

电催化氧还原制备H₂O₂方法及应用进展

赵思栋, 齐丽红, 杨金星, 徐 勇, 叶 伟, 刘 飞, 左国民*

陆军防化学院, 北京

收稿日期: 2023年5月12日; 录用日期: 2023年7月11日; 发布日期: 2023年7月18日

摘 要

H₂O₂因其氧化性及环境友好性而广泛应用于生化消毒领域, 在纺织、造纸、水处理等行业中需求也逐年增加。蒽醌法是目前工业生产H₂O₂的主要方法, 但该方法涉及多步反应, 过程溶液处理难, 电解法、异丙醇氧化法、氢氧直接合成法等也存在能耗高和安全系数低等问题。电催化氧还原制备法是一种便捷、经济和环境友好的方式, 具有反应条件简单、生产过程清洁、反应过程安全等优点。本文阐述了电催化氧还原制备过氧化氢的基本原理, 结合近年来的研究成果归纳了该方法制备H₂O₂的主要技术进展, 分析了影响制备效率的关键影响因素, 展望了利用氧还原法快速原位制备H₂O₂并应用于洗消领域的新发展方向。

关键词

H₂O₂, 应用, 氧还原, 机理, 影响因素, 催化剂

Progress on Preparation and Application of H₂O₂ Produced by Electrocatalytic Oxygen Reduction

Si Yue Zhao, Lihong Qi, Jinxin Yang, Yong Xu, Wei Ye, Fei Liu, Guomin Zuo*

Institute of NBC Defense, PLA Army, Beijing

Received: May 12th, 2023; accepted: Jul. 11th, 2023; published: Jul. 18th, 2023

Abstract

Hydrogen peroxide is widely used in the field of biochemical disinfection due to its oxidizing and environmentally friendly properties, and its demand in industries such as textiles, paper making, and water treatment is also increasing year by year. The anthraquinone method is currently the

*通讯作者。

main method for industrial production of hydrogen peroxide, but it involves multi-step reactions and is difficult to treat the process solution. Electrolysis, isopropanol oxidation, and direct synthesis of hydrogen and oxygen also have high energy consumption and low safety factors. The electrocatalytic oxygen reduction preparation method is a convenient, economical, and environmentally friendly method, which has the advantages of simple reaction conditions, clean production process, and safe reaction process. This article elaborates on the basic principle of electrocatalytic oxygen reduction to prepare hydrogen peroxide, summarizes the main technological progress of this method in preparing hydrogen peroxide, analyzes the key influencing factors on preparation efficiency, and looks forward to the new development direction of using oxygen reduction method to quickly prepare hydrogen peroxide in situ and apply it in the field of washing and disinfection.

Keywords

Hydrogen Peroxide, Application, Oxygen Reduction, Mechanism, Influencing Factors, Catalyzer

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

H_2O_2 具有较强的氧化性和漂白能力, 同时其自身分解为环境友好的水和氧气, 被称为“最清洁”的化工产品, 在生产、生活的诸多领域都有应用, 如造纸、纺织、环境治理等, 可对织物、纸浆等进行漂白处理, 对废纸进行回收脱墨处理等。尤其是 H_2O_2 良好的氧化性使得其在消毒领域备受关注, H_2O_2 及其复合体系可以对空气及水体中污染物进行杀菌消毒, 对危化品及生化战剂进行洗消处置等。 H_2O_2 在各领域需求逐渐增多, 因此工业化大规模生产 H_2O_2 十分必要。目前全世界总产量的 95% 的 H_2O_2 都采用蒽醌(AQ)生产工艺生产, 蒽醌法的催化剂通常采用 Pd 或 Ni 及其相关材料, 生产中涉及蒽醌的氢化反应和蒽氢醌(AHQ)的氧化反应, 通过对浓缩提取得到多样化浓度的产品, 过程溶液需后续进一步处理[1]。该方法生产成本低, 适合于规模化生产。但其工艺相对复杂, 对生产运输过程的安全和过程溶液的无害化处理要求高, 难以满足小型化自制的发展需求。工业化使用的 H_2O_2 生产方法还有电解法、异丙醇氧化法、氢氧直接合成法等, 均存在能耗高、安全系数低、环境污染大等问题, 难以大范围推广, 因此亟需开发 H_2O_2 的小型化便捷生产工艺。电催化氧还原法为 H_2O_2 的生产制备提供了一种便捷、经济和环境友好的方式, 它能有效地解决蒽醌间接合成和氢氧直接合成过程中存在的大部分问题, 具有反应条件简单、生产过程清洁、反应过程安全等优点, 逐渐成为新的发展方向。电催化氧还原反应主要依赖阴极负载催化剂的催化作用, 近年来国内外对该领域的研究重点也集中于此。本文基于氧还原反应基本原理和影响因素, 重点对近年来氧还原催化剂及制备方法的发展进行综述。

2. 电催化氧还原制备 H_2O_2 基本原理

氧还原反应(ORR)有两条竞争的两条反应路径: 生成 H_2O 的四电子($4e^-$)路径和生成 H_2O_2 的两电子($2e^-$)路径, 反应方程式如表 1。氧还原反应的具体过程中, 溶解于电解质中的氧气在催化剂表面转变为吸附态氧(O_2^*), 吸附态氧经二电子或四电子途径分别生成 H_2O_2 或 H_2O (如图 1), 两者存在竞争关系, 制备 H_2O_2 应重点关注二电子途径。一般认为, 到 H_2O_2 的 $2e^-$ ORR 途径涉及两个电子-质子耦合转移和一个反应中间体(OOH^*) [1], 见(1)~(4)式。催化剂与 OOH^* 中间体之间的键合强度决定了反应产物。因此, ORR 过程的最终产物强烈地依赖于电化学催化剂。

