 章 碳基单原子催化剂的理论计算及其制备表征

3.1 引言

过氧化氢作为最重要的基础化学产品之一，在化工领域、医学领域以及环境保护等方面都有着广泛的应用^[85, 86]。目前，工业中约有 95% 的过氧化氢是由传统的蒽醌反应进行生产^[87]，该工艺需经历蒽醌加氢、氧化、萃取及溶剂再生等多步骤循环操作，过程中依赖高温高压（如氢化阶段需 50-80 °C、3-5 MPa 条件），导致设备投资与能耗成本居高不下，同时其反应还会引发有机废物排放问题。另外，高浓度的过氧化氢在储存和运输过程中也会存在安全问题^[88]。电催化合成过氧化氢是一种很有潜力的合成途径，被认为是替代传统蒽醌反应的一种理想方法。该反应可以在常温常压下利用氧气和水直接生成过氧化氢，不仅避免了复杂的多步骤循环和高温高压条件，还能通过调节催化剂的电子结构精准抑制副反应，从而提高反应的选择性和效率。目前已有大量的研究表明，Ni 因其独特的电子结构和催化性能，成为了 2e⁻ORR 催化剂的理想选择：（1）Ni 具有适中的电子结构，使其能够有效吸附和活化氧气分子，并促进 2e⁻ORR 的进行；（2）Ni 的价态可调性使其在反应过程中能够稳定地转变和调节氧化态，从而提高反应的选择性和效率。

在本章中，首先采用密度泛函理论计算了 9 种可能的 Ni 配位构型的 2e⁻ORR 和 4e⁻ORR 的过点位，研究发现 Ni-N₄-O 最靠近 2e⁻ORR 活性火山的顶点，其过点位为 180 mV，对过氧化氢有最高的活性和选择性。接着计算了不同元素的 N₄-O 构型的过点位，对过氧化氢的选择性比较差。计算表明，催化活性中心位于 Ni-N₄-O 部分，N 和 O 超配位将一小部分电子从 Ni 原子引导到配位氧原子，从而优化*OOH 结合能并增强 2e⁻氧还原活性。随后进行了催化剂的制备与表征。采用炭黑材料作为碳前体，使用浓硝酸将其氧化为氧化炭黑，再添加硝酸镍等试剂，结合高温热解法使其成为具有不同金属中心的碳基单原子催化剂。并对其进行了 SEM、TEM、AC-STEM、同步辐射等一系列表征，证明 Ni-N₄-O 是具有单个活性位点的单原子催化剂。

3.2 密度泛函理论计算

为了探究催化剂的反应机理，采用 VASP 进行密度泛函理论的计算，从微观层面分析原子对材料的催化性能的影响。在两电子氧还原反应过程中，从氧气（O₂）转化为 OOH（吸附态的过氧氢基团）的这一步骤至关重要，并且两电子氧还原反应的选择性从根本上取决于 OOH 和 O（吸附态的氧原子）中间体的吸附强度：为

了实现高催化活性，应增强对 OOH 的吸附；为了实现高催化选择性，则应减弱对 *O (*OOH 的解离产物) 的吸附。

我们进行了密度泛函理论 (DFT) 计算，以预测不同镍单原子构型下氧还原反应的动力学。我们选取了九种可能的模型 (Ni-N₄-O、Ni-N₁O₃、Ni-O₄、Ni-N₄、Ni-N₃S、Ni-N₃、Ni-N₃O₁、NiN₂O₂、Ni-N₄O₂)，并计算了 OOH、O 和 OH 在这九种结构上的吸附能。我们建立了 OOH 的吉布斯自由能变化 ($\Delta G(*OOH)$) 与两电子氧还原反应和四电子氧还原反应的极限电位之间的相关性，以此来描述它们之间的标度关系^[89]。

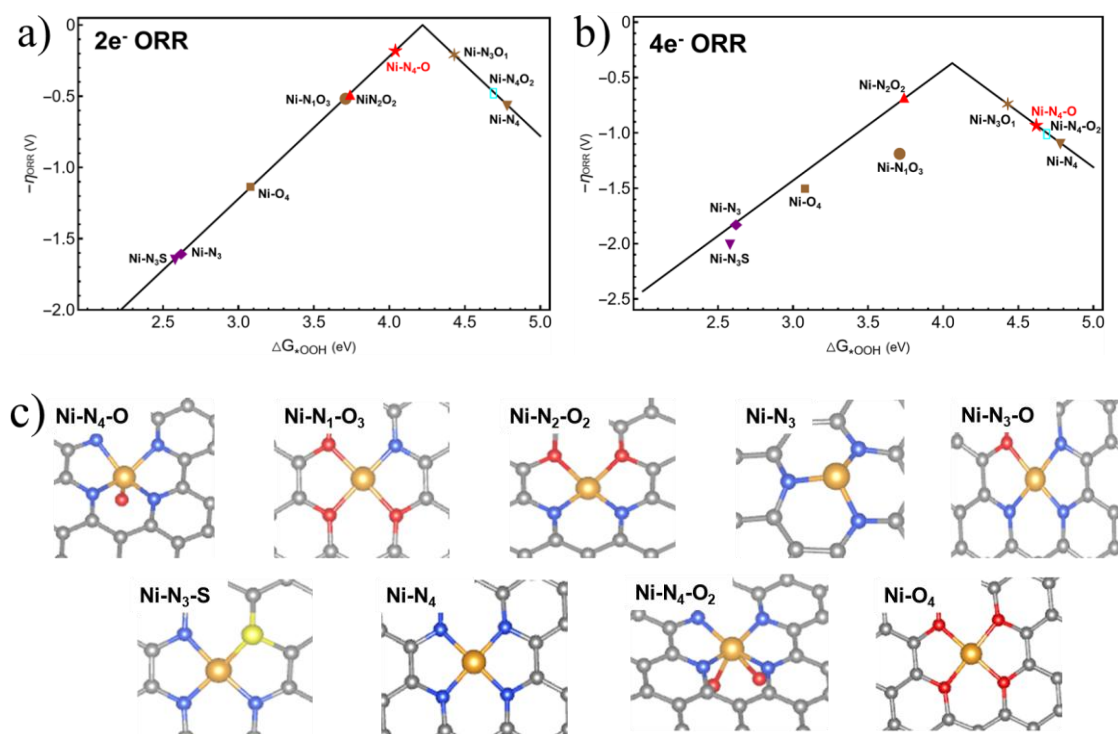


图 3-1 (a) 二电子活性火山图; (b) 四电子活性火山图; (c) 部分镍单原子的结构模型

图 3-1(a)展示了九种不同镍单原子用于两电子氧还原反应 (2e⁻ORR) 的活性火山图。根据密度泛函理论 (DFT) 计算结果，与其他构型相比，Ni-N₄-O 被发现最接近极限电位火山图的峰值，这表明其对生成过氧化氢 (H₂O₂) 具有较高的选择性。换句话说，其余的配位构型倾向于使 OOH 中间体发生解离，从而产生 O，这优先会通过四电子氧还原反应 (4e⁻ORR) 路径生成水 (H₂O)。为了更准确地描述氧还原反应 (ORR)，我们研究了 *OH 的吉布斯自由能变化 ($\Delta G(*OH)$) 与四电子氧还原反应的极限电位之间的关系；Ni-N₄-O 的极限电位与四电子氧还原反应的平衡电位相差甚远。这表明 Ni-N₄-O 在将氧气 (O₂) 还原为水 (H₂O) 的反应中活性较低。图 3-1(b)展示了九种不同镍单原子用于 4e⁻ORR 的活性火山图，表明 Ni-N₄-O 远离 4e⁻ORR 火山图的顶点。这总体上表明 Ni-N₄-O 在 2e⁻ORR 反应中表现出较高活性，而在 4e⁻ORR 反应中活性较低，说明该催化剂对中间体的吸附能更

适合 $2e^-$ ORR 反应路径。图 3-1(c)展示了九种不同的镍配位构型。

此外，为了进一步阐明这种最佳镍构型的优势和独特性，将其与具有相同构型的其他不同元素（Fe、Co、Cu）进行了比较。如图 3-2(a)所示，在 $2e^-$ ORR 路径上，可以观察到 Ni-N₄-O 最接近极限电位火山图的峰值位置。在 $4e^-$ ORR 路径上，如同 3-2(b)所示，Ni-N₄-O 远离火山图的顶点，证明该催化剂更倾向于生成 H₂O₂，而不是 H₂O。

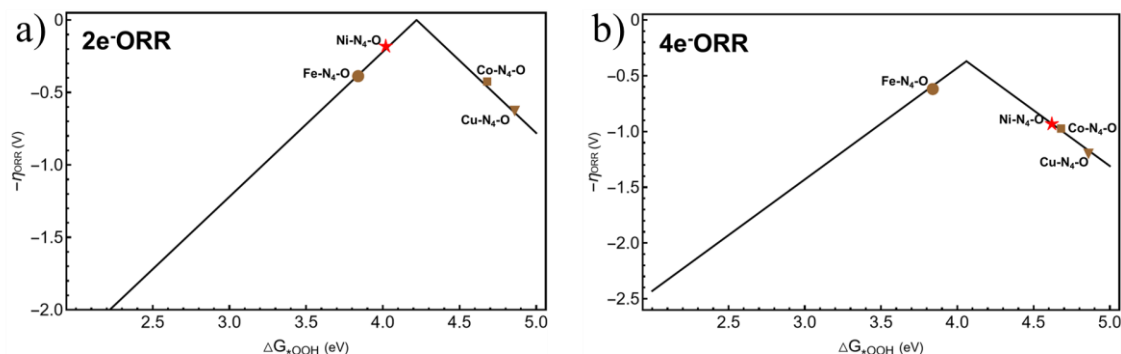


图 3-2 (a) 不同元素的 N₄-O 配位的二电子活性火山图；(b) 不同元素的 N₄-O 配位的四电子活性火山图

通过一系列深入的理论计算，本研究揭示了在众多影响催化剂 $2e^-$ ORR 性能的因素中，N、O 协同配位起着关键作用。在对不同构型催化剂的筛选过程中，具有 Ni-N₄-O 结构的催化剂脱颖而出，展现出卓越的 $2e^-$ ORR 活性与选择性。从结构层面来看，N、O 原子围绕中心金属原子形成独特的配位环境，改变了金属原子的电子云分布，使其对氧气分子的吸附与活化能力显著提升。在 $2e^-$ ORR 过程中，这种特殊的协同配位促使反应中间体 OOH 能够以合适的强度吸附在催化剂表面，既保证了反应的高效进行，又有效抑制了 OOH 向 *O 的解离，从而减少四电子反应路径，极大地提高了对 H₂O₂ 生成的选择性。与单一 N 配位或 O 配位的催化剂相比，N、O 协同配位的催化剂在活性火山图中更靠近峰值位置，展现出更低的过电位与更高的反应速率。此外，通过对不同金属但相同 N、O 协同配位结构的对比研究发现，尽管金属种类会对性能产生一定影响，但 N、O 协同配位这一核心结构始终是决定催化剂在 $2e^-$ ORR 中具备高活性与高选择性的关键因素。综合上述研究结果，N、O 协同配位通过精准调控催化剂的电子结构与反应中间体的吸附行为，成为实现高效 $2e^-$ ORR 催化性能的不可或缺的关键因素，为设计和开发新型高效 $2e^-$ ORR 催化剂提供了重要的结构导向与理论依据。

3.3 实验部分

3.3.1 碳基单原子催化剂的制备

氧化炭黑（OCB）的制备。将 4 g 炭黑（XC-72，Fuel Cell Store）混合到 100 mL

浓硝酸 (7M), 于 120 °C 的油浴中加热回流 3 小时, 然后将所得浆液冷却至室温, 离心收集固体, 用乙醇和去离子水冲洗至中性 pH, 并在使用前在真空烘箱中干燥过夜 (至少 12 小时), 获得氧化炭黑。

M (金属) -N₄-O 的制备。M-N₄-O 是通过离子吸附和水热反应法来制备的。通过将 20 mg OCB 加入到 10 ml 水中制备成悬浮液, 超声处理 30 分钟。随后将 220 mg 的 2,5 吡啶羧酸添加至悬浮液中, 超声处理 30 分钟。直至分散均匀。最后加入 11.5 mg 的 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 超声处理 2 小时。之后, 将制备好的悬浮液放入 50 ml 的水热反应釜中, 在 180 °C 下反应 6 小时, 等待反应釜冷却完毕后, 通过离心收集固体, 放入真空干燥箱中干燥过夜, 研磨后制成粉末。最后, 将粉末放在管式炉中以 60 标准每立方厘米/分钟 (sccm) 的 Ar 气流加热至 350 °C 并保持 1 小时, 得到最终产物 Ni-N₄-O。通过改变加入 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 的含量, 制成了不同含量的 Ni-N₄-O (3%, 5%, 10%)。之后, 使用相同的方法合成 Fe-N₄-O、Co-N₄-O、Cu-N₄-O。

3.3.2 碳基单原子催化剂的结构表征与分析

通过使用经过浓硝酸氧化处理的炭黑来负载不同种类的过渡金属 (Fe、Co、Ni、Cu) 单原子, 形成具有 2e⁻ORR 配位环境的活性位点。在制备过程中, 用浓硝酸氧化炭黑, 由此获得具有表面缺陷和含氧官能团的氧化炭黑。然后依次加入一定量的吡啶 2,5 二羧酸和 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, 超声震荡使其分散均匀, 装入水热反应釜中进行反应。待反应釜冷却完毕后进行离心, 获取沉淀物, 并放入烘箱中干燥过夜。研磨, 制成粉末, 然后将粉末在 Ar 气氛中高温退火 1 小时, 得到所需要的催化剂 Ni-N₄-O。

首先, 使用扫描电子显微镜 (SEM) 对所制备催化剂微观形貌进行了详细观察, 以评估其结构的完整性和形貌稳定性。图 3-3 为 Ni-N₄-O 的 SEM 图像, 从图中可以清晰地看到, 炭黑颗粒分布均匀, 边界清晰, 粒径相对一致, 表面未见明显的破碎、塌陷或团聚现象, 形貌保持较为完整。这说明在经历了高温热解、化学掺杂等处理后, 炭黑作为载体仍表现出优异的结构稳定性和热稳定性。完整的碳载体形貌有助于形成良好的导电体系, 为电催化过程中电子的快速传输提供保证。此外, 炭黑的稳定性也有助于维持金属原子位点的均匀分散, 避免在高温或强酸碱条件下发生团聚或迁移, 从而增强催化剂的使用寿命和电化学稳定性。因此, SEM 结果不仅反映了催化剂在微观尺度下的结构稳定性, 也证明了炭黑载体在高温化学合成过程中的优异的性能。

