

分类号: O611

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610103

题 目 多孔碳材料孔结构的调控及其
电催化制双氧水性能研究

英文题目 Regulation of pore structures of porous carbon
materials and study on their electrocatalytic
performance for hydrogen peroxide production

学生姓名: 庞雅慧

指导教师: 杨仁春（教授）

专 业: 化学

研究方向: 多孔碳材料合成与应用

论文答辩日期: 2024年 5 月 29日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 

日期： 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

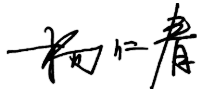
保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

日期：2024年 5 月 29 日

指导教师签名：

日期：2024年 5 月 29 日

多孔碳材料孔结构的调控及其电催化制双氧水性能研究

摘 要

随着社会经济的发展，人们对双氧水的需求量日益扩大。然而，传统蒽醌法制双氧水存在能耗高、污染大等问题，难以满足可持续发展的要求。电催化氧还原制双氧水被认为是最具发展前景的双氧水合成方法。但是该方法目前还面临催化剂产率低等问题。开发新型高效电催化制双氧水催化剂具有重要的现实意义。碳材料是研究电催化领域研究最为广泛的催化材料之一。碳材料的孔结构是碳材料的重要性质，不仅会影响可接近活性位点的数量，还会影响反应物和产物的传质，对碳材料的电催化性能作用巨大。

本文聚焦用于电催化氧还原制双氧水的碳材料，进行了孔结构的调控方法研究以及不同孔结构碳材料的电催化制双氧水性能研究。（1）首先研究了 F127 的量、搅拌速度、搅拌时间、装釜反应的温度等条件对多孔碳微球合成的影响，确定出了颗粒均匀、球形度好的单分散多孔碳微球的合成工艺。在此基础上，通过调变装釜反应的稀释比例，实现了多孔碳微球颗粒直径（孔深度）的调控，制备出了具有不同孔深度的系列多孔碳微球。电催化制双氧水性能测试表明，多孔碳微球孔深度对双氧水产率的影响主要取决于其对 ORR 活性的影响，与选择性的关系不大；在一定范围内随着孔深度的减小，多孔碳微球的 ORR 活性逐渐增加，双氧水的产率也随之增加。（2）然后，本文利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装，实现了对多孔碳微球孔径的调控，制备出了具有不同孔径和介孔含量的系列多孔碳微球。在电

催化氧还原制双氧水过程中，介孔碳微球相比于微孔碳微球双氧水的选择性和法拉第效率明显增大，因此双氧水的产率明显变大。但是，对于孔径在介孔范围内的碳微球，增加孔径、提高介孔含量虽然能够使双氧水选择性上升，但是法拉第效率并没有进一步提高，从而导致双氧水产率增加不明显。(3) 最后，本文研究了结合孔结构调控和电子结构调控两者优势的方法。在利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装调控碳微球孔径的过程中，采用 HF 处理去除产物中的 SiO_2 ，成功在碳骨架中引入了氟元素，从而同时实现了碳材料的孔结构调控和电子结构调控。在电催化制双氧水过程中，氟掺杂的介孔碳微球表现出了很高的双氧水产率，法拉第效率高达 99.6 %。

总而言之，本文从碳材料孔结构出发，研究了孔结构的精细调控方法以及孔结构特征对电催化氧还原制双氧水性能的影响，在此基础上探索了结合孔结构调控和电子结构调控两者优势的方法，对设计和开发新型高效电催化制双氧水碳基催化剂具有重要参考价值。

关键词：多孔碳，孔结构，电催化，氧还原，双氧水

Regulation of pore structures of porous carbon materials and study on their electrocatalytic performance for hydrogen peroxide production

Abstract

With the development of social economy, the demand for hydrogen peroxide is increasing day by day. However, the traditional anthraquinone can't meet the requirements of sustainable development due to the high energy consumption and pollution. So electrocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide is considered to be the most promising method for hydrogen peroxide synthesis. Because of the trouble of low catalyst yield and so on, it is of great practical significance to develop a new high-efficiency electrocatalytic catalyst for hydrogen peroxide production. Carbon materials are one of the most widely studied catalytic materials in the field of electrocatalysis. The pore structure of carbon materials is an important property of carbon materials, which not only affects the number of accessible active sites, but also affects the mass transfer of reactants and products. So it has a great effect on the electrocatalytic performance of carbon materials.

This paper focuses on the carbon materials used for electrocatalytic oxygen reduction to produce hydrogen peroxide, and studies the regulation methods of pore structure and the performance of carbon materials with different pore structures to produce hydrogen peroxide by electrocatalysis. Firstly, the

synthesis process of monodisperse porous carbon microspheres with uniform particles and good sphericity was determined after the effects of the amount of F127, stirring speed, stirring time and reaction temperature on the synthesis of porous carbon microspheres were studied. On this basis, the particle diameter (hole depth) of the porous carbon microspheres was controlled by adjusting the dilution ratio of the reactor reaction, and a series of porous carbon microspheres with different hole depths were prepared. The results show that the effect of pore depth of porous carbon microspheres on hydrogen peroxide yield mainly depends on the effect of pore depth on ORR activity, but has little relationship with selectivity. In a certain range, the ORR activity of porous carbon microspheres and the hydrogen peroxide yield are increased with the decrease of pore depth. Then, a series of porous carbon microspheres with different pore sizes and mesoporous contents were prepared by using SiO_2 and phenolic resin co-assembly. During this process, the hydrogen peroxide selectivity and Faraday efficiency of mesoporous carbon microspheres increase significantly compared with microporous carbon microspheres, thus increasing significantly the hydrogen peroxide yield. However, for carbon microspheres with pore size in the mesoporous range, hydrogen peroxide selectivity is increased by increasing pore size and mesoporous content, but Faraday efficiency isn't further improved, resulting in an insignificant increase in hydrogen peroxide yield. Finally, the method of combining the advantages of pore structure control and electronic structure control is studied. In the process of using SiO_2 and phenolic resin

co-assembly to regulate the pore size of carbon microspheres, the SiO_2 in the product is removed by HF treatment, and fluorine is successfully introduced into the carbon skeleton, thus realizing the pore structure regulation and electronic structure regulation of carbon materials at the same time. In the electrocatalytic process of hydrogen peroxide production, the high hydrogen peroxide yield of the fluorine-doped mesoporous carbon microspheres is explored with a Faraday efficiency of 99.6 %.

In short, this paper studied the fine regulation method of pore structure and the influence of pore structure characteristics on the performance of electrocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide from the pore structure of carbon materials. In addition, a method combining the advantages of pore structure regulation and electronic structure regulation was explored, which has important reference value for the design and development of a new and efficient carbon-based catalyst for electrocatalytic hydrogen peroxide production.

Keywords: Porous carbon, Pore structure, Electrocatalysis, Oxygen reduction, Hydrogen peroxide

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	VI
第一章 绪论	1
1.1 双氧水的用途及传统制备方法	1
1.1.1 双氧水的用途	1
1.1.2 双氧水的传统制备方法	2
1.2 电催化氧还原制双氧水的原理和发展前景	3
1.2.1 电催化氧还原制双氧水的原理	3
1.2.2 电催化氧还原制双氧水的发展前景	5
1.3 电催化氧还原制双氧水催化剂	6
1.3.1 电催化氧还原制双氧水催化剂的发展	6
1.3.2 贵金属基催化剂	7
1.3.3 过渡金属基催化剂	9
1.3.4 碳基催化剂	10
1.4 碳基催化剂的改性研究	11
1.4.1 杂原子掺杂	11
1.4.2 表面含氧官能团改性	14
1.4.3 缺陷位调控	15
1.4.4 孔结构调控	16
1.5 本论文选题意义	18
1.6 本论文研究内容和创新点	19
第二章 实验部分	20
2.1 试剂和原料	20
2.2 样品的制备	20
2.2.1 多孔碳微球的制备	20

2.2.2 多孔碳微球孔径调控	21
2.2.3 氟掺杂的介孔碳微球的制备	22
2.3 样品的表征	22
2.3.1 X 射线衍射 (XRD)	22
2.3.2 傅里叶变换红外 (FT-IR)	22
2.3.3 扫描电镜 (SEM)	22
2.3.4 透射电镜 (TEM)	23
2.3.5 比表面及孔结构测试 (N_2 吸附-脱附)	23
2.3.6 拉曼光谱 (Raman)	23
2.3.7 X 射线光电子能谱分析 (XPS)	23
2.4 样品的电催化性能评价	23
2.4.1 催化剂分散液的制备	23
2.4.2 旋转环盘电极 (RRDE) 测试	24
2.4.3 硫酸铈标准曲线的绘制	24
2.4.4 电催化氧还原制 H_2O_2 测试	25
第三章 多孔碳微球的合成及孔深度对电催化制双氧水的影响	26
3.1 引言	26
3.2 本章编号说明	27
3.3 结果与讨论	27
3.3.1 多孔碳微球的合成	27
3.3.2 多孔碳微球颗粒直径 (孔深度) 的调控	32
3.3.3 不同孔深度的多孔碳微球电催化制双氧水性能研究	37
3.4 本章小结	39
第四章 多孔碳微球孔径调控及其对电催化制双氧水的影响	41
4.1 引言	41
4.2 本章编号说明	42
4.3 结果与讨论	42
4.3.1 不同孔径的多孔碳微球的合成和表征	42
4.3.2 不同孔径的多孔碳微球电催化制双氧水性能研究	49

4.4 本章小结	52
第五章 通过多孔碳微球孔结构与电子结构的双调控构建高效电催化氧还原制双氧水催 化剂	53
5.1 引言	53
5.2 本章编号说明	54
5.3 结果与讨论	54
5.3.1 氟掺杂的介孔碳微球的合成和表征	54
5.3.2 氟掺杂的介孔碳微球电催化制双氧水性能研究	60
5.4 本章小结	62
第六章 总结与展望	63
6.1 论文总结	63
6.2 工作展望	63
参考文献	65
攻读学位期间发表的学术论文目录	75
致 谢	76

第一章 绪论

双氧水 (H_2O_2) 是一种清洁、环保的多功能绿色氧化剂, 被广泛应用于纺织、造纸、污水处理等行业[1]。随着精细化工、医疗卫生等领域对 H_2O_2 的市场需求不断增加, H_2O_2 目前已经成为全球最重要的化工产品之一[2]。目前工业上生产 H_2O_2 主要依赖蒽醌法。但是, 该方法存在能耗高、污染大等问题, 难以满足可持续发展的要求[3]。同时, 该方法难以实现小规模原位生产, 生产的高浓度 H_2O_2 在储存和运输过程中存在安全风险[4]。因此, 工业上急需更环保、更高效且能够实现原位生产 H_2O_2 的方法, 用以替代传统蒽醌法。电催化氧还原 (ORR) 制双氧水被认为是最具发展前景的 H_2O_2 合成方法[5]。该方法可在常温、常压下实现 H_2O_2 的连续分散式生产, 具有工艺简单、安全环保、使用灵活等优点[6]。但是, 由于在电催化氧还原过程中存在 4e^- ORR 和 2e^- ORR 的竞争且 4e^- ORR 比 2e^- ORR 在热力学上更有优势, 因此通过电催化氧还原实现高活性、高选择性地合成 H_2O_2 具有很大的难度[7]。解决这一问题的关键在于高效催化剂的研发。在众多催化材料中, 碳材料具有来源丰富、价格低廉、结构易调控等优点, 是电催化材料的主力军[8]。因此, 对碳材料进行结构调控并在电催化氧还原制双氧水过程中进行构效关系研究可以为开发新型高效 2e^- ORR 催化剂提供指导, 具有重要的实际意义。

1.1 双氧水的用途及传统制备方法

1.1.1 双氧水的用途

双氧水具有较强的氧化性, 且被还原后仅生成水, 具有绿色环保的优点, 因此被广泛应用于纸浆和纺织品漂白、化学合成、污水处理、医疗消毒、半导体清洁等领域, 如图 1-1 所示[9]。高浓度的双氧水还可以作为火箭的推进剂使用。近年, 随着环境污染和医疗卫生等问题越来越受到人们的关注, 双氧水在这些领域的市场需求量不断增大[10]。目前, 双氧水已经发展成为全球最重要的化工产品之一。预计 2024 年, 全球双氧水的产量将达到 600 万吨, 但是该产量还远不能满足日益增长的市场需求[2]。

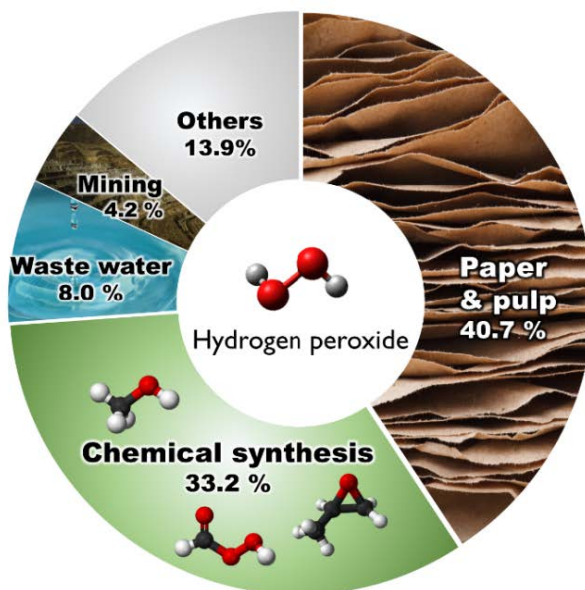


图 1-1 双氧水的市场份额分布情况[9]
Figure 1-1 Market share distribution of H₂O₂[9]

1.1.2 双氧水的传统制备方法

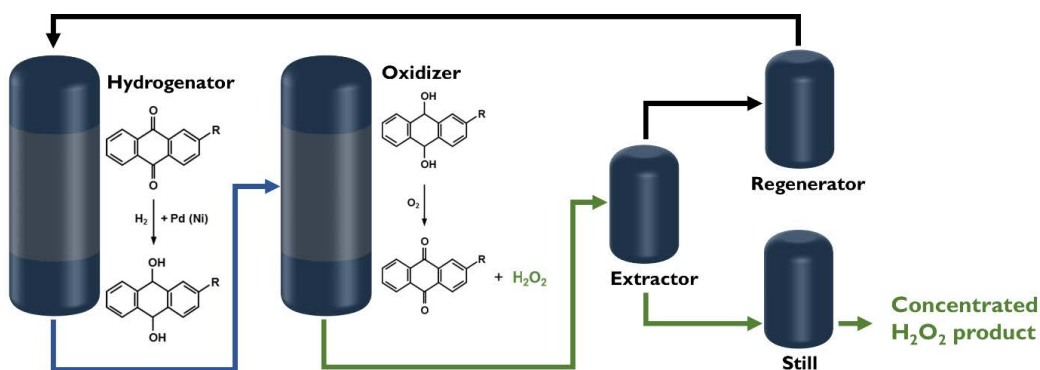


图 1-2 蒽醌法制备双氧水的工艺原理图[9]
Figure 1-2 Process schematic of anthraquinone method for preparing H₂O₂[9]

蒽醌法 蒽醌法是目前工业上生产双氧水最主要的工艺方法[11]。利用该方法生产的双氧水占市场总产量的 95 % 以上。该方法的工艺原理图如图 1-2 所示[9]。以蒽醌衍生物，通常为 2-烷基蒽醌，作为反应载体。反应载体首先在氢气气氛中通过 Pd 或 Ni 催化剂氢化成相应的对苯二酚。经分离纯化后，对苯二酚与空气反应生成双氧水和蒽醌分子。随后，利用水从有机溶剂中萃取出双氧水，得到双氧水溶液。最后，经蒸馏生产出浓缩的双氧水溶液。而有机溶剂中的蒽醌分子经再生后在下一个循环中重复使用。该方法具有效率高、成本低的优点，但是同样也面临大量问题[4]。主要包括：（1）使用的

有机溶剂容易造成环境污染；（2）生产工艺复杂，需要大型生产设备；（3）无法实现小规模分散生产，集中生产的双氧水在运输和储存过程中易发生分解，容易造成安全事故；（4）为节约运输成本，通常蒽醌法将双氧水的质量分数浓缩至 70 %，但在大多数情况下质量分数低于 9 % 的双氧水便能满足使用需求，因此在实际使用过程中易造成浪费。随着人们的环保意识和安全意识的加强，蒽醌法已经无法满足现代工业发展需求。人们希望开发出更绿色、更高效且能够实现原位生产双氧水方法，用以替代传统蒽醌法[12]。

直接合成法 直接合成法是指氢气和氧气同时通入含有催化剂的液体介质中，在催化剂的作用下，直接反应生成双氧水[13]。直接合成法涉及的反应机理主要包括：反应始于 H_2 分子在催化剂表面离解成氢原子；随后 O_2 分子吸附在催化剂表面并与氢原子反应形成 $*OOH$ 中间体；最后， $*OOH$ 中间体与另一个氢原子反应形成 H_2O_2 并从催化剂表面解吸[14]。直接合成法的核心是催化剂，因此科研人员对其进行了大量研究[11]。理想的催化剂应该同时具备能够维持 H_2O_2 的高生产速率，且能够最大限度地减少其进一步被还原为 H_2O ，还可以防止 H_2O_2 分解等功能[15]。关于直接合成法催化剂的研究近年来也取得了一些进展。例如，Freakley 等人研究表明，在 Pd 催化剂中添加 Sn 可以提高其催化直接合成 H_2O_2 的活性和选择性[16]。这两种金属形成了均匀的合金纳米颗粒，纳米颗粒表面覆盖了一层 SnO_x 。Sn 的存在一方面改变了 Pd 的电子结构，产生了电子效应，从而提高了催化剂活性。另一方面，Sn 的存在稳定了 Pd 纳米颗粒，催化剂颗粒变小促进了选择性的提高。虽然直接合成法具有绿色无污染、可以实现分散原位合成等优点，但是其涉及高浓度氢气和氧气的混合体系，极易发生燃烧甚至爆炸，因此并不适合大规模工业生产。

1.2 电催化氧还原制双氧水的原理和发展前景

1.2.1 电催化氧还原制双氧水的原理

电催化氧还原制双氧水最早是由 Berl 等人在上世纪 30 年代报道出来的[17]。上世纪 80 年代，陶氏和休伦技术公司利用该方法开发出了原位生产稀碱性双氧水的工艺，也就是著名的 Huron-Dow 工艺[18]。该工艺在 1991 年实现了商业化，被应用于纸浆和纸张漂白过程中。随后，电芬顿工艺、微生物电合成、使用质子交换膜（PEM）的电解等工艺也相继被开发出来，如图 1-3 所示[9]。这些工艺的核心步骤都是 O_2 在阴极得到

两个电子并与质子（或者 H_2O ）结合生成 H_2O_2 （或 HO_2^- ）。在这些工艺中，PEM 配置工艺是最值得关注的工艺技术。该工艺技术由 Yamanaka 等人率先应用在合成 H_2O_2 的过程中[19]。在 PEM 配置中，催化剂被直接涂覆在电极上，阴极和阳极都被浸泡在液态水中。水在阳极被氧化为 H^+ 和 O_2 ， O_2 在阴极与 H^+ 结合并得到电子，生成 H_2O_2 。使用该配置的一个关键优势是能在纯水中合成 H_2O_2 ，合成的 H_2O_2 溶液可以直接使用。此外，使用该配置还能够实现 H_2O_2 溶液的连续生产，降低了操作成本。因此，PEM 方法特别适用于小规模、原位合成稀中性双氧水，近年来受到了人们的广泛关注[20]。

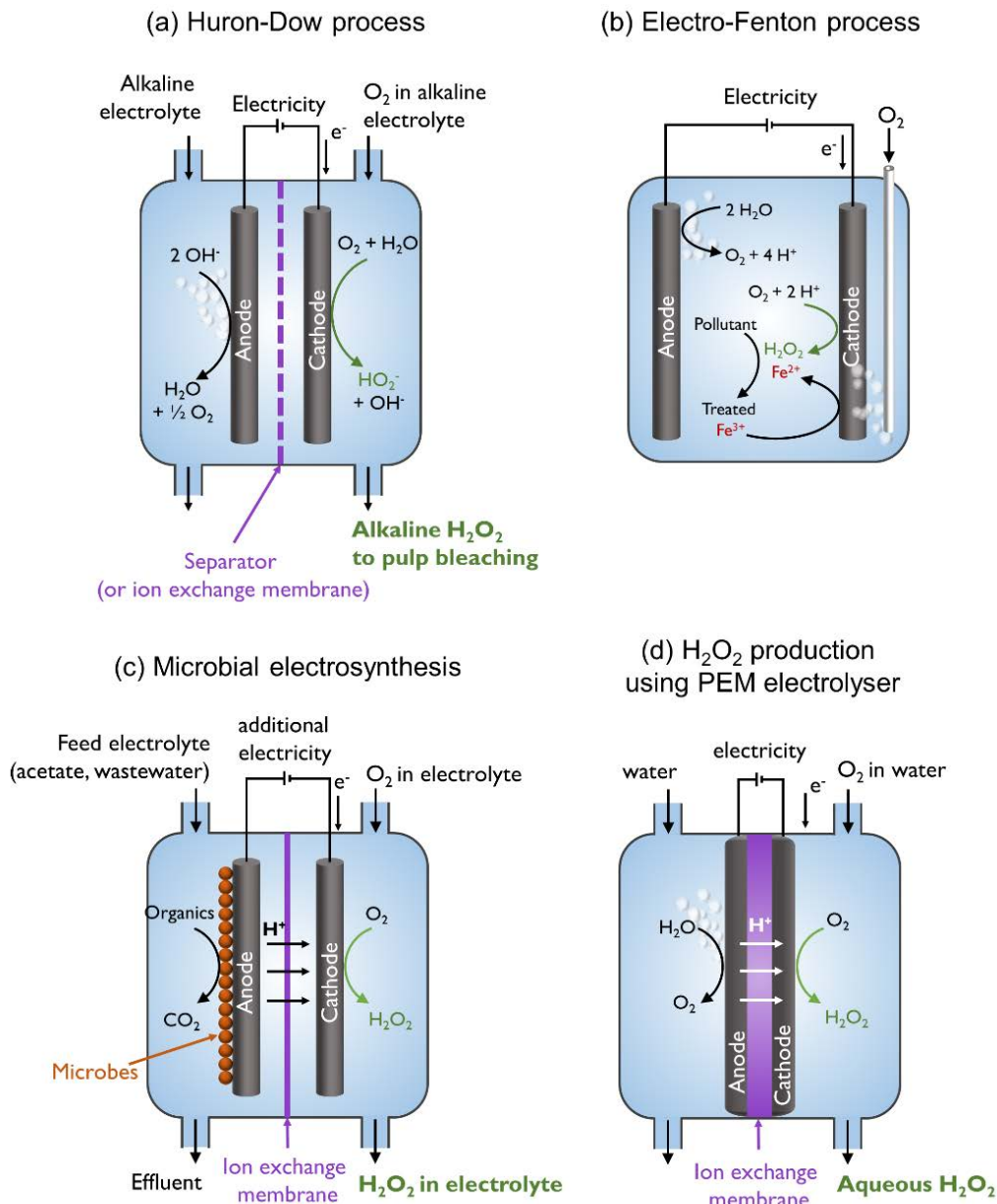


图 1-3 电催化氧还原制双氧水的不同工艺路线图[9]

Figure 1-3 Different flowcharts of electrocatalytic oxygen reduction for H_2O_2 [9]

在电催化氧还原制双氧水的过程中涉及两条反应路径，即 $2e^-$ ORR 反应路径和 $4e^-$ ORR 反应路径，如图 1-4 所示[5]。两种路径都通过相同的反应中间体（*OOH）进行，该中间体由催化剂表面吸附的 O_2 分子的电子还原形成。在 $2e^-$ ORR 反应路径，*OOH 是唯一的反应中间体，其进一步与质子和电子反应便生成了 H_2O_2 。 $4e^-$ ORR 反应路径的产物是 H_2O ，除*OOH 中间体外，还涉及*O 和*OH 两种反应中间体，反应路径也更为复杂。根据 O_2 分子在电极表面是否解离，可分为解离机制和缔合机制[21]。在解离机制中， O_2 分子横向吸附在电极表面并发生 O-O 键解离，进一步还原成*O、*OH；在缔合机制中， O_2 分子端接吸附在电极表面，O-O 键被保留，生成*OOH 中间体，*OOH 进一步分解为*O 和*OH。同时，通过 $2e^-$ ORR 生成的 H_2O_2 也可以被进一步还原或分解生成 H_2O [22]。在热力学上，因为 H_2O 比 H_2O_2 稳定，所以 $4e^-$ ORR 比 $2e^-$ ORR 更有优势[23]。在动力学上， O_2 分子在催化剂表面被活化生成*OOH 是反应能够发生的前提，而生成的*OOH 能够快速解吸，避免氧氧双键被打断是反应生成 H_2O_2 的关键[5]。同时，生成的 H_2O_2 也需要快速传质离开催化剂表面，避免被进一步还原或分解成 H_2O [20]。

