

电化学方法制备H₂O₂催化剂研究进展

韩涛¹, 胡俊华¹, 郭子琪², 孙君沅², 姚奕江², 叶浩楠³, 王晓霞^{1*}

¹华东理工大学机械与动力工程学院, 上海

²华东理工大学材料科学与工程学院, 上海

³华东理工大学化工学院, 上海

收稿日期: 2022年8月23日; 录用日期: 2022年10月22日; 发布日期: 2022年11月2日

摘要

通过氧的电化学反应制备H₂O₂, 是一种绿色环保、易于实现的新能源利用途径, 近年来受到了广泛的关注, 有望成为目前工业蒽醌法的替代工艺。有效实现这一工艺的根本条件是使用低成本、高效的电催化剂, 这也是决定H₂O₂生产效率的关键因素。本文综述了近几年通过2电子氧化还原路径直接制备H₂O₂所取得的进展, 着重介绍了催化剂结构、组成与催化活性之间的依赖关系以及相关催化机制, 最后, 对2电子氧还原催化剂的发展给出了展望。

关键词

过氧化氢, 2电子氧还原反应, 催化剂, 电化学

Recent Advances in Catalysts for Electrochemical Methods of H₂O₂ Production

Tao Han¹, Junhua Hu¹, Ziqi Guo², Junfeng Sun², Yijiang Yao², Haonan Ye³, Xiaoxia Wang^{1*}

¹School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai

²School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai

³School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai

Received: Aug. 23rd, 2022; accepted: Oct. 22nd, 2022; published: Nov. 2nd, 2022

Abstract

Direct electrochemical production of hydrogen peroxide (H₂O₂) through two-electron oxygen electrochemistry is an effective way to utilization of green energy, which has attracted widespread

*通讯作者。

文章引用: 韩涛, 胡俊华, 郭子琪, 孙君沅, 姚奕江, 叶浩楠, 王晓霞. 电化学方法制备 H₂O₂ 催化剂研究进展[J]. 纳米技术, 2022, 12(4): 258-269. DOI: 10.12677/nat.2022.124026

attention in recent years and has emerged as the most promising method to replace the traditional anthraquinone process. The practical application of these processes depends greatly on the low-cost and highly effective catalysts, which are also the determining factor for the H_2O_2 production efficiency. Herein, we review the advances in electrochemical H_2O_2 production through a two-electron Oxygen Reduction Reaction (ORR). We focus on the relationship between the unique structure-, component-, and composition-dependent electrochemical performance, as well as the related catalytic mechanisms. Finally, the perspective on the development of the catalysts for two-electron ORR is provided.

Keywords

Hydrogen Peroxide (H_2O_2), Two-Electron Oxygen Reduction Reaction, Catalysts, Electrochemistry

Copyright © 2022 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. 概述

过氧化氢是一种重要的化学物质, 被列为世界上 100 种最重要的化学品之一, 在工业、医药 and 环境保护等领域有着广泛的应用[1]。它的氧化能力强于氯、二氧化氯和高锰酸钾, 在环境中自然分解成水和氧气, 不产生有害化学残留物, 因此, 比其它氧化剂更安全、绿色环保。截至 2020 年, 我国过氧化氢的产能为 1460 万吨/年, 预测 2025 年中国过氧化氢需求量将达 2379 万吨, 其重要性不言而喻[2]。

目前, H_2O_2 的主要生产途径是通过蒽醌在有机溶剂中与 H_2 发生氢化反应后, 再与空气或氧气进行逆流氧化来间接制造, 即蒽醌法[3]。蒽醌法是生产 H_2O_2 最广泛的工艺, 尽管该工艺适合大规模生产, 但是它并不“绿色”, 需要进行杂质分离和浓缩, 这是一个高能耗的过程。此外, H_2O_2 的不稳定性也对运输造成了一定安全隐患, 使运输、存储成本增高。另一种途径是由氢气和氧气通过催化工艺直接合成, 该途径可连续分散生产 H_2O_2 。但是, H_2O_2 的选择性和产率通常很低, 并且 H_2 和 O_2 的混合易爆特性所涉及的安全问题进一步阻碍它的实际应用[4] [5]。基于上述缺点, 人们越来越关注开发直接、高效和经济的 H_2O_2 生产方法。

电化学方法制备过氧化氢具有操作简单、绿色环保、可分散式制取的特点, 吸引了广泛的关注。更重要的是, 电化学产生双氧水的装置可以与可再生能源系统, 如风能、太阳能联动使用, 由可再生能源提供电能实现氧的电化学过程, 产生双氧水, 这一系统特别适用于风能、太阳能富集的偏远地区, 从而解决过氧化氢存储、运输问题。尽管电化学方法具有许多优点, 但电化学反应动力学非常复杂, 通常水氧化或氧还原都具有较高的过电位, 这严重限制了 H_2O_2 电合成的能量效率。因此, 寻找具有高反应活性和高选择性的电产 H_2O_2 催化剂具有十分重要的意义。

本文综述了电化学生产 H_2O_2 的研究进展, 主要侧重于电化学 2 电子氧还原方法制备 H_2O_2 过程中涉及到的电催化材料, 总结了电催化剂的结构、组成等对催化性能的影响。

2. 电化学氧还原制备 H_2O_2 催化剂

电化学氧还原是一个多电子反应过程, 氧气可以通过 4 电子路径被还原生成水, 或通过 2 电子路径生成双氧水。同时, 生成的双氧水可以继续获得 2 个电子被还原成水, 或者失去 2 个电子被氧化成氧气。由于氧还原过程涉及复杂的多电子转移, 使催化剂的选用变得十分重要, 是电化学制备过氧化氢的关键

材料之一。早期对于 2 电子氧还原催化制备过氧化氢的研究主要集中在碱性条件，但是碱性条件下的双氧水不稳定、易分解、应用领域较少。由于酸性/中性条件下过氧化氢具有更高的稳定性和更广泛的应用范围，近几年，对于酸性条件及中性条件下电化学制备过氧化氢的研究更广泛地开展起来。到目前为止，已有不同种类的 2 电子氧还原催化剂被研究、报道，主要包括贵金属及其合金催化剂、碳基催化剂和过渡金属化合物催化剂。