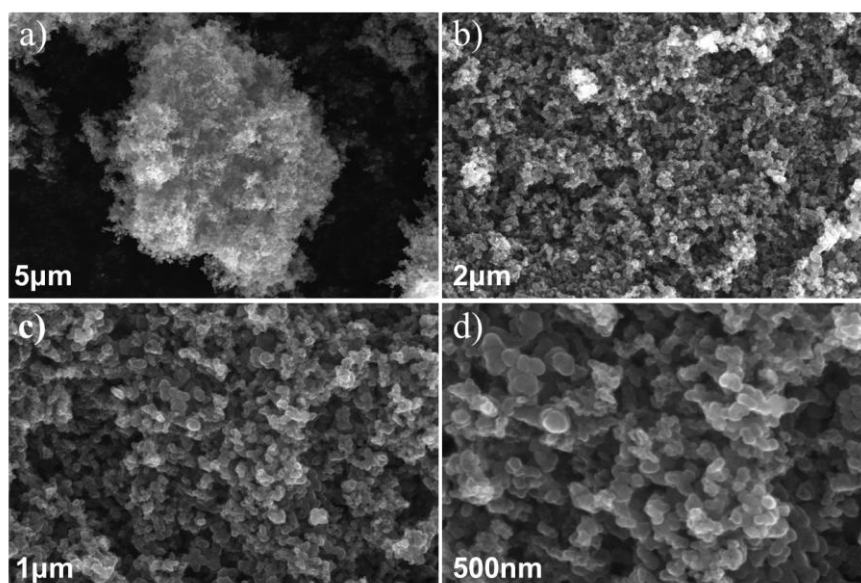


图 3-3 Ni-N₄-O 在不同放大倍数下的 SEM 图像

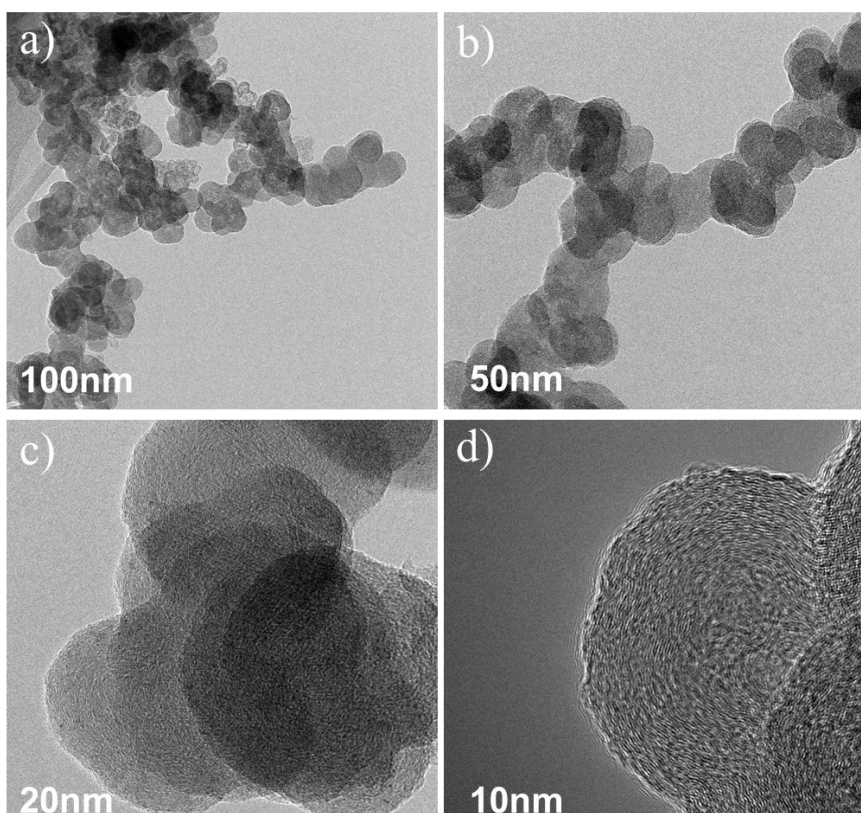


图 3-4 Ni-N₄-O 在不同放大倍数下的 TEM 图像

图 3-4(a)和图 3-4(b)表明，合成的 Ni-N₄-O 具有明确的球形结构。图 3-4(c)和图 3-4(d)是催化剂的 TEM 图像，清晰展现了显示了 OCB 颗粒中洋葱状、有缺陷的石墨烯层，这种特殊结构具备较大比表面积与丰富的活性位点，能够与作为理想的配位矩阵，与过渡金属单原子通过化学键或配位键稳定结合。同时，在 TEM 图

像中没有观察到明显的金属团簇，初步证明催化剂是以单原子的形式存在。

使用原子级分辨率环形暗场扫描透射电子显微镜（AC HAADF-STEM）能够直接观察到镍（Ni）原子以单原子的形式存在于催化剂材料中（用白色圆圈标记），如图 3-5(a)所示，其离散分布状态直观表明镍原子并非聚集为团簇，而是以单原子的形式存在于催化剂材料中。图 3-5(b)中的能量色散 X 射线光谱（EDS）图谱能够通过检测特征 X 射线来确定元素种类与分布。图中镍元素的分布图像显示，镍原子在碳基材料中分布均匀，没有形成明显的团簇，证明在该催化剂中镍主要以单原子的形式存在，有利于充分发挥单原子催化剂高活性、高选择性的优势。

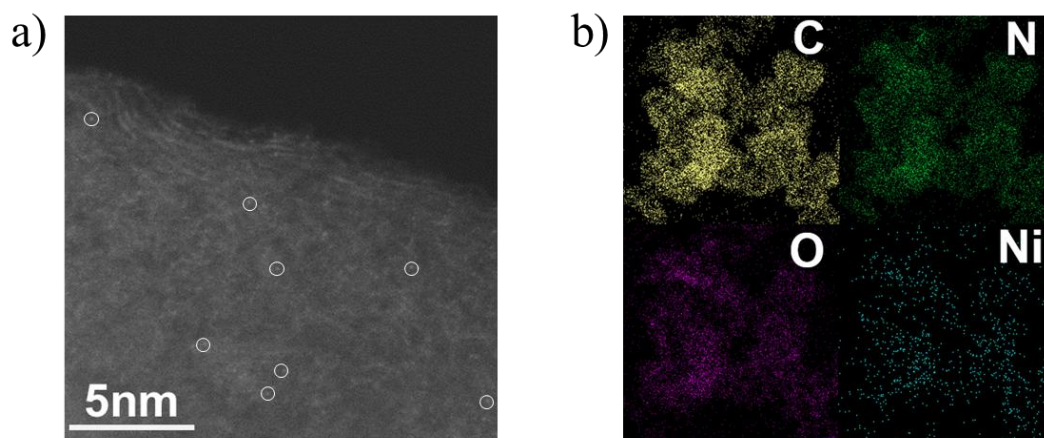


图 3-5 (a) Ni-N₄-O 的球差电镜图像；(b) Ni-N₄-O 的 EDS mapping 图像

为了确定材料的晶体结构，利用 X 射线粉末衍射光谱（X-ray Power Diffraction, XRD）对 5 种催化剂的物相信息进行分析，如图 3-6(a)所示。这 5 种催化剂的 XRD 的在 20-30° 和 40-45° 范围内呈现两个较宽的衍射峰，分别对应于石墨碳的（002）和（100）位面。值得注意的是，在 XRD 上没有观察到 Ni 物种的衍射峰，证明 Ni 原子在材料中高度分散，与球差电镜的结果一致。

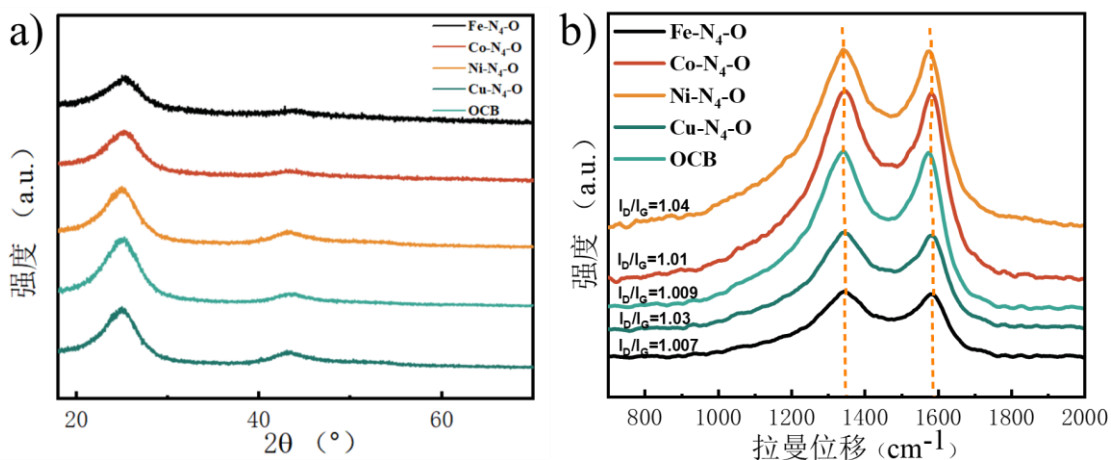


图 3-6 (a) Ni-N₄-O 的 XRD 图谱；(b) Ni-N₄-O 的拉曼光谱图

拉曼光谱 (Raman) 是一种表征碳缺陷程度的有效方法, 拉曼光谱中的 D 峰也被称为无序峰, 主要源于碳材料中的晶格缺陷、无序结构或边缘效应, 通常会出现在 1350 cm^{-1} 处, 一般来说, 缺陷越多, 无序度越高, D 峰的强度相对越强。通过分析 D 峰的强度、位置以及形状等信息, 可以了解碳材料的缺陷情况和无序程度。G 峰被称为有序峰, 是由于碳材料中杂化碳原子的面内振动引起的, 代表了碳材料中有序的石墨化结构。G 峰一般出现在 1580 cm^{-1} 处, 反映了碳材料的石墨化结构的含量和质量, 石墨化程度越高, G 峰的强度通常越强。通常会用 D 峰和 G 峰相对强度的比值 (I_D/I_G) 评价材料的石墨化程度, I_D/I_G 越大, 材料中的碳缺陷越多^[90]。如图 3-6(b)所示, Fe-N₄-O、Co-N₄-O、Ni-N₄-O、Cu-N₄-O、OCB 的 I_D/I_G 值分别为 1.007、1.01、1.04、1.03、1.0009, 明显看出, Ni-N₄-O 的石墨化程度降低, 缺陷程度相对增加, 从而活性位点增加^[91]。

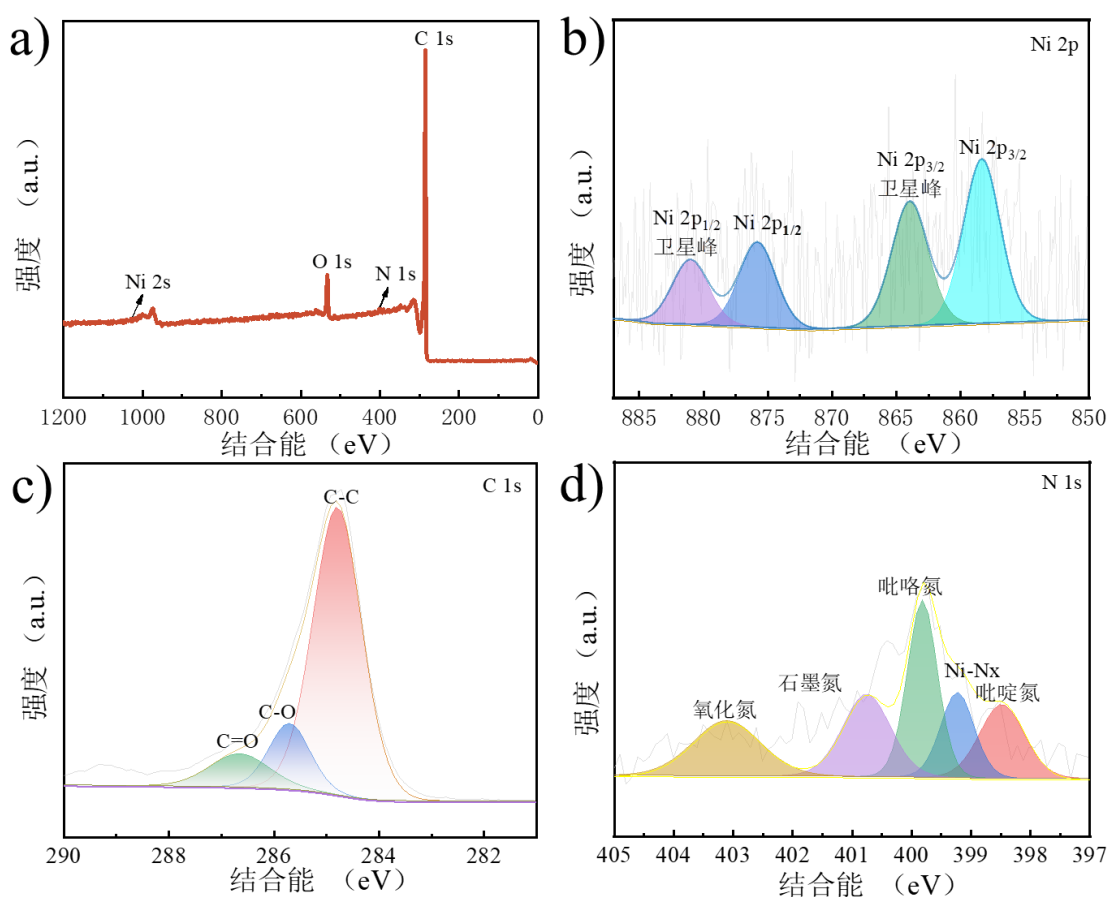


图 3-7 (a) Ni-N₄-O 的 XPS 总谱; (b) Ni 2p 的高分辨率能谱; (c) C 1s 的高分辨率能谱; (d) N 1s 的高分辨率能谱

采用 X 射线光电谱 (XPS) 进一步研究了催化剂的表面组成和电子价态。如图 3-7(a)是 Ni-N₄-O 的 XPS 总图谱, 有 Ni、N、O、C 四种信号峰, 证明催化剂主要是由这四种元素构成的。O1s 谱可以解卷积为三个典型的主峰: C-O (532.05

eV)、C-O-C (533.7 eV)、C-OH (536.8 eV) [92]。Ni 2p 谱显示为 Ni^{2+} (875.8 eV) 和 Ni^{3+} (858.3 eV) [93] 的两对峰以及相对应的卫星峰。N1s 谱可以卷积为五种构型, 包括, 金属氮 (399.2 eV), 吡啶氮 (398.4 eV), 吡咯氮 (399.8 eV), 石墨氮 (400.7 eV) 和氧化氮 (403.1 eV) [94, 95], 经过研究发现, 吡啶氮在碱性条件下是有利于进行二电子氧还原反应的 [72]。C1s 谱包含 3 个主峰, 分别对应于 C-C (284.8 eV)、C-O (285.7 eV)、C=O (286.6 eV)。