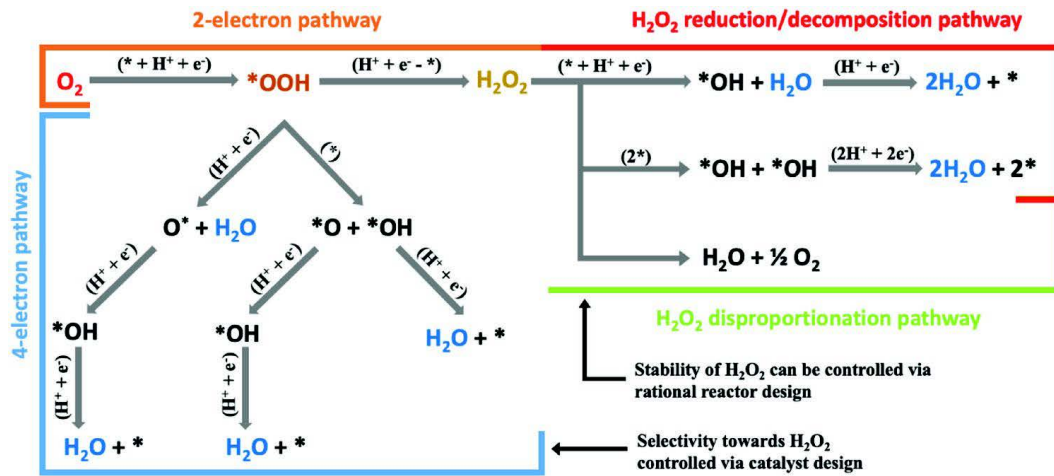


图 1-4 电催化氧还原过程中的 $2e^-$ 和 $4e^-$ 反应路径[5]

Figure 1-4 $2e^-$ and $4e^-$ reaction pathways in electrocatalytic oxygen reduction[5]

1.2.2 电催化氧还原制双氧水的发展前景

电催化氧还原制双氧水相比于蒽醌法具有众多优点，包括：（1）反应不需要有毒的氧化剂或者还原剂；（2）反应条件温和，在常温常压下反应；（3）合成工艺短，设备投入少；（4）几乎可以实现零排放，对环境无污染；（5）可以实现分散原位制备，从而避免双氧水在运输和储存过程中容易造成安全事故的问题[24, 25]。其相比于直接合成法，

避免了使用高浓度的氢气，从而生产更安全。因此，电催化氧还原制双氧水被认为是最有希望替代蒽醌法的双氧水生产技术，具有广阔的发展前景[4]。然而，由于在电催化氧还原制双氧水过程中存在 $4e^-$ ORR 与 $2e^-$ ORR 的竞争而且 $4e^-$ ORR 在热力学上更有优势，所以想要实现高活性、高选择性的合成双氧水具有很大挑战[7]。而这其中的关键因素是电催化氧还原催化剂。因此，电催化氧还原制双氧水催化剂近年来受到了人们的广泛关注[2]。

1.3 电催化氧还原制双氧水催化剂

1.3.1 电催化氧还原制双氧水催化剂的发展

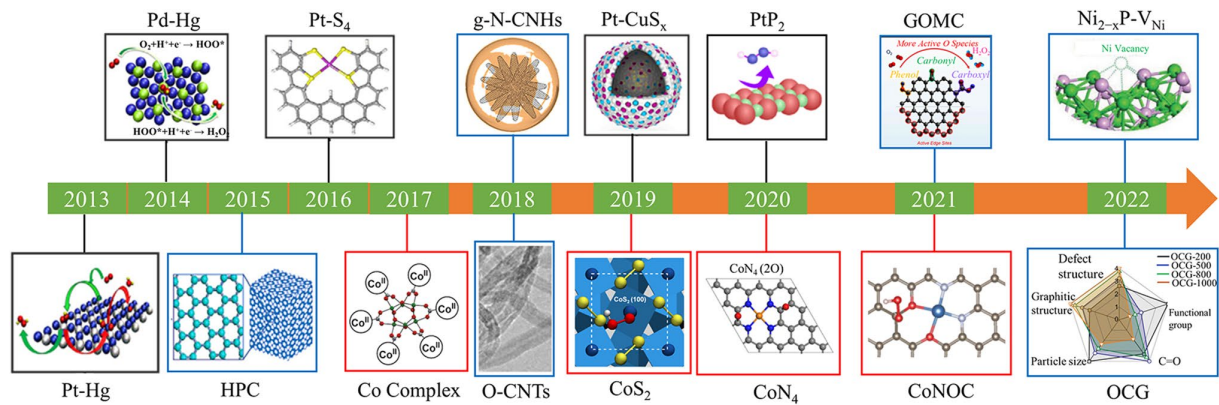


图 1-5 电催化氧还原制双氧水催化剂近年取得的重要研究成果[26]

Figure 1-5 The important research results of electrocatalytic oxygen reduction catalysts for H_2O_2 in recent years[26]

在过去的 20 年里，电催化氧还原制双氧水催化剂得到了长足发展，取得了大量重要的研究成果，如图 1-5 所示[26]。催化剂已由最初的活性炭发展成贵金属基催化剂、过渡金属基催化剂、碳基催化剂等多种类型。这些催化剂的设计目标都是为了调控 ORR 反应的路径，使得反应朝着 $2e^-$ ORR 的方向进行。理想的催化剂应具备较强的对 O_2 分子的活化能力，同时表现出对 $*OOH$ 的弱吸附以促进其从催化剂表面解吸，避免其解离（氧氧键断裂），生成 $*O$ 和 $*OH$ 中间产物，并最终被还原为 H_2O [27]。同时，生成 H_2O_2 还能迅速从催化剂中脱附出来，避免被进一步还原或分解成 H_2O [22]。也就是说，电催化氧还原制双氧水催化剂的发展方向应该是通过活性位点和结构的调控减小 O_2 吸附和 $*OOH$ 脱附的动力学能垒，增大 $*OOH$ 还原成 $*O$ 和 $*OH$ 的动力学能垒，加快 H_2O_2 的传质，从而确保 H_2O_2 合成的活性和选择性[9]。

1.3.2 贵金属基催化剂

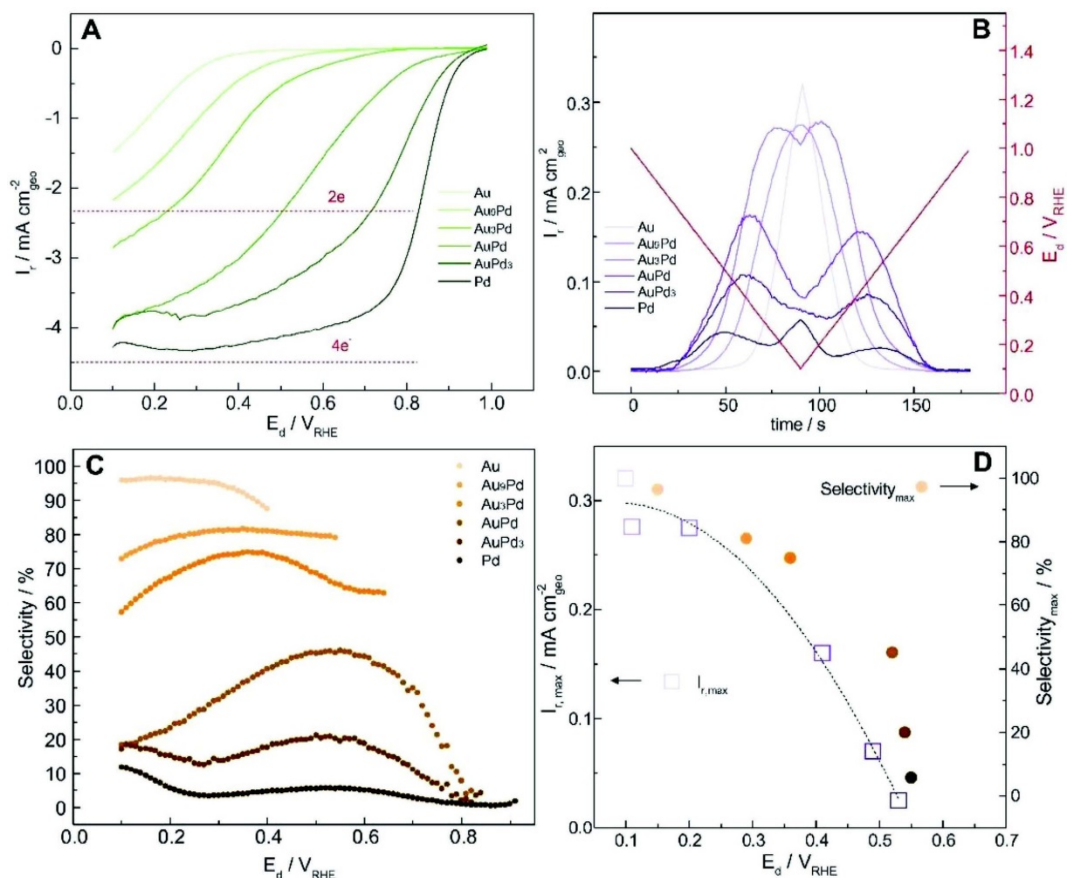


图 1-6 在不同 Au-Pd 催化剂上的 RRDE 测试结果: (A) 圆盘阳极极化电流曲线; (B) 一个电势循环周期期间的环电流曲线; (C) H_2O_2 的选择性变化曲线; (D) H_2O_2 的选择性和环电流最大值与电位的关系[28]
 Figure 1-6 RRDE test results on different Au-Pd catalysts: (A) Disk anode polarization current curve; (B) A loop current curve during a potential cycle; (C) Selective change curve of H_2O_2 ; (D) The relationship between the selectivity of H_2O_2 and the maximum ring current and potential[28]

由贵金属 (Au、Pt、Pd 等) 制成的电催化剂是目前报道的性能最好的电催化氧还原制双氧水催化剂[29]。贵金属通常表现出与 O_2 较弱的结合力 ($\text{O}-\text{O}$ 键的解离受到抑制), 因此能够选择性地将 O_2 还原为 H_2O_2 [30]。但是, 较弱的结合力又会提高 O_2 的活化屏障, 从而显著减缓反应速率。因此, 贵金属作为电催化氧还原制双氧水催化剂通常表现出高选择性、低活性[31]。为了进一步提高贵金属催化剂的性能, 研究人员通常采用制备合金催化剂的策略[32]。例如, 由于具有不同氧结合能的两种金属的协同作用, Pd、Pt 或 Rh 分散在 Au 表面的合金催化剂表现出了比纯金催化剂更好的电催化氧还原制双氧水的性能[33]。此外, 合金催化剂的 $2e^-$ ORR 性能还可以通过调整金属表面的局部结构和组成来调节。例如, Pizzutilo 等人合成了一组 Au-Pd 纳米颗粒 (Au、 Au_9Pd 、 Au_3Pd 、AuPd、 AuPd_3 和 Pd), 用于研究其 $2e^-$ ORR 性能[28]。研究结果表明, 随着 Pd

含量的增加, ORR 从两电子路径转变为四电子路径, 如图 1-6 所示。

除了金属合金, 金属纳米颗粒的尺寸及电荷状态也会影响 $2e^-$ ORR 的性能[34]。Jakub S. Jirkovský 教授课题组探索了 Au 纳米颗粒的尺寸对其 $2e^-$ ORR 性能的影响规律[35]。研究发现, 较小尺寸的纳米团簇具有更高的 $2e^-$ ORR 反应活性, 当调控 Au 颗粒平均粒径为 5.7 nm 时, 其电催化制双氧水的性能最好, 过小的尺寸会导致较差的 H_2O_2 选择性。Chen 等人合成了具有不同电荷状态的由硫醇配体封端的 25 个 Au 原子 (Au_{25}) 组成的 Au 纳米团簇, 并研究了 Au_{25} 纳米团簇的电荷状态对其在碱性条件下电催化氧还原制双氧水的性能影响, 结果如图 1-7 所示[36]。结果表明, 带有负电荷的 Au_{25}^- 纳米团簇表现出了最高的催化活性, 即最大的 H_2O_2 产率 (大约 90 %) 和最高的 $2e^-$ ORR 选择性, 而带有正电荷的 Au_{25}^+ 纳米团簇的催化活性最低。 Au_{25}^- 纳米团簇之所以表现出了高的催化活性是因为电子能够有效地从其表面转移到 O_2 分子的最低空轨道上, 这种电子转移过程可以有效地促进 O_2 分子的活化。

虽然贵金属催化剂表现出了很好的电催化氧还原制双氧水性能, 但是因其制备成本高、易流失造成污染等缺点, 其大规模应用仍受到限制[2]。

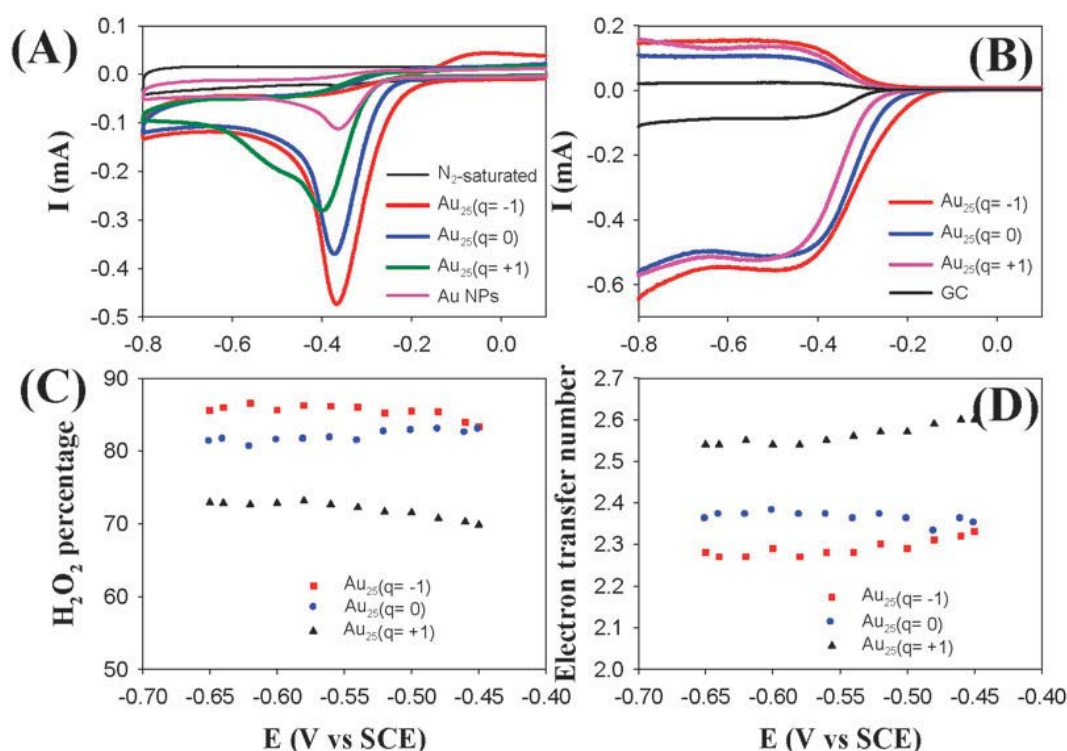


图 1-7 不同电荷态的 Au_{25} 纳米团簇的在 O_2 饱和的 KOH 溶液中的循环伏安曲线(A)、旋转圆盘圆环伏安曲线(B)、不同电势下的 H_2O_2 产率(C)和电子转移数(D) [36]

Figure 1-7 Cyclic voltammograms (A), Circular voltammograms (B), H_2O_2 yield (C) and electron transfer number (D) of Au_{25} nanoclusters with different charge states in O_2 -saturated KOH solution[36]

1.3.3 过渡金属基催化剂

与贵金属基催化剂相比，过渡金属基催化剂（如 Fe、Co、Ni 和 Cu）因其在地壳中含量丰富以及中心原子电子结构可调而引起了人们的关注[37, 38]。过渡金属基材料，包括过渡金属络合物、过渡金属氧化物和过渡金属单原子等，已经被报道可作为有效的电催化氧化还原制双氧水催化剂[26, 39]。

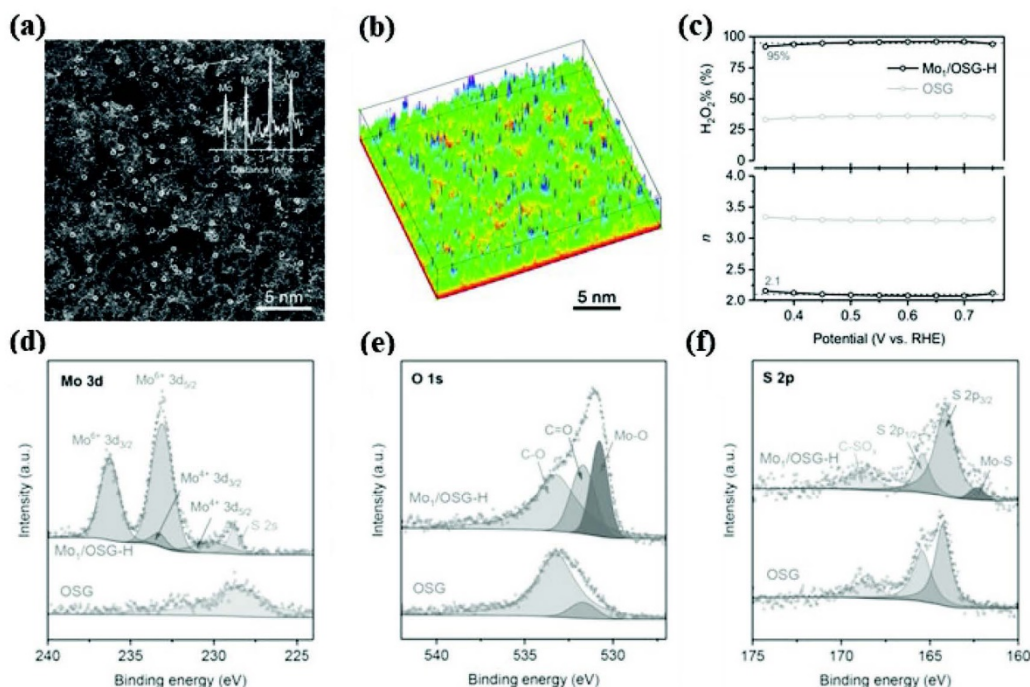


图 1-8 Mo 单原子催化剂的 HAADF-STEM 图(a)、对应的伪彩色表面图(b)、LSV 测定的电子转移数和 H_2O_2 选择性(c)、高分辨率 Mo 3d XPS 光谱(d)、O 1s XPS 光谱(e)和 S 2p XPS 光谱(f) [40]

Figure 1-8 HAADF-STEM diagram of Mo single-atom catalyst (a), corresponding false-color surface diagram (b), electron transfer number and H_2O_2 selectivity as measured by LSV (c), high-resolution Mo 3d XPS spectra (d), O 1s XPS spectra (e), and S 2p XPS spectra (f) [40]

最初，几种基于钴卟啉的材料被认为是燃料电池系统中生产 H_2O_2 的高活性和选择性电催化剂[41]。后来 Sun 等人通过 DFT 计算发现 O_2 可被完全还原为 H_2O_2 ，而不会在钴卟啉和钴酞菁表面进一步还原为 H_2O [42]。在另一项工作中，Yamanaka 及其同事发现，通过使用钴卟啉衍生物作为阴极电催化剂，在室温下可获得 13.5 % 的 H_2O_2 溶液，电流效率为 42 % [43]。一些过渡金属氧化物在碱性介质中电催化制 H_2O_2 也表现出了优异的性能。例如，孙及其同事发现，当 Fe_3O_4 纳米颗粒负载在石墨烯或 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通过氧还原生产 H_2O_2 ，选择性高达 60 % [44]。作者将这些复合材料性能的提高归因于 Fe_3O_4 和碳载体之间的协同作用。最近，Yumauchi 及其同事研究表明，通过在空气中热处理氰基桥配位聚合物

制备的纳米多孔 Mn-Ru 氧化物也可以作为一种很有前途的电催化氧还原制双氧水催化剂，与先前报道的材料相比，该催化剂表现出了更好的长期稳定性[45]。

单原子催化剂(SAC)是一种新型催化材料，通常是由金属单原子及其载体组成[46]。由于 SAC 的金属活性位点以单原子的形式分散，理论上可提供 100 %的金属原子利用效率，而且 SAC 的构建还可以为理解原子水平上特定反应的催化机制和途径提供一个简单而理想的模型，所以近些年其受到了人们的广泛关注[47, 48]。当金属以单原子形式存在后通常表现出与纳米粒子不同的特性，而且 SAC 的电子性质还可以通过载体和单个金属原子之间的相互作用来调节[49]。此外，在 ORR 过程中，SAC 的活性位点是原子隔离的，这使得 O₂ 在 SAC 上的吸附通常是端接型而不是横向型，从而可以降低 O-O 键分裂的可能性，有利于 2e⁻ ORR[50]。因此，SAC 已经在电催化氧还原制双氧水领域获得了深入研究。到目前为止，基于不同金属（主要是过渡金属，包括 Mn、Fe、Cu、Co、Ni、Mo、Pt、Pd 等）的各种电催化氧还原制双氧水 SAC 已经被报道出来[31]。单原子金属的类型在决定电子结构和电化学反应途径方面起着至关重要的作用。此外，SAC 中的配位环境和载体效应也是影响其性能的重要因素[51]。例如，Qiao 等人通过调节单个金属原子相邻的配位环境，制备出了一种新的基于 Mo 的 SAC，该 SAC 具有独特的 O、S 双配位模型。在碱性条件下使用该催化剂获得了超过 95 %的高 H₂O₂ 选择性，如图 1-8 所示[40]。

1.3.4 碳基催化剂

相比于贵金属和过渡金属，碳材料来源更丰富、价格更低廉、表面结构更易调控，因此在过去的几十年里吸引了大量科研人员的兴趣[52]。由于碳原子杂化的形式不同，纯碳材料有三种同素异形体：石墨（sp² 键合）、金刚石（sp³）和无定形碳（sp² 和 sp³ 的无序混合物）[53]。到目前为止，报道的具有 ORR 能力的碳材料大多数是石墨碳和无定形碳，主要包括石墨烯、碳纳米管（CNT）、炭黑（CB）、有序介孔碳（OMC）等[17]。

石墨烯和碳纳米管是 sp² 类型的碳材料，是石墨的衍生物[54]。石墨是指由 sp² 杂化碳原子形成的多层二维（2D）片。碳原子在基面上具有六边形晶格，在平面的边缘上以 Z 字形或扶手椅构型排列形成终端。石墨烯（石墨的单层形式）是由 sp² 碳原子组成的单层 2D 片。CNT 是由碳原子形成的管状体，在概念上可以被视为由一个或多个石墨烯片卷制而成（形成单壁碳纳米管或多壁碳纳米管）[53]。CB 是一种几乎由纯碳元素构成

的无定形碳材料，通常具有大的比表面积、高比例的中孔和大孔结构以及良好的导电性等特点[55]。OMC 是一种具有规则排列的均匀介孔的碳材料。除了高比表面积外，OMC 还具有很多特殊性能，包括可调的孔径、可变化的孔形状、周期性排列的单分散中孔空间等[56]。正因为上述这些特殊的物化性质，石墨烯、CNT、CB 和 OMC 的电催化氧还原性能已经被大量研究[57]。然而，由于原始碳材料对 O_2 和 ORR 中间体的吸附和活化能力不足，其电催化氧还原制双氧水的活性不高，与金属基催化剂相差甚远[58]。因此，碳材料用于电催化氧还原制双氧水一般需要通过杂原子掺杂、表面含氧官能团改性、孔结构和缺陷位调控等策略来提高其 $2e^-$ ORR 能力，如图 1-9 所示[17]。这些策略可以改变碳材料的局部电子结构或扩散性能，从而改变碳材料对 $*OOH$ 中间体的吸附特性和 O-O 断裂的可能性，促进 H_2O_2 的生成。目前，经改性的碳基催化剂在碱性介质中已初步实现了与贵金属基催化剂相当的催化性能。在下一小节中我们将详细叙述用于电催化氧还原制双氧水过程中的碳基催化剂的改性策略。

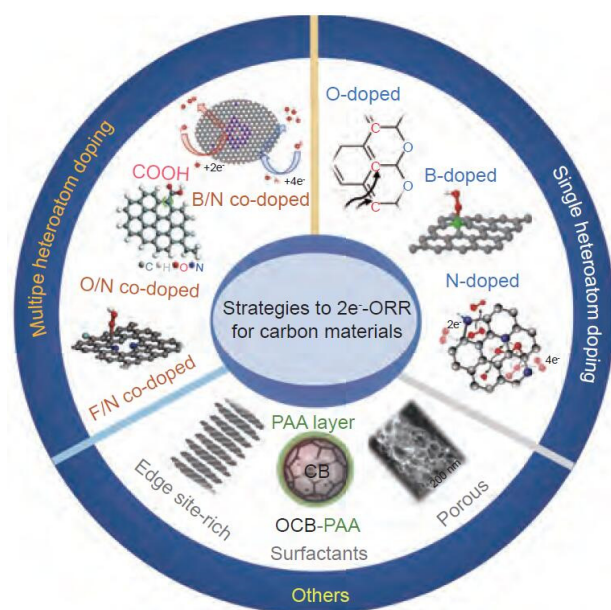


图 1-9 碳材料用于电催化氧还原制双氧水的性能提升策略[17]

Figure 1-9 Performance improvement strategy of carbon materials used in electrocatalytic oxygen reduction for H_2O_2 [17]