2.1. 贵金属催化剂

在各类催化材料中，贵金属(铂、金、钯、铑、钌等)一直表现着最优的催化活性。Marković 等人在 Au (111)和 Au (110)面首次观察到 2 电子氧还原过程，各种 Au 纳米结构随后被广泛研究[6] [7]。已有报道指出含有 25 个原子的金团簇在碱性条件下电化学制备双氧水的选择性可达 90%，这来源于氧分子与金团簇之间有效的电子转移[8]。由于金基催化剂的催化活性和选择性很大程度上与晶面取向及其表面能相关，因而通过调节 Au 纳米颗粒的结构，Amal 等人构造出含有高指数晶面的 Au-Ni 和 Au-Ni-Pt 核壳结构纳米棒，对于电化学制备 H_2O_2 具有很高的选择性和活性。在过电位为 150 mV 的条件下，Au-Ni-Pt 核壳结构纳米棒的选择性和活性分别达到 95% 和 1.01 mA/cm^2 [9]。最近，Xia 和 Shao 课题组报道了一种具有核壳结构的 $Pd@Au_xPd_{1-x}$ 纳米立方体电催化剂，研究表明，壳的厚度和元素组成对催化剂选择性有很大影响。如图 1 所示，通过调控{100}晶面和表面 Au/Pd 的比例，当壳结构组成为 $Au_{0.95}Pd_{0.05}$ 时，其最高 H_2O_2 选择性可达 93%~100% (电位区间 0.4~0.7 V) [10]。

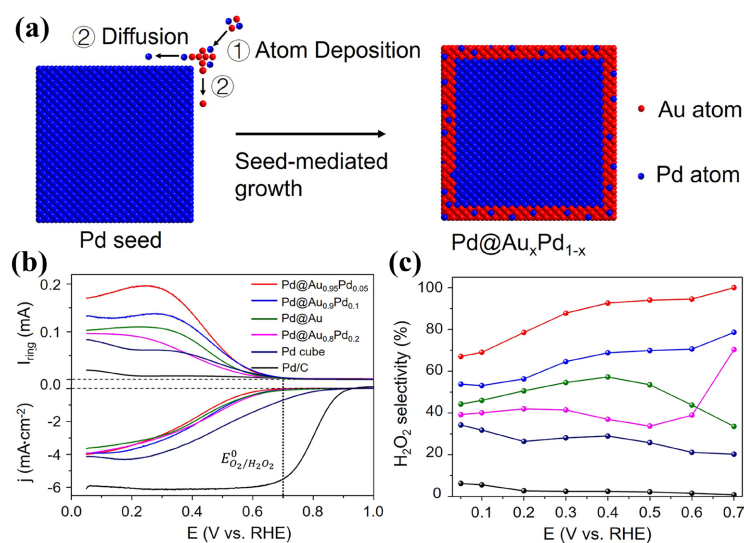


Figure 1. (a) Preparative schematic illustration of $Pd@Au_xPd_{1-x}$ nanocubes; (b) Polarization curves and (c) H_2O_2 selectivity of $Pd@Au_{0.95}Pd_{0.05}$ nanocubes [10]

图 1. (a) 制备 $Pd@Au_xPd_{1-x}$ 纳米立方体催化剂的示意图; (b) $Pd@Au_{0.95}Pd_{0.05}$ 的极化曲线及(c) 对应的 H_2O_2 选择性[10]

与金相比，贵金属铂和钯具有更强的氧气吸附性能，常被用作 4 电子氧还原的催化材料，因而铂和钯通常要与对氧气有弱吸附性能的材料形成合金使用，以提高其作为 2 电子氧还原催化剂的选择性。对于 Au-Pd 合金催化剂的研究表明，合金中 Au 与 Pd 的含量对生成 H_2O_2 的选择性有很大影响。通过密度泛函理论计算(DFT)及实验结果推断，催化剂颗粒表面被金原子包围的钯原子在很大程度上阻碍了 O-O 键的断裂，因而表现出更高的 H_2O_2 选择性[11] [12]。

对于 2 电子氧还原, 其反应过程涉及到一种中间产物即为*OOH, 理想的催化剂应对 O₂ 分子有较强的吸附能力, 同时, 对于*OOH 易于脱附。理论计算与实验结果都表明, 当铂纳米颗粒与 Hg 形成合金后, 其选择性和活性均有提高, 在 0.2~0.4 V 范围内, 生产 H₂O₂ 的效率可达 96%, 电流密度可达 3 mA/cm², 基本上达到 2 电子氧还原的极限电流密度。而且, 该催化剂在反应条件下表现出了很好的稳定性, 在氧气饱和的 HClO₄ 溶液中循环 8000 次后, 没有发生催化活性的下降[13]。基于与 Hg 合金化后铂催化剂性能的提高, Stephens 等人系统地研究了 Hg 修饰的不同贵金属对 H₂O₂ 生产的性能影响。结果表明, Pd-Hg 催化活性最高, 在 0.35~0.55 V 的电位区间, 其 H₂O₂ 选择性达到 95%。在 50 mV 的过电位条件下, Pd-Hg/C 的质量活性是 Pt-Hg/C 的 5 倍, 同时, 该催化剂经过 8000 次循环后仍保持很好的活性[14]。

单原子催化剂, 即具有催化活性的金属以原子状态分散, 最近在催化领域引起了广泛的关注。由于其单原子的分散状态, 可以使催化剂原子利用率达到最大, 同时, 提高了其质量比活性。Von Weber 等人研究了沉积在氧化铌上 Pt_n 纳米团簇的 ORR 性能, 发现 H₂O₂ 选择性随着团簇尺寸的增加而减小, 当 Pt 原子数为 1 时选择性最大[15]。据此, Lee 等人制备了负载在 TiN 上的铂单原子催化剂(Pt/TiN), 载体上的 N 空位在很大程度上起到了稳定铂原子的作用。当铂的质量百分含量为 0.35 wt% 时, 表现出最高的 H₂O₂ 选择性[16]。他们又将单原子铂负载在 TiC 载体上(Pt/TiC), 表现出比 Pt/TiN 更高的选择性、活性和稳定性[17]。

碳材料也可以作为单原子铂催化剂的载体, 但由于碳载体与金属原子之间的相互作用较弱, 需要对其进行表面修饰。最近, Choi 等人研究发现大量硫掺杂的 ZIF 衍生碳可以有效地稳定原子分散的铂, 使其载量达到 5 wt%。这种铂单原子负载在含硫碳基体上的催化剂(Pt/HSC)具有较高的 H₂O₂ 选择性, 避免 H₂O₂ 的进一步分解或还原, 其选择性可达 96%。Joo 等人采用 SiO₂ 保护层包覆在碳载贵金属前驱体外面, 在热活化制备单原子催化剂的过程中, SiO₂ 层在单原子催化剂制备过程中起到了稳定铂单原子的作用, 有利于形成高含量的单原子贵金属催化剂[18]。Li 等人还报道了负载于中空 CuS_x 载体上的单原子铂催化剂, 其铂的百分含量达到 24.8 at%, 这一催化剂在酸性条件下, 0.05~0.7 V 的电位区间中, 2 电子 ORR 的选择性达到 92%~96% [19]。