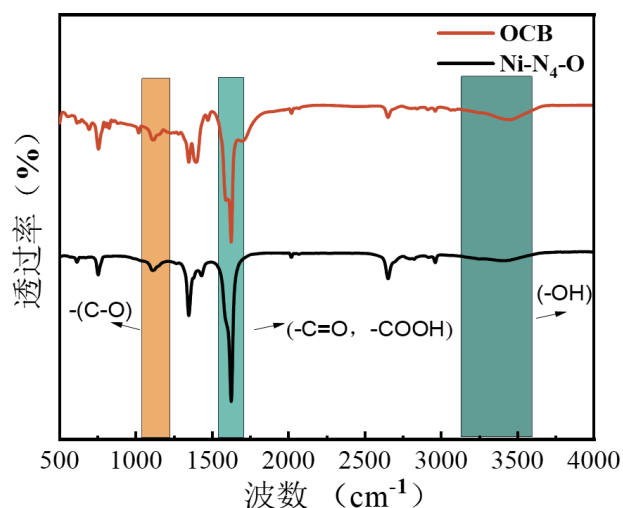


图 3-8 OCB 和 Ni-N₄-O 的傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱

为了确定 Ni-N₄-O 的官能团结构, 对 OCB 和 Ni-N₄-O 进行了 FT-IR 光谱表征, 如图 3-8 所示, OCB 与 Ni-N₄-O 的 FT-IR 表征在三个波数区表现出明显差异: (1) 约在 3400 cm^{-1} 处, Ni-N₄-O 的宽阔吸收带强度增强, 说明其表面羟基和氨基官能团含量增加; (2) 约在 1600 cm^{-1} 处, Ni-N₄-O 的 C=C 石墨化振动峰相对于 OCB 出现轻微蓝移且峰形更加尖锐, 说明金属配位改变了碳骨架的电子环境; (3) 约在 1100 cm^{-1} 处, Ni-N₄-O 在 C-O 振动区的吸收更强, 验证了 Ni-N₄ 配位结构和含氮官能团的形成。这些变化证明了 Ni 单原子与氮掺杂碳载体的成功配位。

为了确定样品的精细结构, 采用扩展 X 射线吸收精细结构光谱法 (EXAFS) 来研究镍 (Ni) 的局部配位环境。从图 3-9(a) 所示的镍 K 边 X 射线吸收近边结构 (XANES) 光谱来看, Ni-N₄-O 中镍 L₃ 边的白线强度高于金属镍箔的白线强度, 这表明镍原子处于离子态。图 3-9(b) 展示了 Ni-N₄-O 的傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构 (FT-EXAFS) 曲线, 其主峰位于 1.56 Å。与金属镍箔相比, 制备的样品没有显示出镍-镍 (Ni-Ni) 散射路径, 这表明镍物种以孤立的单原子状态存在。氧化镍 (NiO) 的 FT-EXAFS 中有两个主峰, 分别位于 1.71 Å 和 2.63 Å, 这分别归因于氧化镍中典型的镍-氧 (Ni-O) 散射和镍-镍 (Ni-Ni) 散射。

通过对 EXAFS 光谱进行拟合, 确定了 Ni-N₄-O 中镍的精确配位环境, 如图 3-9(c) 和表 3-1 所示。对镍 L₃ 边的拟合分析显示, 镍-氧 (Ni-O) 键长为 2.11 Å, 配位数

为 1.1；镍-氮（Ni-N）键长为 2.04 Å，配位数为 3.8。金属镍箔中镍 L₃ 边的拟合结果如图 3-9(d)所示，镍-镍（Ni-Ni）键长为 2.48 Å，配位数为 12。

为了进一步确认 Ni-N₄-O 中镍（Ni）物种的原子分散情况，对镍 L₃ 边的扩展 X 射线吸收精细结构（EXAFS）振荡进行了小波变换扩展 X 射线吸收精细结构（WT-EXAFS）分析。Ni-N₄-O 的小波等高线图显示在 5.3 Å⁻¹处有最大强度峰，如图 3-10(a)所示，而从氧化镍（图 3-10(b)）和金属镍箔（图 3-10(c)）标准样品的小波等高线图来看，在 7.3 Å⁻¹处的强度峰最有可能与镍-镍（Ni-Ni）散射相关，而在 7 Å⁻¹处的强度峰则最有可能与镍-氧（Ni-O）散射相关，从而排除了样品中存在聚集的金属镍箔或氧化镍的可能性。因此，这些结果确凿地证明了 Ni-N₄-O 结构中镍物种的孤立且高度配位的特性。

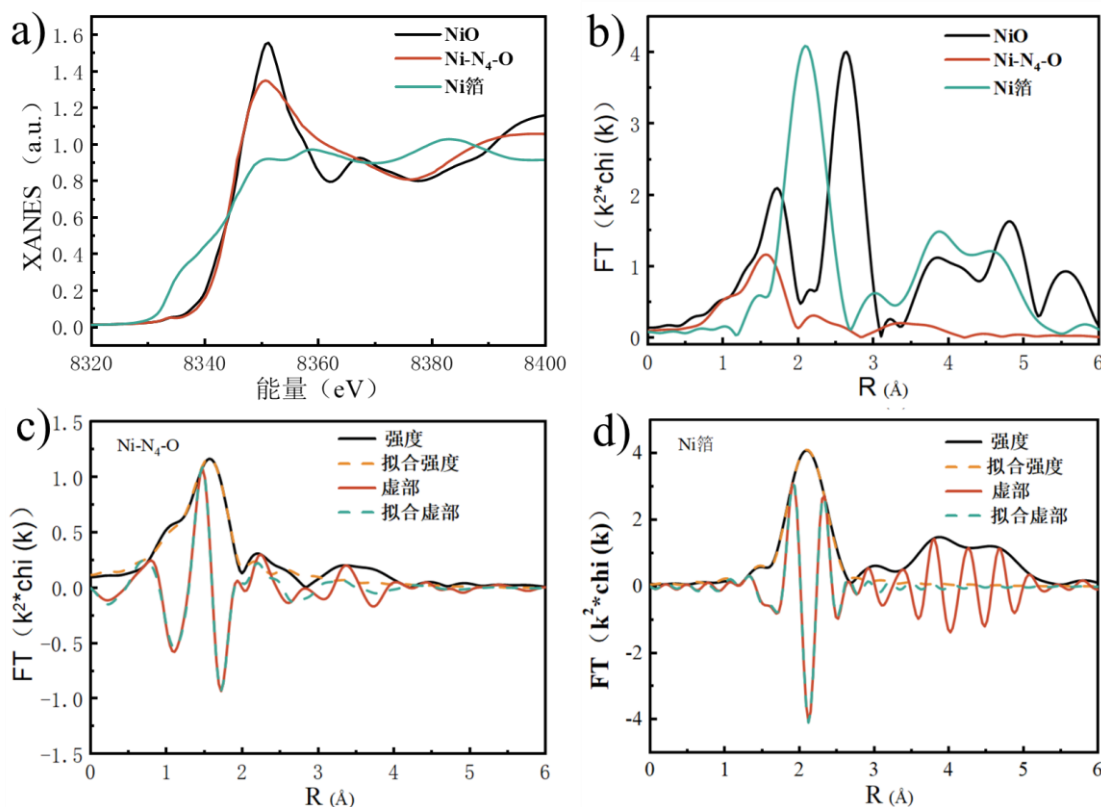


图 3-9 (a) 镍 K 边 X 射线吸收近边结构（XANES）光谱；(b) Ni-N₄-O 的傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构（FT-EXAFS）曲线；(c) Ni-N₄-O 的 EXAFS 拟合光谱；(d) Ni 箔的 EXAFS 拟合光谱

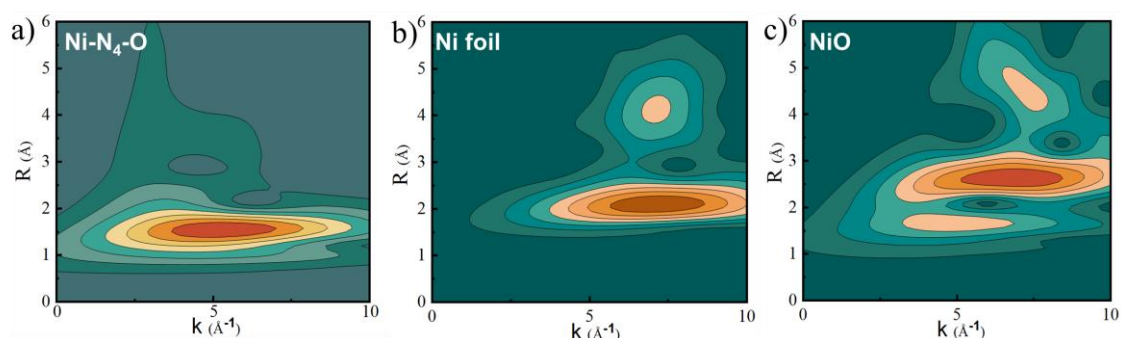


图 3-10 (a) Ni-N₄-O 的小波变换图谱；(b) NiO 的小波变换图谱；(c) Ni 箔的小波变换图谱

表 3-1 Ni-N₄-O 的拟合结果

样品	散射路径	距离(Å)	配位数	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	R 因子
Ni 箔	Ni-Ni	2.48	12	0.006	-4.6	0.005
Ni-N ₄ -O	Ni-N	2.04	3.8	0.005	-6.7	0.002
Ni-N ₄ -O	Ni-O	2.11	1.1	0.005	-6.7	0.002

3.4 本章小结

采用密度泛函理论计算了不同构型的催化剂的过点位，并利用水热反应法与高温热解法制备了一系列单原子催化剂，并进行表征，证明 Ni-N₄-O 是一种新型的单原子催化剂，N 和 O 协同配位对过氧化氢具有最高的活性和选择性，主要结论如下：

(1) DFT 计算选取九种镍单原子构型，建立反应中间体吸附能与极限电位的相关性。结果显示 Ni-N₄-O 在 2e⁻ORR 活性火山图中最接近峰值，对生成 H₂O₂ 有高选择性，在 4e⁻ORR 中活性低，其对中间体吸附能更适配 2e⁻ORR 路径。对比相同构型不同元素 (Fe、Co、Cu)，Ni-N₄-O 在 2e⁻ORR 路径最接近极限电位火山图峰值，在 4e⁻ORR 路径远离顶点，更倾向生成 H₂O₂。理论计算揭示 N、O 协同配位是 Ni-N₄-O 具备优异 2e⁻ORR 性能的关键，其优化了电子结构与中间体吸附行为，为新型高效催化剂设计提供理论支撑。

(2) 以浓硝酸氧化炭黑为基底，通过离子吸附、水热反应及高温退火，成功制备负载 Fe、Co、Ni、Cu 等过渡金属单原子的催化剂，形成 2e⁻ORR 配位环境活性位点。以 Ni-N₄-O 为例，详细阐述其制备流程，为后续研究提供材料基础。

(3) 对 Ni-N₄-O 进行一系列化学表征，成功证实了 Ni-N₄-O 催化剂中 Ni 元素以单原子形式高度分散，并与碳基载体中的氮、氧原子形成稳定的配位结构。通过扩展 X 射线吸收精细结构分析进一步确认了 Ni 原子的局部配位环境，表明 Ni 原子与 N 原子和 O 原子形成了 Ni-N 和 Ni-O 键，且 Ni 物种没有聚集成团簇或氧

化物。催化剂的表面缺陷和含氧官能团为其提供了丰富的活性位点，为 $2e^-$ ORR 反应提供了理想的催化环境。

第 4 章 碳基催化剂的氧还原性能研究

4.1 引言

在电化学合成过氧化氢领域，氧还原反应作为关键的反应途径之一，近年来受到广泛的关注。过氧化氢因其广泛的工业应用，如清洁能源、环保和医药等领域，成为一个具有重要商业价值的目标产物。与传统的过氧化氢制备方法相比，电化学合成过氧化氢不仅具有更低的能耗，而且能实现可控、绿色的合成过程，因此，开发高效的催化剂，特别是具有优异电化学性能的单原子催化剂，成为了当前研究的热点。单原子催化剂因其原子级的分散性和独特的活性中心结构，展现出了优异的催化性能，尤其在两电子氧还原反应中表现突出。

本章主要研究了不同的金属含量以及不同金属元素对单原子催化剂在电化学合成过氧化氢方面的性能影响，深入分析了不同催化剂在 $2e^-ORR$ 中的电化学行为，包括过氧化氢选择性、电化学稳定性、反应动力学等方面的表现。运用旋转环盘电极对催化剂进行电化学性能测试，发现 3%Ni-N₄-O 在生产 H₂O₂ 方面表现出优异的性能，在 0.1M KOH 中，电流密度约为 3.09 mA cm⁻² (0.1 V vs. RHE)，在电流密度为 0.1 mA cm⁻² 时，起始电位达到前所未有的 0.85 V，在碱性和中性 pH 条件下，H₂O₂ 的选择性普遍大于 85%，尤其是在碱性条件下，选择性最高能够达到 95%。

4.2 催化剂墨水及其工作电极制备

催化剂墨水^[72]的制备方法如下：取 625 μ L 的超纯水与乙醇混合，再加入 30 μ L 的 5 wt.% nafion 作为粘结剂，随后称取 5 mg 的催化剂加入混合液，超声处理 1 小时，直至形成均匀分散的催化剂油墨。

工作电极的制备方法如下：取 7 μ L 分散均匀的催化剂油墨，涂覆在旋转环盘电极的玻碳电极表面，在室温下自然干燥后形成均匀的薄膜，以提供约 0.189 mg cm⁻² 的催化剂负载量。随后即可用于电化学测试。在测试前，需要确保催化剂表面充分润湿，防止气泡的产生。

4.3 不同金属含量的单原子催化剂的电化学性能分析

此外，为了探究金属元素含量对催化剂性能的影响，选取 $2e^-ORR$ 中性能优异的 Ni-N₄-O，分别制备了 3%，5%，10% 不同 Ni 元素含量的 Ni-N₄-O。图 4-1(a)描述了不同 Ni 元素含量的催化剂的 LSV 曲线，通过观察圆盘和铂环的电流大小，发

现在 0.2 V vs. RHE 时，即使 10%Ni-N₄-O 的盘电流密度 (3.47 mA cm⁻²) 要大于 3%Ni-N₄-O (3.012 mA cm⁻²) 和 5%Ni-N₄-O (2.95 mA cm⁻²)，但 3%Ni-N₄-O 却有着最高的环电流密度 (0.62 mA cm⁻²)。尽管 3%与 5%Ni-N₄-O 催化剂的 H₂O₂ 选择性，如图 4-1(b)所示。但令人惊讶的是，10%Ni-N₄-O 催化剂却与上述两种催化剂性能有着较大的差距。这结果表明，催化剂中的 Ni 掺杂有利于 2e⁻ORR 途径，但增强的 H₂O₂ 选择性不仅仅是由 Ni 元素决定的，因为结果表明并不是 Ni 元素含量性能越好。

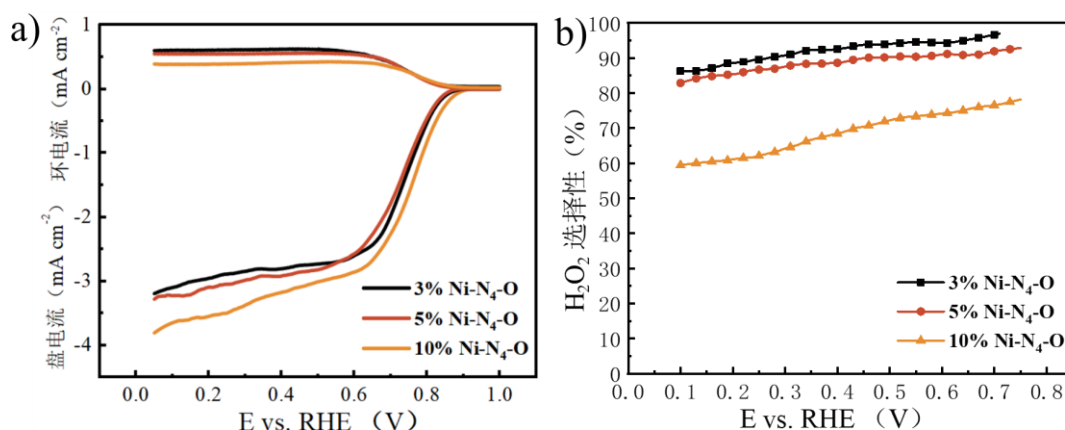


图 4-1 (a) 不同镍含量的 LSV 曲线; (b) 不同镍含量的过氧化氢选择性

催化剂的稳定性也是评价催化剂性能的最重要的指标之一。本项测试使用旋转环盘电极在 1600 rpm 的转速下对 Ni-N₄-O 的耐久性进行评价。环电极电压固定在 1.2 V。在进行连续 6000 圈 CV 循环电解后，观察曲线发现，Ni-N₄-O 的盘电流没有明显的衰减，并通过对过氧化氢选择性进行计算，发现仍能保持在 80%以上，如图 4-2 所示，此结果表明 Ni-N₄-O 具有优异的电化学稳定性。