1.4 碳基催化剂的改性研究

1.4.1 杂原子掺杂

氮掺杂 N 具有与 C 相似的原子半径，其能够较容易地取代 C 原子而不引起晶格

失配[59]。而且，N 具有较高的电子亲和力，掺杂 N 后容易引起碳骨架原子结构和电子排列的改变[60]。因此，N 掺杂是对 sp^2 碳进行 ORR 能力改性使用最广泛的方法[61]。研究表明，N 掺杂能够破坏碳骨架 π 共轭体系的完整性并诱导电荷重排，从而改变碳材料对*OOH 中间体的吸附特性，使反应路径朝 $2e^-$ ORR 的方向进行[8]。此外，N 掺杂还可以在碳骨架内形成微孔和中孔来增加碳材料的总比表面积，从而增加额外的活性位点。最新报道表明，通过 N 掺杂制备的碳基催化剂已经能够在很宽的 pH 范围（1-13）内表现出高的 H_2O_2 选择性，在酸性电解质中法拉第效率可高达 98 % [62]。

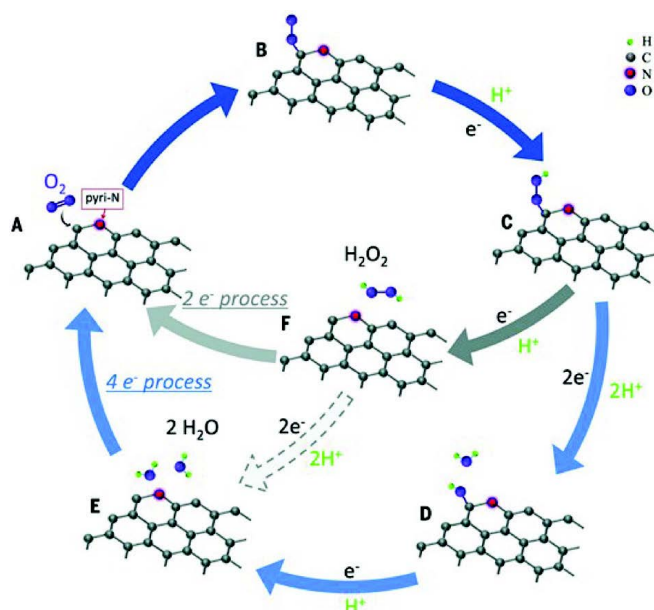


图 1-10 N 掺杂碳材料上 ORR 反应路径示意图[63]

Figure 1-10 Schematic diagram of ORR reaction path on N doped carbon materials[63]

通常，N 掺杂可以通过两种途径实现[17]。第一种是在含氮前体的存在下对碳材料进行后掺杂，这样可以有效地控制催化剂的结构。但是，后掺杂的效率低且掺杂结构多样。另一种方法是在催化剂合成过程中直接（原位）掺杂，从而提高 N 掺杂含量并控制 N 掺杂结构。然而，在直接掺杂中催化剂的孔径和孔隙率难以精确控制。不同的合成前体、不同的掺杂条件和程序会导致碳骨架中 N 掺杂的结构不同，如吡啶-N、吡咯-N、石墨-N、N-氧化物等。需要注意的是，并非碳材料上所有的 N 掺杂结构都具有高的催化活性。对于 ORR 过程中 N 掺杂碳的真实活性位点目前仍存在争议。Strasser 等人基于 N 掺杂多孔碳催化剂的 X 射线光电子能谱（XPS）分析，研究了电催化氧还原反应前后 N 物种的变化，发现其在很大程度上取决于电解质 pH[62]。具体而言，在酸性条件下，催化反应后吡啶-N 的含量降低；在中性和碱性条件下，催化反应后石墨-N 含量降低。

此外, 在所有 pH 条件下, 催化反应后吡咯-N 的含量都是增加的。因此, 可以认为吡啶-N 在低 pH 条件下是活性位点, 石墨-N 在中性和碱性条件下是活性位点。Guo 等人提出了另一种 N 掺杂碳材料 ORR 的可能机理, 如图 1-10 所示[63]。由于路易斯碱性位点是由吡啶-N 产生的, 氧分子首先被吸附在吡啶-N 旁边的碳原子上。然后, 被吸附的 O_2 质子化, 发生在单个位点的 $4e^-$ ORR 或是两个位点连续的 $2e^-$ ORR。也就是说, 与吡啶-N 相邻的碳原子是 ORR 的真正活性位点。还有人认为, 吡咯-N 在将 O_2 还原为 H_2O_2 中起着关键作用, 吡啶-N 是将 H_2O_2 还原为 H_2O 的位点[64]。

其他原子单掺杂 其他杂原子 (包括 F、B、S、P 等) 掺杂的碳材料也可用于电催化氧化还原制双氧水中。Zhao 等人以铝基 MOF 为前驱体合成了 F 掺杂的多孔碳 (FPC) 催化剂并在 0.2 V (vs. RHE) 电势下实现了 97.5 % 的 H_2O_2 合成选择性[65]。DFT 计算结果表明, F 掺杂引入的 $-CF_2$ 和 $-CF_3$ 位点不仅有利于 O_2 分子的吸附和活化, 而且对 $*OOH$ 中间体具有较弱的吸附能力, 既保证了反应活性, 又有利于 $*OOH$ 的脱附, 从而极大程度上促进了 H_2O_2 的生成。不同于 N 原子, B 原子电负性相较于, 掺杂到碳晶格中可以接受来自 sp^2 -C 的电子, 使得费米能级向导带迁移, 这种价带结构和电子状态的变化可以影响 ORR 反应路径。Xia 等人比较了不同掺杂元素 (B、N、P、S) 对碳材料电催化氧化还原制双氧水性能的影响[66]。实验和理论计算结果表明, B 掺杂碳具有最低的热力学和动力学反应能垒, 从而表现出了最佳的 $2e^-$ ORR 活性和选择性。此外, S 掺杂的多孔碳球 (HPCS-S) 也被证明具有优良的 $2e^-$ ORR 反应活性[67]。电化学测试表明, HPCS-S 样品不仅具有高的 H_2O_2 产率, 而且其对 H_2O_2 的选择性超过 70 %, 远高于多孔碳球的 20 %。DFT 计算结果证实, 碳骨架边缘处临近 S-S 键的碳原子具有最佳的 $*OOH$ 中间体吸附值, 有助于 ORR 活性和 H_2O_2 选择性的提高。

双掺杂 除了单元素掺杂外, 适当的双元素掺杂可以进一步提高碳基材料 $2e^-$ ORR 的催化性能。双掺杂可以更好的结合各元素组分优势, 从而深度调节碳基材料的表面电子结构和组成, 促进 H_2O_2 的生成[68]。例如, Sun 等人最近报道了一种硼氮共掺杂的蛋壳结构的碳纳米球 (B/NHCNS@VO-G), 其外层是由氧空位改性的还原 GO 涂层, 如图 1-11a 所示[69]。该催化剂在电催化氧化还原制双氧水过程中表现出了非常好的活性和稳定性。DFT 理论计算证实, 与单元素掺杂体系相比, 硼氮共掺杂催化剂的差分电荷密度和投影密度证明了层与层之间的强结合力。这种强层间结合力促进了电子的转移, 提高了 $2e^-$ ORR 的选择性。Chen 等人使用简单可控的合成方法制备出了几种硼碳氮 (BCN)

材料, 并表明硼、氮的共掺杂增强了碳材料的 ORR 活性[70]。光谱研究证明了石墨结构中存在嵌入的六方氮化硼 (h-BN) 结构。DFT 计算结果表明, h-BN 结构和石墨烯之间的界面具有独特的催化性能, 有利于 H_2O_2 的产生, 如图 1-11b 所示。Jia 等人使用多巴胺作为氮源, 商业聚四氟乙烯 (PVDF) 纳米球作为氟源和模板, 使用简单的原位热解法构建出了氮、氟共掺杂的碳纳米笼催化剂, 如图 1-11c 所示[71]。研究表明, 碳材料的多级孔结构为活性位点的负载提供了大的比表面积, N 掺杂促进了 O_2 分子在催化剂表面的吸附, F 掺杂促进了 *OOH 中间体的解吸。在碱性介质中, N 和 F 原子之间的强协同作用促进了催化剂活性和选择性的提高。

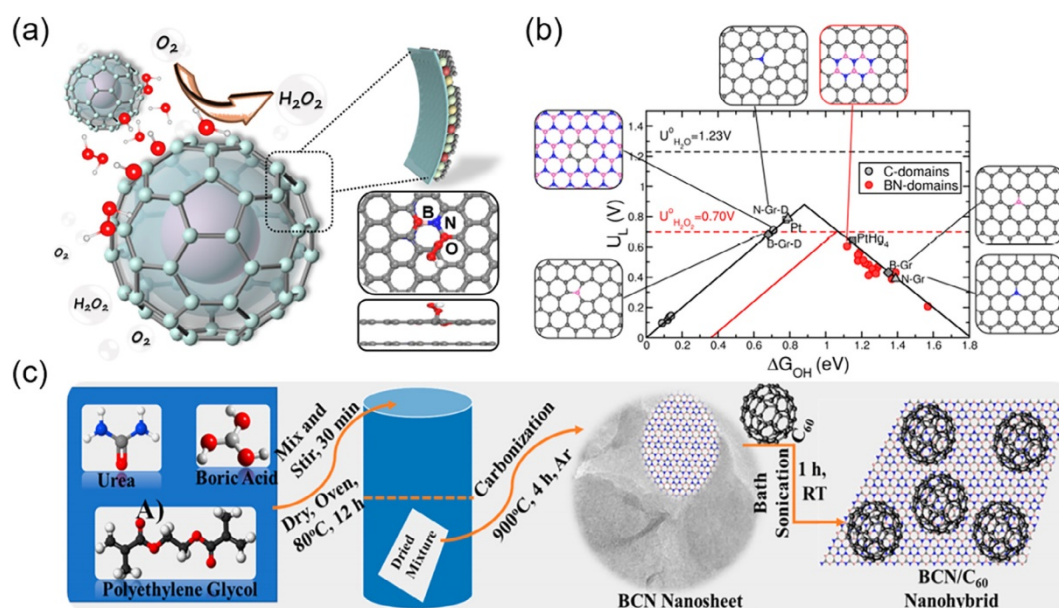


图 1-11 B/N-HCNS@VO-G 催化剂的蛋壳结构示意图(a)、不同类型催化剂催化 O_2 分别还原为 H_2O_2 和 H_2O 的理论活性火山图(b)和 F/BCN 纳米杂化物的合成示意图(c)[69]

Figure 1-11 Schematic diagram of eggshell structure of B/N-HCNS@VO-G catalyst (a), theoretical active volcano diagram of O_2 reduction to H_2O_2 and H_2O catalyzed by different types of catalysts (b), and synthesis diagram of F/BCN nanohybrid (c)[69]

1.4.2 表面含氧官能团改性

碳基材料表面的含氧官能团对电催化氧还原制双氧水的活性和选择性有很大影响。Cui 等人用硝酸处理碳纳米管(CNT)制备出了具有丰富含氧官能团的 CNT 催化剂[72]。研究发现, 在电催化氧还原制双氧水过程中催化剂的活性和选择性与催化剂的含氧量呈正相关, 氧化的 CNT (O-CNT) 在碱性和中性条件下最高能表现出约 90 %的 H_2O_2 选择性, 远高于相应的未氧化的 CNTs。DFT 计算结果表明, 与几种类型的氧官能团 ($-\text{COOH}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 相邻的碳原子是合成 H_2O_2 的 2e^- ORR 的活性位点。由此可知, 含氧官能团

是通过增加活性位点数量来提高碳基催化剂的 $2e^-$ ORR 性能的。此外，引入含氧官能团还能增强碳基催化剂表面的亲水性，从而改善 O_2 在水溶液中缓慢的质量传输问题。Cui 等人还研究了含氧官能团类型和位置对碳材料催化活性的影响并基于 DFT 计算结果总结出了基面和边缘位置的各种含氧官能团对 *OOH 的吸附能与极限电位之间的关系，如图 1-12 所示[72]。与金属基催化剂的火山图类似，最靠近火山峰的活性位点理论上具有最佳的反应性。由图可以看出，基面和片状边缘上的醚化位点 ($-O-C-O$) 和扶手椅边缘构型上的羧基位点 ($-COOM$) 对电催化氧还原制双氧水具有高活性。Joo 等人基于氧化石墨有序介孔碳 ($o-GOMC$) 材料，研究了含氧官能团对催化动力学的影响[73]。他们通过建立非均匀电子转移速率常数 (k_{obs}^0) 与碳材料表面的氧含量以及碳材料的 $2e^-$ ORR 活性间的关联关系发现碳材料表面的氧含量增加会导致电催化剂的电子转移能力增大，而电子转移能力的增大又会促进 $2e^-$ ORR 活性的提升。也就是说，碳材料中的含氧官能团影响了电催化剂的电子转移能力，从而影响了催化活性。

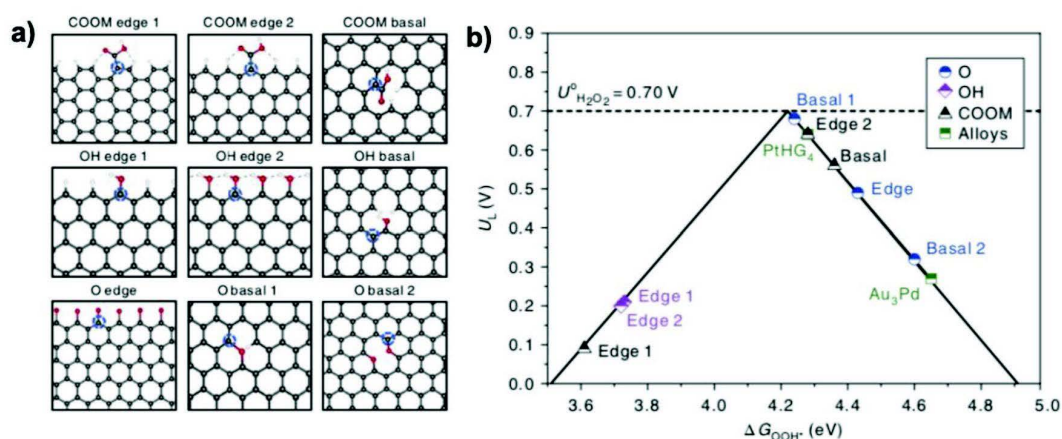


图 1-12 作为活性位点的 $-COOM$ 、 $-OH$ 和 $-C-O-C$ 官能团的不同构型(a)及不同 $2e^-$ ORR 活性位点构型的火山图(b) [72]

Figure 1-12 Different configurations of $-COOM$, $-OH$ and $-C-O-C$ functional groups as active sites (a) and volcanic maps of different configurations of $2e^-$ ORR active sites (b) [72]

1.4.3 缺陷位调控

缺陷位调控是调整纳米材料原子分布和表面性质的重要策略，广泛应用于析氢、析氧、氧还原和二氧化碳还原等领域的材料设计中[8]。碳材料中的结构或边缘缺陷可以有效促进电荷转移，并可能改变电子传输效应，从而在材料表面产生更多的活性位点[74]。一些研究人员认为，掺杂引入碳骨架中的杂原子并不是真正的 ORR 活性位点，由引入杂原子而形成的缺陷位才是真正的活性位点[75]。除了掺杂的碳材料外， sp^2 碳固有的缺

陷位也会破坏 p 共轭的完整性,从而提高 ORR 的活性。Xia 等人发现石墨烯团簇具有多种固有缺陷位,如图 1-13 所示[76]。DFT 计算结果表明,石墨烯中的点和线缺陷可以调整局部电子结构和附近碳原子的分布,双空位缺陷(由两个五边形和一个八边形组成)有助于促进石墨烯材料对 O_2 的吸附并降低后续反应的能垒。Jiang 等人也发现没有掺杂的缺陷碳纳米笼(CNCs)具有高的氧还原活性并研究了固有碳缺陷对 ORR 活性的影响[77]。DFT 计算结果表明,五边形和锯齿形边缘缺陷更有利于 ORR 反应,其性能甚至优于 B 掺杂的碳纳米管,相当于 N 掺杂结构的效果。需要注意的是,缺陷位的可控合成和准确检测目前仍具有挑战性,这为研究缺陷位在电催化中的作用增加了难度。而且,关于哪些缺陷位点选择性地促进 $2e^-$ ORR 的问题到目前为止还存在较大争议。Liu 等人通过在还原气氛下热解金属有机骨架成功将 sp^3 缺陷位点引入到了层状多孔碳中[78]。研究发现, sp^3 缺陷位点促进了 O_2 分子的吸附,在 sp^3 缺陷位点的作用下,催化剂的法拉第效率和 H_2O_2 的产率显著提高。然而,Tao 等人却证实,缺陷 sp^3 碳原子是 $4e^-$ ORR 的主要活性位点而不是 $2e^-$ ORR 的[79]。

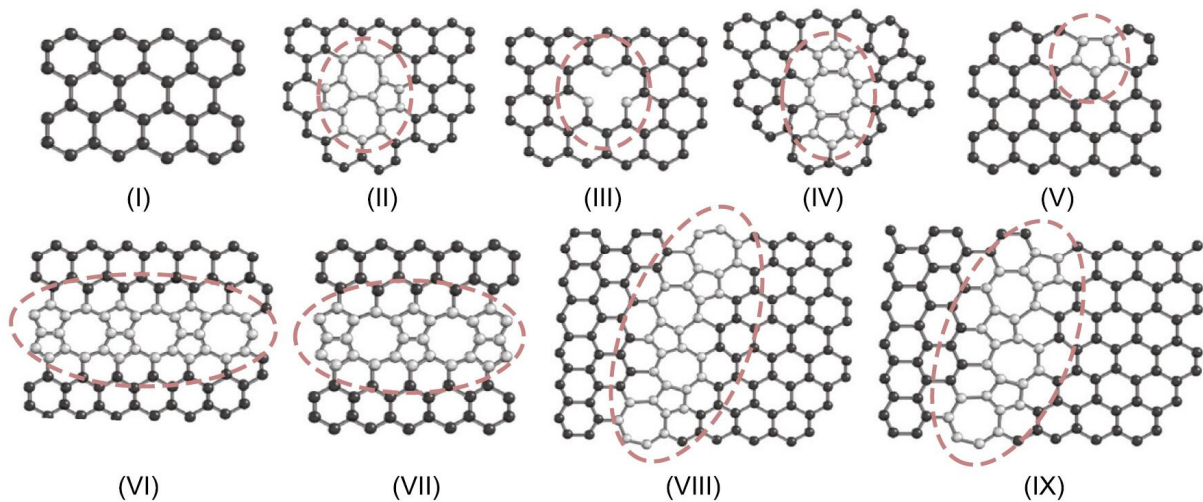


图 1-13 完美石墨烯及其典型缺陷位的结构示意图: (I)完美石墨烯团簇; (II) Stone-Wales 缺陷; (III)单空位; (IV)双空位; (V)锯齿形边缘有五边形环的边缘缺陷; (VI)和(VII)具有奇数和偶数个八边形环的稠合五边形碳环的线缺陷; (VIII)和(IX)具有奇数和偶数个七边形环的五边形-七边形对线缺陷[76]

Figure 1-13 Structure diagram of perfect graphene and its typical defect sites: (I) Perfect graphene clusters; (II) Stone-Wales defects; (III) Single vacancy; (IV) Divacancy; (V) A zigzag edge with a pentagonal ring edge defect; (VI) and (VII) Line defects of fused pentagonal carbon rings with odd and even octagonal rings; (VIII) and (IX) Pentagon-heptagon alignment defects with odd and even heptagonal rings[76]

1.4.4 孔结构调控

碳基催化剂通常具有丰富的内部孔道结构,按孔直径大小可分为微孔($< 2\text{ nm}$)、中孔($2\sim 50\text{ nm}$)和大孔($> 50\text{ nm}$)。在电催化氧还原制双氧水过程中,碳基催化剂的

孔结构, 包括孔含量、孔径、孔深度等, 会对活性位点的暴露数量、 O_2 分子扩散、 H_2O_2 的扩散产生影响[23]。因此, 通过孔结构的调控可以有效调节碳基催化剂电催化氧还原制双氧水的性能。研究表明, 碳材料中的微孔可以作为吸附并活化 O_2 分子的活性位点, 但过小的孔径使得在活性位点上产生的 H_2O_2 不易从微孔中排出。在微孔中过长的停留时间会导致生成的 H_2O_2 被进一步氧还原为 H_2O , 从而降低反应的选择性[26]。此外, 当碳催化剂与粘合剂 (例如 Nafion、聚四氟乙烯等) 混合以制备电极时, 微孔中的一些活性位点可能被粘合剂堵塞, 电解质和反应物无法进入, 从而严重影响其催化性能[8]。相比之下, 碳材料中的中孔能够有效地将反应物向催化位点输送, 将产物从催化位点输出。孔径越大, H_2O_2 可以更快地从碳基催化剂孔道中移出, 从而减少其进一步被还原的可能性[80]。

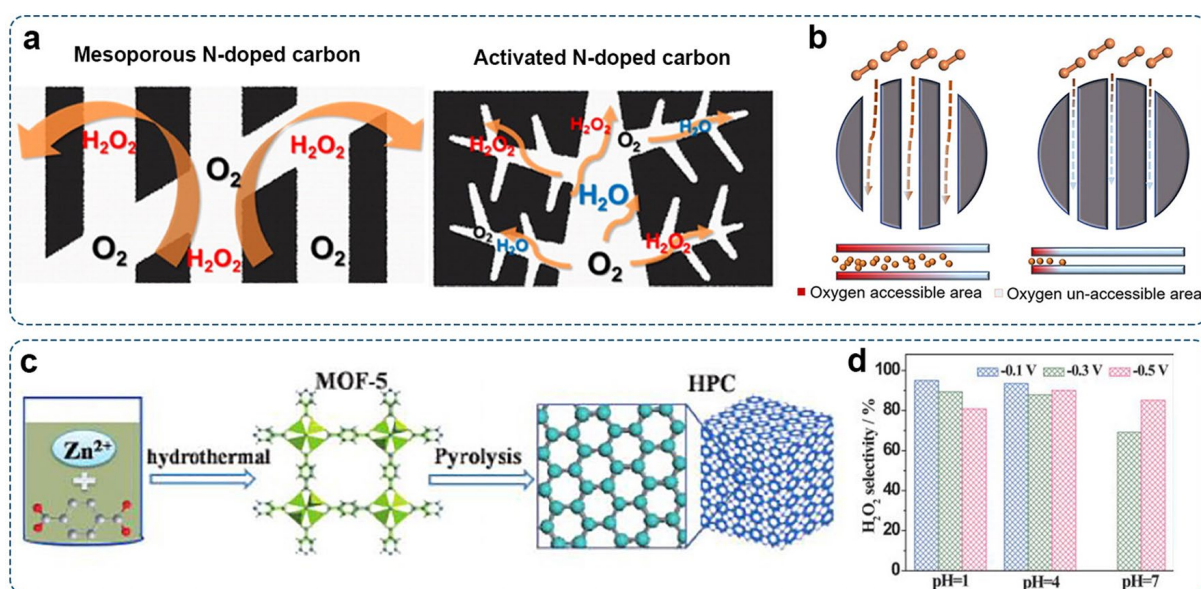


图 1-14 用于电催化氧还原制双氧水的多孔碳催化剂: (a) 中孔碳和微孔碳上 ORR 机制的示意图; (b) 中孔促进 O_2 分子传质的示意图; (c) HPC 催化剂的制备过程; (d) HPC-H24 催化剂在不同 pH 值下的 H_2O_2 选择性[78, 80, 81]

Figure 1-14 Porous carbon catalysts for electrocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide: (a) Schematic diagram of ORR mechanism on mesoporous carbon and microporous carbon; (b) Schematic diagram of mesopore promoting O_2 molecular mass transfer; (c) Preparation process of HPC catalyst; (d) H_2O_2 selectivity of HPC-H24 catalyst at different pH values[78, 80, 81]

Park 等人制备了以微孔为主和以中孔为主的氮掺杂碳材料并研究了 H_2O_2 产率与孔径之间的相关性[81]。研究结果表明, 中孔占主导地位的碳基催化剂表现出了比富含微孔的催化剂更高的 $2e^-$ ORR 选择性如图 1-14a 所示。最近, Huang 等人以酚醛树脂微球为前驱体制备了具有不同孔径的碳纳米球, 用于电催化氧还原制双氧水[80]。结果表明, 丰富的中孔结构能够促进 O_2 分子和电解质离子与碳纳米球催化剂的活性位点接触, 从

而促进 $2e^-$ ORR 性能的提升, 如图 1-14b 所示。以上研究证明了对于碳基催化剂, 中孔比微孔更有利于 H_2O_2 的生成。然而, Čolić 等人却提出了不同的观点[82]。他们研究了具有不同孔结构的各种商业多孔碳材料的 $2e^-$ ORR 活性并观察到具有更高微孔量的碳材料表现出了更高的 H_2O_2 产率, 而 $4e^-$ ORR 过程的活性不受微孔水平的影响。Iglesias 等人也报道称, 当微孔体积减少时, N 掺杂石墨化碳纳米管的 $2e^-$ ORR 选择性降低[83]。这些争议可能来自于由孔结构的变化引起的碳材料微观结构的改变等其他因素。例如, 微孔含量更丰富的碳材料可能拥有更多的缺陷和边缘位点, 这些缺陷和边缘位点已经被证明是 $2e^-$ ORR 的活性中心。因此, 研究人员希望通过微孔、中孔和大孔的组合, 也就是制备多级孔碳材料, 来实现催化活性、选择性和传质之间的良好平衡。例如, Chen 等人将金属-有机框架碳化制成了同时含有微孔、中孔和大孔结构的多级孔碳材料 (HPC-H24), 如图 1-14c 所示[78]。在电催化氧还原制双氧水过程中, 微孔可以提供丰富的催化位点, 而中孔和大孔可以最大限度地降低传质阻力。因此, HPC-H24 在酸性和中性溶液中都表现出了很高的 H_2O_2 产率, 如图 1-14d 所示。除孔径外, 孔的数量和深度也会影响可接触的活性位点的数量和反应过程中的传质特性, 从而对碳基催化剂电催化氧还原制双氧水的性能产生影响。