大量研究已经阐明了*OOH 中间体与催化剂表面的结合以及 O-O 键的保留对 2 电子反应路径具有重要作用。理想情况下, 催化剂表面应对 O₂ 分子具有强烈吸附性, 以诱导*OOH 的形成, 同时, 表现出对*OOH 的弱吸附, 以便于其从催化剂表面脱附生成 H₂O₂。*OOH 中间体在催化剂表面停留时间过长会导致*OOH 解离(O-O 键断裂), 从而形成*O 和*OH 中间产物并最终还原为 H₂O。氧分子在贵金属催化剂表面的吸附方式主要有两种, 为“单址”吸附和“双址”吸附, 单址吸附即只有一个氧原子与铂表面接触, 这种方式有助于*OOH 中间体从催化剂表面脱附, 从而提高 H₂O₂ 的生成率; 而双址吸附时两个氧原子都被吸附在催化剂表面, 中间体不容易脱附, 从而 O-O 键更易断裂生成水。对贵金属的掺杂合金、表面包覆等都是为了创造更多的单址吸附位点, 进而提高 H₂O₂ 的选择性。

2.2. 碳基材料

2.2.1. 多孔碳材料

由于贵金属材料的稀缺性, 因而价格高昂, 使电化学制备 H₂O₂ 成本增加, 并不适用于大规模生产。而碳材料具有导电性好、比表面积高、结构容易调控等诸多优点, 近年来被广泛用作新能源材料, 其作为电化学催化剂也表现出一定的优势。研究表明, 碳材料的表面缺陷和孔隙率(孔径和孔密度)在很大程度上影响质量传输, 同时, 为 H₂O₂ 的产生提供额外的活性位点[20]。

碳基材料的孔结构对于 2 电子 ORR 催化剂活性和选择性的影响也被广泛地研究。与微孔结构相比, 介孔结构提供了更高的电化学活性、选择性和稳定性。通过协同光谱表征和密度泛函理论计算, sp² 型缺

陷,特别是具有非六边形环的双空位缺陷,被确定为双电子途径的活性位点[21]。这一概念被广泛应用到实际的 H_2O_2 生产[22] [23],具有周期性六边形阵列结构的石墨有序介孔碳(GOMC)催化剂表现出比基底平面碳纳米管(CNT)高约 28 倍的质量比活性, H_2O_2 选择性超过 90%。借助 Tafel 曲线和电化学阻抗谱分析,发现通过边缘富集和氧化设计可以提高异质电子转移速度,较快的异质外层电子转移能力(O_2 活化)是决定 H_2O_2 生成速度的重要步骤。

近年来,金属有机骨架(MOFs)结构,一种由金属离子和有机配体组成的晶体配位化合物,作为新型功能化碳材料的优良前驱体受到了广泛的关注[24]。金属有机骨架具有结构多样、易于功能化、高比表面积和良好的可设计等优点。使用各种类型的 MOFs 作为前驱体,可以调控产物的多孔结构和成分,使其呈现出一种多层次的孔结构,具有丰富的微孔、中孔和大孔。这种结构使所得催化剂具有更多的催化活性位点并暴露在电解液中,同时,丰富的三维孔道结构使反应物扩散路径变短,有利于传质过程。Liu 等人提出了用 MOF 材料作为前驱体制备分级多孔炭(HPC)作为电化学生产 H_2O_2 的催化剂[25],如图 2 所示。实验结果表明,水热处理 24 h,并且在 H_2 气氛下 1000°C 热处理的 HPC-24,在 pH 值为 1~4 条件下,选择性可达 95%;在中性条件下,选择性大于 80%。HPC 电合成 H_2O_2 的优异性能是由于其 $\text{sp}^3\text{-C}$ 含量高、缺陷多、比表面积大、传质快。

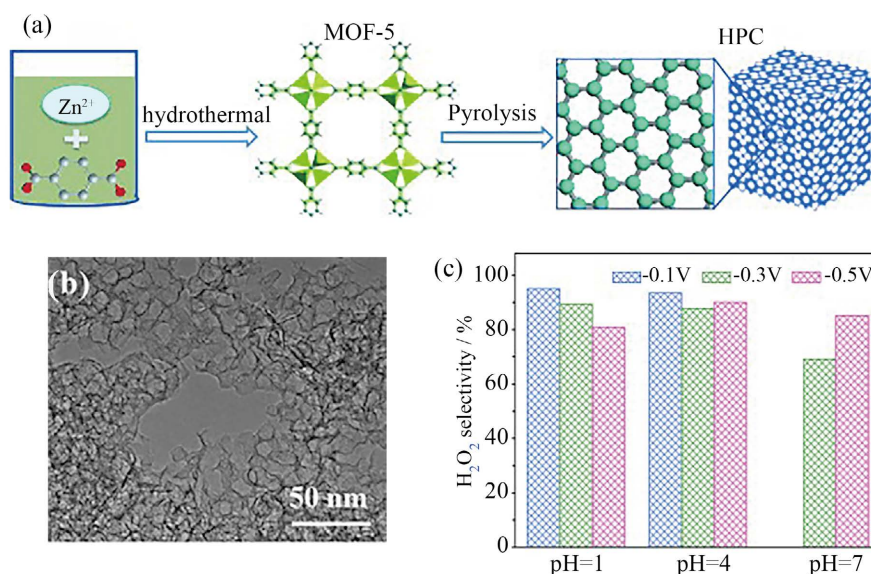


Figure 2. (a) Preparative schematic illustration of HPC; (b) Morphology and (c) H_2O_2 selectivity of HPC-H24 heat-treated at 1000°C in H_2 atmosphere [25]

图 2. (a) 制备 HPC 的示意图; (b) 在 H_2 气氛下 1000°C 热处理的 HPC-H24 的形貌及 (c) H_2O_2 选择性[25]

多孔碳材料的结构特点使其具有很多缺陷结构,已有研究表明缺陷结构可以调控碳材料的电子结构,从而提高其氧还原活性。基于对氧还原中间产物 OH^* 和 OOH^* 的吸附能的理论计算,碳材料中不同的缺陷结构与吸附能之间呈现“火山型”线性关系,当催化剂表面对氧分子吸附能低时,有利于 2 电子过程,但此时具有较大的过电位。对于碳材料的缺陷结构,大部分表现出较弱的氧吸附性能,基于理论计算结果,介孔和微孔碳中的 sp^2 杂化碳综合表现出很好的 H_2O_2 选择性和活性。

2.2.2. 多孔碳材料

在碳表面进行含氧官能团功能化也可以提高 H_2O_2 生产的性能,通过氧功能化可以改善 O_2 在水溶液

中的缓慢传质,从而增强催化剂表面的亲水性,为 H_2O_2 生产的电催化剂设计提供了一种有前途的策略 [26]。最近, Cui 等人报道了通过表面氧化处理碳纳米管来提高其催化生产 H_2O_2 的性能。如图 3 所示,与未氧化的碳纳米管(CNTs)相比,氧化碳纳米管(O-CNTs)在碱性和中性介质中的过电位显著降低,选择性提高到约 90% [27]。各种表征结果表明, C=O 和 C-O 官能团的存在对提高 H_2O_2 生成性能起着关键作用, H_2O_2 生成的活性和选择性 with 氧含量呈正相关,进一步说明了氧官能团的重要性。此外,通过 DFT 计算,发现基面和边缘上的醚位(-COC)以及羧基位(-COOM)对 H_2O_2 生产表现出高活性。