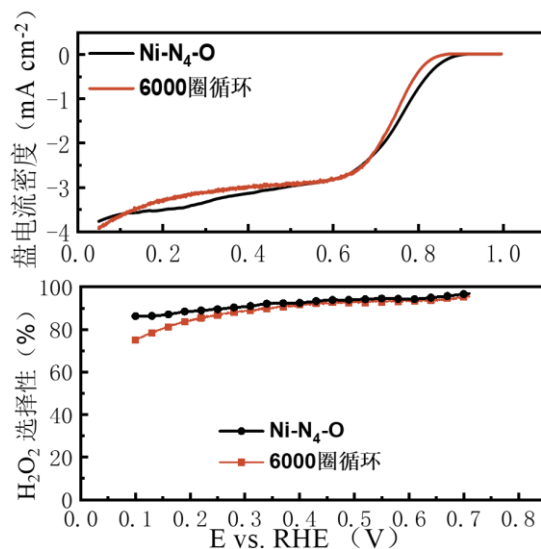


图 4-2 Ni-N₄-O 的稳定性测试

之后，采用塔菲尔（Tafel）曲线对三种不同含量的 Ni-N₄-O 以及 OCB 催化剂的反应动力学进行探究，通常，较小的 Tafel 斜率表示更快的反应动力学^[96]。如图 4-3 所示，3%和 5%含量的 Ni-N₄-O 塔菲尔斜率明显小于 10%Ni-N₄-O 以及 OCB 的斜率，证明 3%和 5%Ni 元素含量的催化剂性能相差不大，远优于其余两种催化剂。

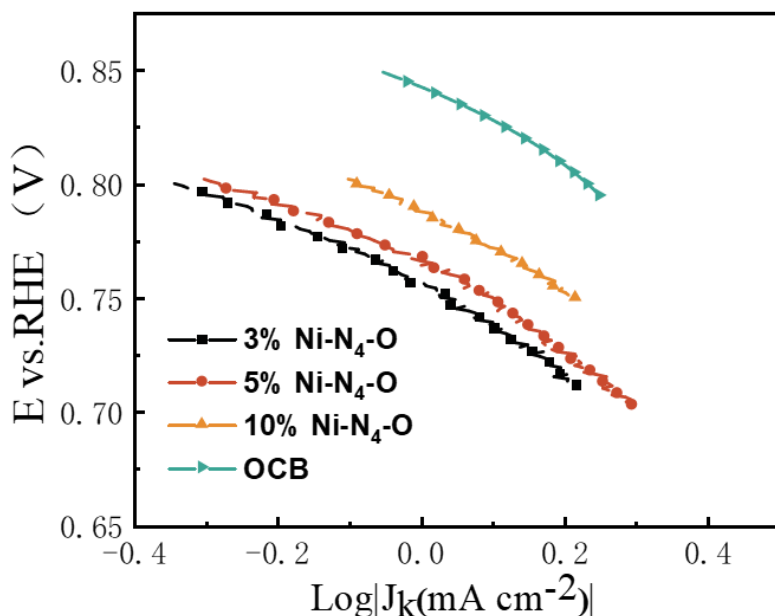


图 4-3 不同 Ni 含量催化剂的塔菲尔曲线

此外，将所制备的催化剂与近些年来所报道的催化剂做了性能比较，如图 4-4 所示，明显看出，3%Ni-N₄-O 催化剂的过氧化氢选择性远远高于其他催化剂。在 0.7 V vs. RHE 时选择性能能够达到 96%，是一种非常优异的催化剂。

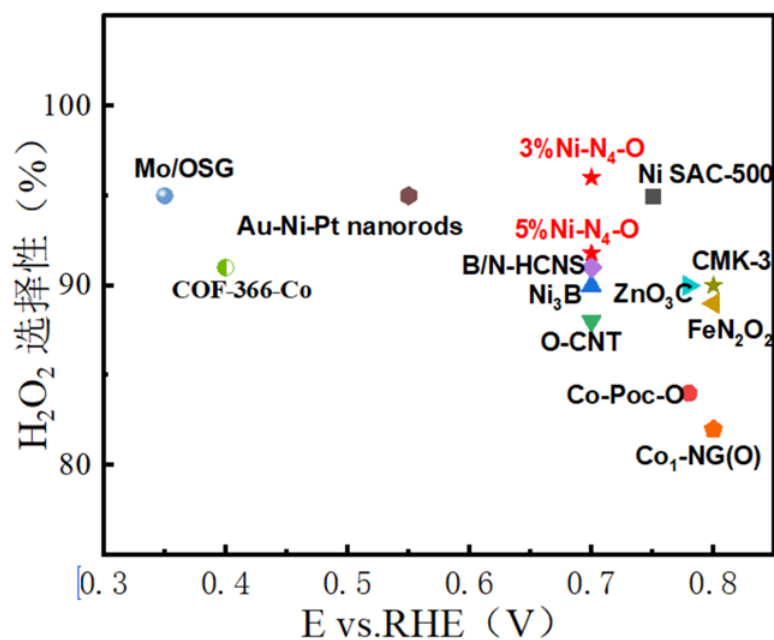


图 4-4 Ni-N₄-O 催化剂与近几年催化剂 2e⁻ORR 性能对比

根据以上分析, Ni-N₄-O 具有优异的 2e⁻ORR 性能可以合理地归因于以下几点:

(1) 独特的原子结构与配位环境。Ni-N₄-O 中镍 (Ni) 原子以孤立的单原子形式存在, 并与四个氮 (N) 原子配位, 形成了高度分散且独特的活性中心结构。这种结构使得 Ni 原子具有特殊的电子状态和配位环境, 能够有效地吸附和活化氧气分子, 促进 2e⁻ORR 反应的进行, 同时抑制四电子氧还原反应路径, 从而提高对生成过氧化氢 (H₂O₂) 的选择性; (2) 合理的电子结构。从 X 射线光电子能谱 (XPS)、扩展 X 射线吸收精细结构光谱 (EXAFS) 等表征结果来看, Ni-N₄-O 中的 Ni 原子处于特定的氧化态 (如 Ni²⁺和 Ni³⁺共存), 其电子结构有利于调节氧气分子的吸附和反应中间体的形成与转化。合适的电子结构使得反应中间体与活性中心之间的相互作用强度适中, 既保证了氧气的有效吸附和活化, 又有利于反应产物的脱附, 从而提高反应的动力学速率和选择性。(3) 碳基载体的协同作用。通常 Ni-N₄-O 中的 Ni-N₄ 活性中心负载在碳质基体上, 碳材料具有良好的导电性和较大的比表面积。一方面, 良好的导电性能够快速传导反应过程中产生的电子, 降低电荷转移电阻, 提高反应的电子传输效率; 另一方面, 较大的比表面积可以提供更多的活性中心暴露位点, 增加反应物分子与活性中心的接触机会, 从而提高催化活性。此外, 碳材料的表面官能团 (如 C-O、C=O 等) 也可能与 Ni-N₄ 活性中心产生协同作用, 进一步优化催化剂的性能。(4) 合适的镍含量。合适的镍含量对催化剂的性能也有重要影响。适量的镍掺杂能够形成有效的活性中心, 促进 2e⁻ORR 反应; 但当镍含量过高时, 可能会导致镍原子团聚, 形成镍团簇或镍的氧化物等, 这些团聚体不仅会减少活性中心的数量, 还可能改变反应路径, 降低对 2e⁻ORR 的选择性和活性。因此, 在 Ni-N₄-O 中, 合适的镍含量使得催化剂在活性和选择性之间达到了较好的平衡。

4.4 不同金属的碳基单原子催化剂的电化学性能分析

为了测量催化剂的电化学性能, 采用三电极配置的在室温下的五口电解池评估所有样品在 0.1M KOH 中的 2e⁻ORR 性能。电解液为 O₂ 饱和的 0.1M 的 KOH 溶液, 测量电位区间设置为 0-1 V vs. RHE, Pt 环电位保持在 1.2 V vs. RHE, 以氧化圆盘电极上产出的 H₂O₂, 产量多少由环电流表示。首先, 为了探究主族中心对催化剂性能的影响, 以 5 wt.%金属元素为标准, 分别对 Fe-N₄-O、Co-N₄-O、Ni-N₄-O、Cu-N₄-O 以及 OCB 这 5 种催化剂进行了性能测试。首先将这 5 种催化剂分别在 O₂ 和 N₂ 饱和的电解液中对催化剂进行循环伏安法 (CV) 测试, 检测催化剂是否具有氧还原性能。如图 4-5 所示, 在 N₂ 氛围中, 不同催化剂具有相似的曲线, 表明它们具有相似的双层电容。在 O₂ 氛围中, 这几种催化剂的还原峰普遍出现在 0.7-0.8 V vs. RHE, 该电势区间内的还原峰对应 O₂ 的二电子还原反应过程^[97], 但 Fe-N₄-O 的氧还原峰并不明显, 说明除了 Fe-N₄-O 外, 其余催化剂都具有氧还原反应活性。

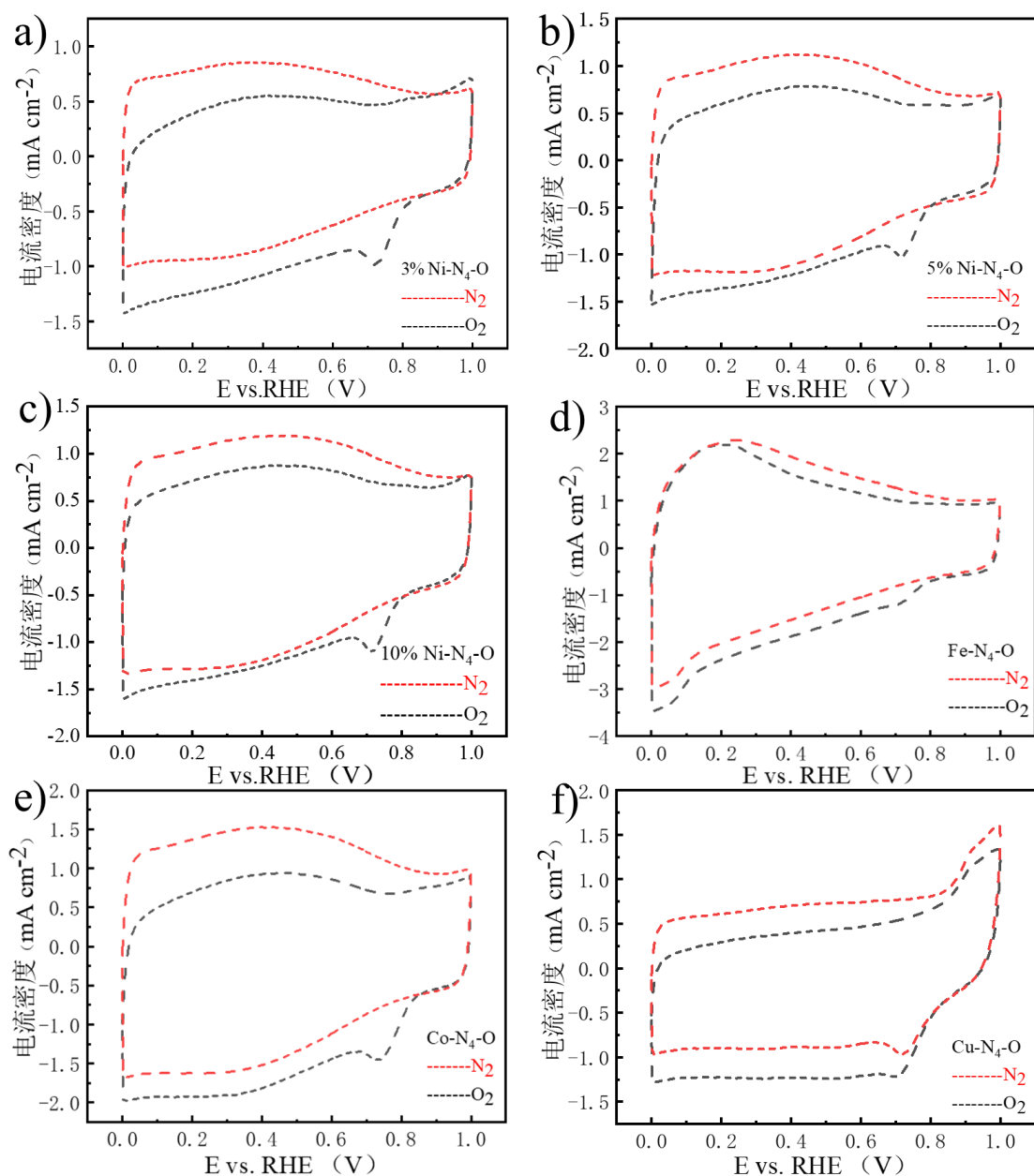


图 4-5 不同催化剂在氮气和氧气饱和的 0.1 M 氢氧化钾溶液中的循环伏安法 (CV) 测试 (扫描速率: 100 毫伏每秒)

图 4-6(a)显示了各种催化剂的线性扫描伏安 (LSV) 曲线, 分别记录了圆盘电极和环电极上记录的氧还原电流信号和相应的 H_2O_2 电流信号。能明显看出, $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 表现出最高的环电流 (在 0.5 V 时为 0.105 mA), 表明在 2e^- ORR 过程中产生了更多的 H_2O_2 , 证明 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 在 2e^- ORR 上有着优异的性能, 具有更快的氧还原反应动力学。为了明确比较催化剂的性能优劣, 基于旋转环盘电极曲线, 通过计算可以得到这 5 种催化剂的在 0.1 至 0.8 V 的应用电压范围内的过氧化氢选择性, 如图 4-6(b)所示, $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 的选择性能够达到 80% 以上, 最高能达到 93%, 远高于

其他催化剂。上述结果表明 Ni 金属原子的掺杂，可以提高催化剂的 $2e^-$ ORR 活性和过氧化氢选择性。根据旋转环盘电极的数据，可以计算出 5 种催化剂在氧还原反应过程中的过氧化氢选择性。可以看出，Ni-N₄-O 的电子转移数最接近 2，表明有着最优异的催化效果。