尽管在用于电催化氧还原制双氧水的碳基催化剂孔结构调控方面已经开展了不少研究工作, 但是由于精确单一调控碳基催化剂孔结构的难度, 碳基催化剂孔结构与 $2e^-$ ORR 性能间的构效关系还不够全面、准确, 值得进一步深入研究。

1.5 本论文选题意义

电催化氧还原制双氧水具有工艺安全、绿色环保、操作灵活等优点, 符合可持续发展的理念, 在未来具有广阔的发展前景。目前, 电催化氧还原制双氧水的工业发展受到了现有催化剂较低活性和选择性的限制。开发新型高效电催化氧还原制双氧水催化剂具有重要的经济价值和环境价值。在众多催化剂中, 碳材料因来源丰富、结构可调、流失后不会引起污染等特点, 受到了人们的广泛关注。然而, 碳材料受结构难以精准等众多因素制约, 其电催化氧还原制双氧水的性能目前还很难超越贵金属催化剂。碳材料的孔结构是碳材料的重要性质之一, 不仅会影响可接近活性位点的数量, 还会影响反应物和产物的传质, 对碳材料的电催化性能作用巨大。研究碳材料孔结构 (包括孔深度、孔径等) 的精细调控方法有利于实现多孔碳材料的精细可控合成。在此基础上, 系统研究碳

材料的孔深度、孔径等孔结构特征对其电催化氧还原制双氧水性能的影响，对提高碳基催化剂电催化氧还原性能具有指导意义。同时，在碳材料孔结构调控的过程中，进行电子结构的调控，探索结合两种调控方案的优势的方法，对开发新型高效电催化制双氧水碳基催化剂具有重要参考价值。总而言之，从碳材料孔结构出发，研究孔结构的精细调控方法以及孔结构特征对电催化氧还原制双氧水性能的影响，在此基础上探索结合孔结构调控和电子结构调控两者优势的方法，对设计和开发高效电催化制双氧水碳基催化剂具有重要意义。

1.6 本论文研究内容和创新点

1.6.1 研究内容

(1) 以多孔碳微球为研究目标，系统研究合成条件对其形貌和孔结构的影响，开发能够精细调控多孔碳微球孔道深度和孔道直径的方法。

(2) 系统研究多孔碳微球孔道深度、孔道直径对其电催化氧还原制双氧水性能的影响，建立构效关系。

(3) 在多孔碳微球孔结构调控过程中，试图同时进行电子结构调控，研究结合孔结构调控和电子结构调控两者优势的方法。

1.6.2 创新点

(1) 开发出了简单、灵活的调控多孔碳微球孔道深度和孔道直径的方法，实现了多孔碳微球孔道深度和孔道直径的精细调控。

(2) 初步弄清了多孔碳微球孔道深度和孔道直径对其电催化氧还原制双氧水性能的影响规律。

(3) 在不增加操作步骤的前提下，开发出了结合多孔碳微球孔结构调控和电子结构调控两者优势的方法，得到了高性能的电催化氧还原制双氧水碳基催化剂。

第二章 实验部分

2.1 试剂和原料

实验所用试剂和原料如表 2-1 所示：

表 2-1 本文中使用的化学试剂和原料
Table 2-1 Lists of reagents and raw materials used in this paper

名称	含量或型号	厂家
氢氧化钠 (NaOH)	98 %	阿拉丁 (Aladdin)
氢氟酸 (HF)	48~51 %	上海泰坦科技有限公司
聚丙二醇与环氧乙烷的 加聚物 (F127)	P2443	默克 (Sigma-Aldrich)
甲醛溶液 (CH ₂ O)	37 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
硅酸四乙酯 (TEOS)	98 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
苯酚 (C ₆ H ₆ O)	99.0 %	国药集团化学试剂有限公司
异丙醇 (C ₃ H ₈ O)	99.5 %	阿拉丁 (Aladdin)
氢氧化钾 (KOH)	90.0 %	上海泰坦科技有限公司
Nafion 溶液	5 %	上海格式新能源技术有限公司
铁氰化钾 (K ₃ Fe(CN) ₆)	99.5 %	上海麦克林生化科技股份有限公司
硫酸铈四水合物 (CeH ₈ O ₁₂ S ₂)	98 %	国药集团化学试剂有限公司
碳布	W0S1011	苏州科盛实验设备有限公司
蒸馏水		自制

2.2 样品的制备

2.2.1 多孔碳微球的制备

先利用水热合成法合成酚醛树脂微球，再将其碳化即得到多孔碳微球[84]。具体而言，首先将0.6 g苯酚和2.1 mL甲醛溶液加入到15 mL 0.1 mol/L的NaOH溶液中，加热至70 °C，回流搅拌30 min，搅拌速度为660 r/min。然后将预先制备的F127的透明溶液（一定量的F127和15 mL蒸馏水）倒入上述溶液中并下调体系温度。待体系温度降低至66 °C后，继续在一定转速下回流搅拌2小时。然后，加入50 mL蒸馏水，继续在66 °C下回流

搅拌一段时间。接下来停止搅拌，关闭加热，将反应液静置冷却至室温。取一定量反应液与一定量蒸馏水混合均匀，将混合液转移至100 mL的自生压力反应釜中，并在一定温度的恒温烘箱中反应20 h。反应结束后，经高速离心、洗涤、干燥后得到固体产物。在氩气保护下，将固体产物在700 °C下处理3 h得到多孔碳微球（PCS）。

2.2.2 多孔碳微球孔径调控

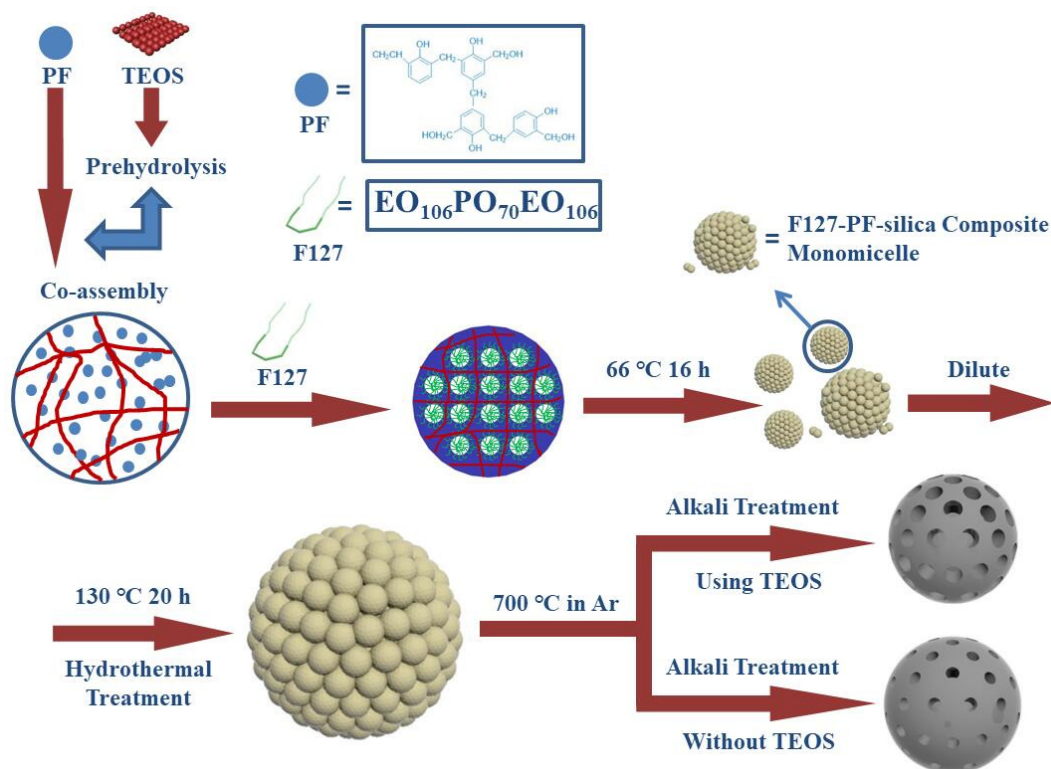


图 2-1 不同孔径的多孔碳微球的制备过程示意图

Figure 2-1 Schematic representation of the preparation process of the porous carbon spheres with different pore sizes

利用SiO₂与酚醛树脂的共组装来调控多孔碳微球的孔径，制备过程如图2-1所示。在上述酚醛树脂制备过程中，加入预先制备的F127的透明溶液（固定F127用量为0.75 g）后逐滴加入一定量的TEOS。待体系温度降低至66 °C后，在360 r/min转速下回流搅拌2小时。然后，加入50 mL蒸馏水，继续在66 °C下回流搅拌16 h。接下来停止搅拌，关闭加热，将反应液静置冷却至室温。取17.7 mL反应液与56 mL蒸馏水混合均匀，将混合液转移至100 mL的自生压力反应釜中，并在130 °C的恒温烘箱中反应20 h。反应结束后，经高速离心、洗涤、干燥后得到固体产物。在氩气保护下，将固体产物在700 °C下处理3 h得到得到含硅的碳化产物。在60 °C下，将碳化产物用2 mol/L的NaOH溶液处理24 h，

离心、洗涤、干燥后即得到不同孔径的多孔碳微球。

2.2.3 氟掺杂的介孔碳微球的制备

在 2.2.2 节多孔碳微球孔径调控过程中，在合成体系中加入 1.8 mL 的 TEOS。经碳化得到含硅碳化产物后不使用 NaOH 溶液处理，采用 HF 水溶液处理去除产物中的 SiO₂。具体而言，在 40 °C 下，将含硅碳化产物（1 g）分散在一定含量的 HF 水溶液（30 mL）中，搅拌 24 h。离心后倒掉上清液，用蒸馏水清洗至中性，在 120 °C 下干燥 12 h 即得到氟掺杂的介孔碳微球。

2.3 样品的表征

2.3.1 X 射线衍射（XRD）

采用日本岛津（Shimadzu）生产的 XRD-6100 型全自动旋转靶 X-射线衍射仪，Cu-K α 射线，Ni 滤波，管电压 40kV，管电流 30mA，扫描范围为 10~70°，扫描速度为 5°/min，步长为 0.01°。

2.3.2 傅里叶变换红外（FT-IR）

样品首先以 1:200 的比例与溴化钾粉末混合均匀，然后在玛瑙研钵中于红外灯下把样品混合物磨细，置于不锈钢压模中压片成型（成型压力 40 Mpa）。采用美国赛默飞（Thermo Scientific）生产的 Nicolet iS20 型红外光谱仪分析压片成型的样品，从而得到红外光谱曲线。

2.3.3 扫描电镜（SEM）

采用日本日立（Hitachi）生产的 S-4800 型和 SU-8600 扫描电子显微镜观察样品的形貌和尺寸。为清晰地观察样品形貌，利用超声处理将样品均匀分散于乙醇溶液中，取少量滴于硅片上，干燥后进行扫描电镜表征。

2.3.4 透射电镜 (TEM)

利用超声处理将样品均匀分散于乙醇溶液中，取少量滴于铜网上，干燥后进行透射电镜表征。透射电镜图是在美国赛默飞 (Thermo Scientific) 生产的 Talos F200S G2 型场发射透射电子显微镜上获得的。

2.3.5 比表面及孔结构测试 (N_2 吸附-脱附)

采用美国麦克仪器 (Micromeritics) 公司生产的 3Flex 全功能型多用吸附仪测定样品的比表面积和孔结构。测定前，称取约 0.07g 的样品在 300 °C 下脱气活化 6 h。样品的 BET 表面积 (S_{BET}) 通过多点 BET 法计算而得，微孔表面积 (S_{mic})、微孔孔容 (V_{mic})、外表面积 (S_{ext}) 通过 t-plot 法计算而得，介孔孔容 (V_{mes}) 通过 BJH 法 (吸附分支) 计算而得。样品的 BJH 孔径分布曲线由 BJH 法 (吸附分支) 分析得到，DFT 孔径分布曲线由 NL-DFT 法 ($N_2@77K$ for carbon with cylinder pores) 分析得到。

2.3.6 拉曼光谱 (Raman)

拉曼光谱曲线是在日本堀场集团 (Horiba) 生产的 XploRA 激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (内置 532 nm 波长的激光器) 上获得的。

2.3.7 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

表面元素的特性通过 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 获得，实验在美国赛默飞 (Thermo Scientific) 生产的 MultiLab 2000 光谱仪上进行。全谱、高分辨 C 1s 谱、高分辨 O 1s 谱分别被记录下来。

2.4 样品的电催化性能评价

2.4.1 催化剂分散液的制备

称取 5 mg 多孔碳微球样品与 0.95 mL 异丙醇、0.05 mL 5 % 的 Nafion 溶液混合，超声分散 1 h，得到均匀的催化剂分散液。

2.4.2 旋转环盘电极（RRDE）测试

使用上海辰华仪器公司生产的CHI760E型电化学工作站和美国PINE旋转圆盘圆环电极装置。将10 μL 催化剂分散液滴在玻碳电极表面，在室温下干燥后即得到工作电极。参比电极为 Hg/HgO ，对电极为铂网。线性扫描伏安（LSV）测试在30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下、0.1 mol/L的 KOH 电解液中进行，转速为1600 r/min，扫描速度为10 mV/s，电位范围为0~1.1V（vs. RHE），Pt环电压设置为1.2 V。测试前，先向电解液中持续通入30 min的高纯 O_2 ，使电解液达到 O_2 饱和状态。 H_2O_2 选择性由下列公式计算得到：

$$\text{选择性} = \frac{2}{1 + \frac{[N \times i_D]}{i_R}} \times 100\%$$

其中， i_D 为在 LSV 测量期间从载有催化剂的圆盘电极上测得的电流值， i_R 为在Pt环电极测得的电流值， N 为Pt环电极的集流效率（在 N_2 饱和的铁氰化钾体系中测定，为0.25）。

2.4.3 硫酸铈标准曲线的绘制

配置0.1~0.5 mmol/L的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液，在日本岛津（Shimadzu）生产的UV-2700型紫外分光光度计上测定其吸光度值，得到的UV谱图如图2-2A所示。取各浓度溶液在315 nm处的吸光度值进行线性拟合，得到的浓度与吸光度的标准曲线如图2-2B所示， $R^2 = 0.99625$ 说明拟合效果好。在电催化氧还原制 H_2O_2 测试中利用该标准曲线计算溶液中 H_2O_2 的浓度。

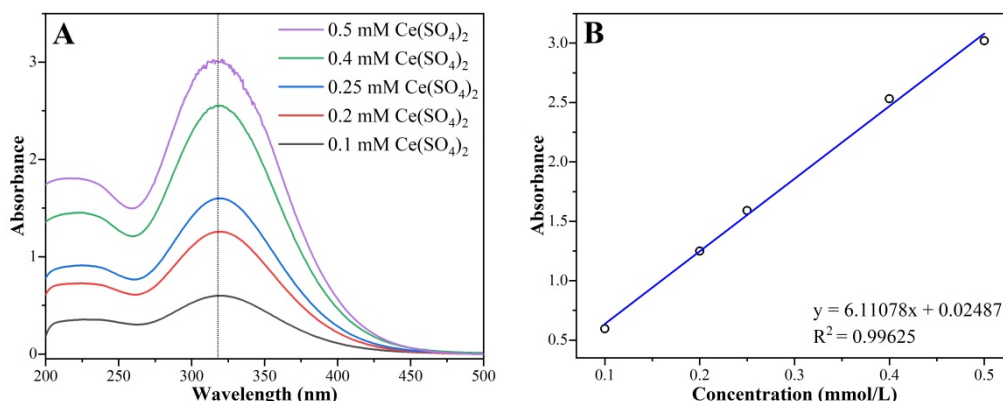


图 2-2 不同浓度的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液的 UV 谱图(A)以及浓度与吸光度的标准曲线(B)
Figure 2-2 UV spectra of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ solutions with different concentrations (A) and standard curve of concentration and absorbance (B)

2.4.4 电催化氧还原制 H_2O_2 测试

在以Nafion 117膜作为隔膜的两室H型电解池中进行电催化氧还原制 H_2O_2 反应，设备结构示意图如图2-3所示。取100 μL 催化剂分散液均匀滴在1 cm^2 的碳布上，在室温下干燥后即得到工作电极。参比电极为 Hg/HgO ，对电极为铂网。电解液为0.1 mol/L的 KOH 溶液，测试电压恒定为0.5 V (vs. RHE)。测试前，向电解液中持续通入30 min的高纯 O_2 ，使电解液达到 O_2 饱和状态。测试时记录I-t曲线。采用硫酸铈标定法测定生产的 H_2O_2 浓度[80]。具体而言，在电解池中取50 μL 含 H_2O_2 的溶液，加入50 μL 的0.5 mol/L的 H_2SO_4 溶液，再加入3 mL的0.5 mmol/L的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液，混合均匀后测定其UV谱图，取315 nm处的吸光度值带入标准曲线中，即可计算得到电解池中生产的 H_2O_2 浓度。法拉第效率(FE)由下列公式计算得到：

$$\text{FE} = \frac{2 \times C \times V \times 96485}{\int_0^t I dt} \times 100\%$$

其中，C是 H_2O_2 的浓度 (mol/L)，V是电解质的总体积， $\int_0^t I dt$ 是由I-t曲线计算得到的反应消耗的总电荷量。

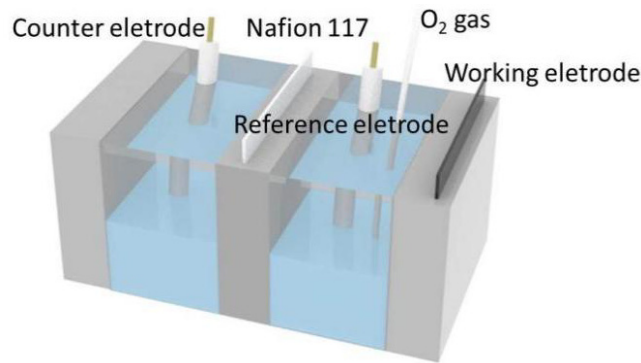


图 2-3 进行电催化氧还原制 H_2O_2 反应的 H 型电解池的结构示意图

Figure 2-3 Schematic representation of H-type electrolytic cell for electrocatalytic production of H_2O_2

第三章 多孔碳微球的合成及孔深度对电催化制双氧水的影响

3.1 引言

碳材料因其来源广泛、成本低廉、结构可调,被认为是最有发展前途的电催化材料[53, 85]。在众多类型的碳材料中,多孔碳具有大的比表面积、可调的孔结构以及良好的导电性,已经被证明非常适合电催化氧还原制双氧水[86, 87]。在多孔碳中通常存在大量 sp^3 -C 键、 sp^2 -C 键和缺陷位(空位和边缘型),这些结构被认为是电催化氧还原的活性位点[78, 79]。多孔碳的孔结构特征(深度、直径、数量等)可以直接影响活性位点的可接近性以及可接近的难易程度,同时也会影响生成的 H_2O_2 的传质,因此对电催化氧还原的性能有重要影响[23, 80]。然而,对多孔碳材料孔结构影响的理解目前很大程度上还停留在对质量传输问题的简单推测上,缺乏系统的实验证明[17]。因此,对碳材料孔结构进行精细调控,并系统研究孔结构对其电催化制双氧水性能的影响对设计高效的电催化氧还原制双氧水碳基催化剂具有重要指导意义。

多孔碳可通过生物质直接碳化、硬模板、软模板等方法合成。生物质直接碳化操作简单、生产成本低,但是合成的多孔碳的结构可控性较差,而且还易带入其他杂质[88, 89]。硬模板法是指将碳材料的前驱体(一般是聚合物)封装在分子筛、多孔 SiO_2 等硬模板的孔道内,经碳化后去除掉硬模板,从而得到多孔碳材料[90, 91]。该方法得到的多孔碳孔道丰富、孔道结构可以通过硬模板的孔结构进行可控调变,但是该方法也面临工艺复杂、硬模板成本昂贵等问题。相比于生物质直接碳化和硬模板法,软模板兼顾了工艺的简单性和产品孔道的可控性两大优点,而且软模板法使用的模板剂通常比硬模板要便宜,因此利用软模板法制备多孔碳近年来受到了人们的广泛关注[92, 93]。Zhao 等人曾报道了一种利用 F127 与酚醛树脂的组装制备单分散多孔碳微球的方法,该方法制备出的多孔碳微球颗粒均匀、球形度好且孔道均匀丰富[84]。但作者并没有研究制备的多孔碳微球的电催化氧还原性能。

在本章中,我们首先研究了 F127 的量、搅拌速度、搅拌时间、装釜反应的温度等条件对多孔碳微球合成的影响,确定出了颗粒均匀、球形度好的单分散多孔碳微球的合成工艺。在此基础上,通过调变装釜反应的稀释比例,实现了多孔碳微球颗

粒直径（孔深度）的调控。利用 SEM、TEM、N₂ 吸附-脱附、XRD、Raman、XPS 等表征手段系统研究了具有不同颗粒直径（孔深度）的多孔碳微球的形貌、尺寸、孔结构、石墨化程度、含氧量等性质。同时，利用 RRDE 和 H 型电解池中的 H₂O₂ 产率测试研究了多孔碳微球孔深度对其电催化氧还原制双氧水性能的影响。研究结果有助于进一步理解碳基催化剂孔结构在电催化氧还原制双氧水过程中的作用。

3.2 本章编号说明

在本章中，多孔碳微球的制备方法如第二章第 2.2.1 小节所述。详细考查了 F127 的量、合成温度降至 66 °C 后的搅拌速度、搅拌时间、装釜反应的温度、装釜反应的稀释比例对产品形貌和孔道结构的影响。用 F、r、t、T 分别代表 F127 的量、搅拌速度、搅拌时间、装釜反应的温度。改变装釜反应的稀释比例制备出的样品分别命名为 PCS-L0（10.7 mL 反应液+63 mL 水）、PCS-L1（13.7 mL 反应液+60 mL 水）、PCS-L2（15.7 mL 反应液+58 mL 水）、PCS-L3（17.7 mL 反应液+56 mL 水）、PCS-L4（20.7 mL 反应液+53 mL 水）、PCS-L5（23.7 mL 反应液+50 mL 水）

3.3 结果与讨论

3.3.1 多孔碳微球的合成

首先考查了 F127 的添加量对合成多孔碳微球的影响。改变 F127 的添加量时固定合成温度降至 66 °C 后的搅拌速度 $r=360\text{ r/min}$ ，搅拌时间 $t=16\text{ h}$ ，装釜反应的温度 $T=130\text{ °C}$ 以及装釜反应的稀释比例为 17.7 mL 反应液+56 mL 水。合成产品的扫描电镜图如图 3-1 所示。由图 3-1A 可知，当 F127 的添加量很少时，合成的产品虽然也是微球，但是尺寸非常不均匀，有 100 nm 左右的，也有超过 1 μm 的。当 F127 的添加量很多时 ($F=1.1\text{ g}$)，合成的产品已经不再是球体，为不规则颗粒，如图 3-1D 所示。当 F127 的添加量在 0.5 g 至 0.86 g 之间时，合成的产品球形度好、颗粒均匀，微球直径分别约为 190 nm 和 170 nm 如图 3-1B 和 1C 所示。

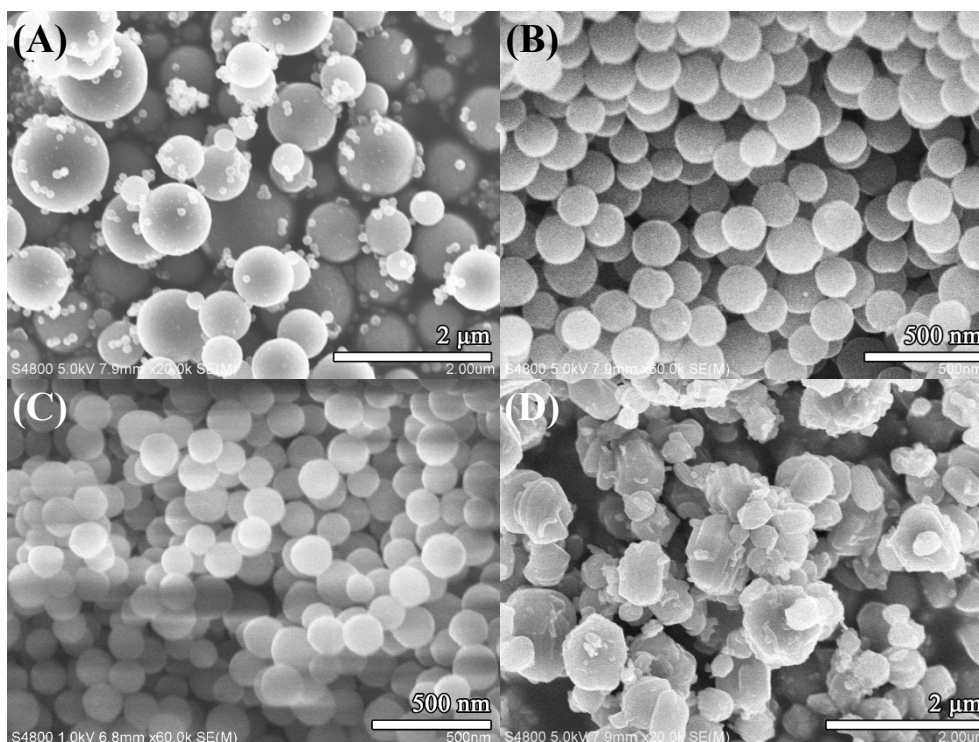


图 3-1 改变 F127 的量合成样品的扫描电镜图: (A) F=0.25 g; (B) F=0.5 g; (C) F=0.86 g; (D) F=1.1 g
Figure 3-1 SEM images of porous carbon microspheres prepared with different amounts of F127: (A) F=0.25 g; (B) F=0.5 g; (C) F=0.86 g; (D) F=1.1 g