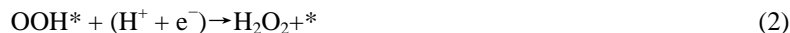


Table 1. Oxygen reduction reaction equation and standard equilibrium potential

表 1. 氧还原反应方程式及标准平衡电位

电解质	电子转移数	反应方程式	标准平衡电位 (可逆氢电极)
碱性 (pH = 13)	4e ⁻	O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	1.23
	2e ⁻	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → HO ₂ ⁻ + OH ⁻	0.74
酸性 (pH < 11.6)	4e ⁻	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1.23
	2e ⁻	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	0.70

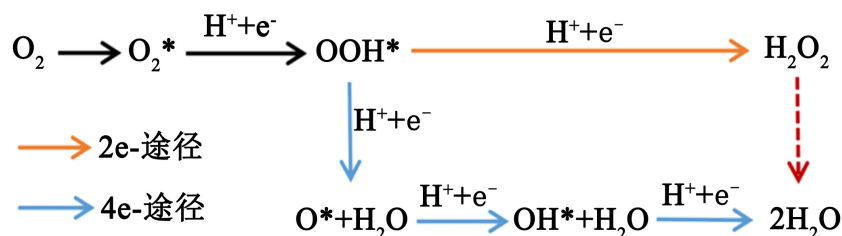


Figure 1. Schematic diagram of oxygen reduction reaction mechanism under acidic conditions

图 1. 酸性条件下氧还原反应机理示意图

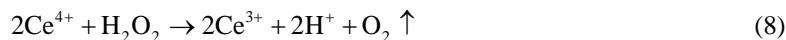
评估电催化性能最常见的方法是使用旋转环盘电极(RRDE), RRDE 采用三电极体系(如图 2), 在反应时溶液中的氧随着中心盘电极(通常为玻碳电极)的旋转由电解质携带输送到盘电极表面引起还原反应, 生成的 H₂O₂ 通过液体切向运动进一步转移到环电极(通常为 Pt 电极)上, 产生正电流, 得到电流数据。量化 H₂O₂ 的浓度常用采用硫酸铈 Ce(SO₄)₂ 滴定法, 其原理是 H₂O₂ 将 Ce⁴⁺ 的黄色溶液还原为无色的 Ce³⁺。Ce⁴⁺ 的浓度可以在 316 nm 的波长下利用紫外可见分光光度计进行测定[2], H₂O₂ 的浓度可以按式(8)、(9)计算得出。

$$\text{H}_2\text{O}_2(\%) = \frac{200 \times I_r}{(N \times I_d) + I_r} \quad (5)$$

$$n = \frac{4 \times I_d}{I_d + I_r / N} \quad (6)$$

$$\text{法拉第效率} \% = \frac{2CVF}{n} \quad (7)$$

式(5)~(7)中: I_r 为环盘电流; I_d 为圆盘电流; N 为环盘电极收集效率, 通常由 RRDE 电极采用铁氰化钾法进行测定; C 为 H₂O₂ 浓度(mol/L); V 为电解液体积(L); F 为法拉第常数(96485 c/mol)。



$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2\Delta C_{\text{Ce}^{4+}} \quad (9)$$

通过计算得到的催化剂在反应中的转移电子数越接近 2、过氧化氢的选择性越高则说明氧气更倾向于通过二电子过程生成过氧化氢, 催化剂的性能也就越好。同时在同一构型的反应体系内, 法拉第效率

越高则电流效率越高，也能反应更优的催化剂氧还原性能。

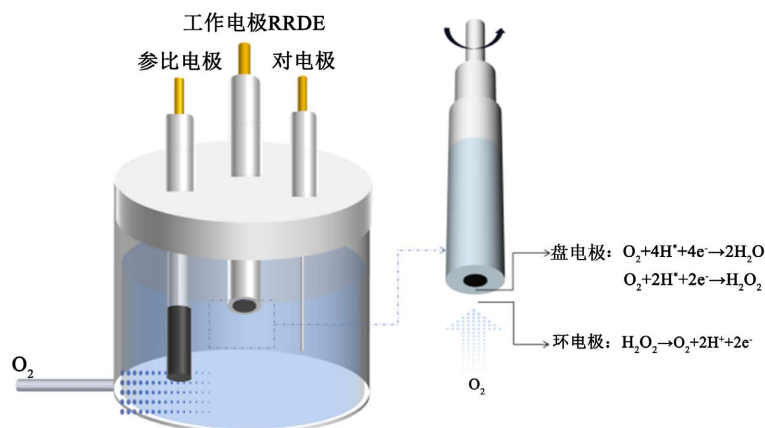


Figure 2. Schematic diagram of RRDE device in a three electrode electrochemical battery
图 2. 在三电极电化学电池中的 RRDE 装置的示意图

通过计算得到的催化剂在反应中的转移电子数越接近 2、过氧化氢的选择性越高则说明氧气更倾向于通过二电子过程生成过氧化氢，催化剂的性能也就越好。同时在同一构型的反应体系内，法拉第效率越高则电流效率越高，也能反应更优的催化剂氧还原性能。

3. 主要影响因素

电催化氧还原制备 H_2O_2 受到许多因素影响，突出的是电极材料及其负载的催化剂、电解池溶液体系和电解池的构型，各影响因素之间存在着一定的相互作用，优化相互影响对高效电催化制 H_2O_2 十分重要。

3.1. 电解池构型

合理的电解池构型可以平衡反应的进行，更易于 H_2O_2 的生成与减少产物分解。

经典的 H 电池是一种常见的氧还原制 H_2O_2 电解池，但该装置产量很低，通常用于实验室研究。除催化剂性能因素外， O_2 在电解质中的低溶解度、电极表面附近的 H_2O_2 浓度局部过高导致分解可能是限制产率的重要影响因素。在氧气溶解度低的问题上，通常采取更改电极材料的方式改进，目前使用更多的是在气体扩散电极上通过滴铸、喷枪、电沉积或压缩催化剂材料的方式来制备工作阴极。而为了防止电极表面附近 H_2O_2 的浓度过高，常见的解决思路为使用具膜电解池或分隔型电解池，控制反应器内物质的流入和流出。