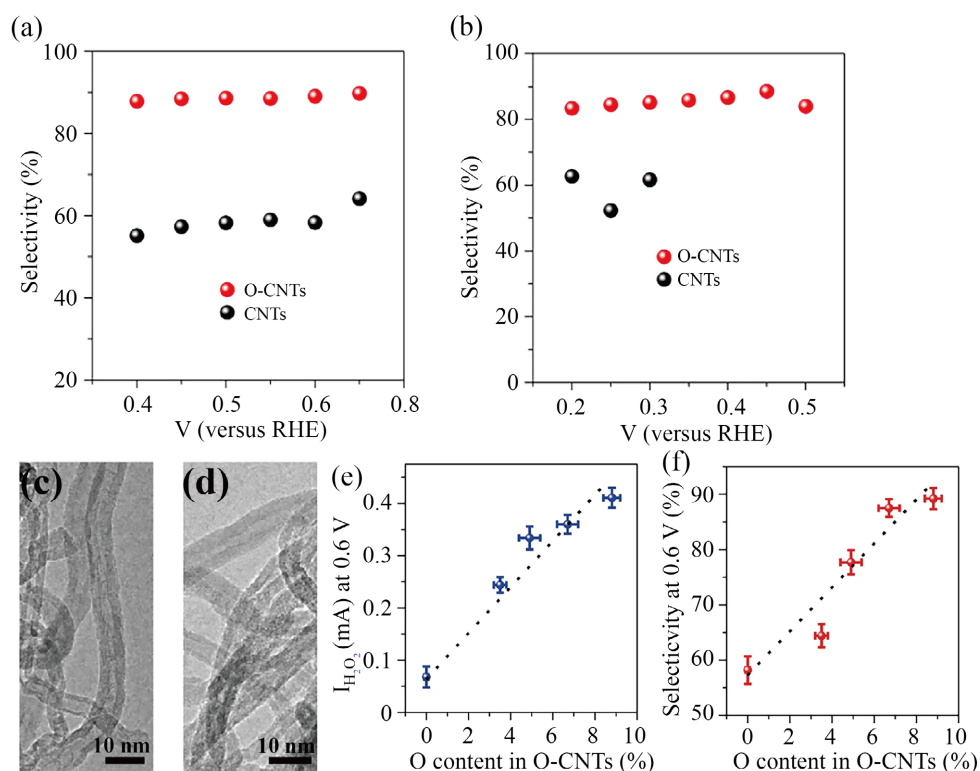


Figure 3. (a), (b) Transmission electron microscopy images of CNTs before (a) and after oxidation (b); (c), (d) Plots of H_2O_2 current (c) and selectivity (d) at 0.6 V as a function of oxygen content for O-CNTs with various oxidation times; (e), (f) Calculated selectivity of CNTs and O-CNTs at various potentials at 0.1 M KOH (e) and 0.1 M PBS (f) [27]

图 3. (a), (b) CNTs 氧化前(a)后(b)的透射电子显微镜图; (c), (d) 0.6 V 下的 H_2O_2 电流(c)和选择性(d)随不同氧化时间的 O-CNTs 的氧含量变化的曲线图; (e), (f) CNTs 和 O-CNTs 在 0.1 M KOH (e)和 0.1 M PBS (f)中的不同电压下的选择性[27]

与此类似, Xia 等人通过硝酸氧化的方法制备了一种用于双电子氧还原的功能化炭黑,得到表面氧含量分别为 7.33%、10.19%和 11.62%的氧化炭黑[28]。其中, CB-10 (氧含量为 10%) H_2O_2 选择性最大,约为 98%,起始电位为 0.438 V,提供 $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ H_2O_2 生成电流。在中性和碱性溶液中,催化剂具有宽的电位窗口以提供高的 H_2O_2 选择性(>90%)。上述研究表明,表面氧基官能化对于提升 2 电子生成 H_2O_2 的选择性和催化活性是一种简单有效的方法。

氧化石墨烯基材料在基面和平面边缘都含有不同的氧官能团,有望在制备 H_2O_2 方面表现出良好的性能[29]。最近, McCloskey 展示了一种高效的轻度还原石墨烯电催化剂(F-mrGO),在 600°C 下,石墨烯氧化物经过轻度的退火还原,在碱性介质中,其选择性可达 100%,在 0.45 V 下稳定性可超过 15 h,表现出了优异的电催化生产 H_2O_2 的性能[30]。对于不同含氧官能团功能化的碳材料,理论计算结果表明, -OH

官能团对于氧化还原反应的促进作用并不大,而不同位置的 C-O-C 结构对于 2 电子 ORR 选择性均有很大的提高。同时,处于椅型边缘的羧基官能团(-COOM),在 2 电子氧还原过程中的过电位仅 0.06 V,具有很好的 H₂O₂ 选择性。

2.2.3. 多孔碳材料

在碳基体中掺杂异质原子不但会产生缺陷,而且会引起周围碳原子电子结构的变化,从而引入更多的活性中心,显著提高生成 H₂O₂ 的活性和选择性,已成为电催化领域的研究热点[31]。Sun 等人研究了氮掺杂介孔碳材料中氮的相对表面含量对 H₂O₂ 选择性的影响,结果表明 H₂O₂ 选择性随氮含量的变化遵循火山趋势[32],如图 4 所示。通过原位 XPS 观察了氮掺杂物质在 ORR 过程中的不同作用,其中,吡啶-N 在酸性介质中有助于催化 2 电子 ORR 过程,而石墨-N 在中性和碱性条件下是 2 电子 ORR 过程的活性位点。基于掺杂碳材料结构表征结果,介孔掺氮碳材料中氮含量的增加、氮结合碳的自由基性质以及吡咯氮的位点是进行 2 电子氧还原的有利因素。