图 3-2 是 F127 的添加量分别为 0.5 g 和 0.86 g 时合成的产品的 N_2 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线。由图 3-2A 可以看出两个样品均是在低压区有一个很陡的氮气吸附,在中压区没有滞回环且等温线斜率基本保持不变,说明样品中主要含微孔结构[94]。此外,在高压区氮气吸附量的增加可能是球形颗粒堆积形成的大孔所致[95]。图 3-2B 进一步反映出两个样品中均存在丰富的微孔结构,孔径约为 1.5 nm。而在大于 2 nm 的介孔区,没有观察到明显的孔分布,表明样品中介孔含量很少。表 3-1 表明两个样品内部均含有丰富的孔道结构,比表面积均超过了 $600 \text{ m}^2/\text{g}$,而且主要是微孔表面积。值得注意的是,两个样品的微孔表面积和微孔孔容非常接近,说明通过 F127 的加入量的调变并不能实现样品微孔含量的调变。这有可能与参与组装的酚醛树脂前驱体的数量有关,因为当 F127 的添加量为 0.5 g 时,回流搅拌 16 h 后三口烧瓶底部有很多无法溶解的沉淀,这些沉淀很可能是没有与 F127 组装的酚醛树脂前驱体。而在后期稀释装釜反应过程中取的是上清液,并没有取这些沉淀。以上结果表明,在合成多孔碳微球的过程中,酚醛树脂前驱体与 F127 的组装有一个适合的比例,过多和过少的 F127 都无法合成出理想的产品;通过改变 F127 的量实现产品微孔含量的调控作用也不明显。

图 3-3 是 F127 的添加量为 0.86 g 时合成产品的透射电镜图。由图 3-3A 可以看出,

合成的样品球形度好、尺寸较均匀，颗粒直径大约为 170 nm，与扫描电镜结果对应。而在样品内部可以观察到非常细的规整孔道结构，进一步证明了样品是多孔材料。高分辨透射电镜图（图 3-3B）表明样品不具备清晰的晶格条纹，说明样品的石墨化程度不高。石墨化程度不高代表样品的缺陷位含量高，而碳材料的缺陷位正是其电催化氧还原的活性中心。

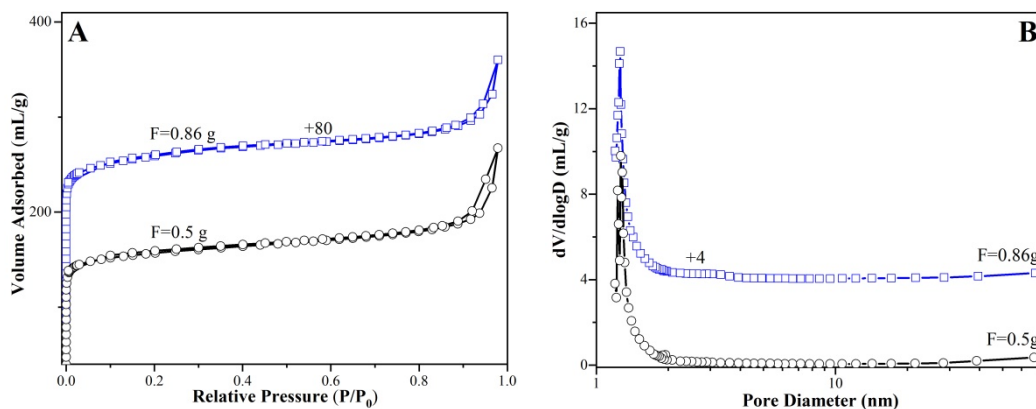


图 3-2 改变 F127 的量合成样品的 N₂ 吸附-脱附等温线(A)和 BJH 孔径分布曲线(B)
Figure 3-2 N₂ adsorption-desorption isotherm (A) and BJH pore size distribution curve (B) of porous carbon microspheres prepared with different amounts of F127

表 3-1 样品的质构特性
Table 3-1 Textural properties of the samples

Samples	S_{BET}^a (m^2/g)	V_{mic}^b (cm^3/g)	S_{mic}^b (m^2/g)	S_{ext}^b (m^2/g)	V_{mes}^c (cm^3/g)
F=0.5 g	610	0.19	497	113	0.18
F=0.86 g	682	0.20	510	172	0.16

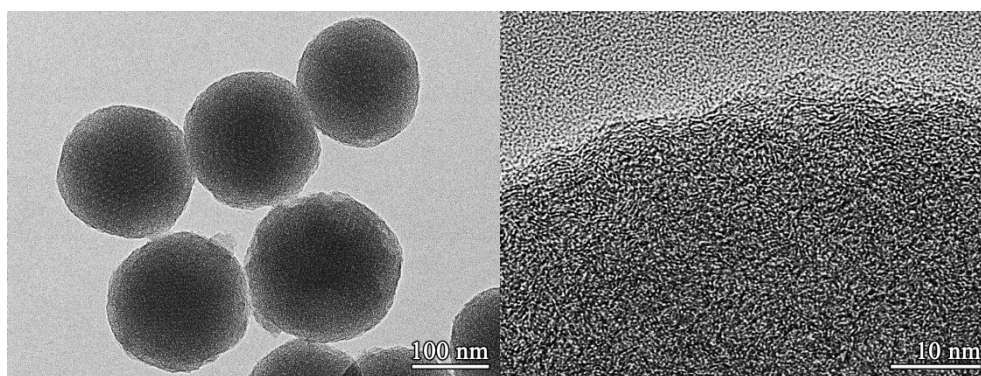


图 3-3 添加 0.86 g 的 F127 合成的样品的透射电镜图
Figure 3-3 TEM images of porous carbon microsphere prepared with F=0.86 g

接下来，固定 F127 的添加量为 0.86 g，装釜反应的温度 $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，装釜反应的稀释比例为 17.7 mL 反应液+56 mL 水以及合成温度降至 $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后的搅拌时间 $t=16\text{ h}$ ，考查

了搅拌速度 r 对合成样品形貌、尺寸的影响。不同搅拌速度下合成样品的扫描电镜图如图 3-1C 和图 3-4 所示。由图可以看出，搅拌速度对合成样品的形貌影响很大。当搅拌速度较慢时（300 r/min）合成的样品虽然尺寸变化不大，但球形度不好，很多颗粒呈现多面体形貌；当搅拌速度较快时（440 r/min）合成的样品形貌非常不均匀，有微球，也有棒，还有较大的多面体。合适的搅拌速度为 340~360 r/min，此时合成的样品球形度好、颗粒均匀，如图 3-1C 和 3-4B 所示。

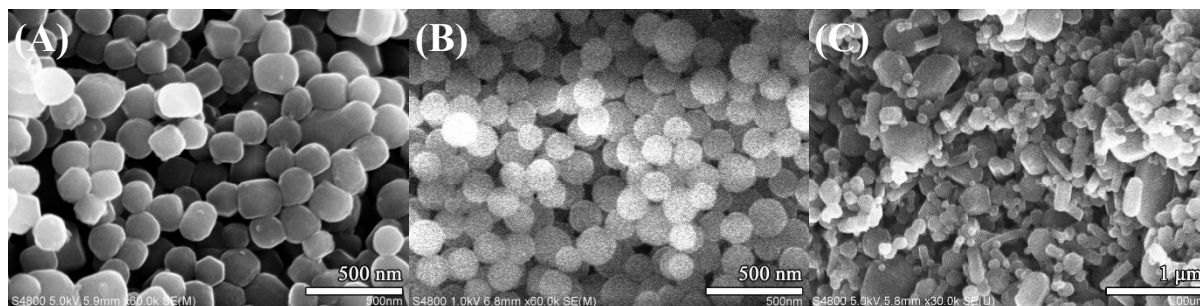


图 3-4 改变搅拌速度合成样品的扫描电镜图: (A) 300 r/min; (B) 340 r/min; (C) 440 r/min

Figure 3-4 SEM images of porous carbon microspheres prepared at different stirring rates: (A) 300 r/min; (B) 340 r/min; (C) 440 r/min

我们也考查了合成温度降至 66 °C 后的搅拌时间 t 对合成样品形貌、尺寸的影响。此时固定 F127 的添加量为 0.86 g，合成温度降至 66 °C 后的搅拌速度为 360 r/min，装釜反应的温度 $T=130$ °C，装釜反应的稀释比例为 17.7 mL 反应液+56 mL 水。不同搅拌时间下合成样品的扫描电镜图如图 3-1C 和图 3-5 所示。由图可以看出，当搅拌时间较短（12 h）时，合成的样品球形度差、颗粒不均匀；当搅拌时间达到 16 h 后即可合成出球形度好、颗粒均匀的多孔碳微球；继续延长搅拌时间至 20 h，仍能合成出球形度好、颗粒均匀的多孔碳微球，而且颗粒直径略有减少。

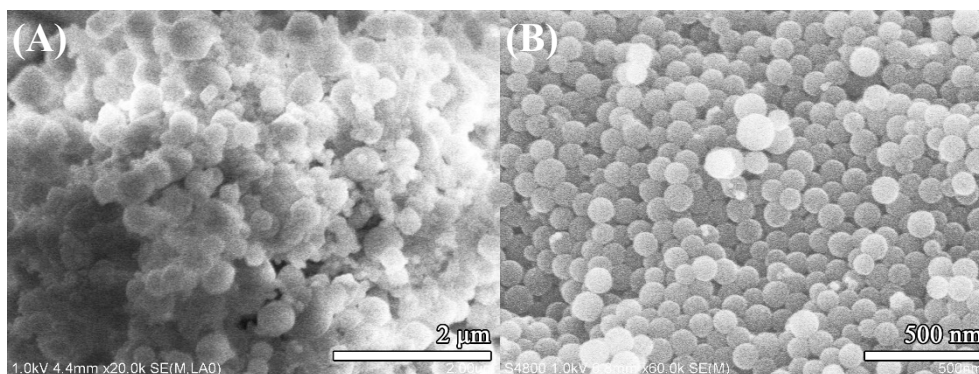


图 3-5 改变搅拌时间合成样品的扫描电镜图: (A) 12 h; (B) 20 h

Figure 3-5 SEM images of porous carbon microspheres prepared with different stirring time: (A) 12 h; (B) 20 h

我们还考查了装釜后聚合反应的温度对合成样品形貌、尺寸的影响。此时固定 F127 的添加量为 0.86 g，合成温度降至 66 °C 后的搅拌速度为 360 r/min，搅拌时间为 16 h，装釜反应的稀释比例为 17.7 mL 反应液+56 mL 水。不同聚合温度下合成样品的扫描电镜图如图 3-1C 和图 3-6 所示。由图可以看出，当聚合反应温度较低（100 °C）时，合成的样品虽然具有球形形貌，但是球体间粘连很严重。随着反应温度的升高，球体间的粘连情况逐渐好转，当温度达到 130 °C 时能合成出单分散的多孔碳微球。继续升高反应温度，微球颗粒尺寸会变大，而且反应温度较高（160 °C）时，合成的微球均匀性会变差。

以上结果表明，多孔碳微球的合成是 F127 的量、搅拌速度、搅拌时间、装釜反应的温度等多因素控制的复杂过程，只有各种合成条件控制在合适的范围，才能合成出颗粒均匀、球形度好的单分散多孔碳微球。而这正是本章研究碳材料孔深度对其电催化制双氧水性能影响的前提。

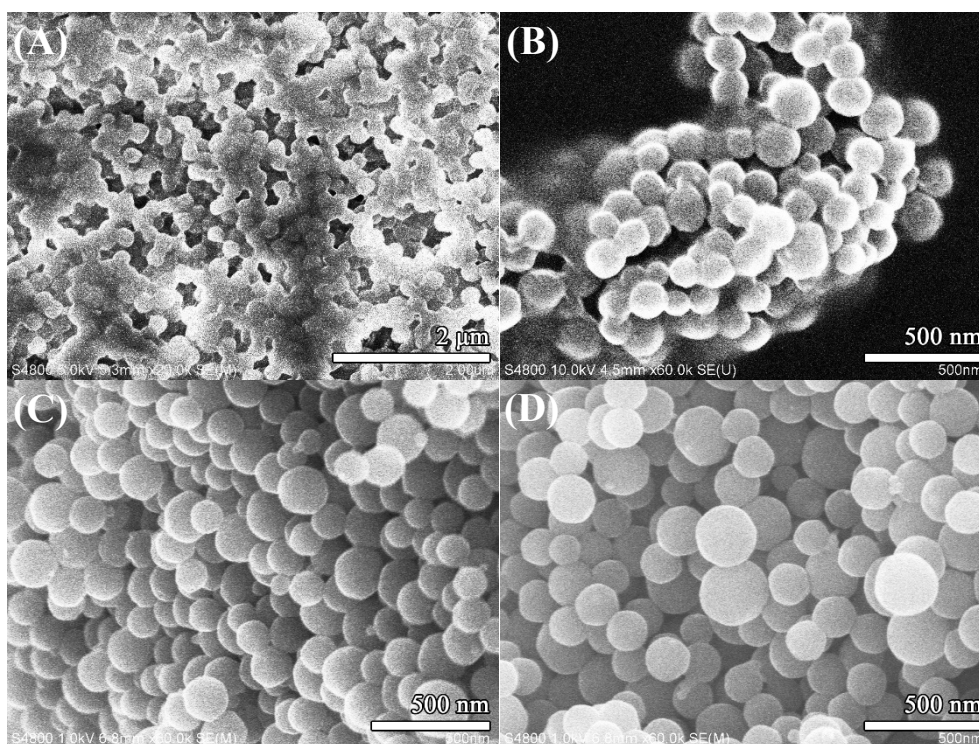


图 3-6 改变聚合温度合成样品的扫描电镜图: (A) 100 °C; (B) 115 °C; (C) 145 °C; (D) 160 °C
Figure 3-6 SEM images of porous carbon microspheres prepared with different polymerization temperatures: (A) 100 °C; (B) 115 °C; (C) 145 °C; (D) 160 °C

3.3.2 多孔碳微球颗粒直径（孔深度）的调控

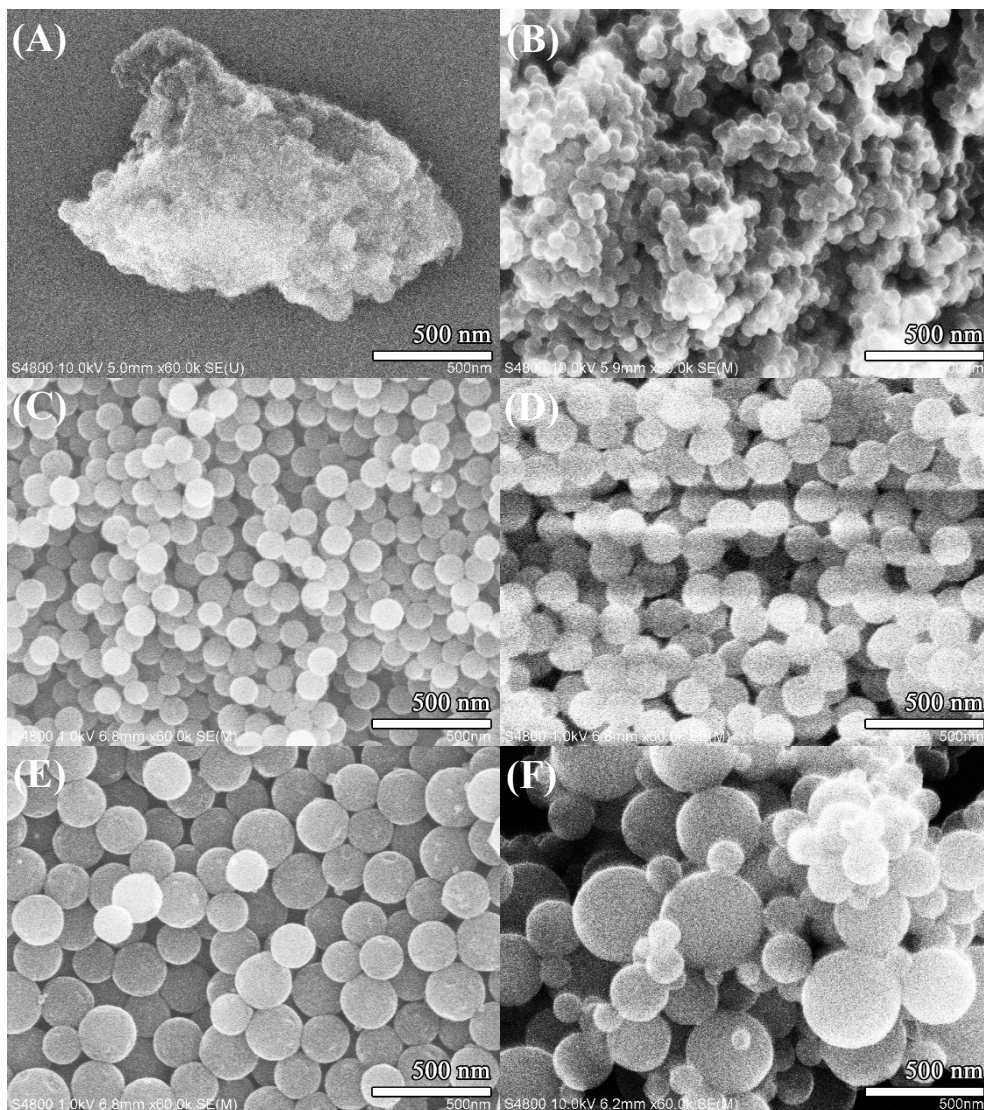


图 3-7 不同稀释比例下合成的多孔碳微球的扫描电镜图: (A) PCS-L0; (B) PCS-L1; (C) PCS-L2; (D) PCS-L3; (E) PCS-L4; (F) PCS-L5

Figure 3-7 SEM images of porous carbon microspheres prepared with different dilution ratios: (A) PCS-L0; (B) PCS-L1; (C) PCS-L2; (D) PCS-L3; (E) PCS-L4; (F) PCS-L5

多孔碳微球的颗粒直径（孔深度）通过装釜反应的稀释比例进行调控。此时固定 $F=0.86\text{ g}$, $r=360\text{ r/min}$, $t=16\text{ h}$, $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。不同稀释比例下合成样品的扫描电镜图如图 3-7 所示。由图 3-7A 可以看出，当稀释比例比很大时，样品颗粒粘连很严重，已经很难辨认出碳微球颗粒。加大稀释比例能合成出颗粒平均直径（孔深度）分别约为 65 nm (PCS-L1)、 120 nm (PCS-L2)、 170 nm (PCS-L3)、 240 nm (PCS-L4)、 290 nm (PCS-L5) 的多孔碳微球，颗粒球形度均较好。需要注意的是，PCS-L1 样品虽然微球颗粒直径很小，但是颗粒间有所粘连，并不是单分散球体；而 PCS-L5 样品颗粒的均匀性较差，有

直径超 400 nm 的微球，也有直径不足 100 nm 的微球，通过随机挑选 30 个微球颗粒计算得到的平均颗粒直径约为 290 nm。以上结果表明，虽然过高或过低的稀释比例对合成样品的分散性或均匀性有所影响，但是可以通过在一定范围内改变稀释比例实现多孔碳微球颗粒直径（孔深度）较大范围的调变。

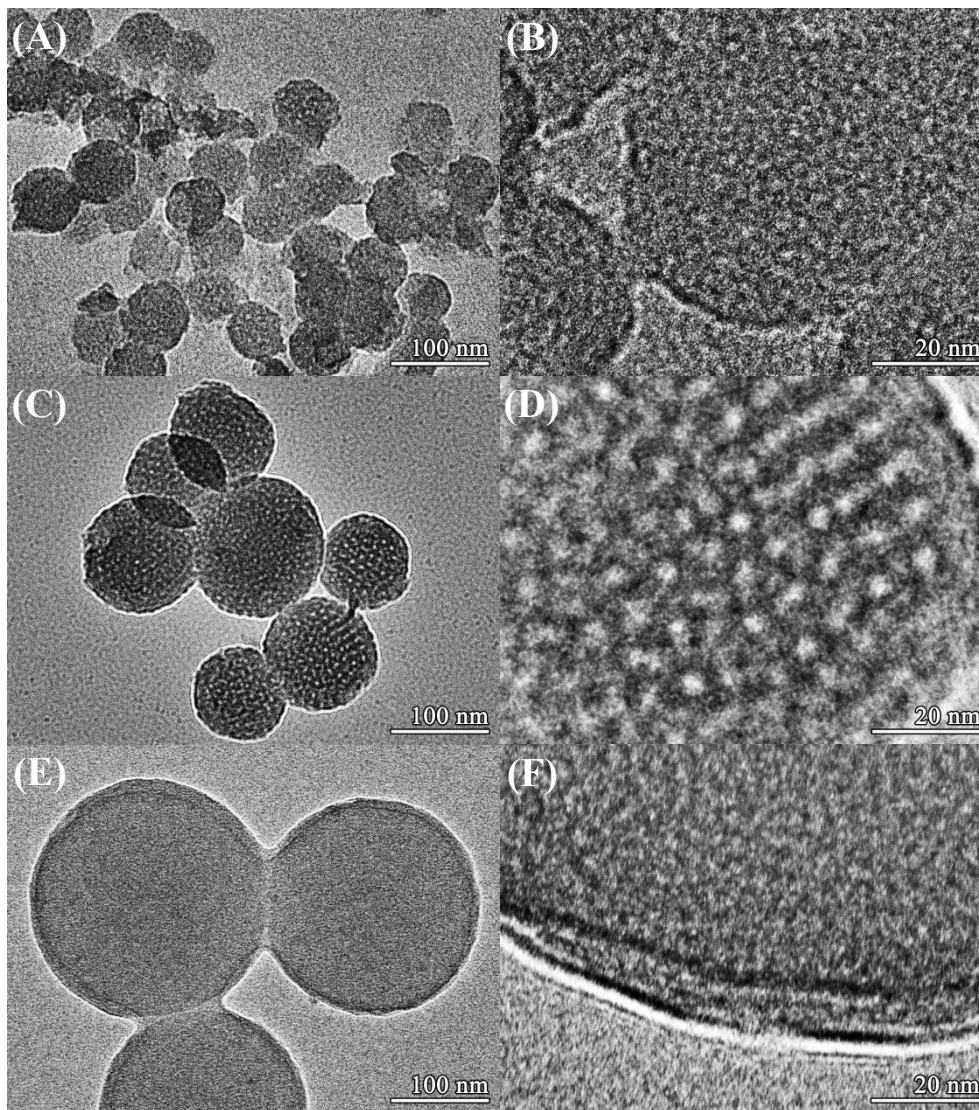


图 3-8 具有不同孔深度的多孔碳微球的透射电镜图: (A)和(B) PCS-L1; (C)和(D) PCS-L2; (E)和(F) PCS-L4
Figure 3-8 TEM images of porous carbon microspheres with different pore depths: (A) and (B) PCS-L1; (C) and (D) PCS-L2; (E) and (F) PCS-L4

图 3-8 是具有不同孔深度的多孔碳微球的透射电镜图。在图中可以观察到合成的微球球形度好、颗粒较为均匀，颗粒尺寸随稀释比例的降低而增大，与扫描电镜的结果一致。此外，在图 3-8A 和 8C 中能够观察到 PCS-L1 和 PCS-L2 样品内部的丰富的孔道结构。特别是在 PCS-L2 样品内部，可以观察到平行的贯穿整个微球颗粒的孔道结构，因

此，可以用颗粒的直径来代表孔道的深度。在 PCS-L4 样品内部没有观察到明显的孔道结构，可能是由于样品颗粒较大，透射电镜电子束难以透过所致。在高分辨透射电镜图中三个样品的晶格条纹均非常模糊，说明三个样品的石墨化程度都很低。

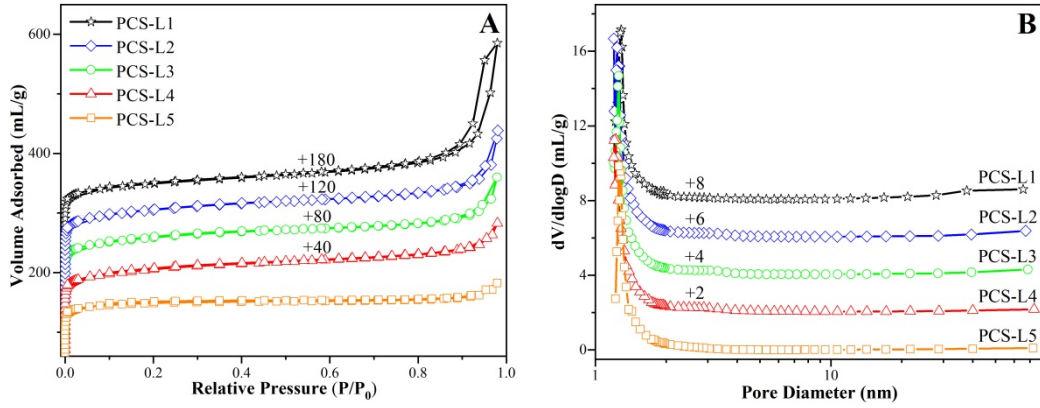


图 3-9 具有不同孔深度的多孔碳微球的 N_2 吸附-脱附等温线(A)和 BJH 孔径分布曲线(B)
Figure 3-9 N_2 adsorption-desorption isotherm (A) and BJH pore size distribution curve (B) of porous carbon microspheres with different pore depths