在具膜电解池中，阴极和阳极被聚合物电解质膜分开，该膜在促进离子的流动的同时减少了产物交叉，可一定程度上提升 H_2O_2 的产率。Yamanaka 等[3]报道了使用带有膜的 H 电池生产 H_2O_2 溶液(如图 3)，在该系统中 H_2O_2 最大产量为 $0.289 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Xia 等人[4]报道了一种带有固体电解质层的 flow-cell (图 4)，采用阳离子和阴离子交换膜层隔开阴极与阳极，通过功能化后的碳黑催化剂进行 2e^- 氧还原反应可以获得大量浓度高达 20 wt% 的 H_2O_2 溶液。但是该结构使用了双层离子交换膜，导致电解池整体内阻增大，效率降低。因此，为了避免使用离子交换膜，Xia 等人[5]对该方法进行了改进，取消了膜结构(如图 5)，将氧还原与水氧化方法结合起来，在阳极和阴极分别负载水氧化和氧还原催化剂用以提高 H_2O_2 产率，其法拉第效率理论上可达到 200%。防止电极表面附近的 H_2O_2 浓度局部过高也可以采用多室电解池。Chen [6]等人使用由两个碳纸电极组成的无膜三室电解槽(如图 6)，将电解产品储存在中间槽室中，

通过在气体扩散电极一侧涂覆疏水聚合物使得到的 H_2O_2 溶液无法向阳极移动进而防止其分解, 连续工作两小时可以得到 $2795 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$ 溶液。

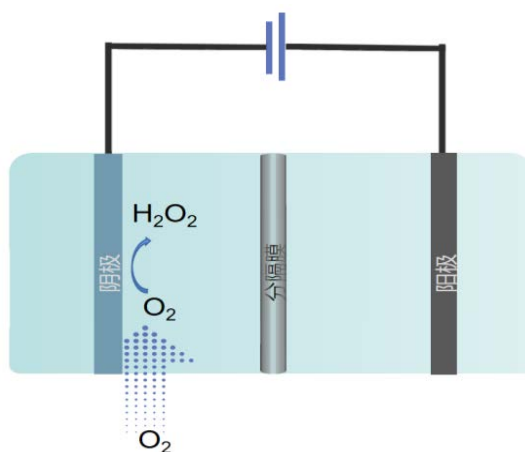


Figure 3. Schematic diagram of membrane battery structure
图 3. 具膜电池结构示意图

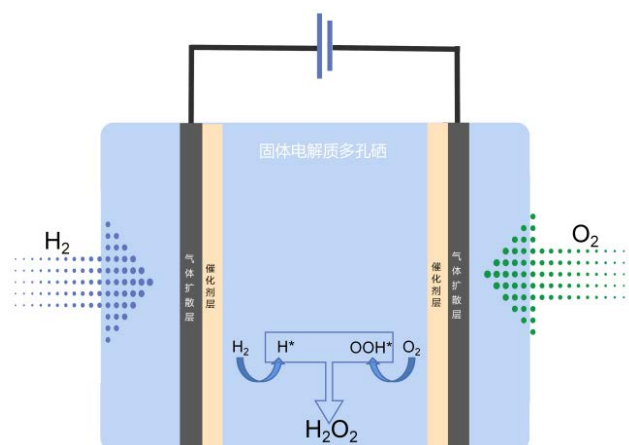


Figure 4. Production process of membrane electrolysis H_2O_2 device using solid electrolyte
图 4. 采用固体电解质的具膜电制 H_2O_2 装置生产流程

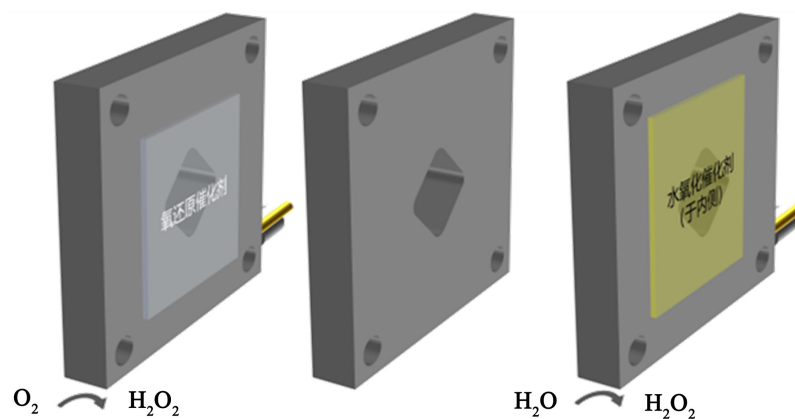


Figure 5. Membrane free electrocatalytic generation of H_2O_2 flow cell
图 5. 无膜电催化生成 H_2O_2 流动电池

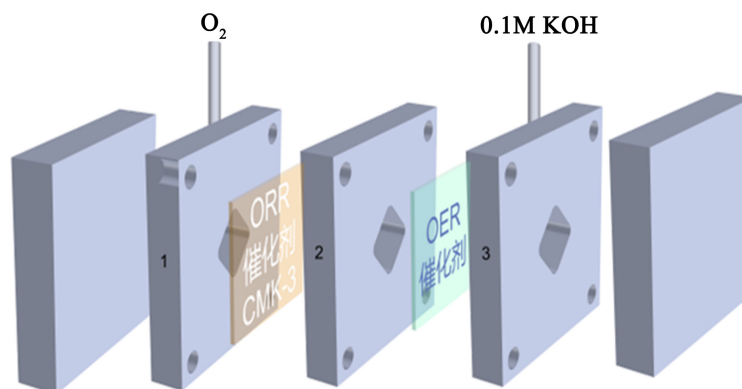


Figure 6. A three compartment electrocatalytic device for producing H_2O_2
图 6. 一种三分隔室电催化产 H_2O_2 装置