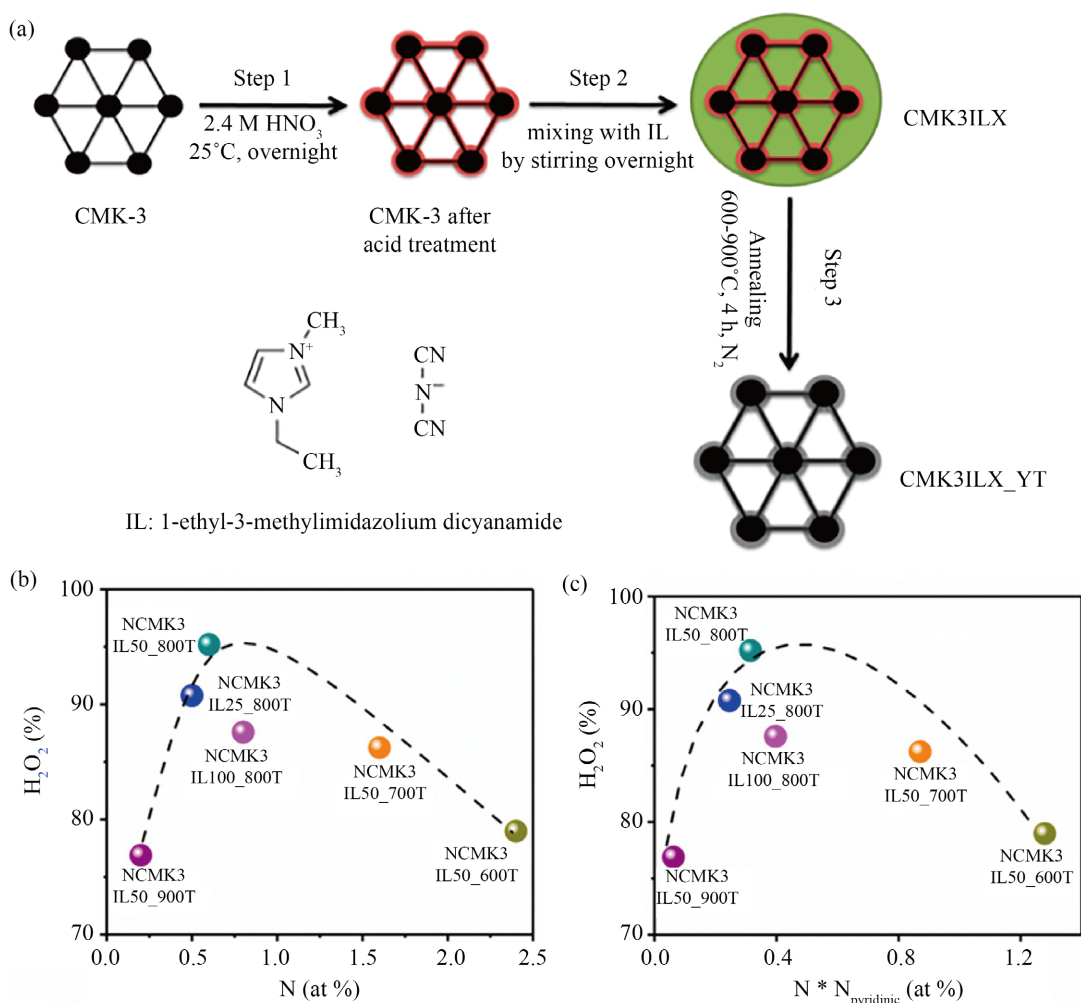


Figure 4. (a) Preparative schematic illustration of nitrogen-doped mesoporous carbon catalysts; (b), (c) Relationship between the H₂O₂ selectivity at 0.1 V and (b) total amount of doped nitrogen (N), (c) amount of pyridinic nitrogen (N * N_{pyridinic}) of different catalysts [32]

图 4. (a) 制备氮掺杂介孔碳催化剂的示意图; (b), (c) 不同催化剂在 0.1 V 下的 H₂O₂ 选择性与掺杂氮的总量(b)和吡啶氮的量(c)之间的关系[32]

Liu 等人制备了一种新型的氮掺杂石墨烯和碳纳米管复合材料(N-G@CNT), 首先, 通过水热法将碳纳米管桥接到石墨烯片上, 再将氮原子掺杂到石墨烯和碳纳米管中, 石墨烯片之间碳纳米管的存在可以增加基底间距以及电化学活性表面积, 此外, 它可以弥合缺陷, 并以这种方式促进电子转移[33]。在制备的催化剂中, 吡啶氮和吡咯氮的比例很大, 并且 N-G@CNT 对于生产 H_2O_2 的 ORR 活性显著提高, 表现在更大的电流密度和更正的起始电位。N 掺杂碳的 H_2O_2 选择性主要来源于 N 原子的掺入引起碳骨架的电子结构变化, 具有较高电负性的氮原子能够激活 π 电子并引起电荷重分布, 从而改变碳材料对*OOH 中间体的吸附性能, 因此, 有利于 H_2O_2 的生成。氮原子周围的碳原子具有更高的正电荷密度, 这种行为可以改变 O_2 在催化剂上的吸附模式, 从而保留 O-O 键, 提高 H_2O_2 的选择性。

同样的, 电负性最高的氟也可以调节碳的电子结构, 在掺杂到碳材料中时产生催化活性中心。Zhao 等人报道了基于铝基 MOF 材料衍生的氟掺杂分层多孔碳(FPC)电催化生产 H_2O_2 的研究。电化学测试和 DFT 计算表明, 将氟原子结合到碳框架中可以促进 O_2 的吸附和活性中间体*OOH 的脱附, 从而显著提高生成 H_2O_2 的活性和选择性[34]。

过渡金属原子配位掺杂的碳纳米结构同样是一种有效的 H_2O_2 电催化剂[35] [36]。这类过渡金属配合物材料, 如钴基卟啉以及酞菁等, 它们具有独特的几何构型, 由配位原子(氮、碳等)包围活性过渡金属原子, 形成过渡金属-氮-碳(M-N-C)结构。基于 DFT 计算, Sun 等人发现在 Co-卟啉和 Co-酞菁表面, O_2 可以完全还原为 H_2O_2 , 而不会进一步分解[37]。Yamanaka 等人同样发现, 通过使用 Co-卟啉衍生物作为阴极电催化剂, 在室温下以 42% 的电流效率可以获得 13.5 wt% 的 H_2O_2 溶液[38]。这些结果充分说明, M-N-C 结构可有效地抑制 O-O 键的解离, 并且反应中间体*OOH 在这些催化剂表面的结合既不太强也不太弱, 证明这种催化材料对 H_2O_2 的生成十分有利, 从而实现 2 电子生产 H_2O_2 的高选择性。

过渡金属配合物中含有的 M-N 结构引起了学者们的关注, 他们设计制备了含有单原子金属-氮-碳的催化剂, 并对过渡金属-氮结构所连接的原子进行微观调控, 系统的对比了不同过渡金属情况下, 作为 2 电子还原催化剂的选择性和活性[39] [40]。实验结果表明, Co-N-C 结构具有较高的 H_2O_2 选择性, 而 Fe、Mn、Ni、Cu 掺杂的碳材料虽然也表现出一定的 H_2O_2 选择性, 但其活性较低。Li 等人提出了一种协同策略来制备具有高 ORR 反应性和高 H_2O_2 选择性的电催化剂[41]。他们基于钴配位卟啉, 合成了一种 Co-N_x-C 结构和氧官能团共修饰的碳基电催化剂(Co-POC-O)。进一步的机理研究表明, Co-N_x-C 原子中心是氧还原的活性中心, 氧官能团促进了两电子路径的选择性。所以 Co-N_x-C 位点和氧官能团分别有助于 H_2O_2 电生成的反应性和选择性。在最新的研究中, Jiang 等人指出 Fe-C-O 是一种高效的 H_2O_2 催化剂在碱性和中性条件下, H_2O_2 选择性均超过 95%。为了更好地研究结构-活性关系, 通过协同实验方法和 DFT 计算, Fe-C-O 被确定为 2 电子 ORR 的活性中心, 这与众所周知的 Fe-N-C 的 4 电子 ORR 途径形成鲜明对比[42]。这些工作不仅为设计性能优异的 H_2O_2 电合成催化剂提供了一种新的策略, 而且为电化学绿色、可持续地合成 H_2O_2 提供了多活性中心, 合理组合的原则。