表 3-2 样品的质构特性
Table 3-2 Textural properties of the samples

Samples	S_{BET}^a (m^2/g)	V_{mic}^b (cm^3/g)	S_{mic}^b (m^2/g)	S_{ext}^b (m^2/g)	V_{mes}^c (cm^3/g)
PCS-L1	645	0.16	416	229	0.38
PCS-L2	704	0.21	528	176	0.21
PCS-L3	682	0.20	510	172	0.16
PCS-L4	627	0.20	496	131	0.12
PCS-L5	589	0.20	518	71	0.05

利用 N_2 吸附-脱附对合成样品的孔结构进行了进一步表征，结果如图 3-9 和表 3-2 所示。由图 3-9A 可以看出，所有样品均是在低压区有一个很陡的氮气吸附，在中压区没有滞回环且等温线斜率基本保持不变，说明样品中主要含微孔结构[94]。此外，在高压区氮气吸附量的增加量与颗粒直径明显相关，颗粒直径越小该处吸附量的增加越明显，说明该处吸附量的增加是球形颗粒堆积形成的大孔所致[95]。图 3-9B 进一步反映出所有样品中均存在丰富的微孔结构，孔径约为 1.5 nm。而在大于 2 nm 的介孔区，没有观察到明显的孔分布，表明样品中介孔含量很少。表 3-2 表明所有样品的比表面积都很高，均在 $600 m^2/g$ 附近，而且主要是微孔表面积。更重要的是，PCS-L2 至 PCS-L5 样品的微孔孔容和微孔表面积非常接近，而 PCS-L1 样品的微孔孔容和微孔表面积略小。此外表 3-2 还反映出，合成样品的外表面积和介孔孔容随着颗粒直径的减小而逐渐增大。颗

粒直径为 290 nm 时,样品的外表面积和介孔孔容并不明显,当颗粒直径小于 100 nm 时,外表面积和介孔孔容增加非常明显。这充分说明,合成样品的介孔结构主要是由颗粒间的堆积形成的。

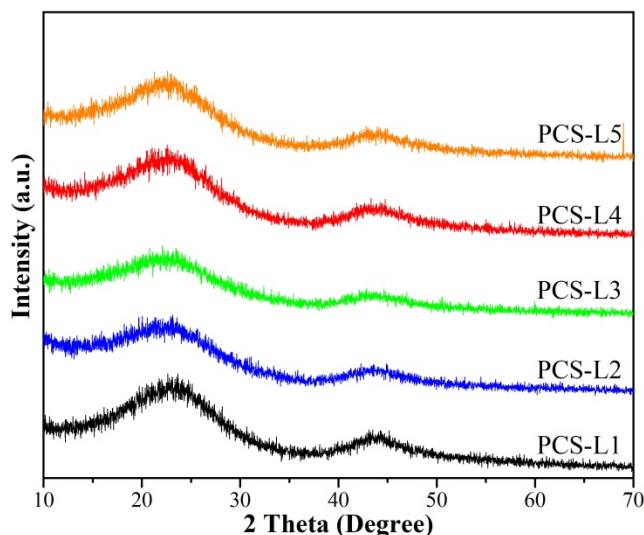


图 3-10 具有不同孔深度的多孔碳微球的 XRD 谱图

Figure 3-10 XRD patterns of porous carbon microspheres with different pore depths

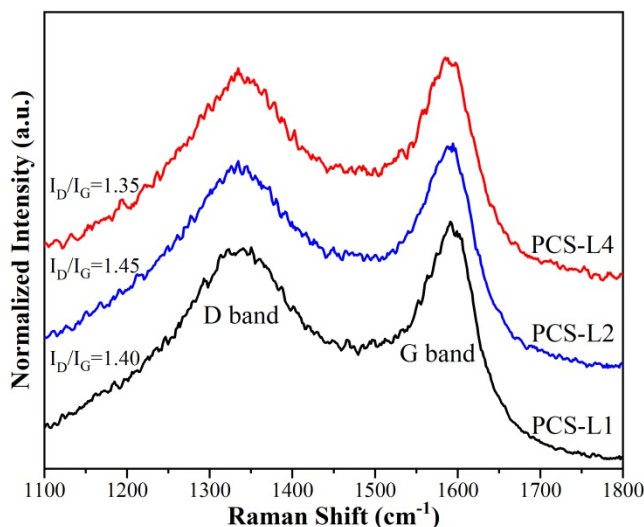


图 3-11 具有不同孔深度的多孔碳微球的拉曼光谱图

Figure 3-11 Raman spectra of porous carbon microspheres with different pore depths

图 3-10 是具有不同孔深度的多孔碳微球的 XRD 谱图。在谱图中,位于 22° 和 43° 的峰分别对应石墨晶体的 (002) 和 (101) 晶面,这两个峰很宽代表碳材料的石墨化程度低[96]。由图可以看出,所有样品在这两个位置的峰都很宽,表明样品的石墨化程度都很低。拉曼光谱图进一步证明合成的样品石墨化程度很低,如图 3-11 所示。在图

中, 位于 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的 D 峰和 G 峰分别对应于无序碳原子和 sp^2 杂化石墨碳原子[97]。D 峰与 G 峰的强度比是碳材料中缺陷浓度和石墨化程度的重要指标[98]。由图可以看出, PCS-L1、PCS-L2 和 PCS-L4 样品的 I_D/I_G 值十分接近, 表明三个样品石墨化程度相近。

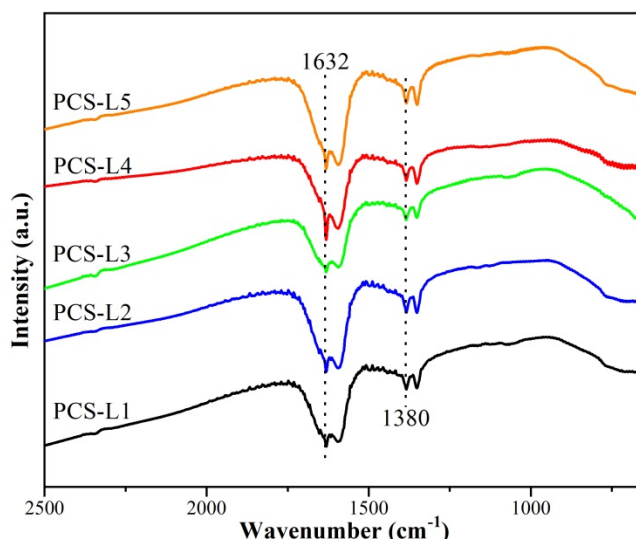


图 3-12 具有不同孔深度的多孔碳微球的 FT-IR 谱图

Figure 3-12 FT-IR spectra of porous carbon microspheres with different pore depths

图 3-12 是具有不同孔深度的多孔碳微球的红外光谱图。在图中, 位于 1632 cm^{-1} 附近的峰可归因于 $\text{C}=\text{C}$ (sp^2) 键的伸缩振动峰, 位于 1380 cm^{-1} 附近的峰对应 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动[99, 100]。由图可以看出, 五个样品红外谱图的出峰位置和相对强度基本相同, 说明样品的骨架官能团组成基本相同。图 3-13 是具有不同孔深度的多孔碳微球的 XPS 表征结果。在图 3-13A(全谱)中可以看到五个样品中均只有 C 元素和 O 元素的峰。此外, 由 O 元素对应的峰的面积与全峰面积之比可以计算得到样品的 O 含量。计算结果表明, 随着样品颗粒直径的减少, 样品的氧含量逐渐增大。这说明样品的氧含量与外表面有关, 更多的碳原子暴露到外表面会导致样品氧含量上升。图 3-13B(高分辨 O 1s 谱)表明五个样品具有相似的峰形状和峰位置(在 532.6 eV 附近), 表明样品中的氧类型相同, 可能是芳香族 $\text{C}-\text{O}$ 或脂肪族 $\text{C}-\text{O}$ [101]。在图 3-13C(高分辨 C 1s 谱)中, 位于 $283\sim 285.5\text{ eV}$ 区域的峰对应 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}=\text{C}$ 键[102]。在碳材料中, $\text{C}-\text{C}$ 与 $\text{C}=\text{C}$ 的比例是衡量缺陷位含量的一个重要指标, 高的比例意味着高的缺陷位含量。由图可以看出, 具有不同孔深度的五个样品在此区域的峰形基本相同, 说明五个样品的缺陷位含量基本

相同。

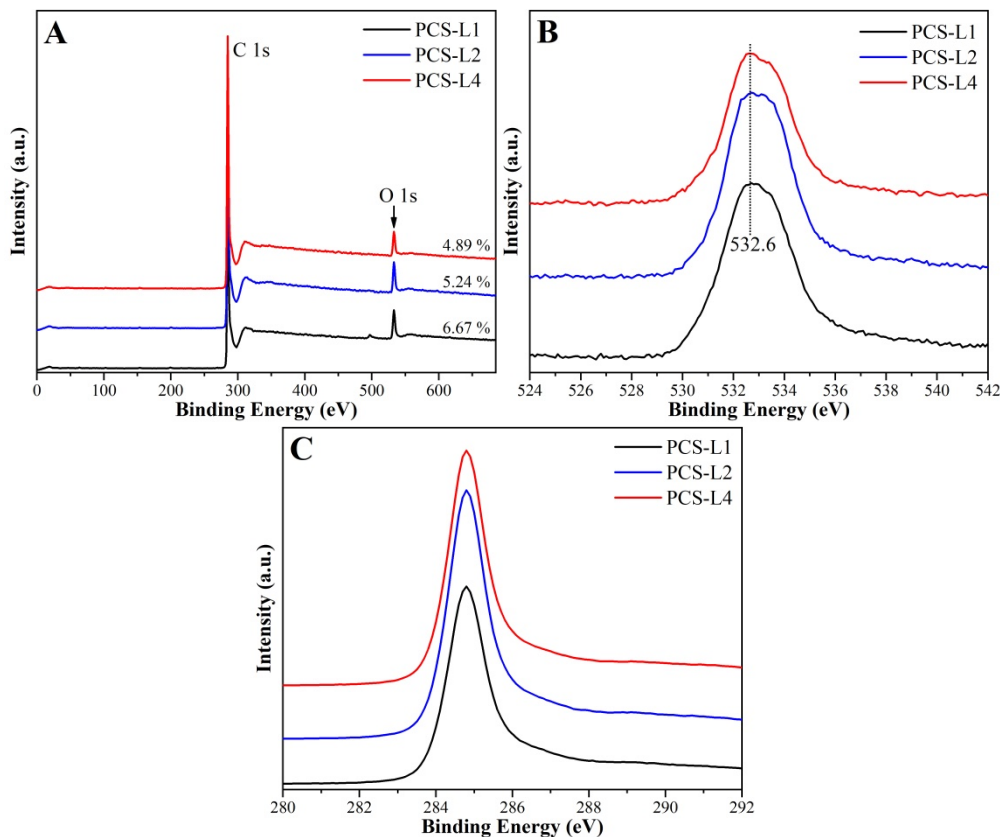


图 3-13 具有不同孔深度的多孔碳微球的 XPS 谱图: (A)全谱; (B)高分辨 O 1s 谱; (C)高分辨 C 1s 谱
 Figure 3-13 XPS spectra of porous carbon microspheres with different pore depths: (A) Full spectrum; (B) High resolution O 1s spectrum; (C) High resolution C 1s spectrum

3.3.3 不同孔深度的多孔碳微球电催化制双氧水性能研究

首先利用旋转环盘电极测试了具有不同孔深度的多孔碳微球的电催化氧还原 (ORR) 性能, 结果如图 3-14 所示。在样品的 LSV 曲线 (图 3-14A) 中实线代表盘电流, 虚线代表环电流。由图可以看出, 从 PCS-L5 到 PCS-L1 样品, 其起始电位呈现先增大后减小的趋势, PCS-L2 样品达到最大。起始电位增大说明催化活性增强。这表明随着多孔碳微球孔深度的减少, 样品的 ORR 活性先增大后减小, PCS-L2 样品活性最高。继续减小孔深度, PCS-L1 样品的活性不升反降, 这可能是由于样品微孔孔道较短以及微孔含量较少, 对 O_2 的吸附活化能力不足所致。由双氧水的选择性随相对电压的变化图 (图 3-14B) 可以看出, 随着样品孔深度的减少, 其对双氧水的选择性呈现先减小后增大的趋势。PCS-L1 样品对 H_2O_2 的选择性最高, 在 0.5 V (vs. RHE) 时的选择性超过 90 %。这说明孔深度对双氧水选择性的影响十分复杂, 当孔深度大于 170 nm 时, O_2 分子在孔

道内的吸附状态可能是决定双氧水选择性的主要因素, H_2O_2 在孔道内的停留时间可能是次要因素; 而当孔深度小于 170 nm 后, H_2O_2 在孔道内的停留时间可能是决定其选择性的主要因素。

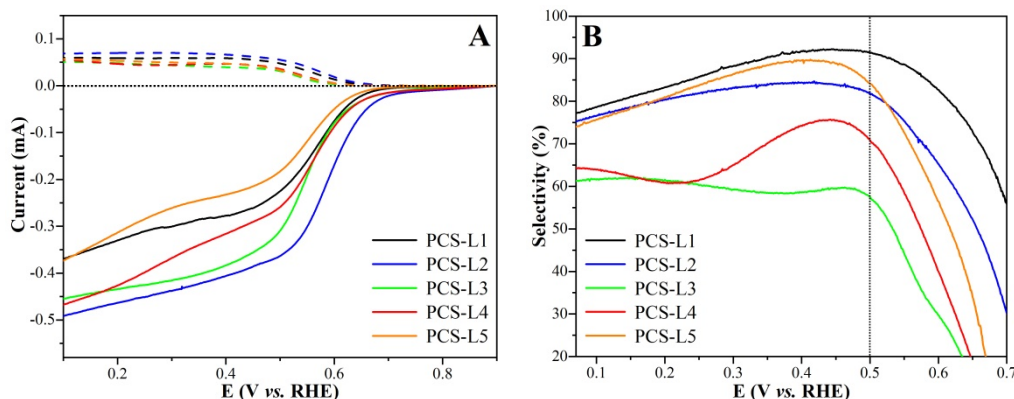


图 3-14 具有不同孔深度的多孔碳微球的 LSV 曲线(A)和对应的 H_2O_2 选择性曲线(B)
Figure 3-14 LSV curves (A) and corresponding H_2O_2 selectivity curves (B) of porous carbon microspheres with different pore depths

图 3-15 是在 H 型电解池中利用多孔碳微球电催化氧还原制双氧水的总产率随时间变化图。由图可以看出, 从 PCS-L5 到 PCS-L1 样品, 双氧水的总产率呈现先增大后减小的趋势, PCS-L2 样品达到最大。而且从 PCS-L4 到 PCS-L2, 双氧水产率增加十分显著, 在 5 h 时产率增大了近 5 倍。这与图 3-14A 中样品的 ORR 活性顺序相对应, 说明在孔深度影响双氧水产率的过程中, 其对活性的影响占主要因素。在大于 100 nm 范围内减小多孔碳微球孔深度, 其对双氧水的产率能够得到显著提升; 当多孔碳微球孔深度减小至 100 nm 以内后, 由于其对 O_2 分子的吸附活化能力下降, 其对双氧水的产率也随之下降。图 3-16 是双氧水产率测试周期内的 I-t 曲线和整个反应周期的法拉第效率。由 I-t 曲线 (图 3-16A) 可以看出, 从 PCS-L5 到 PCS-L1, 样品的 I 值先增大后减小, 到 PCS-L2 达到最大。这与双氧水产率的变化规律相对应。I 值是由样品 ORR 活性决定的, I 值大说明样品 ORR 活性高。I 值的变化规律进一步证明在孔深度影响双氧水产率的过程中, 其对活性的影响占主要因素。从图 3-14B 可以看出, 随着孔深度的减小, 多孔碳微球的法拉第效率有逐渐变大的趋势, 但是整体差异并不明显。最低的法拉第效率是 PCS-L4 样品的 65.6 %, 而最高的法拉第效率只有 71.6 %。但是样品双氧水的产率却存在明显差异。这表明, 法拉第效率并不是决定双氧水产率的主要原因。综合以上结果, 我们可以确定多孔碳微球孔深度对双氧水产率的影响主要取决于其对 ORR 活

性的影响, 在 100 nm 以上随着孔深度的减小, 多孔碳微球的 ORR 活性逐渐增加, 双氧水的产率也随之增加。

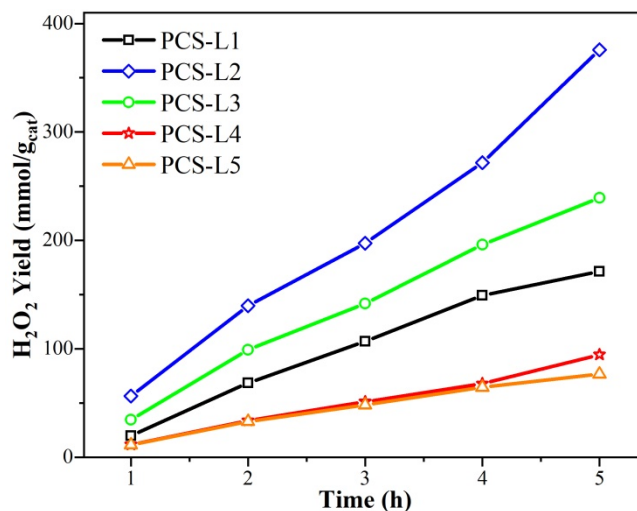


图 3-15 多孔碳微球电催化氧还原制 H₂O₂ 的总产率随时间变化图

Figure 3-15 Total yield of H₂O₂ electrocatalytic oxygen reduction by porous carbon microspheres over time

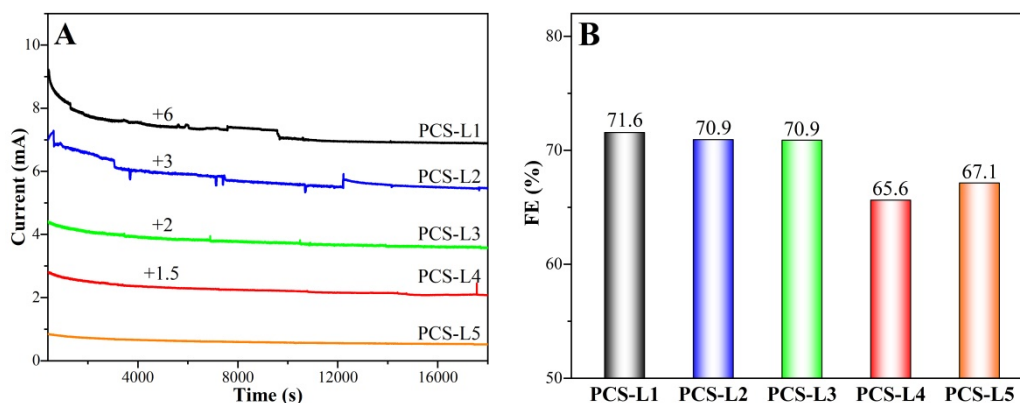


图 3-16 双氧水产率测试周期内的 I-t 曲线(A)和整个反应周期的法拉第效率(B)

Figure 3-16 I-t curve (A) during the hydrogen peroxide yield test cycle and Faraday efficiency (B) during the whole reaction cycle

3.4 本章小结

在本章中, 通过调节 F127 的量、搅拌速度、搅拌时间、装釜反应的温度等合成条件, 制备出了颗粒均匀、球形度好的单分散多孔碳微球。更重要的是, 通过调节聚合反应的稀释比例, 实现了对多孔碳微球颗粒直径(孔深度)的调控, 制备出了具有不同孔深度的系列多孔碳微球。具有不同孔深度的系列多孔碳微球的缺陷位含量基本相同, 外表面积随着孔深度的减小而增大, 氧含量随着外表面积的增加而增大。更重要的是, 当

孔深度大于 100 nm 时，多孔碳微球的微孔特性基本不随孔深度的变化而变化；当孔深度减小至 100 nm 以内，多孔碳微球的微孔特性会减小。电催化制双氧水性能测试表明，多孔碳微球孔深度对双氧水产率的影响主要取决于其对 ORR 活性的影响，与选择性的关系不大；在 100 nm 以上随着孔深度的减小，多孔碳微球的 ORR 活性逐渐增加，双氧水的产率也随之增加。本章所发现的孔深度对电催化氧还原制双氧水性能的影响规律有助于进一步理解碳基催化剂孔结构在电催化氧还原制双氧水过程中的作用，对开发高效电催化制双氧水碳基催化剂具有重要参考价值。

第四章 多孔碳微球孔径调控及其对电催化制双氧水的影响

4.1 引言

碳材料的孔径对其电催化氧还原的性能具有重要影响[103]。一方面，增大孔径能够提高传质效率[104]。在电催化氧还原制双氧水过程中，传质效率的提升意味着 O_2 分子能够更容易地与活性位点接触，同时也意味着生成的 H_2O_2 能够迅速从碳基催化剂孔道内部扩散出去，减少了其与活性位点的接触时间，从而避免其被进一步还原为 H_2O [105, 106]。另一方面，增大孔径通常会导致碳材料的比表面积和外表面积增加，从而使暴露的活性位点数量增多，在电催化氧还原制双氧水过程中表现出更高的活性[23]。因此，通过扩大碳材料的孔径提升其电催化氧还原制双氧水性能的研究已经吸引了不少科研人员的关注[8]。

目前已报道的碳材料孔径调控方法主要有三种。一种是在利用硬模板（沸石分子筛、二氧化硅等）制备多孔碳材料的过程中，通过改变硬模板的孔径来调控制备的碳材料的孔径[107, 108]。该方法能够对碳材料的孔径进行精细调节，但也面临操作步骤复杂、在硬模板中均匀引入碳前驱体需要特殊技术（如化学气相沉积）等问题。同时，该方法需要使用具有不同孔径的硬模板，这些模板剂通常价格昂贵。在制备碳材料的过程中，这些硬模板会最终通过溶解等方式去除掉，不仅造成了材料的浪费，而且大大增加了制备成本。因此，该方法的实际应用受到了限制。另一种扩大多孔材料孔径的方法是在利用软模板制备多孔材料的过程中使用扩孔剂（如 1,3,5-三甲苯）[109-111]。在利用软模板制备多孔材料的过程中，软模板胶束的直径对多孔材料的孔径起着决定作用，扩孔剂可以通过与软模板的相互作用影响其自组装过程从而改变胶束的直径，进而实现对多孔材料孔径的调节[110]。该方法操作简单、成本合算，因此被大量应用到了多种孔材料孔径调节的过程中。但是，在利用软模板合成多孔碳材料的过程中首先得到的是碳的前驱体，碳的前驱体在碳化过程中骨架通常会收缩，这会导致扩孔剂的作用减弱。也就是，利用扩孔剂调节碳材料孔径时通常扩孔范围有限，扩孔效果没有其他孔材料明显。近期，Guan 等人报道了另一种扩大碳材料孔径的方法[80]。他们在制备的含软模板的酚醛树脂微球表面包裹上无孔的 SiO_2 ，在碳化过程中表面无孔的 SiO_2 阻碍了软模板分解产生的气体

排出，从而维持了碳材料内部的压力，防止其骨架收缩，最终达到了扩大孔径的效果。该方法的主要问题是难以实现孔径的自由调节。因此，进一步开发碳材料孔径调节的方法，并以此为基础研究孔径对电催化氧化还原性能的影响具有重要意义。

在本章中，通过向多孔碳微球合成体系中加入 TEOS，利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装，实现了对多孔碳微球孔径的调控。利用 SEM、TEM、 N_2 吸附-脱附、XRD、Raman、XPS 等表征手段系统研究了合成体系中 TEOS 的加入量对多孔碳微球孔径、介孔含量、石墨化程度、含氧量等性质的影响。在此基础上，利用 RRDE 和 H 型电解池中的 H_2O_2 产率测试研究了多孔碳微球孔径对其电催化氧化还原制双氧水性能的影响。研究结果对提高碳基催化剂电催化氧化还原性能具有指导意义。

4.2 本章编号说明

在本章中，利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装制备出的多孔碳微球命名为 PCS-Dx。其中，PCS-D1、PCS-D2、PCS-D3、PCS-D4 和 PCS-D5 分别代表合成过程中向体系加入 0 mL、1 mL、1.5 mL、2 mL 和 2.5 mL 的 TEOS 制备出的多孔碳微球。样品经碳化和 NaOH 溶液处理后去除了包含的 SiO_2 。详细制备方法见第二章第 2.2.2 小节。