综合考虑， H_2O_2 生成装置应达到以下要求：

- ① 装置选材要求稳定， H_2O_2 的分解尽量最小化，产品交叉应尽量减少，防止生成的 H_2O_2 进一步被氧化，同时利于收集产品。
- ② 装置在足够高的电流密度和较低的应用电池电位下运行，以实现较大的生产速率和较高的电流效率。
- ③ 接近环境条件的温度和压力下运行以降低能源消耗。

3.2. 体系 pH 值

电解质的 pH 值在反应途径中起着重要的作用，其影响主要在三个方面：一是 H_2O_2 在水介质中的稳定性取决于 pH，在酸性条件下更不易分解。二是后续应用对 pH 值有着一定要求，例如 H_2O_2 在碱性介质中可用于纸张漂白工艺中；酸性介质中可用作有机合成的氧化剂，利用芬顿工艺处理危化品的最佳 pH 值通常为 3；中性介质中则应用最为广泛。三是 pH 值对催化剂电化学生产 H_2O_2 的活性、选择性和起始电位有着强烈影响，不同类型的催化剂通常表现出不同的 pH 效应，报道的催化剂适用 pH 值见表 2。

电解质的 pH 值强烈影响不同 ORR 催化剂的活性和选择性。对于贵金属基催化剂，通常在酸性环境中表现出更优异的性能。对于碳基催化剂，通常在碱性电解质中具有高选择性和起始电位，但这也并不绝对，也有学者报道了在酸性条件下性能更好的碳基催化剂，碳基催化剂的构型、掺杂和功能化的不同拥有不同的电解质，可根据应用需要对催化剂进行主观筛选与改造。对于单原子催化剂，可以通过改变不同 pH 值来调节 SACs 的活性和选择性。

结合使用条件，如消毒对象在不同酸碱环境中的消毒效果，选择适宜的电解质 pH 值和在此条件下的高选择性催化剂，能够获得更为优异的消毒效果；通过对催化剂的改造，得到可在更宽泛范围内使用的高选择性催化剂将是今后研究的重点方向。

4. 催化剂

近年来，人们提出了各种有前景的 H_2O_2 电催化剂：包括最早应用、选择性高的贵金属及其合金催化剂，原子利用率高、易于调控的单原子催化剂和成本低廉、易于改造的碳基催化剂等。

4.1. 贵金属基催化剂

贵金属曾是最有前途的通过 2e^- -ORR 生产 H_2O_2 的电催化剂，它具有过电位小、选择性高和稳定性好的优点。为了提高 2e^- 的催化性能，研究主要集中在贵金属基催化剂的结构调控上，包括电子结构、粒径、

缺陷和晶粒、载体材料类型、官能团等。

4.1.1. 杂原子掺杂贵金属催化剂

通过掺入非金属原子可以改变贵金属的电子结构与晶粒形态，从而调控其催化性能。Chang [7]等人报道了一种 $\text{Pd}^{\delta+}$ -OCNT 电催化剂，在酸性电解质中对 2e^- ORR 成 H_2O_2 具有近 100% 的选择性。X 射线衍射结构表征分析和 DFT 计算表明，部分氧化的 Pd 团簇与氧功能化的 CNT 底物之间的协同作用是高 2e^- ORR 催化活性的关键。非金属元素掺杂催化活性中心的发现为之后的单原子催化剂的原子分散奠定了理论基础。

4.1.2. 贵金属合金催化剂

贵金属合金具有两种(或更多)不同氧结合能的金属，通常对 2e^- ORR 有优异的电化学催化活性。Siahrostami [8]等首次报道了 Pt-Hg 纳米颗粒催化活性达 96%。Zheng [9]等人报道了一种 Au-Pt-NiNRs 三元金属催化剂，表现出 95% 的高催化选择性。加入更为低廉的金属成为合金，不但提高了催化活性，还降低了催化剂的成本，对于 ORR 制备 H_2O_2 的商业推广有一定的进步意义。

4.2. 单原子催化剂(SACs)

单原子催化剂(SACs)是一种活性位点为分散的金属单原子的新兴催化剂[10]，具有金属原子利用率高、稳定性高、选择性好的优点。

4.2.1. 具中心金属原子的 SACs

金属原子中心一般被认为是 ORR 的活性位点[10]。Shen 等人[11]报道了一种新的离子交换方法用于合成嵌入在一个特殊的空心 CuS_x 载体中的单原子 Pt 位点催化剂(h-Pt₁-CuS_x)，该催化剂能使分离的铂原子浓度保持在 24.8%，在高氯酸电解质中、0.05~0.7 V 的较宽电位范围内选择性高达 92~96%。作者根据软硬酸碱(HSAB)理论，利用 Pt 和 S 之间具有共价特性、Pt-S 键可以优先形成的特征，通过 S 原子的引入防止 Pt-Pt 键的形成，成功地获得了一种原子分散的铂催化剂。

4.2.2. 原子分散金属与配位原子形成的 SACs

具有原子分散金属阳离子的氮掺杂碳材料(M-N-C、M = Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu)是一种电催化领域的新兴材料家族。

Co-N-C 催化剂是一种优良的 ORR 催化剂，酸性条件下对 H_2O_2 选择性可达到 90%，DFT 计算指出通过配位方式与 N 结合的中心 Co 原子是 ORR 生成 H_2O_2 的活性中心。类似的可作为配位中心金属的还有 Fe、Ni、Cu、Mn 和 Pd 等，其形成的 M-N-C 催化剂均显示出一定的 H_2O_2 选择性[12]。