2.3. 过渡金属/碳复合材料

过渡金属基材料, 主要包括碳负载过渡金属和金属化合物纳米颗粒, 在 2 电子反应途径中表现出良好的催化活性和生产 H_2O_2 的高选择性。Shen 等人报道了在碱性条件下使用氮掺杂碳负载镍催化剂直接连续电合成过氧化氢[43]。作者以不同比例的咪唑基沸石骨架-8 (ZIF-8)和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 为前驱体, 在流动氩气条件下, 900℃一步热解合成了一系列 Ni-N-C 催化剂。在 0.40~0.77 V 电压范围内, Ni/C-4 对 H_2O_2 的选择性均大于 95%, 对应的电子转移数 n 小于 2.1。通过设计理论模型和 DFT 计算, 阐明了镍纳米粒子在 H_2O_2 电合成中的作用: Ni 团簇增强了 Ni-N-C 与含氧物质(O^* 和 OH^*)之间的相互作用, 因此, Ni 纳米团簇阻碍了 H_2O_2 进一步还原, 从而提高了 2 电子还原为 H_2O_2 的选择性。在空气饱和的 0.1 M KOH 中,

过渡金属基 Ni-N-C 电催化剂在稳定的过氧化氢生产速率下, 法拉第效率始终超过 95%, 它的可持续、高效、安全的生产工艺是迈向双氧水连续生产的重要一步。

最近, 对于金属氧化物催化剂的研究也开展起来。Zhang 等人报道了一种负载在多孔碳纳米片上的非晶 NiO_x 结构, 如图 5 所示, 其对 2 电子氧还原的起始电位为 0.76 V, H_2O_2 的选择性达到 91% [44]。 NiO_x 无定型的结构使 Ni-OH 键具有合适的结合能, 对其高选择性有很大作用。理论计算结果表明, *OOH 中间体更倾向于端点吸附在 NiO_x -C 上, 从而促进了 2 电子 ORR 过程。Sun 及其同事发现, 当 Fe_3O_4 纳米颗粒被支撑在石墨烯或 Printex 6L 碳上时, Fe_3O_4 /石墨烯和 Fe_3O_4 /Printex 6L 碳复合材料可以在碱性条件下有效地生成 H_2O_2 , 并且选择性高达 60% [45], 这些复合材料性能的提高可归因于 Fe_3O_4 和碳载体之间的协同效应。另外, 过渡金属硒化物因具有可调控的晶体结构、元素分布和电子结构, 近年来在电化学能量转换过程中表现出一定的催化性能。Jiang 等最近合成了一系列纳米尺寸的 Cu, Ni, Co 硒化物, 对其结构研究发现硒化物表面金属原子被硒原子包围, 去除了纯金属表面能够吸附氧的空位点, 因而硒合金表面对于氧的吸附非常弱, 这在一定程度上提高了 H_2O_2 的选择性[46]。通过精确调控 Cu-Se 的组成使化合物电子结构发生改变, 更有助于 O_2 向 H_2O_2 的转化, 其中, 立方状的纳米 $\text{Cu}_{7.2}\text{Se}_4$ 在较高的电位范围内表现出 90% 的 H_2O_2 选择性。

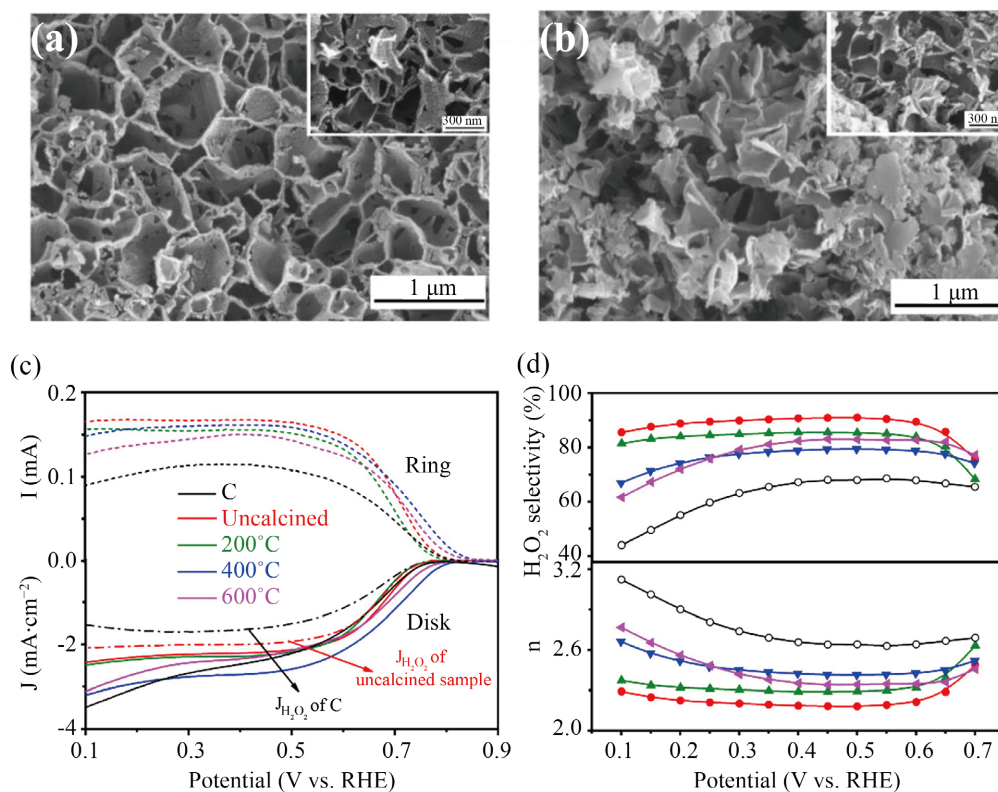


Figure 5. (a) SEM images of pristine carbon nanosheets pyrolyzed at 800°C; (b) SEM images of NiO_x -C; (c), (d) Polarization curves of C and NiO_x -C calcined at different temperatures (c) and H_2O_2 selectivity and electron transfer number (d) [44]

图 5. (a) 在 800°C 下热解的原始碳纳米片的扫描电子显微镜图像; (b) NiO_x -C 的扫描电子显微镜图像; (c) (d) 不同温度焙烧的 C 和 NiO_x -C 的的极化曲线(c)及对应的 H_2O_2 选择性和电子转移数(d) [44]