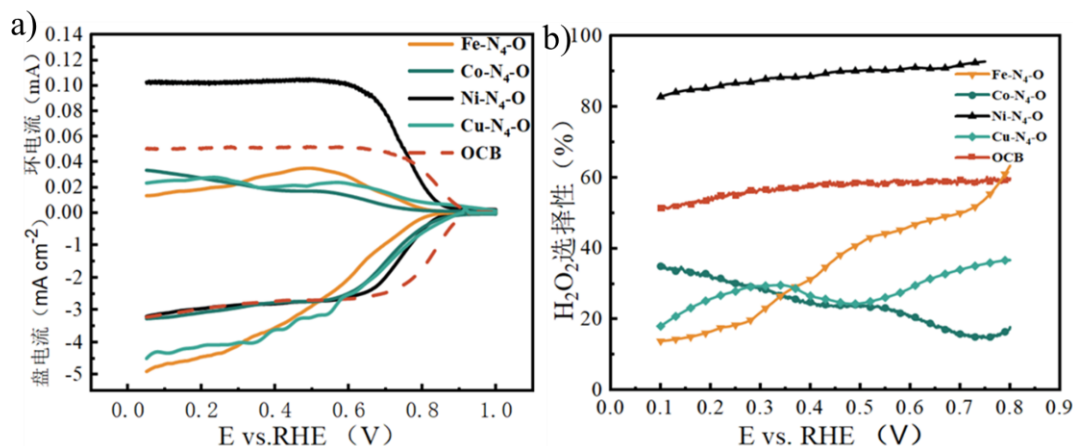


图 4-6 (a) 5 种材料在 0.1M KOH 溶液的 LSV 曲线；(b) 5 种材料的过氧化氢选择性

为了更全面地分析催化剂的电化学性能，采用塔菲尔（Tafel）曲线对制备的所有催化剂的反应动力学进行探究，该曲线可评估不同催化剂的活性，斜率越小，表明催化剂降低反应过电位，加快反应速率的能力越强。如图 4-7 所示，3%Ni-N₄-O 的塔菲尔斜率为 167.8 mV.dec⁻¹，明显小于其余催化剂的塔菲尔斜率，表明 Ni-N₄-O 具有比其余催化剂更快的电化学反应动力学。

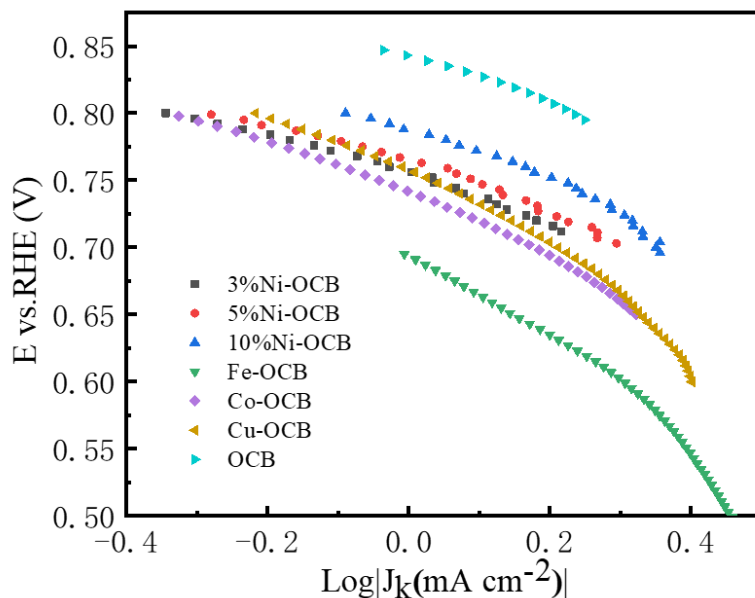


图 4-7 7 种材料的塔菲尔曲线

4.5 本章小结

本章系统研究了不同金属含量和金属元素对碳基单原子催化剂在电化学合成

过氧化氢中的性能影响，重点分析了催化剂的过氧化氢选择性、电化学稳定性和反应动力学等方面的表现。主要结论如下：

（1）在 0.1M KOH 电解液中，采用三电极配置评估催化剂的 $2e^-$ ORR 性能。CV 测试显示除 Fe-N₄-O 外，其他催化剂均具氧还原活性。LSV 曲线表明 Ni-N₄-O 环电流最高，过氧化氢选择性超 80%，最高达 95%，电子转移数接近 2，塔菲尔斜率最小，展现出优异的催化活性、选择性与动力学性能。

（2）对于 Ni-N₄-O，3%和 5%Ni 含量催化剂性能相近且优于 10%Ni 含量的催化剂，表明 Ni 掺杂利于 $2e^-$ ORR，但 H₂O₂ 选择性并非与 Ni 含量正相关。同时，Ni-N₄-O 经 6000 圈 CV 循环后盘电流无明显衰减，过氧化氢选择性保持 80%以上，显示出优异的电化学稳定性。与其他报道催化剂相比，3%Ni-N₄-O 的过氧化氢选择性显著更高。

第5章 碳纸电极的制备及其对电催化合成 H_2O_2 性能研究

5.1 引言

在第4章中主要研究了不同金属含量和金属元素对碳基单原子催化剂在电催化合成 H_2O_2 的性能影响。研究中通过旋转环盘电极测试，分析了不同金属含量的 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 催化剂的过氧化氢选择性、电化学稳定性以及反应动力学。结果表明，3% $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 催化剂在 H_2O_2 生成反应中表现出最佳的性能，其过氧化氢选择性可达到95%，在较宽的 pH 范围内，表现出了显著的催化活性和优异的电化学稳定性。通过与其他催化剂的比较， $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 催化剂的 2e^- ORR 性能优异，且在长时间循环测试中也能保持较高的催化效率，具有较小的塔菲尔斜率，进一步说明其反应动力学优越。尽管上一章的研究为开发高效单原子催化剂提供了一些实验数据，但仍存在一些不足之处：其研究主要集中在 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 催化剂的性能分析，但催化剂的长时间稳定性和实际应用的可行性仍需进一步深入探讨。

因此，本章主要研究了 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 催化剂在 H 型电解池中产 H_2O_2 的性能，并探讨了多个因素对其产量和效率的影响。在研究催化剂性能的过程中，本章主要研究了电流密度、改性温度、催化剂负载量和溶液 pH 等参数对 H_2O_2 生成的影响。实验表明，电流密度在 $3\text{-}15\text{ mA cm}^{-2}$ 范围内对 H_2O_2 产量呈正相关，而过高的电流密度会导致副反应发生，降低产量和效率。改性温度对催化剂的性能也有显著影响， $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的改性温度能提供最佳的催化效果。催化剂负载量的增加在一定范围内能提升 H_2O_2 的生成，但负载量过高则会导致催化颗粒团聚，降低催化性能。此外，溶液的 pH 值对反应的选择性和产量也有重要影响，碱性条件下表现最佳。最后，本章还进行了催化剂的稳定性实验，结果表明， $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 催化剂在中性条件下具有良好的稳定性，长时间持续电解后仍能维持较高的 H_2O_2 产量和稳定的电压，证明其在实际应用中的潜力。

5.2 碳纸电极的制备

1.对碳纸进行预处理。将碳纸裁剪成 $1\times 1\text{ cm}^2$ 的正方形采用超声清洗的方式，将碳纸至于乙醇、去离子水等清洗液中，借助超声的高频振动清洗30分钟，去除碳纸表面的杂质、油污以及可能的颗粒污染物，以确保其表面洁净，有利于后续反应。

2.采用喷涂法。将预处理好的碳纸放置在喷涂平台上，用架子固定好碳纸，防

止其在喷涂过程中移动。将制备好的催化剂墨水倒入喷枪的储液罐中，启动喷枪，开始喷涂。在喷涂过程中，保持喷枪匀速移动，一般以每秒 1-2 cm 的速度在碳纸表面来回移动，确保催化剂墨水均匀地覆盖在碳纸表面。根据所需的催化剂负载量，可进行多次喷涂。

3.对负载有催化剂的碳纸进行干燥。完成喷涂后，将碳纸放入烘箱中，在 60~80 °C 下干燥 30 分钟，确保催化剂墨水中的有机溶剂完全挥发，催化剂牢固地附着在碳纸表面。

5.3 过氧化氢生产的 H 型电解池装置

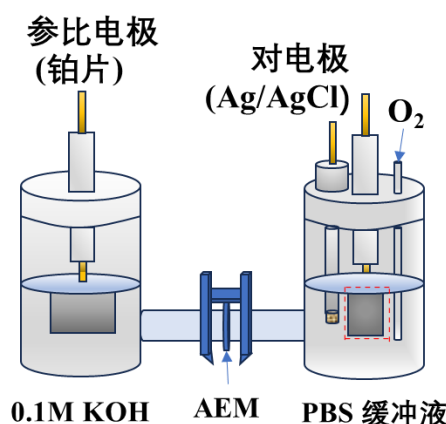


图 5-1 H 型电解池示意图

如图 5-1 是一张用于电催化产 H_2O_2 的 H 型电解池示意图，为高效合成 H_2O_2 提供了稳定的反应场所。该装置主要由两个相互独立的电解池通过阴离子交换膜 (AEM) 相连接构成，阴离子交换膜在整个装置中起着至关重要的作用，能够选择性地允许阴离子通过，阻止阳离子和气体的通过。左侧电解池中以铂电极作为对电极，具有良好的导电性和化学稳定性，内部电解液为 0.1 M 的氢氧化钾溶液；右侧电解池中以银/氯化银作为参比电极，碳纸电极作为工作电极，内部电解液 PBS 缓冲液。往电解液中通入 O_2 ，就能够在工作电极上通过 2e^- ORR 反应，源源不断地产生 H_2O_2 。

5.4 不同条件的催化剂对产 H_2O_2 的影响

5.4.1 电流密度对产 H_2O_2 的影响

本小节讨论了电流密度对 Ni-N₄-O 催化剂产 H_2O_2 和电流效率的影响，选用的电流密度分别为 3, 5, 10, 15, 20 和 25 mA cm^{-2} 。由图 5-2 可知，当电流密度较小时，随着电流密度的增加， H_2O_2 的产量也在逐渐增加，其主要原因是在较低的电流密度下，电极表面的电子供应相对较少，参与电催化反应的活性位点未被充

分利用，氧气分子与 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 活性位点的结合和反应速率较慢，导致 H_2O_2 的生成量减少。同时，由于较低的电流密度，使得反应体系中的物质传输相对较慢，产物和反应物在电极表面的扩散受限，进一步抑制了 H_2O_2 的产生。随着电流密度逐渐增加，电极表面有更多的电子可供反应使用，更多的氧气分子能够被吸附和活化，加快了两电子氧还原反应的速率，从而使 H_2O_2 的生成量显著增加。并且，较高的电流密度还能促进溶液中离子的迁移和物质的传质，有利于反应的持续进行，在一定范围内， H_2O_2 的产量与电流密度呈正相关。

然而，当电流密度超过 15 mA cm^{-2} 时，随着电流密度增加， H_2O_2 的产量逐渐减少，这是因为电极表面发生了四电子氧还原反应，使氧气变为水，降低了 H_2O_2 的选择性^[98]。同时，过大的电流还会引起电极表面的极化，增加反应的过点位，导致能量损耗增大。降低了电催化过程中的效率。除此之外，较高的电流密度还会引起电极表面的温度升高，加速催化剂的失活，进而降低 H_2O_2 的产生和电流效率。

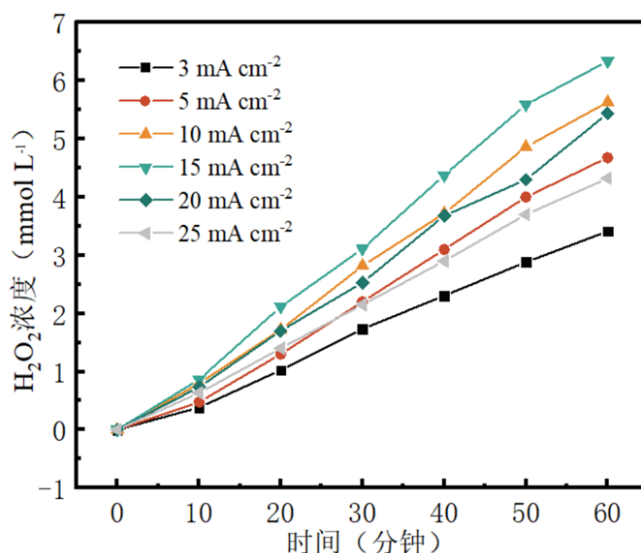


图 5-2 电流密度对过氧化氢产量的影响

根据以上结果，电流密度对 H_2O_2 的影响并非简单的线性关系，存在一个最优的电流密度范围，在 $3\text{-}15 \text{ mA cm}^{-2}$ 电流密度范围内可以实现 H_2O_2 的高产率和高选择性，超出 15 mA cm^{-2} 则会因为副反应、极化和催化剂失活等问题使产 H_2O_2 的性能下降。

5.4.2 改性温度对产 H_2O_2 的影响

改性温度在催化剂制备过程中是一个关键变量，对电催化产 H_2O_2 有着多方面的显著影响，因此本小节研究了改性温度对催化剂产 H_2O_2 的影响。在实验过程中我们选择的催化剂热解温度为 250°C ， 350°C ， 450°C ， 550°C ，电流密度为 15 mA cm^{-2} ，工作电极采用 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的负载有催化剂的疏水碳纸，电解液选择 0.1M

KOH 溶液 ($\text{pH}=13.5$)。如图 5-3 所示, 经过 60 分钟的反应, 所有经过改性后的催化剂的 H_2O_2 产量远高于未经改性的。其中, 当材料改性温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2O_2 的产量最高, 为 6.336 mmol L^{-1} , 而未改性的催化剂制作的电极产生的 H_2O_2 最低, 仅为 0.56 mmol L^{-1} 。随着改性温度的升高, 催化剂的性能逐渐上升, 到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 催化剂的活性和最高, 这是因为较低的改性温度对催化剂的结构影响较小, 基本保持原本的结构, 催化剂的活性位点数量和分布变化不大, 因此对产 H_2O_2 的性能提升有限。随着改性温度的升高, 催化剂的结构发生一定程度的改变 (适度的结构变化会增加催化剂的比表面积, 提供更多的活性位点, 有利于氧气的吸附和活化), 从而有利于 H_2O_2 的产生。当改性温度超过 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 催化剂产 H_2O_2 的性能下降, 到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 1 小时的 H_2O_2 产率仅为 3.235 mmol L^{-1} , 这是因为改性温度过高, 会导致催化剂的结构形态发生严重破坏, 导致活性位点数量减少, 降低催化剂的活性和选择性, 进而导致 H_2O_2 的产量减少。因此, 在改性过程中最适宜的改性温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