2e^- ORR 的性能还可以通过氧官能团来进一步调整。SACs 中的过渡金属位点通常与 O_2 表现出很强的键合，而氧官能团通常对改善 ORR 动力学的能力有限，并导致高过电位，过高电位对催化剂的性能又会有负影响。因此，Li 等[13]提出了一种可行的 Co-Ni_x-C 原子位点和氧官能团共改性策略，以合成一种具有过氧化氢电合成选择性的无缺陷电催化剂。通过四水合乙酸钴(II)的热解和氧化，合成了具有原子 Co-N_x-C 位点和氧官能团的碳基电催化剂(Co-POC-O)。结果表明，Co-POC-O 对 2e^- ORR 过程具有 80% 的高选择性和很强的反应活性(O_2 饱和、电解液为 0.10 M KOH、电压 0.79 V_{RHE}、电流 1 mA/cm²)，机理研究表明，Co-N_x-C 原子位点和氧官能团分别有助于过氧化氢电合成的反应活性和选择性。韩国基础科学研究所(IBS)纳米研究中心的学者发现 Co-N₄ 催化性质可以通过微调其周围原子构型来调整优化，利用这一原理，他们设计并合成了优异的 Co-N₄ 类单原子电催化剂，并对其进行氧功能化，得到的 Co₁-NG(O) 催化剂中，最佳钴含量为 1.4 wt%，在酸性(0.1 mol/L HClO₄)、中性(0.1 mol/L PBS)和碱性(0.1 mol/L KOH) 电解液中均能高效产生 H_2O_2 ，选择性约为 80% [14]。

4.3. 碳基催化剂

在 20 世纪 70 年代末, Oloman 等[15]使用石墨颗粒作为催化剂用于催化 H_2O_2 的电化学合成, 以此证明碳材料是可能的电催化氧化还原催化剂。但是纯碳材料选择性低, 通过对碳基材料进行修饰或者改性可提高 ORR 催化性能。目前普遍采取的改性方法有杂原子掺杂、引入官能团、构建不同形貌或缺陷等。

4.3.1. 杂原子掺杂碳材料

N、F、S 等杂原子掺杂到碳材料催化剂中用以提高 2e^- ORR 性能被广泛研究。

Sun 等[16]使用退火含氮离子液体(IL)改性的方法对石墨烯、Vulcan XC72R、CMK-3 等碳材料进行处理, 得到了一系列 N-掺杂炭材料, 对制备的系列 N-掺杂碳材料催化剂的 BET 表面积、ORR 电位和 2e^- ORR 电化学性能进行了系统的研究与对比, 发现其中 N-掺杂的 CMK-3 样品性能突出, 其在酸性溶液中对过氧化氢的选择性约为 95~98%, H_2O_2 产率为 $561.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{catalyst}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 在碱性溶液中法拉第效率大于 70%。他们提出在 ORR 过程中, 氮掺杂效应对过氧化氢选择性的作用比 zeta 电位和缺陷效应更重要, 氮的总量和不同类型氮种的含量会影响过氧化氢的选择性, 过氧化氢选择性与氮含量的关系呈火山变化趋势, 在低氮含量时, 氮具有有利效应, 在高氮含量条件下, 对过氧化氢的选择性并不有利, 火山顶部的氮含量在 0.8%, 因此氮含量在此附近可达到最优的 2e^- ORR 催化效果, 过高或过低都不利于 H_2O_2 的合成。因此, 为了在氮掺杂碳催化剂上最大限度地生产过氧化氢, 需要一个平衡的活性表面位点密度, 即每个 N 位点应保持彼此之间的最佳距离, 使其保持 4 电子路径最小。其他杂原子掺杂碳材料催化剂也可用于过氧化氢电化学合成。Zhao 等[17]通过掺杂不同类型和不同含量的 F 来调节多孔碳材料的电子结构, H_2O_2 的产率取决于 F 的含量, F 含量为 3.41at.% 对 H_2O_2 电合成的催化活性最好。合成的 F 掺杂多孔碳(FPC)催化剂对 H_2O_2 选择性达 97.5~83.0%, 在电压为 0.2-0.3V 范围内, H_2O_2 生产速率可达到 $112.6\sim 792.6 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{catalytic}}^{-1}$ (pH = 1, 标准氢电极)。密度泛函理论(DFT)的计算和实验表明, CF_{2,3} 掺入碳平面提高了催化剂的表面积同时使之具有层状多孔结构, 抑制 O-O 键的断裂, 促进 OOH* 的解吸, 这对 H_2O_2 的合成至关重要。

4.3.2. 表面氧功能化碳材料

碳基材料表面的氧官能团对 H_2O_2 生成的活性和选择性有很大的影响。

Lu 等[18]用浓硝酸氧化碳纳米管(CNT)得到了氧掺杂的碳纳米管(O-CNT), 在 O-CNT 的催化下, H_2O_2 浓度在 30 min 内积累至 1975 mg/L, 在碱性和中性条件下的选择性均约为 90%, 远高于相应的未氧化碳纳米管。实验结果表明, 催化剂的活性和选择性均与含氧含量呈正相关。DFT 计算与 XPS 分析表明, 浓硝酸氧化后碳纳米管会形成的几种氧官能团(-COOH 和 C-O-C), 与之相邻的碳原子是过氧化氢合成的 2e^- ORR 的活性位点。Zhu 等[19]用 KOH 处理氧化石墨烯(GO)制备了高比表面积和高电化学活性的 rGO-KOH, 对 H_2O_2 的选择性约为 100%。他们通过 XPS 分析发现 rGO-KOH 中氧官能团以 C-O-C 为主, 结合 DFT 计算证明 C-O-C 相邻的碳原子为活性位点, 这与其他研究者的结论相似, 同时他们发现高碱性的制备环境更有利于 C-O-C 的生成, 为碳材料的改性提供了参考方向。

4.3.3. 不同形貌、结构与缺陷的碳材料

碳材料催化剂的形貌和缺陷对 2e^- ORR 选择性也很重要。

Park 等[20]合成了 2e^- ORR 的高有序介孔氮掺杂碳材料。通过比较介孔氮掺杂碳和微孔氮掺杂碳的性能, 发现其介孔结构具有较高的过氧化氢选择性, 这主要是因为介孔结构可以增强催化层的传质能力。分层多孔碳(HPC) [21]也被报道具有较高的 O_2 还原活性和良好的过氧化氢选择性, 在酸性溶液中, 对 H_2O_2