3. 结论与展望

与目前工业蒽醌法相比, 氧的 2 电子还原反应为 H_2O_2 的绿色制备提供了有效的备选技术, 非常适用

于偏远地区低浓度双氧水的生产。虽然在过去几十年中，对于氧还原反应的研究取得了很大的进展，但对于 2 电子 ORR 反应的催化剂，仍然存在一些亟待解决的问题，进一步提高催化剂的选择性、活性和寿命，是实现分散式电产双氧水实际应用的关键所在。对于不同种类的催化剂，他们面临的挑战可以总结为以下几个方面。

1) 贵金属仍被认为是 2 电子氧还原最有效的催化剂，但其稀缺性使价格昂贵，不适合大规模应用。因此，开发低成本、高效稳定的非贵金属催化剂以实现量产需求。

2) 尽管大量的研究表明碳基催化剂可以应用于电化学生产 H_2O_2 ，但是对于其结构组成与催化活性之间的关系仍需进一步深入探讨。特别是针对于单原子催化剂，其催化活性中心结构组成、催化机制尚不明确，2 电子氧还原活性位点仍存在争议。

3) 对于过渡金属化合物催化剂的研发，精确调控其元素组成、微观结构是进一步提高催化活性和选择性的重要途径。

基金项目

上海市自然科学基金探索类(19ZR1472600)，华东理工大学大学生创新创业训练计划(X202110251215)。

参考文献

- [1] Myers, R.L. (2007) The 100 Most Important Chemical Compounds, a Reference Guide. Greenwood Publishing Group, Westport.
- [2] 潘智勇, 邢定峰. 过氧化氢市场现状和技术发展趋势[J]. 现代化工, 2021, 41(4): 11-16.
- [3] 胡长诚. 国内外蒽醌法制过氧化氢工艺技术研发新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(2): 1-13+47.
- [4] Edwards, J.K., Freakley, S.J., Carley, A.F., Kiely, C.J. and Hutchings, G.J. (2014) Strategies for Designing Supported Gold-Palladium Bimetallic Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Accounts of Chemical Research*, **43**, 845-854. <https://doi.org/10.1021/ar400177c>
- [5] Yi, Y., Wang, L., Li, G. and Guo, H. (2016) A Review on Research Progress in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen: Noble-Metal Catalytic Method, Fuel-Cell Method and Plasma Method. *Catalysis Science & Technology*, **6**, 1593-1610. <https://doi.org/10.1039/C5CY01567G>
- [6] Adžić, R.R., Tripković, A.V. and Marković, N.M. (1983) Structural Effects in Electrocatalysis: Oxidation of Formic Acid and Oxygen Reduction on Single-Crystal Electrodes and the Effects of Foreign Metal Adatoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **150**, 79-88. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80192-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80192-2)
- [7] Jirkovský, J.S., Halasa, M. and Schiffrin, D.J. (2010) Kinetics of Electrocatalytic Reduction of Oxygen and Hydrogen Peroxide on Dispersed Gold Nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 8042-8053. <https://doi.org/10.1039/c002416c>
- [8] Lu, Y., Jiang, Y., Gao, X. and Chen, W. (2014) Charge State-Dependent Catalytic Activity of $[\text{Au}_{25}(\text{Sc}_{12}\text{h}_{25})_{18}]$ Nanoclusters for the Two-Electron Reduction of Dioxygen to Hydrogen Peroxide. *Chemical Communications*, **50**, 8464-8467. <https://doi.org/10.1039/C4CC01841A>
- [9] Zheng, Z., Ng, Y.H., Wang, D.-W. and Amal, R. (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] Xia, Y., Zhang, Y., Lyu, Z., Zitao, C., Zhu, S., Shi, Y., Chen, R., Xie, M., Yao, Y., Chi, M. and Shao, M. (2021) Maximizing the Catalytic Performance of $\text{Pd}@\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ Nanocubes in H_2O_2 Production by Reducing Shell Thickness to Increase Compositional Stability. *Angewandte Chemie*, **133**, 19795-19799. <https://doi.org/10.1002/ange.202105137>
- [11] Pizzutilo, E., Kasian, O., Choi, C.H., Cherevko, S., Hutchings, G.J., Mayrhofer, K.J.J. and Freakley, S.J. (2017) Electrocatalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide on Au-Pd Nanoparticles: From Fundamentals to Continuous Production. *Chemical Physics Letters*, **683**, 436-442. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.071>
- [12] Jirkovský, J.S., Panas, I., Ahlberg, E., Halasa, M., Romani, S. and Schiffrin, D.J. (2011) Single Atom Hot-Spots at Au-Pd Nanoalloys for Electrocatalytic H_2O_2 Production. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 19432-19441. <https://doi.org/10.1021/ja206477z>
- [13] Siahrostami, S., Verdaguer-Casadevall, A., Karamad, M., Deiana, D., Malacrida, P., Wickman, B., Escudero-Escribano,