4.3 结果与讨论

4.3.1 不同孔径的多孔碳微球的合成和表征

图 4-1 是利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装制备出的多孔碳微球的扫描电镜图。由图 4-1A 可以看出，当不向合成体系加入 TEOS 时，合成出的多孔碳微球颗粒均匀、球形度好，球体直径约为 170 nm。向体系中加入少量的 TEOS，合成出的多孔碳微球仍保持较好的球形度，但球体直径随 TEOS 加入量的增多而逐渐变小，如图 4-1B 和 1C 所示。继续加大 TEOS 的量，合成出的多孔碳微球球形度明显变差，而且球体直径进一步减小，如图 4-1D 和 1E 所示。当体系中 TEOS 的加入量由 2 mL 增加至 2.5 mL 时，合成出的多孔碳微球的形貌和尺寸变化不大，如图 4-1F 所示。以上结果表明，在合成体系中加入一定量的 TEOS 会对产品的形貌产生显著影响，而且影响程度与 TEOS 的加入量有关。这可能是由于 TEOS 水解产生的 SiO_2 参与了酚醛树脂低聚物的组装，从而影响了最终

产品的形貌。

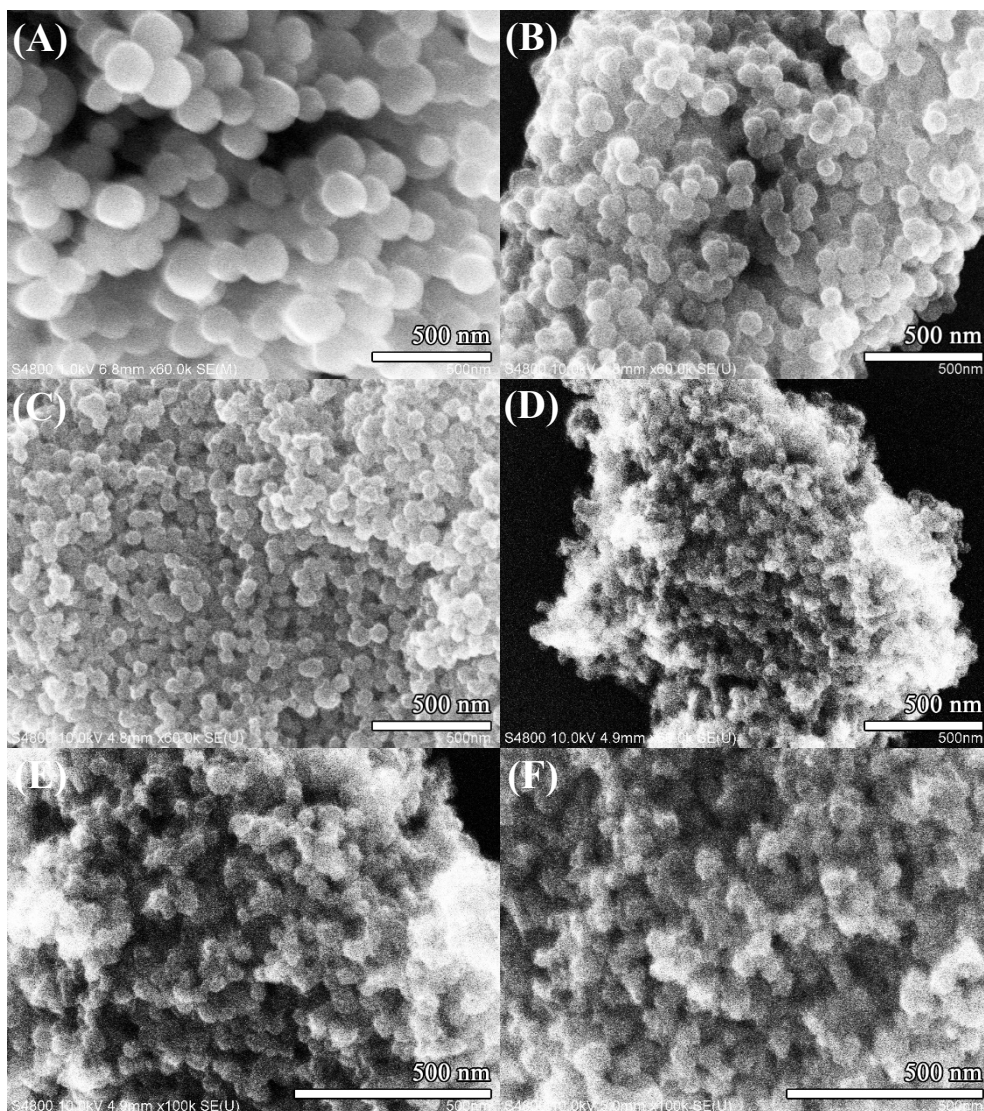


图 4-1 具有不同孔径的多孔碳微球的扫描电镜图: (A) PCS-D1; (B) PCS-D2; (C) PCS-D3; (D)和(E) PCS-D4; (F) PCS-D5

Figure 4-1 SEM images of porous carbon microspheres with different pore sizes: (A) PCS-D1; (B) PCS-D2; (C) PCS-D3; (D) and (E) PCS-D4; (F) PCS-D5

为了弄清楚 TEOS 水解产生的 SiO_2 是否参与了酚醛树脂低聚物的组装, 对 NaOH 溶液处理前的 PCS-D2、PCS-D4 样品也进行了扫描电镜表征, 结果如图 4-2 所示。当合成体系中 TEOS 的加入量较少时, 在碱处理前的产品中很难找到游离的 SiO_2 , 只能在碳微球的表面观察到少量无定形颗粒, 如图 4-2A 和 2B 所示。当合成体系中 TEOS 的加入量较多时, 在碱处理前的产品中很难找到游离的多孔碳微球, 碳微球与无定形 SiO_2 处于紧密的共生状态, 如图 4-2C 和 2D 所示。以上结果证明, 在合成过程中 TEOS 水解产生的 SiO_2 与酚醛树脂低聚物紧密结合, 共同组装, 没有发生相分离。

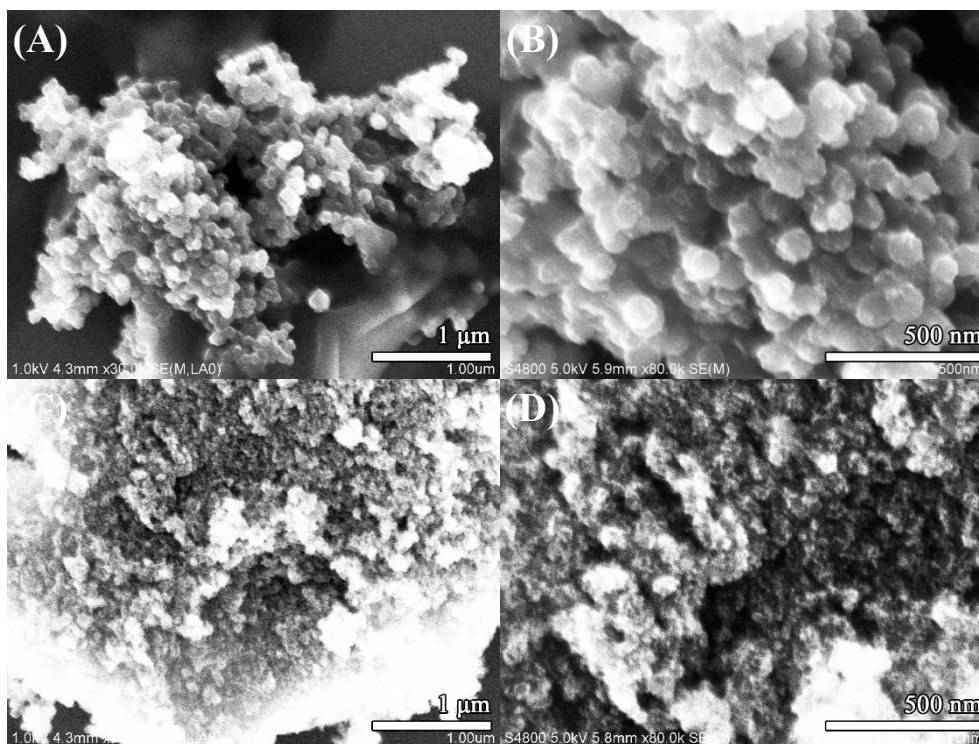


图 4-2 碱处理前样品的扫描电镜图: (A)和(B) PCS-D2; (C)和(D) PCS-D4

Figure 4-2 SEM image of sample before alkali treatment: (A) and (B) PCS-D2; (C) and (D) PCS-D4

为了弄清楚合成体系中加入的 TEOS 对产品孔结构的影响,对所制备的多孔碳微球进行了 N_2 吸附-脱附表征,结果如图 4-3 和表 4-1 所示。由图 4-3A 可以看出, PCS-D1 样品的吸附等温线是典型的 I 类曲线,表明样品主要含微孔结构[94]。而对于 PCS-D3、PCS-D4、PCS-D5 三个样品的等温线,一方面等温线斜率随着相对压力逐渐升高,另一方面在高压处存在明显的滞回环,表明样品中含有丰富的介孔和大孔结构[112]。特别是 PCS-D4 样品,其在高压处的滞回环最明显。需要注意的是, PCS-D5 样品在低压处的吸附量较少,表明样品可能拥有较低的比表面积。图 4-3B 进一步表明,在 PCS-D1 样品中仅含有少量的介孔结构,而在 PCS-D3、PCS-D4、PCS-D5 三个样品中均含有丰富的介孔结构,孔径在 4 nm 到 40 nm 之间均有分布。其中较小的孔径可能来自于碳微球内部的孔道,较大的孔径可能是纳米级的碳微球堆积而成的。表 4-1 表明 PCS-D1、PCS-D3、PCS-D4 三个样品的比表面积都很高,超过了 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而 PCS-D5 样品的比表面积只有 $371 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这说明合成体系中加入过多的 TEOS 会对产品孔结构产生负面影响。值得注意的是, PCS-D1 样品主要含微孔表面积和微孔孔容,介孔表面积和介孔孔容含量较少,而 PCS-D3 和 PCS-D4 样品中含有丰富的介孔结构,这与 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线相对应。与 PCS-D3 样品相比, PCS-D4 样品的微孔特征基本没变,但是介

孔特征明显增加，外表面积高达 $328 \text{ m}^2/\text{g}$ ，介孔孔容高达 $1.31 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。PCS-D5 样品也表现出了较高的介孔特征。表 4-1 还反映出，随着合成体系中 TEOS 加入量的增加，合成产品的介孔含量 ($S_{\text{ext}}/S_{\text{BET}}$) 逐渐增加，说明通过改变合成体系中 TEOS 的加入量能够很好的调节多孔碳微球产品的孔径分布。

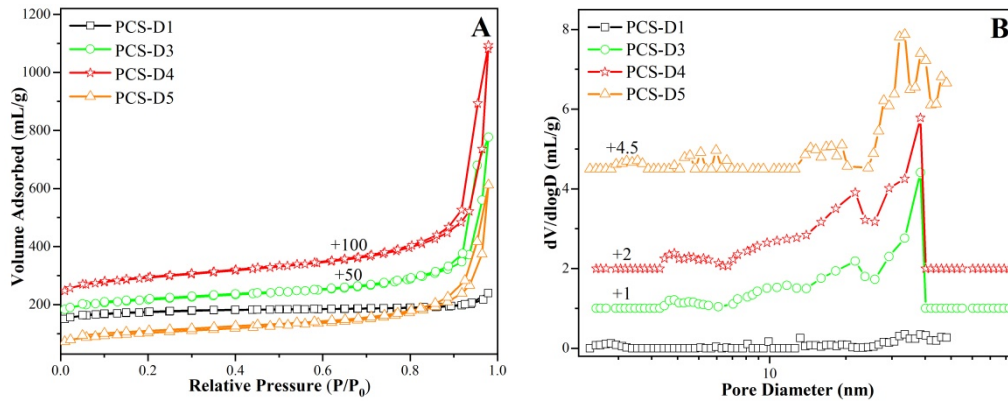


图 4-3 具有不同孔径的多孔碳微球的 N_2 吸附-脱附等温线(A)和 DFT 孔径分布曲线(B)
Figure 4-3 N_2 adsorption-desorption isotherm (A) and DFT pore size distribution curve (B) of porous carbon microspheres with different pore sizes

表 4-1 样品的孔结构特征
Table 4-1 Textural properties of the samples

Samples	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{mes} (cm^3/g)	$S_{\text{ext}}/S_{\text{BET}}$ (%)
PCS-D1	678	0.21	532	146	0.10	21.5
PCS-D3	623	0.15	383	240	0.91	38.5
PCS-D4	708	0.16	380	328	1.31	46.3
PCS-D5	371	0.07	155	216	0.84	58.2

图 4-4 是 PCS-D1、PCS-D3 和 PCS-D4 样品的透射电镜表征结果。由图 4-4A 可以看出, PCS-D1 样品微球颗粒内部含有丰富的取向一致的孔道结构, 孔道直径小于 2 nm , 为微孔孔道。而 PCS-D3 和 PCS-D4 样品微球颗粒内部的孔道直径更大, 为介孔孔道, PCS-D3 样品的孔道直径约为 3 nm , 而 PCS-D4 样品的孔道直径约为 8 nm , 如图 4-4C、4E 和 4F 所示。此外, PCS-D3 和 PCS-D4 样品微球颗粒的尺寸明显更小, 与扫描电镜表征结果一致, PCS-D3 样品微球的尺寸约为 90 nm , PCS-D4 样品微球的尺寸约为 50 nm 。纳米维度的微球尺寸使得微球间相互堆积形成了丰富的颗粒间介孔和大孔结构。高分辨透射电镜图(图 4-4B 和 4D)表明 PCS-D1 和 PCS-D3 样品中碳的晶格条纹均非常模糊, 说明样品的石墨化程度都很低。石墨化程度低是保证碳材料具有足够多缺陷位的前提,

而缺陷位正是电催化氧还原的活性中心[96, 102]。

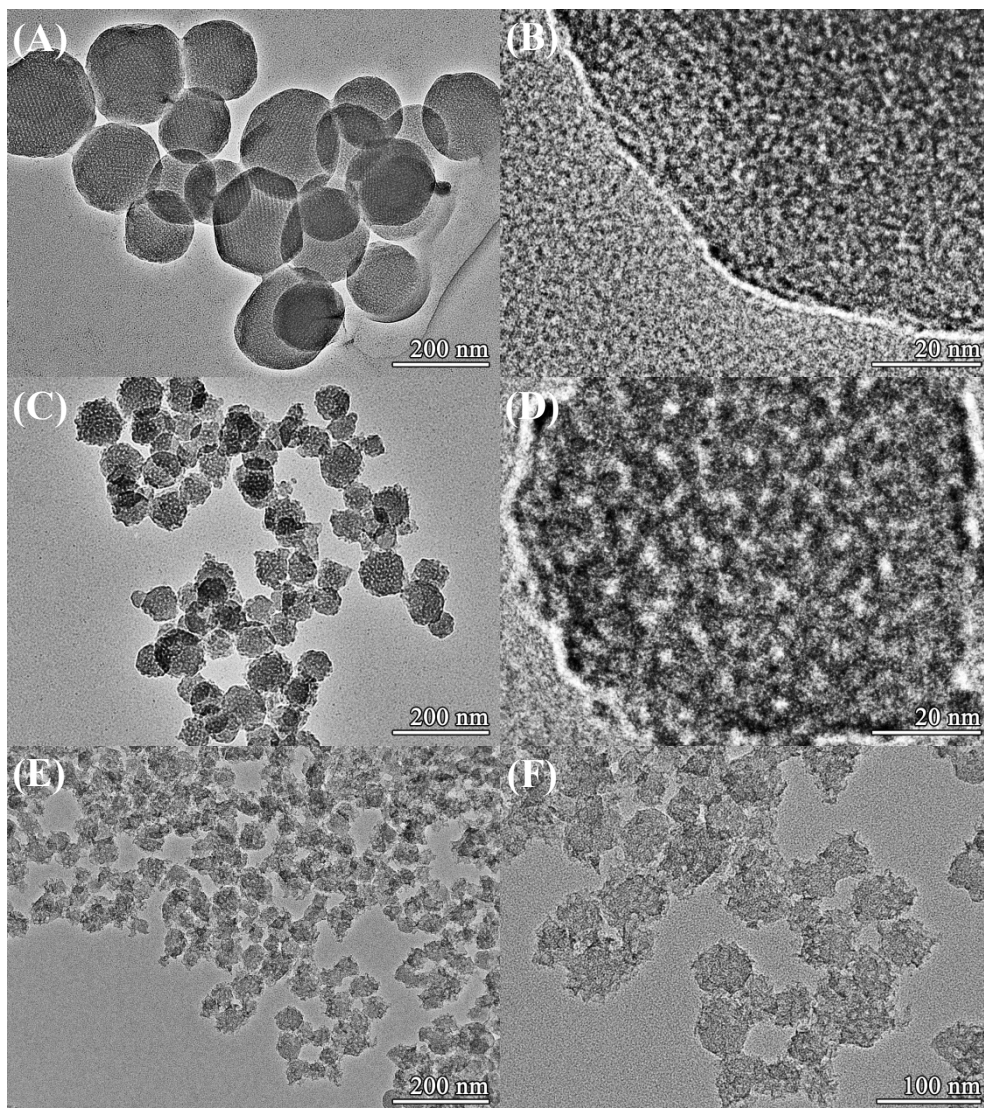


图 4-4 具有不同孔径的多孔碳微球的透射电镜图: (A)和(B) PCS-D1; (C)和(D) PCS-D3; (E)和(F) PCS-D4

Figure 4-4 Transmission electron microscopy images of porous carbon microspheres with different pore sizes: (A) and (B) PCS-D1; (C) and (D) PCS-D3; (E) and (F) PCS-D4

图 4-5 是利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装制备出的多孔碳微球的 XRD 谱图。在谱图中，位于 22° 和 43° 的峰分别对应石墨碳晶体的 (002) 和 (101) 晶面，这两个峰很宽代表碳材料的石墨化程度低[80, 96]。由图可以看出，所有样品在这两个位置的峰都很宽，表明样品的石墨化程度都很低。此外，PCS-D1 至 PCS-D3 样品仅有 22° 和 43° 度附近的两个宽峰，但随着合成体系中 TEOS 的量进一步增大，合成的 PCS-D4 样品在 18° 附近还出现了很小的一个尖峰。PCS-D5 样品在此处的尖峰更加明显。该位置的峰归属于氧化石墨的特征衍射峰[113]。出现该峰说明在合成体系中加入过多的 TEOS 会对碳材料的结构产生本质影响，导致在产品中生成氧化石墨晶体。在 N_2 吸附-脱附表征中 PCS-D5

样品的微孔特征较低很可能就是因为样品中产生了氧化石墨晶体所致。

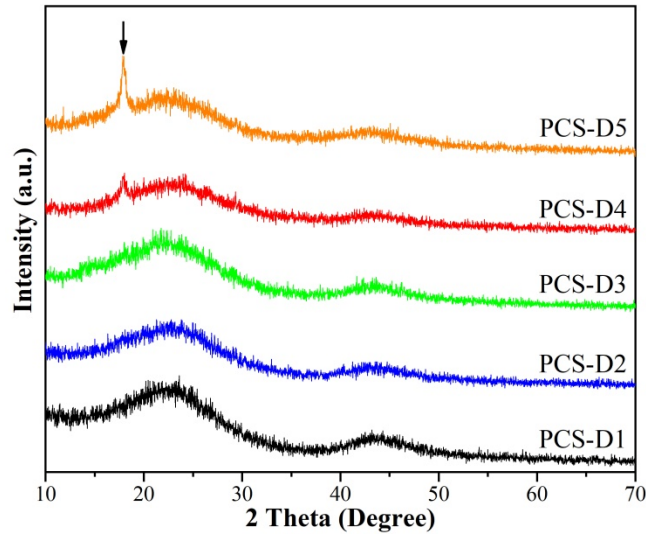


图 4-5 具有不同孔径的多孔碳微球的 XRD 谱图

Figure 4-5 XRD patterns of porous carbon microspheres with different pore sizes

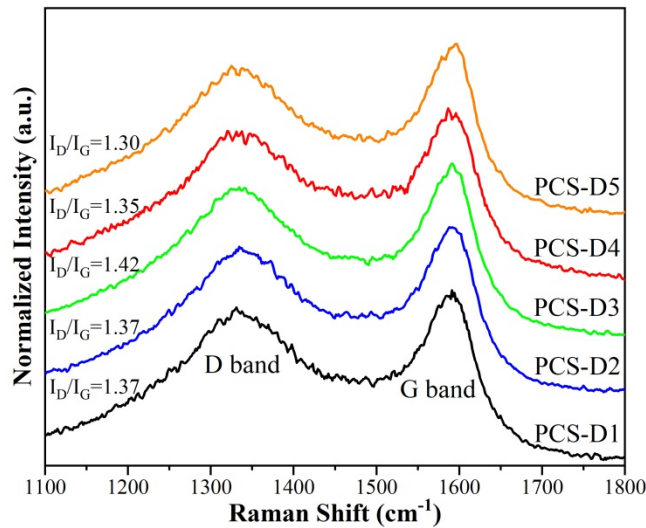


图 4-6 具有不同孔径的多孔碳微球的拉曼光谱图

Figure 4-6 Raman spectra of porous carbon microspheres with different pore sizes

图 4-6 是利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装制备出的多孔碳微球的拉曼光谱图。在图中，位于 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的 D 峰和 G 峰分别对应于无序碳原子和 sp^2 杂化石墨碳原子[97]。D 峰与 G 峰的强度比是碳材料中缺陷浓度和石墨化程度的重要指标[98]。由图可以看出，四个样品的石墨化程度都相对较低。PCS-D1 至 PCS-D4 样品的 I_D/I_G 值相差不大，PCS-D5 样品的 I_D/I_G 值略有减少，这可能是因为 PCS-D5 样品中生成了氧化石墨晶相导致其石墨化程度增加。

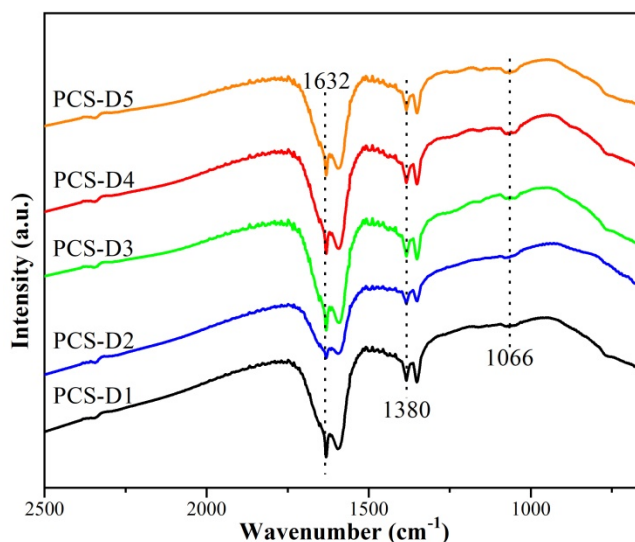


图 4-7 具有不同孔径的多孔碳微球的 FT-IR 谱图

Figure 4-7 FT-IR spectra of porous carbon microspheres with different pore sizes

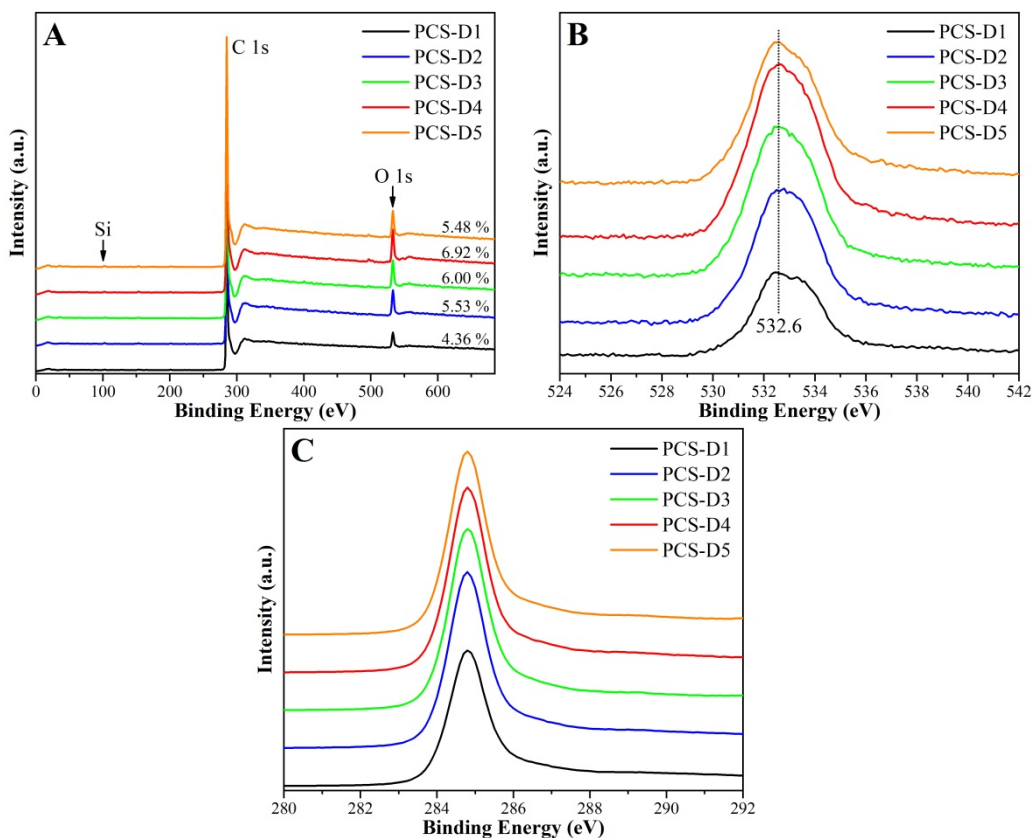


图 4-8 具有不同孔径的多孔碳微球的 XPS 谱图: (A)全谱; (B)高分辨 O 1s 谱; (C)高分辨 C 1s 谱
 Figure 4-8 XPS spectra of porous carbon microspheres with different pore sizes: (A) Full spectrum; (B) High resolution O 1s spectrum; (C) High resolution C 1s spectrum