的选择性为 80.9~95.0%， H_2O_2 浓度为 222.6~62.0 mmolL^{-1} (2.5 h)和相应的过氧化氢生产率 395.7~110.2 $\text{mmolh}^{-1}\text{g}^{-1}$ (pH = 1-7、-0.5 V)。HPC 在 H_2O_2 电合成方面的优异性能可能归功于其 $\text{sp}^3\text{-C}$ 键含量高、缺陷大、表面积大和对氧气的传质速度高。有学者进一步研究了具有有序介孔结构的高密度碳(CMK-3)的 2e^- ORR 性能[6]，研究发现，它在氢氧化钾溶液中对 2e^- ORR 生成 H_2O_2 具有超过 90%的高选择性，将其作为阴极催化剂制备了一种小的无膜燃料电池，在 1.6 V 的外加电池电位下，保持恒定的 46 mA 的总电流，可以在大约 2 小时内产生 0.3 wt%的 H_2O_2 。Jing 等[22]采用软模板氢键不均匀有机-有机自组合法可控合成 MCB 样品，发现 MCB-350 样品在碱性条件下表现出优越的过氧化氢电合成性能，高过氧化氢选择性 >90%和优秀的耐久性。XPS 和 DFT 计算表明，碗状结构和介孔通道对于调节流速和加速局部质量扩散至关重要，从而增强了 ORR 活性，而选择性不受影响，这一发现对今后介孔形态的构建提供了新的思路与方向。Dong 等[23]报道了一种具有含氧官能团的 HCNFs 催化剂，这种催化剂具有超亲水纳米腔，有助于将 O_2 和电解质包裹在有缺陷的活性位点周围，提供丰富的三相界面，在 0.1 mol/L KOH 中，HCNFs 具有 97.3%的高过氧化氢选择性，原位拉曼数据证实了 D1 缺陷的重要作用，理论计算揭示了边缘附近的拓扑缺陷是主要的活性位点。这项工作为设计具有超亲水性和提高 2e^- ORR 活性的三相界面催化剂开辟了一条新途径。

通过比较近年来报道的 2e^- ORR 催化剂的性能(表 2)，发现以贵金属作为改造基材的催化剂作用电解质通常为酸性，而以碳作为改造基材的催化剂则在碱性条件下效果更好；杂原子、合金、特殊官能团引入的方式都将催化剂的活性位点分散独立出来，使得反应活性面积增加从而提高了催化剂的选择性，构建缺陷可以使得催化剂的比表面积提升，同样可以提高反应活性面积以提高选择性。

Table 2. Summary of the performance of two electron oxygen reduction catalysts

表 2. 二电子氧还原催化剂性能总结

	主要改造方式	催化剂	电解质/pH	产率	选择性(%)	参考文献
贵金属基催化剂	杂原子掺杂	$\text{Pd}\delta + ^-\text{OCNT}$	0.1 M HClO_4	-	~100	[7]
		Pt SA/HSC	0.1 M HClO_4	~1950 $\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	~96	[24]
	贵金属合金	Pt-Hg	0.1 M HClO_4	-	~90	[8]
		Au-Pd	0.1 M HClO_4	-	~95	[25]
		Au-Pd-Ni	0.1 M KOH	0.0591 $\text{mmol L}^{-1} \text{h}^{-1}$	-	[9]
SACs	具中心金属原子	Pt (0.2wt%)/TiC	0.1 M HClO_4	-	~68	[26]
		Pt (0.35wt%)/TiN	0.1 M HClO_4	-	~53.1	
	原子分散金属配位	$\text{h-Pt}_1\text{-CuS}_x$	0.1 M HClO_4	~546 $\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	92 - 96	[11]
		$\text{Mo}_1/\text{OSG-H}$	0.1 M KOH PBS (pH = 10.9) PBS (pH = 8.7)	- - -	95 ± 1 86 ± 4 77 ± 3	[27]

Continued

	Co-N-C	0.1 M HClO ₄	80 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (0.5 V _{RHE}) 275 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (0.4 V _{RHE}) 813 mg L ⁻¹ h ⁻¹ (100 mA)	>90	[12]	
	Co-POC-O	0.1 M KOH	478 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (100 mA)	>80	[13]	
	Ni-N ₂ O ₂ /C	0.1 M KOH	5.9 mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	96	[28]	
	Co ₁ -NG(O)	0.1 M PBS	-	~70	[29]	
		0.1 M KOH	~418 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (50 mA)	~82		
	N-石墨(N60.7%)	碱性	1286.9 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	~75	[30]	
	FPC	pH = 1	112.6~792.6 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	97.5 - 83	[18]	
	HPCS-S	-	183.99 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (0.77 V _{RHE})	~70	[31]	
杂原子掺杂	F-mrGO(at RDE)		-	-		
	F-mrGO	0.1 M KOH	430.8 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (0.685 V _{RHE})	~100	[32]	
	F-mrGO(600)		-	~100		
	N-CMK3-IL	0.1 M KOH	561.7 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (0.1 V _{RHE})	~86	[16]	
碳基 催化 剂	氧功能化	O-CNTs	~3950 mg L ⁻¹ h ⁻¹ (50 mA)	~90	[18]	
		CNTs	-	~60		
		oxo-G/NH ₃ H ₂ O	0.1 M KOH	224.8 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ (0.2 V _{RHE})	>82	[33]
		rGO-KOH	0.1 M KOH	-	~100	[19]
	HPC	0.1 M HClO ₄	395.7~110.2 mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	80.9 - 95	[21]	
	CMK-3	0.1 M KOH	0.3 wt% (2 h) (1.6 V, 46 mA)	~90	[6]	
缺陷	o-GOMC-1	0.1 M KOH	24 ± 2 mM (16 h, 3 mA)	93 ± 1	[34]	
		0.1 M H ₂ SO ₄	-	98		
	g-N-CHNs	0.1 M PBS	-	90	[35]	
		0.1 M NaOH	-	63		