- M., Paoli, E.A., Frydendal, R., Hansen, T.W., Chorkendorff, I., Stephens, I.E.L. and Rossmeisl, J. (2013) Enabling Direct H_2O_2 Production through Rational Electrocatalyst Design. *Nature Materials*, **12**, 1137-1143. <https://doi.org/10.1038/nmat3795>
- [14] Deiana, D., Verdager-Casadevall, A., Malacrida, P., Stephens, I.E.L., Chorkendorff, I., Wagner, J.B. and Hansen, T.W. (2015) Determination of Core-Shell Structures in Pd-Hg Nanoparticles by STEM-EDX. *ChemCatChem*, **7**, 3748-3752. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500791>
- [15] Von Weber, A. and Anderson, S.L. (2016) Electrocatalysis by Mass-Selected Ptn Clusters. *Accounts of Chemical Research*, **49**, 2632-2639. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00387>
- [16] Yang, S., Kim, J., Tak, Y.J., Soon, A. and Lee, H. (2016) Single-Atom Catalyst of Platinum Supported on Titanium Nitride for Selective Electrochemical Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 2058-2062. <https://doi.org/10.1002/anie.201509241>
- [17] Yang, S., Tak, Y.J., Kim, J., Soon, A. and Lee, H. (2017) Support Effects in Single-Atom Platinum Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction. *ACS Catalysis*, **7**, 1301-1307. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02899>
- [18] Kim, J.H., Shin, D., Lee, J., Baek, D.S., Shin, T.J., Kim, Y.-T., Jeong, H.Y., Kwak, J.H., Kim, H. and Joo, S.H. (2020) A General Strategy to Atomically Dispersed Precious Metal Catalysts for Unravelling Their Catalytic Trends for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Nano*, **14**, 1990-2001. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08494>
- [19] Shen, R., Chen, W., Peng, Q., Lu, S., Zheng, L., Cao, X., Wang, Y., Zhu, W., Zhang, J., Zhuang, Z., Chen, C., Wang, D. and Li, Y. (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>
- [20] Ichiro, Y., Takeshi, O., Sakae, T. and Kiyoshi, O. (2003) Direct and Continuous Production of Hydrogen Peroxide with 93% Selectivity Using a Fuel-Cell System. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 3653-3655. <https://doi.org/10.1002/anie.200351343>
- [21] Chen, S., Chen, Z., Siahrostami, S., Kim, T.R. and Bao, Z. (2017) Defective Carbon-Based Materials for the Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **6**, 311-317. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02517>
- [22] 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*, **131**, 1112-1117. <https://doi.org/10.1002/ange.201812435>
- [23] Chen, Z., Chen, S., Siahrostami, S., Chakthranont, P., Hahn, C., Nordlund, D., Dimosthenis, S., Nørskov, J. K., Bao, Z. and Jaramillo, T.F. (2017) Development of a Reactor with Carbon Catalysts for Modular-Scale, Low-Cost Electrochemical Generation of H_2O_2 . *Reaction Chemistry & Engineering*, **2**, 239-245. <https://doi.org/10.1039/C6RE00195E>
- [24] Wang, C., Kim, J., Tang, J., Kim, M., Lim, H., Malgras, V., You, J., Xu, Q., Li, J. and Yamauchi, Y. (2020) New Strategies for Novel MOF-Derived Carbon Materials Based on Nanoarchitectures. *Chem*, **6**, 19-40. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.09.005>
- [25] Liu, Y., Quan, X., Fan, X., Wang, H. and Chen, S. (2015) High-Yield Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide from Oxygen Reduction by Hierarchically Porous Carbon. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 6837-6841. <https://doi.org/10.1002/anie.201502396>
- [26] Zhang, J., Xu, Z., Mai, W., Min, C., Zhou, B., Shan, M., Li, Y., Yang, C., Wang, Z. and Qian, X. (2013) Improved Hydrophilicity, Permeability, Antifouling and Mechanical Performance of PVDF Composite Ultrafiltration Membranes Tailored by Oxidized Low-Dimensional Carbon Nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 3101-3111. <https://doi.org/10.1039/c2ta01415g>
- [27] Lu, Z., Chen, G., Siahrostami, S., Chen, Z. and Cui, Y. (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>
- [28] Xia, C., Xia, Y., Zhu, P., Fan, L. and Wang, H. (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>
- [29] Xiao, X., Wang, T., Bai, J., Li, F., Ma, T. and Chen, Y. (2018) Enhancing the Selectivity of H_2O_2 Electrogeneration by Steric Hindrance Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 42534-42541. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17283>
- [30] Kim, H.W., Ross, M.B., Kornienko, N., Zhang, L., Guo, J., Yang, P. and McCloskey, B.D. (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>
- [31] Fellingner, T.-P., Hasché, F., Strasser, P. and Antonietti, M. (2012) Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon for the Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 4072-4075. <https://doi.org/10.1021/ja300038p>

- [32] Sun, Y., Sinev, I., Ju, W., Bergmann, A., Dresp, S.R., Kühl, S., Spöri, C., Schmies, H., Wang, H. and Bernsmeier, D. (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>
- [33] Liu, T., Wang, K., Song, S., Brouzgou, A., Tsiakaras, P. and Wang, Y. (2016) New Electro-Fenton Gas Diffusion Cathode Based on Nitrogen-Doped Graphene@Carbon Nanotube Composite Materials. *Electrochimica Acta*, **194**, 228-238. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.185>
- [34] Zhao, K., Su, Y., Quan, X., Liu, Y., Chen, S. and Yu, H. (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>
- [35] Monte-Pérez, I.S., Kundu, S., Chandra, A., Craig, K.E., Chernev, P., Kuhlmann, U., Dau, H., Hildebrandt, P., Greco, C. and Van Stappen, C. (2017) Temperature Dependence of the Catalytic Two- versus Four-Electron Reduction of Dioxygen by a Hexanuclear Cobalt Complex. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 15033-15042. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07127>
- [36] Siahrostami, S., Björketun, M.E., Strasser, P., Greeley, J. and Rossmeisl, J. (2013) Tandem Cathode for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 9326-9334. <https://doi.org/10.1039/c3cp51479j>
- [37] Sun, S., Jiang, N. and Xia, D. (2011) Density Functional Theory Study of the Oxygen Reduction Reaction on Metalloporphyrins and Metallophthalocyanines. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 9511-9517. <https://doi.org/10.1021/jp101036j>
- [38] Murayama, T., Tazawa, S., Takenaka, S. and Yamanaka, I. (2011) Catalytic Neutral Hydrogen Peroxide Synthesis from O₂ and H₂ by PEMFC Fuel. *Catalysis Today*, **164**, 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.102>
- [39] Gao, J., Yang, H.B., Huang, X., Hung, S.-F., Cai, W., Jia, C., Miao, S., Chen, H.M., Yang, X., Huang, Y., Zhang, T. and Liu, B. (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>
- [40] Sun, Y., Silvioli, L., Sahraie, N. R., Ju, W., Li, J., Zitolo, A., Li, S., Bagger, A., Arnarson, L., Wang, X., Moeller, T., Bernsmeier, D., Rossmeisl, J., Jaouen, F. and Strasser, P. (2019) Activity-Selectivity Trends in the Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide over Single-Site Metal-Nitrogen-Carbon Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 12372-12381. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05576>
- [41] Li, B.Q., Zhao, C.X., Liu, J.N. and Zhang, Q. (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>
- [42] Jiang, K., Back, S., Akey, A.J., Xia, C., Hu, Y., Liang, W., Schaak, D., Stavitski, E., Nørskov, J.K., Siahrostami, S. and Wang, H. (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>
- [43] Shen, H., Pan, L., Thomas, T., Wang, J., Guo, X., Zhu, Y., Luo, K., Du, S., Guo, H., Hutchings, G.J., Attfield, J.P. and Yang, M. (2020) Selective and Continuous Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide on Nitrogen-Doped Carbon Supported Nickel. *Cell Reports Physical Science*, **1**, Article ID: 100255. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100255>
- [44] Wu, Z., Wang, T., Zou, J.-J., Li, Y. and Zhang, C. (2022) Amorphous Nickel Oxides Supported on Carbon Nanosheets as High-Performance Catalysts for Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide. *ACS Catalysis*, **12**, 5911-5920. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01829>
- [45] Barros, W.R., Wei, Q., Zhang, G., Sun, S., Lanza, M.R. and Tavares, A.C. (2015) Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide on Fe₃O₄ Nanoparticles Supported on Printex Carbon and Graphene. *Electrochimica Acta*, **162**, 263-270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.175>
- [46] Yuan, Q., Zhao, J., Mok, D.H., Zheng, Z., Ye, Y., Liang, C., Zhou, L., Back, S. and Jiang, K. (2022) Electrochemical Hydrogen Peroxide Synthesis from Selective Oxygen Reduction over Metal Selenide Catalysts. *Nano Letters*, **22**, 1257-1264. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04420>