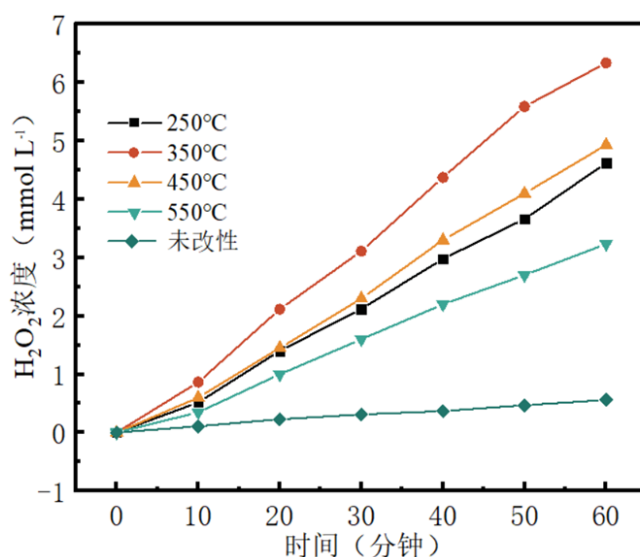


图 5-3 改性温度对过氧化氢产量的影响

5.4.3 碳纸上催化剂负载量对产 H_2O_2 的影响

催化剂负载量对催化剂产 H_2O_2 的影响是多方面的, 通常存在一个最佳负载量, 使得 H_2O_2 的产量达到较高水平, 因此本小节研究了负载量对 H_2O_2 产量的影响。在实验过程中选择的催化剂质量为 0.5 mg , 1 mg , 1.5 mg , 2 mg , 2.5 mg , 电解液为 0.1 M KOH 溶液, 电流密度选择 15 mA cm^{-2} , 采用 $1\times 1\text{ cm}^2$ 的疏水碳纸。如图 5-4 所示, 当碳纸上催化剂的负载量为 1 mg 时, 产生的 H_2O_2 浓度最高。随着负载量的增加, 产生的 H_2O_2 的浓度先升高再下降, 可能是由于: (1) 当负载量较少时, 随着负载量增加, 活性位点的数量也会相应增多, 更多的活性位点能够提供更多的反应场所, 使 O_2 更容易吸附并发生两电子反应生成 H_2O_2 。但负载量过高, 可能

会导致催化颗粒在载体表面的分散度降低，出现团聚现象，导致活性位点减少，无法有效参与反应，同时也会阻碍反应物和产物的传质过程；（2）适当的负载可以使催化剂与载体之间形成较强的相互作用，这种相互作用能够改变催化剂的电子结构和表面性质，提高催化剂的活性和稳定性，有利于 H_2O_2 的生成。负载量过高，催化剂含量过多可能会对载体的结构和性质产生负面影响，削弱两者之间的协同作用；负载量过低时，相互作用较弱，无法发挥催化剂的催化作用。

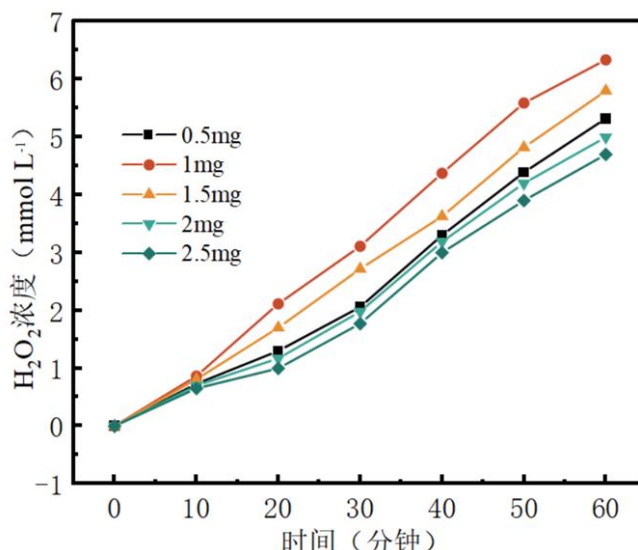


图 5-4 催化剂负载量对过氧化氢产量的影响

5.4.4 溶液 pH 对产 H_2O_2 的影响

溶液 pH 值在电催化产 H_2O_2 方面扮演着非常重要的角色，对反应进程与 H_2O_2 的生成情况有着多方面的影响。在酸性环境下，大量的 H^+ 离子存在， H^+ 浓度较高会改变电极表面的电荷分布，进而影响氧气分子都在电极表面的吸附模式。因此本小节研究了溶液 pH 对催化剂产 H_2O_2 的影响，在实验过程中选择的 pH 为 3, 5, 7, 9, 11, 13 (酸性电解液为 HCl ，中性电解液为 PBS 缓冲液，碱性电解液为 KOH)，电流密度为 15 mA cm^{-2} ，工作电极采用 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的负载有催化剂的疏水碳纸。如图 5-5 所示，随着 pH 的升高， H_2O_2 的产量逐渐增加，到 pH 为 13 时，产生的 H_2O_2 浓度最高，到达 $6.336 \text{ mmol L}^{-1}$ 。这与第 4 章测试催化剂 ORR 性能时保持一致：该催化剂在酸性条件下的选择性最低，在碱性条件下的活性和选择性最高，能够达到 95%。出现这种现象主要可能是以下几方面的原因：

1. 反应机理差异。在酸性条件下，氧气还原为 H_2O_2 需要 H^+ 参与，其反应式为： $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ，然而，由于在酸性环境中 H^+ 浓度过高，很容易使反应进一步进行，变成四电子反应，反应式为： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ，这就会导致催化剂的选择性降低， H_2O_2 的产量减少。在碱性条件下，反应机理有所不同， H^+ 较少，主要是 OH^- 参与反应，反应机理为： $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ ，生成的 HO_2^-

进一步与质子结合变为 H_2O_2 。在碱性条件下，四电子反应不容易发生，更有利于两电子还原生成 H_2O_2 ，从而提高了 H_2O_2 的产量。

2. 催化剂活性变化。在酸性条件下，部分催化剂可能会发生溶解，导致活性位点减少，活性降低，不利于 H_2O_2 的生成。相反，在碱性条件下，催化剂的表面可能会发生羟基化，可能更有利于氧还原反应的进行。采用 DFT 理论计算探究了催化剂羟基化对 H_2O_2 选择性的影响，在 2e^- ORR 过程中， $\text{Ni-N}_4\text{-OH}$ 和 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 的过电位相近，这证明了 $\text{Ni-N}_4\text{-OH}$ 的存在对催化剂活性的影响可忽略不计，并且 OH 的活性更高，对催化剂没有抑制作用。

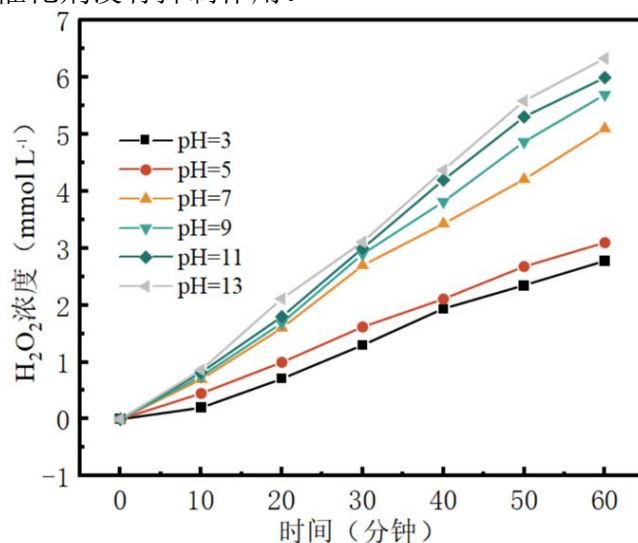


图 5-5 溶液 pH 对过氧化氢产量的影响

5.4.5 空白碳纸与负载有催化剂的碳纸性能对比

为了验证催化剂优异的性能效果，将空白碳纸与负载有催化剂的碳纸进行了 1 小时产 H_2O_2 性能对比。空白碳纸由于本身不具备催化活性，对 2e^- ORR 的反应催化几乎不起作用，在电催化的过程中，表面难以吸附和活化氧气分子，导致 H_2O_2 的生成速率很慢，产生的 H_2O_2 很少。负载有催化剂的碳纸，由于催化剂的存在，能够显著降低氧还原反应的活化能，加快反应速率。催化剂的活性位点可以有效吸附氧气分子，使其发生两电子反应生成 H_2O_2 。如图 5-6 所示，选择 15 mA cm^{-2} 的电流密度，电解液为 0.1M KOH 溶液，对空白碳纸和负载有催化剂的碳纸进行 1 小时的电解实验，并每隔 10 min 进行一次 H_2O_2 浓度测定。通过显色反应可以看出，空白碳纸在 10 分钟到 1 小时之间的样品溶液几乎是透明的，负载有催化剂的碳纸的样品溶液变为肉眼的黄色。直接说明空白碳纸不会产生 H_2O_2 。通过对溶液进行紫外分光光度法测量，负载有催化剂的碳纸在 1 小时内产生的 H_2O_2 为 $6.336 \text{ mmol L}^{-1}$ ，考虑到电解液的体积为 (50 ml)，催化剂的质量为 (1 mg)，浓度可以转化为 $316.8 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。表 5-1 显示了制备的催化剂与最近报道的催化剂在产 H_2O_2

方面性能对比。可以看出，相较于其他催化剂而言，Ni-N₄-O 有着优异的性能。

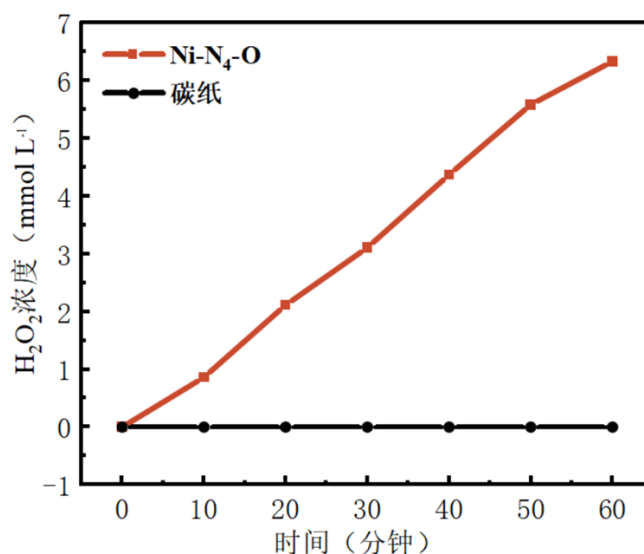


图 5-6 空白碳纸与负载有催化剂的碳纸性能对比

表 5-1 近年来催化剂产 H₂O₂ 性能比较

催化剂	电解液	H ₂ O ₂ 产率 (mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	参考文献
Co-NC	0.1M HClO ₄	275	[99]
oxo-G/NH ₃ H ₂ O	0.1M KOH	225	[100]
Ni-OCB	0.1M KOH	98.5	[101]
Co-N-KB	0.1M HClO ₄	100	[102]
CoSe ₂ NS/CC	0.05M H ₂ SO ₄	65.74	[87]
CoS ₂	0.05M H ₂ SO ₄	148	[53]
N-GA	0.1M H ₂ SO ₄	107.8	[103]
Ni MOF NSs	0.1M KOH	80	[43]
Pt/HSC	1M HClO ₄	48.75	[104]
Co ₁ -NG(O)	0.1M KOH	418	[82]
Ni-N ₄ -O	0.1M KOH	316.8	本论文

5.4.6 催化剂的稳定性测试

在工业应用的过程中，催化剂通常需要长时间连续运行，如果催化剂的稳定性不佳，可能会在短时间内造成活性下降、选择性改变或发生结构性破坏。通过稳定性实验，可以提前了解催化剂在长时间运行条件下的性能变化情况，为工业生产提供可靠的依据，确保生产的连续性和稳定性。催化剂的使用寿命是衡量其经济性和实用性的重要指标。稳定性实验可以模拟催化剂在实际工况下的使用条件，考察其在长时间反应过程中的活性和选择性保持能力，从而准确评估催化剂的使用寿命。

为了保证电催化产生的 H_2O_2 能够直接用于消杀研究，选取 PBS 缓冲液（pH 为 7.2）作为电解液。为了选择合适的电流密度，首先测试了负载有催化剂的碳纸的 LSV 曲线，实验结果如图 5-7 所示，选取 4.2 mA cm^{-2} 的电流密度（相对于可逆氢电极为 0.25 V）进行稳定性测试，每隔 6 小时换一次电解液，并定时测量 H_2O_2 的产量。

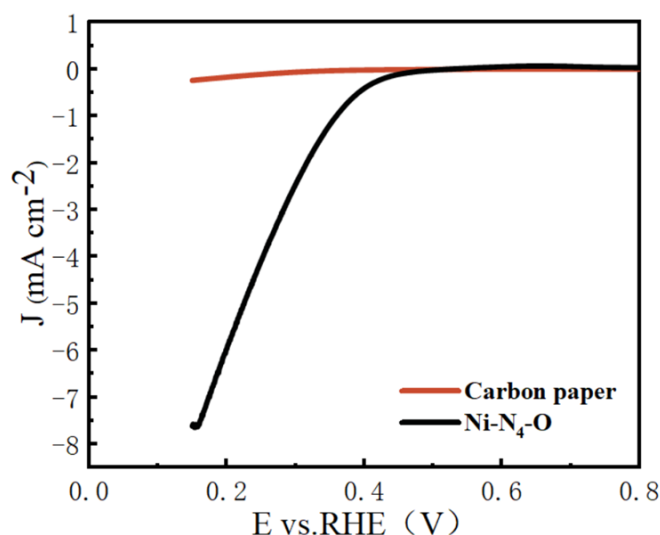


图 5-7 碳纸 LSV 性能曲线

在电流密度为 4.2 mA cm^{-2} ，溶液 pH 为 7.2 时，经过连续 6 小时的持续电解，并每隔一小时测一次 H_2O_2 的浓度，实验结果如图 5-8(a)所示，即便是在中性条件下，该催化剂仍然保持着优异的 H_2O_2 制备性能，在 4 小时内实现了 $19.92 \text{ mmol L}^{-1}$ 的产率。在第 5 小时和第 6 小时， H_2O_2 浓度保持相对稳定，说明 H_2O_2 的生成速率有所下降，可能是在较高浓度下， H_2O_2 的生成速率和分解速率相等，达到了动态平衡。如图 5-8(b)所示，在持续 80 小时的持续电解期间，在电流密度为 4.2 mA cm^{-2} 时，电压保持稳定，始终维持在 0.4 V 附近，证明该材料有着优异的稳定性的，在长时间的电解后仍然不会失活。

在长时间的稳定性测试中，Ni-N₄-O 结构中的氧原子可能被氢化生成 *OH，为了分析氢化反应对催化剂长时间持续电解的性能影响，因此，在测试催化剂的稳定性之后，采用理论计算分析了 Ni-N₄-OH 的性能，研究了 $\Delta G(*\text{OOH})$ 与 (η_{ORR}) 之间的关系，如图 5-9 所示。通过将其与 Ni-N₄-O 进行比较发现，在 2e^- ORR 过程中，Ni-N₄-OH 和 Ni-N₄-O 的过电位相近，这证明了 Ni-N₄-OH 的存在对催化剂活性的影响可忽略不计，并且 OH 的活性更高，对该催化剂没有抑制作用。