5. 结语

电催化氧化还原原理制备过氧化氢工艺流程简洁、安全绿色,可解决现有蒽醌法生产 H_2O_2 存在的工艺复杂、污染环境的缺陷,同时氧化还原反应设备可以小型化发展的优势使其能够根据需要现场制备,可以克服高浓度液体 H_2O_2 作为一类危险化学品运输受限的困难,具有较广的发展前景。ORR 制过氧化氢受到诸多因素限制,其中装置构型、pH 值与催化剂对生产效率影响较大,研究重点集中于催化剂的性能优化。未来从反应原理出发,通过原子掺杂、官能团加成、结构定向改造等方式设计制备更加高效、廉价、长效的反应催化剂,结合适宜的介质体系与反应装置,平衡 ORR 反应进行,提高 H_2O_2 选择性,将对工业化电催化氧化还原生产过氧化氢起到积极推进作用。

过氧化氢作为环境友好的消毒剂在生化消毒领域研究深入,应用广泛。用钼酸盐作为 H_2O_2 活化剂,可以将活化过酸活性氧,如遇钼酸钠的复配溶液对芥子气模拟剂 2-CEES 的氧化消毒能力与单一溶液相比有明显提高,反应速率提升近 4 倍[36]; TAED 活化 H_2O_2 可以产生氧化性更强的过氧乙酸,可以在 5 min 内达到对 HD、VX、GD 消毒彻底的效果[37]; H_2O_2 在乙酰胂的活化下可以产生过氧亚酰胺,对军用化学毒剂和甲拌磷、对氧磷、乙硫醇、乙硫醚等含磷、含硫危险化学品及氰化物等均可进行彻底消毒[38]。如果采用电催化方式实现现场制备高浓度 H_2O_2 ,可以有效解决 H_2O_2 在存储、运输中存在的安全隐患,有望应用于特种危险化学品的洗消处置行动。

参考文献

- [1] Yang, S., Verdager-Casadevall, A., Arnarson, L., *et al.* (2018) Toward the Decentralized Electrochemical Production of H_2O_2 : A Focus on the Catalysis. *ACS Catalysis*, **8**, 4064-4081. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00217>
- [2] Jiang, Y.Y., Ni, P.J., Chen, C.X., *et al.* (2018) Selective Electrochemical H_2O_2 Production through Two-Electron Oxygen Electrochemistry. *Advanced Energy Materials*, **2018**, Article ID: 1801909. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801909>
- [3] Yamanaka, I. and Murayama, T. (2008) Neutral H_2O_2 Synthesis by Electrolysis of Water and O_2 . *Angewandte Chemie*, **47**, 1900-1902. <https://doi.org/10.1002/anie.200704431>
- [4] Xia, C., Xia, Y., Zhu, P., *et al.* (2019) Direct Electrosynthesis of Pure Aqueous H_2O_2 Solutions up to 20% by Weight Using a Solid Electrolyte. *Science*, **366**, 226-231. <https://doi.org/10.1126/science.aay1844>
- [5] Xia, C., Back, S., Ringe, S., *et al.* (2020) Confined Local Oxygen gas Promotes Electrochemical Water Oxidation to Hydrogen Peroxide. *Nature Catalysis*, **3**, 125-134. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0402-8>
- [6] Chen, S., Chen, Z., Siahrostami, S., *et al.* (2018) Designing Boron Nitride Islands in Carbon Materials for Efficient Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 7851-7859. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02798>
- [7] Chang, Q., Zhang, P., Mostaghimi, A.H.B., *et al.* (2020) Promoting H_2O_2 Production via 2-Electron Oxygen Reduction by Coordinating Partially Oxidized Pd with Defect Carbon. *Nature Communications*, **11**, Article No. 2178. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15843-3>
- [8] Siahrostami, S., Verdager-Casadeval, A., Karamad, M., *et al.* (2013) Enabling Direct H_2O_2 Production through Rational Electrocatalyst Design. *Nature Materials*, **12**, 1137-1143. <https://doi.org/10.1038/nmat3795>
- [9] Zheng, Z.K., Yun, H.N., Wang, D.W., *et al.* (2016) Epitaxial Growth of Au-Pt-Ni Nanorods for Direct High Selectivity H_2O_2 Production. *Advanced Materials*, **28**, 9949-9955. <https://doi.org/10.1002/adma.201603662>
- [10] Zou, L., Wei, Y., Hou, C., *et al.* (2021) Single-Atom Catalysts Derived from Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Applications. *Small*, **17**, Article ID: 2004809. <https://doi.org/10.1002/sml.202004809>
- [11] Shen, R., Chen, W., Peng, Q., *et al.* (2019) High-Concentration Single Atomic Pt Sites on Hollow CuS_x for Selective O_2 Reduction to H_2O_2 in Acid Solution. *Chem*, **5**, 2099-2110. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.04.024>
- [12] Jung, E., Shin, H., Lee, B.H., *et al.* (2020) Atomic-Level Tuning of Co-N-C Catalyst for High-Performance Electrochemical H_2O_2 Production. *Nature Materials*, **19**, 436-442. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0571-5>
- [13] Li, B.Q., Zhao, C.X., Liu, J.N., *et al.* (2019) Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide Synergistically Catalyzed by Atomic Co- N_x -C Sites and Oxygen Functional Groups in Noble-Metal-Free Electrocatalysts. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1808173. <https://doi.org/10.1002/adma.201808173>