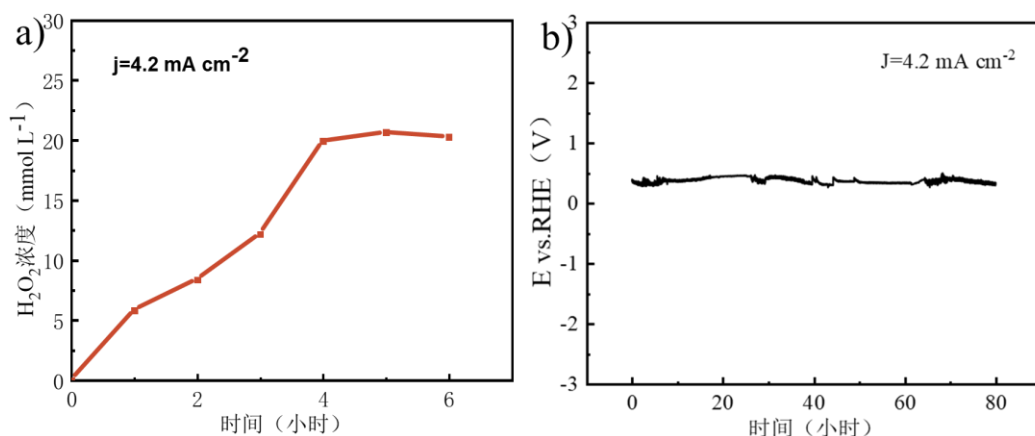


图 5-8 (a) 负载有催化剂的碳纸 6 小时内过氧化氢的产量; (b) 80 小时的稳定性测试实验

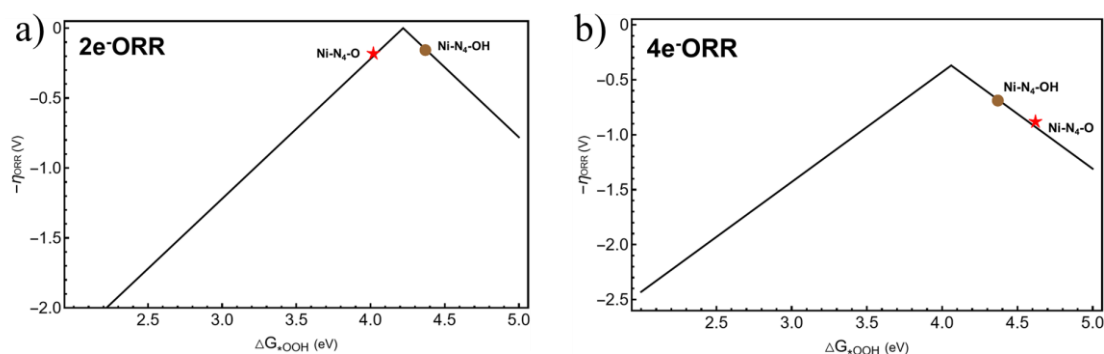


图 5-9 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 和 $\text{Ni-N}_4\text{-OH}$ 构型的 2e^- -ORR 与 4e^- -ORR 火山图

5.5 本章小结

本章主要围绕 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 催化剂电催化产 H_2O_2 的性能展开研究, 讨论了多个因素对 H_2O_2 产量的影响, 主要结论如下:

(1) 在 $3\text{--}15 \text{ mA cm}^{-2}$ 范围内, 随着电流密度增加, H_2O_2 产量上升。但超过 15 mA cm^{-2} , 电极表面易发生四电子氧还原反应生成水, 降低 H_2O_2 选择性, 进而使 H_2O_2 产量和电流效率下降。

(2) 改性后催化剂的 H_2O_2 产量远高于未改性的。350 $^\circ\text{C}$ 改性时, H_2O_2 产量最高 ($6.336 \text{ mmol L}^{-1}$)。较低改性温度对催化剂结构影响小, 活性位点变化不大, 产 H_2O_2 性能提升有限; 超过 350 $^\circ\text{C}$, 催化剂结构严重破坏, 活性位点减少, 活性和选择性降低, H_2O_2 产量下降, 故最适宜改性温度为 350 $^\circ\text{C}$ 。

(3) 负载量为 1 mg 时, H_2O_2 浓度最高。负载量低时, 增加负载量使活性位点增多, 促进 H_2O_2 生成; 负载量过高, 催化颗粒团聚, 活性位点减少, 阻碍反应物和产物传质, 导致 H_2O_2 浓度下降。

(4) 随着 pH 升高, H_2O_2 产量逐渐增加, pH 为 13 时产量最高 ($6.336 \text{ mmol L}^{-1}$)。酸性条件下, H^+ 浓度高, 易发生四电子氧还原反应生成水, 降低催化剂选择性和

H_2O_2 产量；碱性条件下， OH^- 参与反应，四电子反应不易发生，更利于两电子还原生成 H_2O_2 ，且碱性环境下催化剂表面羟基化有利于氧还原反应，并通过 DFT 理论计算得以验证。

(5) 空白碳纸与负载催化剂碳纸对比实验表明，空白碳纸无催化活性，难以吸附活化氧气分子， H_2O_2 生成速率慢、产量极少；负载催化剂的碳纸能显著降低氧还原反应活化能，加快反应速率，1 小时内 H_2O_2 产量可达 $6.336 \text{ mmol L}^{-1}$ 。与其他报道的催化剂相比，Ni-N₄-O 催化剂性能优异。

(6) 以 PBS 缓冲液 (pH=7.2) 为电解液， 4.2 mA cm^{-2} 电流密度进行稳定性测试。结果显示，该催化剂在中性条件下 4 小时内 H_2O_2 产率达 $19.92 \text{ mmol L}^{-1}$ ，5-6 小时浓度相对稳定，可能达到生成与分解的动态平衡；持续 80 小时电解期间，电压稳定在 0.4 V 附近，证明催化剂稳定性优异，长时间电解不易失活。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文通过密度泛函理论计算与实验相结合,成功制备出具有高选择性、高活性以及稳定性良好的 $2e^-$ ORR 碳基催化剂:氮和氧协同配位的 Ni 单原子催化剂 ($Ni-N_4-O$),对所制备的碳基催化剂进行 XRD、SEM、TEM、XPS、FT-IR、HAADF-STEM 以及同步辐射等表征测试,分析了样品的晶体结构、形貌特征以及配位环境。通过电化学实验,对所制备的催化剂进行了氧还原性能测试,同时将催化剂负载到碳纸上制备成工作电极进行电催化产过氧化氢实验以及测试催化剂的稳定性。本文为研发高选择性的 $2e^-$ ORR 催化剂提供了一条思路,同时为原位产生过氧化氢的应用提供了可行性的思路。本文的具体研究结论如下:

(1) 通过密度泛函理论预测了不同 Ni 单原子构型的氧还原反应动力学,观察到 $Ni-N_4-O$ 相对于其他构型的催化剂最接近极限电势火山的顶点,对过氧化氢的形成具有高活性和高选择性,其过点位为 180 mV。接着探讨了其余金属元素的 $M-N_4-O$ 构型,发现 $Ni-N_4-O$ 仍是最理想的 $2e^-$ ORR 催化剂。

(2) 结合水热反应法,通过高温热解法制备了氮和氧协同配位的碳基单原子催化剂,通过同步辐射等一系列表征测试,证明是 $Ni-N_4-O$ 配位结构的单原子催化剂。通过电化学测试表明,在碱性和中性条件下, $Ni-N_4-O$ 分别实现了 95%和 85%的高选择性,远优于其他催化剂。并采用 CV 循环法测量该催化剂的稳定性发现,在 16.6 小时内,循环前后材料的环盘电流和过氧化氢选择性相差不大,仍保持优异的性能。

(3) 将催化剂负载到碳纸上,制备成工作电极,通过优化电化学生成过氧化氢的工艺参数,以提高电催化合成过氧化氢的浓度。实验发现,在电流密度为 15 mA cm^{-2} ,改性温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,催化剂的负载量为 1 mg,溶液 pH 为 13 时,电催化产过氧化氢的产量最高。将空白碳纸与负载有催化剂的碳纸进行实验对比,在 4.2 mA cm^{-2} ,1 小时内催化剂产生的过氧化氢浓度能够达到 6.336 mmol L^{-1} 。通过稳定性测试发现,在 4.2 mA cm^{-2} 电流密度下,碳纸工作电极可以连续稳定运行 80 小时。

6.2 展望

尽管本研究在制备高选择性、高活性且稳定性良好的 $2e^-$ ORR 催化剂 $Ni-N_4-O$ 方面取得了显著进展,为原位产生过氧化氢及相关应用开辟了新路径,但未来仍有广阔的探索空间。

(1) 在催化剂性能提升层面, 后续研究可以尝试通过调整制备工艺参数, 如进一步优化水热反应条件和高温热解的升温速率、时间等, 继续提高Ni-N₄-O催化剂的2e⁻ORR性能, 使其活性和选择性实现进一步提升。

(2) 从拓展应用角度, 可将该催化剂电催化产过氧化氢体系推广至工业废水处理领域, 如对含有高浓度难降解有机污染物的化工废水进行处理研究, 探究其在不同水质条件下的适应性和降解效果。

(3) 在催化剂成本方面, 需探索更经济高效的制备原料与方法, 以降低Ni单原子催化剂的生产成本, 从而推动其大规模化应用。开发高效的回收与再利用技术也至关重要, 通过回收废弃催化剂中的镍及其他有用成分, 实现资源的循环利用, 进一步降低成本。

参考文献

- [1] Han G-F, Li F, Zou W, et al. Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H_2O_2 [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2209.
- [2] Zhang X-L, Su X, Zheng Y-R, et al. Strongly Coupled Cobalt Diselenide Monolayers for Selective Electrocatalytic Oxygen Reduction to H_2O_2 under Acidic Conditions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(52): 26922-31.
- [3] Campos-Martin J M, Blanco-Brieva G, Fierro J L. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process [J]. *Angewandte Chemie (International ed in English)*, 2006, 45(42): 6962-84.
- [4] Liu C, Li H, Chen J, et al. 3d Transition-Metal-Mediated Columbite Nanocatalysts for Decentralized Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide [J]. *Small*, 2021, 17(13): 2007249.
- [5] Hage R, Lienke A. Applications of Transition-Metal Catalysts to Textile and Wood-Pulp Bleaching [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(2): 206-22.
- [6] Melchionna M, Fornasiero P, Prato M. The Rise of Hydrogen Peroxide as the Main Product by Metal-Free Catalysis in Oxygen Reductions [J]. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2019, 31(13): e1802920.
- [7] Jin Z, Wang L, Zuidema E, et al. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol [J]. *Science*, 2020, 367(6474): 193-7.
- [8] Lane B S, Burgess K. Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(7): 2457-74.
- [9] Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, et al. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, 31(8): 877-82.
- [10] Kosaka K, Yamada H, Shishida K, et al. Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products [J]. *Water research*, 2001, 35(15): 3587-94.
- [11] Yamanaka I, Murayama T. Neutral H_2O_2 Synthesis by Electrolysis of Water and O_2 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(10): 1900-2.
- [12] Mousavi Shaegh S A, Nguyen N-T, Mousavi Ehteshami S M, et al. A membraneless hydrogen peroxide fuel cell using Prussian Blue as cathode material [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8225-8.
- [13] Goor G. Hydrogen Peroxide: Manufacture and Industrial Use for Production of Organic Chemicals [M]//STRUKUL G. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. Dordrecht; Springer Netherlands. 1992: 13-43.
- [14] Yang S, Verdaguer-Casadevall A, Arnarson L, et al. Toward the Decentralized Electrochemical Production of H_2O_2 : A Focus on the Catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5): 4064-81.
- [15] Xia F, Li B, Liu Y, et al. Carbon Free and Noble Metal Free $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ Electrocatalyst for Selective Electrosynthesis of H_2O_2 [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(47): 2104716.

- [16] Edwards J K, Hutchings G J. Palladium and Gold–Palladium Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(48): 9192-8.
- [17] Liu Q, Bauer J C, Schaak R E, et al. Supported palladium nanoparticles: an efficient catalyst for the direct formation of H_2O_2 from H_2 and O_2 [J]. *Angewandte Chemie (International ed in English)*, 2008, 47(33): 6221-4.
- [18] Lunsford J H. The direct formation of H_2O_2 from H_2 and O_2 over palladium catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1): 455-60.
- [19] Ciriminna R, Albanese L, Meneguzzo F, et al. Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(24): 3374-81.
- [20] 马书启. Au/TS-1 催化氢氧直接合成过氧化氢及与氧化反应的集成研究 [D]; 大连理工大学, 2008.
- [21] Zhou X, Ma Y, Ge Y, et al. Preparation of Au@Pd Core–Shell Nanorods with fcc-2H-fcc Heterophase for Highly Efficient Electrocatalytic Alcohol Oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(1): 547-55.
- [22] Deguchi T, Yamano H, Takenouchi S, et al. Enhancement of catalytic activity of Pd-PVP colloid for direct H_2O_2 synthesis from H_2 and O_2 in water with addition of 0.5 atom% Pt or Ir [J]. 2018, 8: 1002-15.
- [23] Giomo M, Buso A, Fier P, et al. A small-scale pilot plant using an oxygen-reducing gas-diffusion electrode for hydrogen peroxide electrosynthesis [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(2): 808-15.
- [24] Kolyagin G A, Kornienko V L. Pilot laboratory electrolyzer for electrosynthesis of hydrogen peroxide in acid and alkaline solutions [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, 84(1): 68-71.
- [25] Fuku K, Miyase Y, Miseki Y, et al. Enhanced Oxidative Hydrogen Peroxide Production on Conducting Glass Anodes Modified with Metal Oxides [J]. *ChemistrySelect*, 2016, 1(18): 5721-6.
- [26] Miyase Y, Takasugi S, Iguchi S, et al. Modification of $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ composite photoelectrodes with Al_2O_3 via chemical vapor deposition for highly efficient oxidative H_2O_2 production from H_2O [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(7): 1621-9.
- [27] Gao R-T, Wang L. Stable Cocatalyst-Free BiVO_4 Photoanodes with Passivated Surface States for Photocorrosion Inhibition [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(51): 23094-9.
- [28] Liang Z, Fan X, Lei H, et al. Cobalt–Nitrogen-Doped Helical Carbonaceous Nanotubes as a Class of Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(40): 13187-91.
- [29] Wen Z, Ci S, Zhang F, et al. Nitrogen-Enriched Core-Shell Structured $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ -C Nanorods as Advanced Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(11): 1399-404.
- [30] Liu Q, Cao S, Qiu Y. Effect of carbonization temperature on bimetallic FeCo-N/C nanofiber electrocatalysts for oxygen reduction reaction in sulfuric acid solution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(49): 29274-82.
- [31] Luo M, Sun Y, Zhang X, et al. Stable High-Index Faceted Pt Skin on Zigzag-Like PtFe Nanowires Enhances Oxygen Reduction Catalysis [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 1705515.
- [32] Yeager E. Electrocatalysts for O_2 reduction [J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(11): 1527-37.