- [14] Jiang, K., Back, S., Akey, A.J., *et al.* (2019) Highly Selective Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide on Transition Metal Single Atom Coordination. *Nature Communications*, **10**, Article No. 3997. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11992-2>
- [15] Oloman, C. and Watkinson, A.P. (1979) Hydrogen Peroxide Production in Trickle-Bed Electrochemical Reactors. *Journal of Applied Electrochemistry*, **9**, 117-123. <https://doi.org/10.1007/BF00620593>
- [16] Sun, Y., Sinev, I., Ju, W., *et al.* (2018) Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production from Molecular Oxygen on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Catalysts. *ACS Catalysis*, **8**, 2844-2856. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03464>
- [17] Zhao, K., Yan, S., Xie, Q., *et al.* (2018) Enhanced H₂O₂ Production by Selective Electrochemical Reduction of O₂ on Fluorine-Doped Hierarchically Porous Carbon. *Journal of Catalysis*, **357**, 118-126. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.11.008>
- [18] Lu, Z., Chen, G., Siahrostami, S., *et al.* (2018) High-Efficiency Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide Catalysed by Oxidized Carbon Materials. *Nature Catalysis*, **1**, 156-162. <https://doi.org/10.1038/s41929-017-0017-x>
- [19] Zhu, J., Xiao, X., Zheng, K., *et al.* (2019) KOH-Treated Reduced Graphene Oxide: 100% Selectivity for H₂O₂ Electroproduction. *Carbon*, **153**, 6-11. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.009>
- [20] Park, J., Nabae, Y., Hayakawa, T., *et al.* (2014) Highly Selective Two-Electron Oxygen Reduction Catalyzed by Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon. *ACS Catalysis*, **4**, 3749-3754. <https://doi.org/10.1021/cs5008206>
- [21] Liu, Y., Quan, X., Fan, X., *et al.* (2015) High-Yield Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide from Oxygen Reduction by Hierarchically Porous Carbon. *Angewandte Chemie*, **127**, 6941-6945. <https://doi.org/10.1002/ange.201502396>
- [22] Jing, L., Tang, C., Tian, Q., *et al.* (2021) Mesoscale Diffusion Enhancement of Carbon-Bowl-Shaped Nanoreactor toward High-Performance Electrochemical H₂O₂ Production. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 39763-39771. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c11765>
- [23] Dong, K., Liang, J. and Wang, Y. (2021) Honeycomb Carbon Nanofibers: A Superhydrophilic O₂-Entrapping Electrocatalyst Enables Ultrahigh Mass Activity for the Two-Electron Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie*, **60**, 10583-10587. <https://doi.org/10.1002/anie.202101880>
- [24] Choi, C.H., Kim, M., Kwon, H.C., *et al.* (2016) Tuning Selectivity of Electrochemical Reactions by Atomically Dispersed Platinum Catalyst. *Nature Communications*, **7**, Article No. 10922. <https://doi.org/10.1038/ncomms10922>
- [25] Jirkovsky, J.S., Panas, I., Ahlberg, E., *et al.* (2011) Single Atom Hot-Spots at Au-Pd Nanoalloys for Electrocatalytic H₂O₂ Production. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 19432-19441. <https://doi.org/10.1021/ja206477z>
- [26] Yang, S., Tak, Y.J., Kim, J., *et al.* (2017) Support Effects in Single-Atom Platinum Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction. *ACS Catalysis*, **7**, 1301-1307. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02899>
- [27] Tang, C., Jiao, Y., Shi, B., *et al.* (2020) Coordination Tunes Selectivity: Two-Electron Oxygen Reduction on High-Loading Molybdenum Single-Atom Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 9171-9176.
- [28] Wang, Y., Shi, R., Shang, L., *et al.* (2020) High Efficiency Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide Catalyzed by Ni Single Atom Catalysts with Tetrads N₂O₂ Coordination in a Three-Phase Flow Cell. *Angewandte Chemie*, **59**, 13057-13062. <https://doi.org/10.1002/anie.202004841>
- [29] Gao, J., Yang, H.B., Huang, X., *et al.* (2020) Enabling Direct H₂O₂ Production in Acidic Media through Rational Design of Transition Metal Single Atom Catalyst. *Chem*, **6**, 658-674. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.12.008>
- [30] Zhang, J., Zhang, G., Jin, S., *et al.* (2020) Graphitic N in Nitrogen-Doped Carbon Promotes Hydrogen Peroxide Synthesis from Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Carbon*, **163**, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.084>
- [31] Chen, G., Liu, J., Li, Q., *et al.* (2019) A Direct H₂O₂ Production Based on Hollow Porous Carbon Sphere-Sulfur Nanocrystal Composites by Confinement Effect as Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Nano Research*, **12**, 2614-2622. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2496-3>
- [32] Kim, H.W., Ross, M.B., Kornienko, N., *et al.* (2018) Efficient Hydrogen Peroxide Generation Using Reduced Graphene Oxide-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Nature Catalysis*, **1**, 282-290. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0044-2>
- [33] Han, L., Sun, Y., Li, S., *et al.* (2019) In-Plane Carbon Lattice-Defect Regulating Electrochemical Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide Production over Nitrogen-Doped Graphene. *ACS Catalysis*, **9**, 1283-1288. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03734>
- [34] Sa, Y.J., Kim, J.H. and Joo, S.H. (2019) Active Edge Site-Rich Carbon Nanocatalysts with Enhanced Electron Transfer for Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 1100-1105. <https://doi.org/10.1002/anie.201812435>
- [35] Iglesias, D., Giulliani, A., Melchionna, M., *et al.* (2018) N-Doped Graphitized Carbon Nanohorns as a Forefront Electrocatalyst in Highly Selective O₂ Reduction to H₂O₂. *Chem*, **4**, 106-123. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.013>

-
- [36] 张磊, 习海玲, 王琦, 等. “过氧化物/钼酸盐”体系对芥子气及其模拟剂消毒反应动力学与机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 防化研究院, 2011: 1-62.
- [37] 齐丽红. 固体二元过氧酸消毒剂的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 防化学院, 2010: 1-120.
- [38] 肖博仁. 过氧亚酰胺活化生成机制及消毒应用[D]: [硕士学位论文]. 北京: 防化学院, 2021: 1-125.