- [33] Siahrostami S, Villegas S J, Bagherzadeh Mostaghimi A H, et al. A Review on Challenges and Successes in Atomic-Scale Design of Catalysts for Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(14): 7495-511.
- [34] Perry S C, Pangotra D, Vieira L, et al. Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide from water and oxygen [J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2019, 3(7): 442-58.
- [35] Zhang Q, Tan X, Bedford N M, et al. Direct insights into the role of epoxy groups on cobalt sites for acidic H₂O₂ production [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 4181.
- [36] Gong S, Zhang Y-X, Niu Z. Recent Advances in Earth-Abundant Core/Noble-Metal Shell Nanoparticles for Electrocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 10886-904.
- [37] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1): 9-35.
- [38] Lari G M, Puértolas B, Shahrokhi M, et al. Hybrid Palladium Nanoparticles for Direct Hydrogen Peroxide Synthesis: The Key Role of the Ligand [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7): 1775-9.
- [39] Jirkovský J S, Panas I, Ahlberg E, et al. Single Atom Hot-Spots at Au-Pd Nanoalloys for Electrocatalytic H₂O₂ Production [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(48): 19432-41.
- [40] Siahrostami S, Verdager-Casadevall A, Karamad M, et al. Enabling direct H₂O₂ production through rational electrocatalyst design [J]. *Nature materials*, 2013, 12(12): 1137-43.
- [41] Verdager-Casadevall A, Deiana D, Karamad M, et al. Trends in the Electrochemical Synthesis of H₂O₂: Enhancing Activity and Selectivity by Electrocatalytic Site Engineering [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(3): 1603-8.
- [42] Wang Y L, Gurses S, Felvey N, et al. In Situ Deposition of Pd during Oxygen Reduction Yields Highly Selective and Active Electrocatalysts for Direct H₂O₂ Production [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8453-63.
- [43] Choi C H, Kim M, Kwon H C, et al. Tuning selectivity of electrochemical reactions by atomically dispersed platinum catalyst [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 10922.
- [44] Yang T, Yang C, Le J, et al. Atomically isolated Pd sites within Pd-S nanocrystals enable trifunctional catalysis for direct, electrocatalytic and photocatalytic syntheses of H₂O₂ [J]. *Nano Research*, 2022, 15(3): 1861-7.
- [45] Chang Q, Zhang P, Mostaghimi A H B, et al. Promoting H₂O₂ production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2178.
- [46] Bai S, Shao Q, Wang P, et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(20): 6827-30.
- [47] Li H, Wen P, Itanze D S, et al. Scalable neutral H₂O₂ electrosynthesis by platinum diphosphide nanocrystals by regulating oxygen reduction reaction pathways [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 3928.
- [48] Yang X-F, Wang A, Qiao B, et al. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1740-8.
- [49] Tian Y, Xu L, Qiu J, et al. Rational design of sustainable transition metal-based

- bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25: e00204.
- [50] Han X, Ling X, Yu D, et al. Atomically Dispersed Binary Co-Ni Sites in Nitrogen-Doped Hollow Carbon Nanocubes for Reversible Oxygen Reduction and Evolution [J]. 2019, 31(49): 1905622.
- [51] Qian J, Liu W, Jiang Y, et al. Enhanced Catalytic Performance in Two-Electron Oxygen Reduction Reaction via ZnSnO_3 Perovskite [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(43): 14351-60.
- [52] Liu C, Li H, Chen J, et al. 3d Transition-Metal-Mediated Columbite Nanocatalysts for Decentralized Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide [J]. 2021, 17(13): 2007249.
- [53] Sheng H, Hermes E D, Yang X, et al. Electrocatalytic Production of H_2O_2 by Selective Oxygen Reduction Using Earth-Abundant Cobalt Pyrite (CoS_2) [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8433-42.
- [54] Liu X, Dai L. Carbon-based metal-free catalysts [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(11): 16064.
- [55] Yan X, Jia Y, Yao X. Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7628-58.
- [56] Xu Z, Zhao H, Liang J, et al. Noble-metal-free electrospun nanomaterials as electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Materials Today Physics*, 2020, 15: 100280.
- [57] Yuan Z, Li J, Yang M, et al. Ultrathin Black Phosphorus-on-Nitrogen Doped Graphene for Efficient Overall Water Splitting: Dual Modulation Roles of Directional Interfacial Charge Transfer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(12): 4972-9.
- [58] Ma N, Jia Y A, Yang X, et al. Seaweed biomass derived (Ni,Co)/CNT nanoaerogels: efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reactions [J]. 2016, 4: 6376-84.
- [59] Mccrum I T, Koper M T M. The role of adsorbed hydroxide in hydrogen evolution reaction kinetics on modified platinum [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(11): 891-9.
- [60] Duan X, Xu J, Wei Z, et al. Metal-Free Carbon Materials for CO_2 Electrochemical Reduction [J]. 2017, 29(41): 1701784.
- [61] Chen C, Zhao D, Hu T, et al. Highly fluorescent nitrogen and sulfur co-doped graphene quantum dots for an inner filter effect-based cyanide sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 241: 779-88.
- [62] Wang Y-L, Li S-S, Yang X-H, et al. One Minute from Pristine Carbon to Electrocatalyst for Hydrogen Peroxide Production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7.
- [63] Sheng Y, Song S, Wang X, et al. Electrogeneration of hydrogen peroxide on a novel highly effective acetylene black-PTFE cathode with PTFE film [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8651-6.
- [64] Assumpção M H M T, De Souza R F B, Rascio D C, et al. A comparative study of the electrogeneration of hydrogen peroxide using Vulcan and Printex carbon supports [J]. *Carbon*, 2011, 49(8): 2842-51.
- [65] Zhu J, Mu S. Defect Engineering in Carbon-Based Electrocatalysts: Insight into Intrinsic Carbon Defects [J]. 2020, 30(25): 2001097.
- [66] Zhao C-X, Liu J-N, Wang J, et al. Recent advances of noble-metal-free bifunctional oxygen reduction and evolution electrocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*,

- 2021, 50(13): 7745-78.
- [67]Singh S K, Takeyasu K, Nakamura J. Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen-Doped Carbon Materials [J]. 2019, 31(13): 1804297.
- [68]Moraes A, Assumpção M H M T, Simões F C, et al. Surface and Catalytical effects on Treated Carbon Materials for Hydrogen Peroxide Electrogenation [J]. Electrocatalysis, 2016, 7(1): 60-9.
- [69]Aveiro L R, Da Silva A G M, Antonin V S, et al. Carbon-supported MnO₂ nanoflowers: Introducing oxygen vacancies for optimized volcano-type electrocatalytic activities towards H₂O₂ generation [J]. Electrochimica Acta, 2018, 268: 101-10.
- [70]Sun Y, Sinev I, Ju W, et al. Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production from Molecular Oxygen on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Catalysts [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(4): 2844-56.
- [71]Lu Z, Chen G, Siahrostami S, et al. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials [J]. Nature Catalysis, 2018, 1(2): 156-62.
- [72]Zhang H-X, Yang S-C, Wang Y-L, et al. Electrocatalyst derived from fungal hyphae and its excellent activity for electrochemical production of hydrogen peroxide [J]. Electrochimica Acta, 2019, 308: 74-82.
- [73]Roldán L, Truong-Phuoc L, Ansón-Casaos A, et al. Mesoporous carbon doped with N,S heteroatoms prepared by one-pot auto-assembly of molecular precursor for electrocatalytic hydrogen peroxide synthesis [J]. Catalysis Today, 2018, 301: 2-10.
- [74]Ding W, Wei Z, Chen S, et al. Space-confinement-induced synthesis of pyridinic- and pyrrolic-nitrogen-doped graphene for the catalysis of oxygen reduction [J]. Angewandte Chemie (International ed in English), 2013, 52(45): 11755-9.
- [75]Li L, Tang C, Zheng Y, et al. Tailoring Selectivity of Electrochemical Hydrogen Peroxide Generation by Tunable Pyrrolic-Nitrogen-Carbon [J]. 2020, 10(21): 2000789.
- [76]Iglesias D, Giuliani A, Melchionna M, et al. N-Doped Graphitized Carbon Nanohorns as a Forefront Electrocatalyst in Highly Selective O₂ Reduction to H₂O₂ [J]. Chem, 2018, 4(1): 106-23.
- [77]He W, Wang Y, Jiang C, et al. Structural effects of a carbon matrix in non-precious metal O₂-reduction electrocatalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(9): 2396-409.
- [78]Zhao K, Su Y, Quan X, et al. Enhanced H₂O₂ production by selective electrochemical reduction of O₂ on fluorine-doped hierarchically porous carbon [J]. Journal of Catalysis, 2018, 357: 118-26.
- [79]Jung E, Shin H, Lee B-H, et al. Atomic-level tuning of Co-N-C catalyst for high-performance electrochemical H₂O₂ production [J]. Nature materials, 2020, 19(4): 436-42.
- [80]Yu K, Guan S, Zhang W, et al. Engineering Asymmetric Electronic Structure of Co-N-C Single-Atomic Sites Toward Excellent Electrochemical H₂O₂ Production and Biomass Upgrading [J]. n/a(n/a): e202502383.
- [81]Gong H, Wei Z, Gong Z, et al. Low-Coordinated Co-N-C on Oxygenated Graphene for Efficient Electrocatalytic H₂O₂ Production [J]. 2022, 32(5): 2106886.
- [82]Li B-Q, Zhao C-X, Liu J-N, et al. Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide Synergistically Catalyzed by Atomic Co-N-C Sites and Oxygen Functional Groups

- in Noble-Metal-Free Electrocatalysts [J]. 2019, 31(35): 1808173.
- [83] Jia Y, Xue Z, Yang J, et al. Tailoring the Electronic Structure of an Atomically Dispersed Zinc Electrocatalyst: Coordination Environment Regulation for High Selectivity Oxygen Reduction [J]. 2022, 61(2): e202110838.
- [84] Yang X, Zeng Y, Alnoush W, et al. Tuning Two-Electron Oxygen-Reduction Pathways for H₂O₂ Electrosynthesis via Engineering Atomically Dispersed Single Metal Site Catalysts [J]. 2022, 34(23): 2107954.
- [85] Yamada Y, Yoneda M, Fukuzumi S. High and robust performance of H₂O₂ fuel cells in the presence of scandium ion [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(6): 1698-701.
- [86] Jung E, Shin H, Hooch Antink W, et al. Recent Advances in Electrochemical Oxygen Reduction to H₂O₂: Catalyst and Cell Design [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(6): 1881-92.
- [87] Ji Y, Liu Y, Zhang B-W, et al. Morphology engineering of atomic layer defect-rich CoSe₂ nanosheets for highly selective electrosynthesis of hydrogen peroxide [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(37): 21340-6.
- [88] Li H, Zheng B, Pan Z, et al. Advances in the slurry reactor technology of the anthraquinone process for H₂O₂ production [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2018, 12(1): 124-31.
- [89] Jiang K, Back S, Akey A J, et al. Highly selective oxygen reduction to hydrogen peroxide on transition metal single atom coordination [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3997.
- [90] Xu Z, Ma J, Shi M, et al. Biomass based iron and nitrogen co-doped 3D porous carbon as an efficient oxygen reduction catalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 523: 144-50.
- [91] Takeyasu K, Furukawa M, Shimoyama Y, et al. Role of Pyridinic Nitrogen in the Mechanism of the Oxygen Reduction Reaction on Carbon Electrocatalysts [J]. 2021, 60(10): 5121-4.
- [92] Kim H W, Ross M B, Kornienko N, et al. Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(4): 282-90.
- [93] Liu J, Jia Q, Long J, et al. Amorphous NiO as co-catalyst for enhanced visible-light-driven hydrogen generation over g-C₃N₄ photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 222: 35-43.
- [94] Tang C, Wang H-F, Chen X, et al. Topological Defects in Metal-Free Nanocarbon for Oxygen Electrocatalysis [J]. 2016, 28(32): 6845-51.
- [95] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4394-403.
- [96] Wu Y, Ding Y, Han X, et al. Modulating coordination environment of Fe single atoms for high-efficiency all-pH-tolerated H₂O₂ electrochemical production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121578.
- [97] Zhou L, Hu Z, Zhang C, et al. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 111: 131-6.
- [98] Barros W R P, Reis R M, Rocha R S, et al. Electrogenation of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 104: 12-8.

-
- [99]Gao J, Yang H b, Huang X, et al. Enabling Direct H₂O₂ Production in Acidic Media through Rational Design of Transition Metal Single Atom Catalyst [J]. Chem, 2020, 6(3): 658-74.
- [100]Han L, Sun Y, Li S, et al. In-Plane Carbon Lattice-Defect Regulating Electrochemical Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide Production over Nitrogen-Doped Graphene [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(2): 1283-8.
- [101]Yue B, Lin L, Lei Y, et al. O, N Coordination-Mediated Nickel Single-Atom Catalysts for High-Efficiency Generation of H₂O₂ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(28): 33665-74.
- [102]Rawah B S, Li W. Electrocatalytic generation of hydrogen peroxide on cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(12): 2296-305.
- [103]Wang M, Dong X, Meng Z, et al. An Efficient Interfacial Synthesis of Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets for Electrochemical Hydrogen Peroxide Production [J]. 2021, 60(20): 11190-5.
- [104]Jung E, Shin H, Lee B H, et al. Atomic-level tuning of Co-N-C catalyst for high-performance electrochemical H₂O₂ production [J]. Nature materials, 2020, 19(4): 436-42.

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

发表的学术论文：

- [1] Liu Z, **Zhang B**, Liu Y, et al. A Ni single-atom catalyst for advanced environmental disinfection based on electrochemical production of hydrogen peroxide [J]. **Journal of Materials Chemistry A**, 2025,13(15):10683-93. (除导师外第一作者, **WOS: 001445844900001**, 影响因子: **10.6**)

致谢

在这段学术探索的征程中，无数的支持与帮助如熠熠星光，照亮我前行的道路，在此，我满怀感恩，倾诉心声。

我要将最诚挚的敬意与感谢，献给我的导师刘志坚老师。从课题的选题伊始，您便以高瞻远瞩的学术眼光，为我指引方向，让我得以在复杂的研究领域中找准定位。在实验推进的艰难时刻，面对棘手的难题，您总是耐心倾听我的困惑，而后凭借深厚的专业知识与丰富的经验，为我拨云见日，给出一针见血的指导。您严谨的治学态度，如同高悬的明镜，时刻督促我在学术道路上不得有丝毫懈怠，激励我不断追求卓越。您的言传身教，不仅让我在专业知识上收获满满，更在学术精神与科研素养上为我树立了永恒的标杆。

感谢杨维结老师，您同样是我科研旅程中不可或缺的引路人。在日常的研究工作里，您总是细致入微地关注着我的进展，从实验细节的把控到数据处理的方法，您都手把手地悉心教导。当我在研究中遭遇挫折，情绪低落时，您温暖的鼓励与安慰，如同春风化雨，给予我重新振作的勇气与力量。您的关怀备至，让我在紧张的科研氛围中感受到如家人般的温暖，使我能够心无旁骛地投身于研究之中。

我也要深深感谢我的同门们。在实验室的日日夜夜，我们并肩作战，共同攻克一个又一个难关。还记得那些激烈讨论的场景，思维的火花在碰撞中绽放，我们相互启发，相互学习。在实验忙碌时，大家齐心协力，毫无保留地分享实验技巧与经验，给予彼此最坚实的支持。每一次成功的喜悦，我们一同欢呼庆祝；每一次失败的沮丧，我们相互陪伴鼓励。是你们，让枯燥的科研生活充满了欢声笑语，成为我宝贵的回忆。

最后，我要把无尽的感恩献给我的父母。在漫长的求学生涯中，你们始终是我最强有力的后盾。无论遇到多少困难，你们都坚定地支持我追求梦想，给予我无条件的信任与关爱。你们用辛勤的付出，为我创造良好的学习条件，默默承担起生活的压力，让我能够全身心地投入到学业中。你们的牵挂与叮嘱，时刻温暖着我的心灵，是我不断前进的动力源泉。

感恩所有在我学术道路上给予帮助的人，这份情谊，我将永远铭记于心，化作不断进取的力量，砥砺前行。

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	纪文静	副教授	北京科技大学 建筑环境与能 源应用工程系	供热、供燃气、通 风及空调工程
答辩委员 1	高月芬	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 2	杜亚荣	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	韩旭	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	李晓静	讲师	华北电力大学 动力工程系	动力工程及工程热 物理