图 4-7 是利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装制备出的多孔碳微球的红外光谱图。在图中，位于 1632 cm^{-1} 附近的峰可归因于 $\text{C}=\text{C}$ (sp^2) 键的伸缩振动峰，位于 1380 cm^{-1} 附近的峰对应 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动，位于 1066 cm^{-1} 处相对较弱的峰可能是 $\text{C}-\text{O}$ 键也可能是 $\text{Si}-\text{O}$

键的伸缩振动[99, 100, 114]。由图可以看出, 除 1066 cm^{-1} 处的峰外, 制备的五个样品其他峰的出峰位置和相对强度基本相同, 说明样品的骨架官能团组成基本相同。而样品位于 1066 cm^{-1} 处的峰, 随着合成体系中 TEOS 的加入量逐渐增大, 其强度呈现先增大后减小的趋势, PCS-D4 样品达到最大。考虑到 PCS-D5 样品中 TEOS 的加入量比 PCS-D4 样品多, 而在该处的峰强度却相对较小, 可以推测该处的峰应该是 C-O 键的伸缩振动而不是 Si-O 键的伸缩振动。

为了进一步弄清楚样品中的元素含量和元素价态, 对制备出的多孔碳微球进行了 XPS 表征, 结果如图 4-8 所示。在图 4-8A (全谱) 中可以看到五个样品中均只有 C 元素和 O 元素的峰, 并没有出现位于 100 eV 附近 Si 元素的峰, 表明经 NaOH 溶液处理后样品中的 Si 物种已经被完全清除掉。这进一步证明在红外谱图(图 4-7)中位于 1066 cm^{-1} 处相对较弱的峰是 C-O 键的伸缩振动。此外, 由 O 元素对应的峰的面积与全峰面积之比可以计算得到样品的 O 含量。计算结果表明, 随着合成体系中 TEOS 的加入量逐渐增大, 样品的氧含量呈现先增大后减小的趋势, PCS-D4 样品达到最大。这与红外表征结果是对应的。样品中氧含量的增加可能是因为样品中孔径变大, 外表面增多, 更多的碳原子暴露到外表面所致。图 4-8B (高分辨 O 1s 谱) 进一步证明样品中的氧含量呈现先增大后减小的趋势, PCS-D4 样品的氧含量最高。此外, 图 4-8B 还反映出五个样品具有相似的峰形状和峰位置 (在 532.6 eV 附近), 表明样品中的氧类型相同, 可能是芳香族 C-O 或脂肪族 C-O[101]。在图 4-8C (高分辨 C 1s 谱) 中, 位于 $283\sim 285.5\text{ eV}$ 区域的峰对应 C-C 键和 C=C 键[102]。在碳材料中, C-C 与 C=C 的比例是衡量缺陷位含量的一个重要指标, 高的比例意味着高的缺陷位含量。由图可以看出, 五个样品在此区域的峰形基本相同, 说明五个样品的缺陷位含量基本相同。

4.3.2 不同孔径的多孔碳微球电催化制双氧水性能研究

制备的具有不同孔径的多孔碳微球的电催化氧还原 (ORR) 性能首先利用旋转环盘电极进行了测试, 结果如图 4-9 所示。在样品的 LSV 曲线 (图 4-9A) 中实线代表盘电流, 虚线代表环电流。由图可以看出, 从 PCS-D1 到 PCS-D4 样品, 其起始电位逐渐增大。PCS-D5 样品的起始电位与 PCS-D4 基本相同。起始电位增大表明催化活性增强, 这说明多孔碳微球的孔径变大、介孔含量增多, 能使更多的活性位点暴露出来从而使 ORR 反应发生更容易。图 4-9A 还反映出, 介孔碳微球, 特别是 PCS-D4 样品的环电流

明显比微孔碳微球 PCS-D1 的大, 说明扩大多孔碳微球的孔径能够显著提高双氧水的产率。由双氧水的选择性随相对电压的变化图 (图 4-9B) 可以看出, 微孔碳微球 PCS-D1 对双氧水的选择性不高, 最高只有 72.8 %。在多孔碳微球中引入介孔结构, 其对双氧水的选择性, 特别是在高相对电压下的选择性明显增加。例如, PCS-D4 样品在 0.5 V (vs. RHE) 的选择性高达 94.4 %, 而 PCS-D1 样品只有 68.3 %。而且 PCS-D4 样品比 PCS-D2 和 PCS-D3 样品的选择性更高。这说明扩大多孔碳微球的孔径、增加介孔含量对电催化氧还原制双氧水的选择性具有促进作用。这可能与 H_2O_2 在多孔碳微球孔道内的扩散有关, H_2O_2 在微孔孔道内的扩散较慢, 停留时间长, 从而会增大其被进一步还原为 H_2O 的可能性。而在介孔孔道中, 其扩散加快, 停留时间变短, 其被进一步还原为 H_2O 的几率会下降。对于 PCS-D5 样品, 其双氧水选择性比 PCS-D4 样品低的原因可能是由于样品中生成了氧化石墨晶相, 活性位点发生了改变所致。

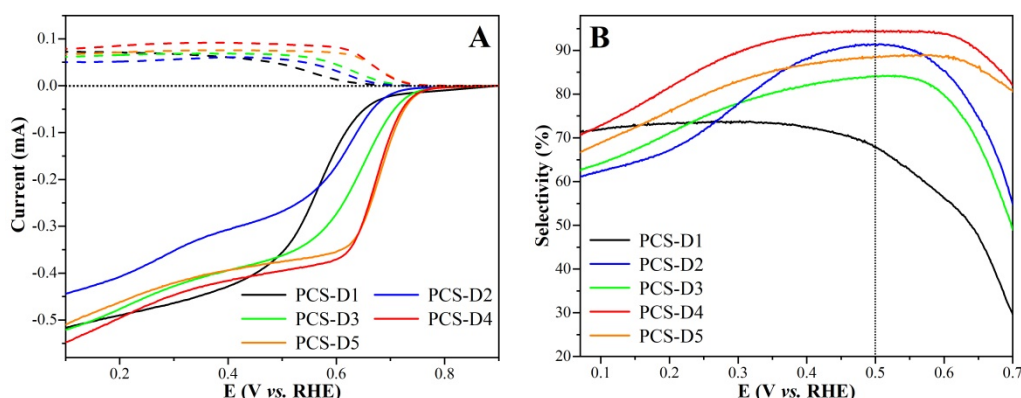


图 4-9 具有不同孔径的多孔碳微球的 LSV 曲线(A)和对应的 H_2O_2 选择性曲线(B)
Figure 4-9 LSV curves (A) and corresponding H_2O_2 selectivity curves (B) of porous carbon microspheres with different pore sizes

图 4-10 是在 H 型电解池中利用多孔碳微球电催化氧还原制双氧水的总产率随时间变化图。由图可以看出, 从 PCS-D1 到 PCS-D5 样品, 双氧水的总产率呈现先增大后减小的趋势, PCS-D4 样品达到最大。这与样品的孔结构特征是对应的。此外, 图 4-10 还反映出多孔碳微球的孔径从微孔变为介孔时, 双氧水总产率增加明显。例如, 反应 5 h 时, PCS-D4 样品的双氧水总产率是 PCS-D1 样品的近 2 倍。然而, 在介孔区域进一步增大孔径, 提高介孔含量, 对双氧水总产率的影响并不显著。例如, 反应 5 h 时, PCS-D2 样品双氧水的总产率为 391 mmol/g_{cat}, 而 PCS-D4 样品双氧水的总产率仅提高到 446 mmol/g_{cat}。PCS-D5 样品双氧水的总产率比 PCS-D4 样品低可能是因为样品中生成了氧化石墨晶相所致, 与前文表征结果相对应。图 4-11 是双氧水产率测试周期内的 I-t 曲

线和整个反应周期的法拉第效率。由 I-t 曲线（图 4-11A）可以看出，微孔碳微球 PCS-D1 的 I 值随时间变化缓慢，而介孔碳微球的 I 值在反应前期有明显的下降，在后期基本保持稳定。这说明介孔碳微球在反应前期有稳定性下降的现象，而在反应后期稳定性较好。从图 4-11B 可以看出，微孔碳微球 PCS-D1 的法拉第效率只有 39.9%，介孔碳微球的法拉第效率明显高于微孔碳微球。然而，在介孔范围内，进一步增大孔径、提高介孔含量并没有使法拉第效率进一步上升，反而略有下降。例如，PCS-D2 样品的法拉第效率为 83.0%，而 PCS-D4 样品的法拉第效率只有 78.2%。也就是说，在介孔范围内，进一步增大孔径、提高介孔含量虽然使双氧水的选择性增加，但是整体的电子利用效率降低，因此导致双氧水产率提升不明显。

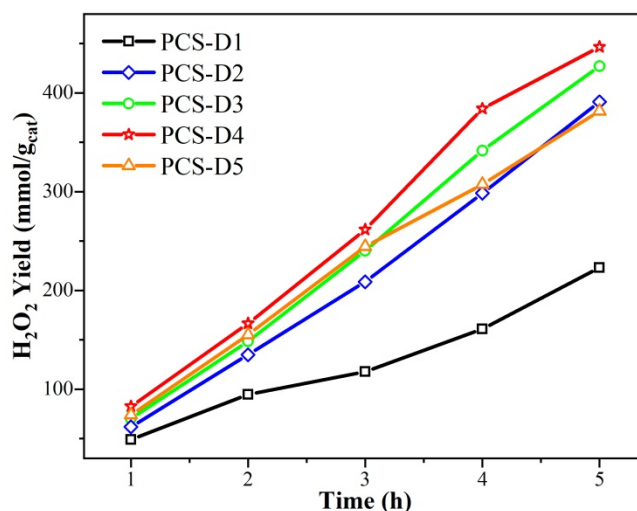


图 4-10 多孔碳微球电催化氧还原制 H_2O_2 的总产率随时间变化图

Figure 4-10 Total yield of H_2O_2 electrocatalytic oxygen reduction by porous carbon microspheres over time

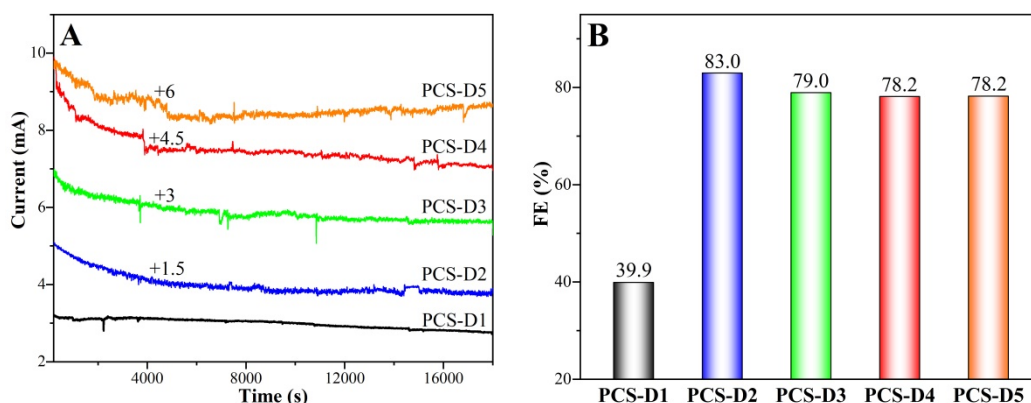


图 4-11 双氧水产率测试周期内的 I-t 曲线(A)和整个反应周期的法拉第效率(B)

Figure 4-11 I-t curve (A) during the hydrogen peroxide yield test cycle and Faraday efficiency (B) during the whole reaction cycle

4.4 本章小结

在本章中，在多孔碳微球的合成体系中加入 TEOS，利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装，实现了对多孔碳微球孔径的调控。制备出了具有不同孔径和介孔含量的系列多孔碳微球。孔径和介孔含量的增加对碳材料石墨化程度的影响不大，但使其氧含量明显变大。在电催化氧还原制双氧水过程中，介孔碳微球相比于微孔碳微球双氧水的选择性和法拉第效率明显增大，因此双氧水的产率明显变大。但是，对于介孔碳微球，继续增加孔径、提高介孔含量虽然能够使双氧水选择性上升，但是法拉第效率并没有进一步提高，从而导致双氧水产率增加不明显。本章所开发的调控多孔碳微球孔径的方法以及发现的孔径对电催化氧还原制双氧水性能的影响规律对开发高效电催化制双氧水碳基催化剂具有重要的指导意义。

第五章 通过多孔碳微球孔结构与电子结构的双调控构建高效电催化氧还原制双氧水催化剂

5.1 引言

除孔道结构外，碳材料的电子结构也是影响其电催化性能的重要因素[115, 116]。碳材料电子结构的改变会使其与电催化反应中间体的吸附和活化特性发生改变，从而改变反应的活性和选择性[117]。调控碳材料电子结构最常用的方法是杂原子掺杂[118, 119]。杂原子掺杂是指用其他杂原子（如 N、O、B、P、S、F 等）取代碳骨架中的部分 C 原子[17]。由于电负性、原子大小和结合态的差异，在碳材料中掺入杂原子可以通过破坏碳基质的电中性和诱导电荷再分配来改变碳的电子结构，从而为电催化反应创造更多的活性位点[58, 60]。例如，与 C（电负性为 2.55）相比，B 和 P 掺杂剂的电负性较低（B: 2.04、P: 2.19），它们倾向于向 C 提供电子，因此会在碳原子上产生部分负电荷[120]。相反，具有较高电负性的 N（电负性为 3.04）倾向于从 C 中抢夺电子，从而在 C 原子上产生部分正电荷[121]。在电催化氧还原制双氧水的过程中，部分正/负电荷的形成通常可以促进催化活性位点和 O_2 之间的相互作用，从而促进 O_2 的活化[122]。有些原子具有与 C 相似的电负性，但进行掺杂后也会引起碳材料电催化性能的变化，如 S（电负性为 2.58）。掺杂 S 虽不会破坏碳材料的电荷均匀性，但 S 原子更大的尺寸和更大的极化率增强了相邻 C 原子上的自旋密度和电荷离域，从而改变了碳材料的电催化性能[123]。在众多杂原子中，F 原子具有很高的电负性，在碳材料中掺杂 F 可以很好地诱导电荷极化并改变费米能级，从而大幅度改变碳材料的电催化性能[124]。因此，对碳材料进行 F 掺杂近年来受到了人们的广泛关注[125, 126]。

在本章中，在利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装调控碳微球孔径的过程中，采用 HF 处理去除产物中的 SiO_2 ，试图利用 HF 处理同时在碳骨架中引入了 F 原子，从而同时实现孔结构调控和电子结构调控，结合两者的优势。在此基础上，利用 RRDE 和 H 型电解池中的 H_2O_2 产率测试研究了氟掺杂的介孔碳微球的电催化氧还原制双氧水性能。研究结果对开发新型高效电催化制双氧水碳基催化剂具有重要参考价值。

5.2 本章编号说明

在本章中，氟掺杂的介孔碳微球的详细制备方法见第二章第 2.2.3 小节。利用含量分别为 5 %、10 %和 20 %的 HF 水溶液处理去除产物中的 SiO_2 得到的介孔碳微球样品分别标记为 PCS-F1、PCS-F2 和 PCS-F3。为了对比，本章还涉及到了合成时不加 TEOS、不进行 HF 水溶液处理的多孔碳微球样品，也就是第四章中的 PCS-D1 样品，在本章中仍然标记为 PCS-D1。

5.3 结果与讨论

5.3.1 氟掺杂的介孔碳微球的合成和表征

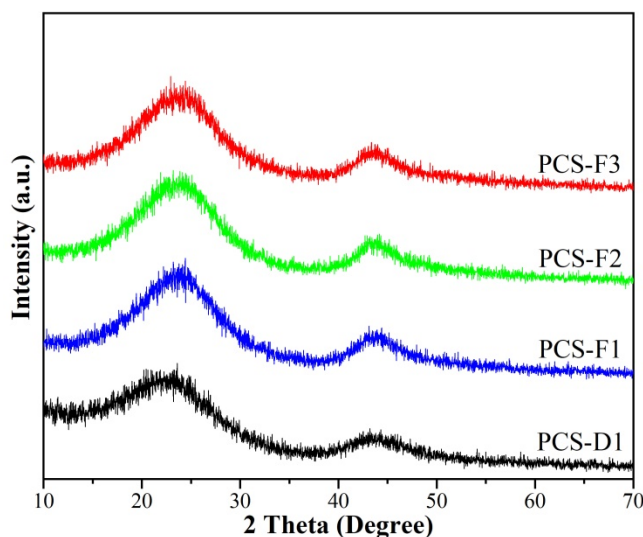


图 5-1 氟掺杂的介孔碳微球的 XRD 谱图

Figure 5-1 XRD patterns of F-doped mesoporous carbon microspheres

图 5-1 是不同浓度的 HF 水溶液处理得到的样品及对比样品的 XRD 谱图。在谱图中，位于 22° 和 43° 的峰分别对应石墨碳晶体的 (002) 和 (101) 晶面，这两个峰很宽代表碳材料的石墨化程度低[96]。由图可以看出，四个样品均是石墨化程度很低的无定形碳材料。更重要的是，四个样品出峰的位置和峰的相对强度很接近，说明在合成过程中控制合适的 TEOS 的加入量以及后期的 HF 处理均不会对碳材料的结晶程度产生显著影响。四个样品相近的石墨化程度也通过拉曼光谱表征得到了证明，如图 5-2 所示。在图中，位于 1350 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 处的 D 峰和 G 峰分别对应于无序碳原子和 sp^2 杂化石墨碳

原子[97]。D 峰与 G 峰的强度比是碳材料中缺陷浓度和石墨化程度的重要指标[98]。由图可以看出，四个样品的石墨化程度都相对较低，而且 I_D/I_G 值十分接近，也就是石墨化程度相近。石墨化程度相近意味着在电催化氧还原制双氧水过程中作为碳材料本征活性位点的缺陷位数量接近。

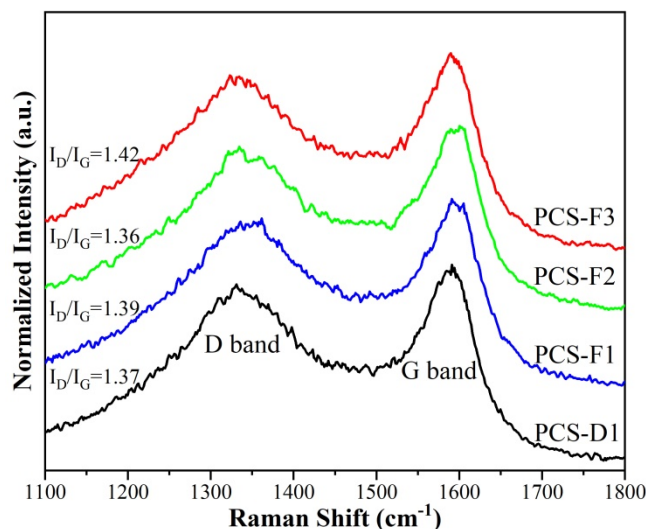


图 5-2 氟掺杂的介孔碳微球的拉曼光谱图

Figure 5-2 Raman spectra of F-doped mesoporous carbon microspheres

为了弄清楚氟掺杂样品的孔结构特征，对所制备的氟掺杂样品进行了 N_2 吸附-脱附表征并与常规碳微球进行了对比，结果如图 5-3 和表 5-1 所示。由图 5-3A 可以看出，合成过程中不加入 TEOS 同时不进行 HF 处理的 PCS-D1 样品的吸附等温线是典型的 I 类曲线，表明样品主要含微孔结构[94]。而在合成过程中加入 TEOS 且进行 HF 处理的 PCS-F1、PCS-F2、PCS-F3 三个样品的等温线斜率随着相对压力逐渐升高，并且在高压处存在非常明显的滞回环，表明样品中含有丰富的介孔和大孔结构[112]。值得注意的是，氟掺杂样品在低压区的吸附量以及在高压区滞回环的大小与处理时使用的 HF 水溶液浓度有关，HF 水溶液浓度低，得到了样品在低压区的吸附量以及在高压区的滞回环小。PCS-F1 样品甚至在低压区没有吸附量，表明其可能没有微孔结构，而 PCS-F3 样品的吸附量与参比样品 PCS-D1 相近。这说明采用较低浓度的 HF 水溶液处理并不能完全去除样品中的 SiO_2 ，导致碳材料的孔道结构，特别是微孔结构没有暴露出来。图 5-3B 进一步表明，在 PCS-D1 样品中几乎不含有介孔结构，而在 PCS-F1、PCS-F2、PCS-F3 三个样品中均含有丰富的介孔结构，孔径在 4 nm 到 40 nm 之间均有分布。表 5-1 表明 PCS-F1、PCS-F2、PCS-F3 三个样品的比表面积、微孔表面积、外表面积都随 HF 水溶液浓度的增加而逐渐

变大,进一步表明 HF 水溶液浓度较低时可能不能完全去除产物中的 SiO_2 ,从而使孔道完全暴露出来。此外,由样品的介孔含量 ($S_{\text{ext}}/S_{\text{BET}}$) 变化可知, HF 水溶液的浓度对微孔含量的影响更明显。值得注意的是,与 PCS-D1 相对相比,使用高浓度的 HF 水溶液处理得到的 PCS-F3 呈现出了非常高的外表面积 ($559 \text{ m}^2/\text{g}$) 和介孔孔容 ($2.23 \text{ cm}^3/\text{g}$),同时也拥有较丰富的微孔结构。由此可知,在合成体系中加入 TEOS 同时采用高浓度的 HF 水溶液处理,也能得到介孔含量非常丰富的介孔碳微球。

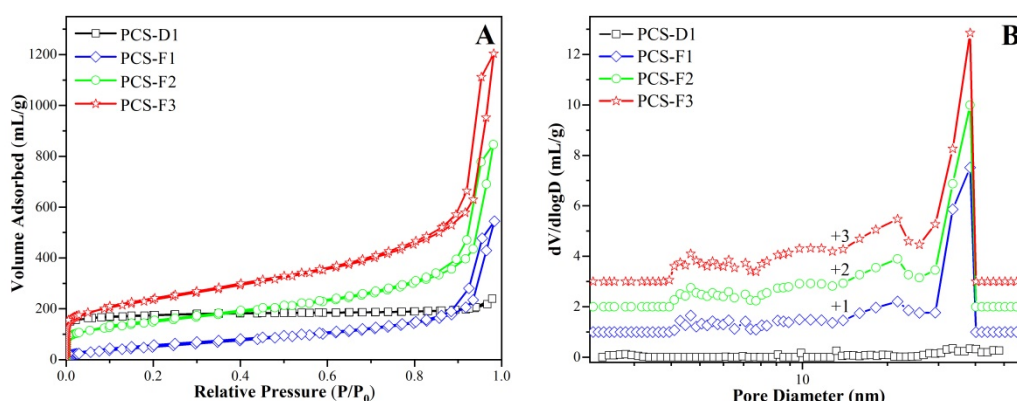


图 5-3 氟掺杂的介孔碳微球的 N_2 吸附-脱附等温线(A)和 DFT 孔径分布曲线(B)

Figure 5-3 N_2 adsorption-desorption isotherm (A) and DFT pore size distribution curve (B) of F-doped mesoporous carbon microspheres

表 5-1 样品的孔结构特征

Table 5-1 Textural properties of the samples

Samples	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{mes} (cm^3/g)	$S_{\text{ext}}/S_{\text{BET}}$ (%)
PCS-D1	678	0.21	532	146	0.10	21.5
PCS-F1	246	0	0	246	0.91	100
PCS-F2	515	0.07	126	389	1.52	75.5
PCS-F3	817	0.14	258	559	2.23	68.4

为了弄清楚 HF 水溶液浓度对样品形貌的影响,对不同浓度的 HF 水溶液处理得到的样品进行了扫描电镜表征,并与参比样品进行了对比,结果如图 5-4 所示。由图 5-4A 可以看出,不向合成体系加入 TEOS 时且不进行 HF 处理得到的 PCS-D1 样品颗粒均匀、球形度好,球体直径约为 170 nm 。使用较低浓度的 HF 水溶液处理得到的 PCS-F1 样品中大部分碳微球仍被无定形的 SiO_2 包裹着,如图 5-4B 所示。这与 N_2 吸附-脱附表征中其比表面积较低相对应。加大 HF 水溶液的浓度,得到的 PCS-F2 样品中大部分的碳微球已经可以被观察到,仍有少量被无定形的 SiO_2 包裹,如图 5-4C 和 4D 所示。在使用

高浓度 HF 水溶液处理得到的 PCS-F3 样品中观察不到无定形的 SiO_2 ，且得到的碳微球分散较好，尺寸约为 50 nm。由于 TEOS 水解产生的 SiO_2 影响了酚醛树脂低聚物的组装，所以合成的碳微球不具有很好的球形度，这与第四章的结果一致。

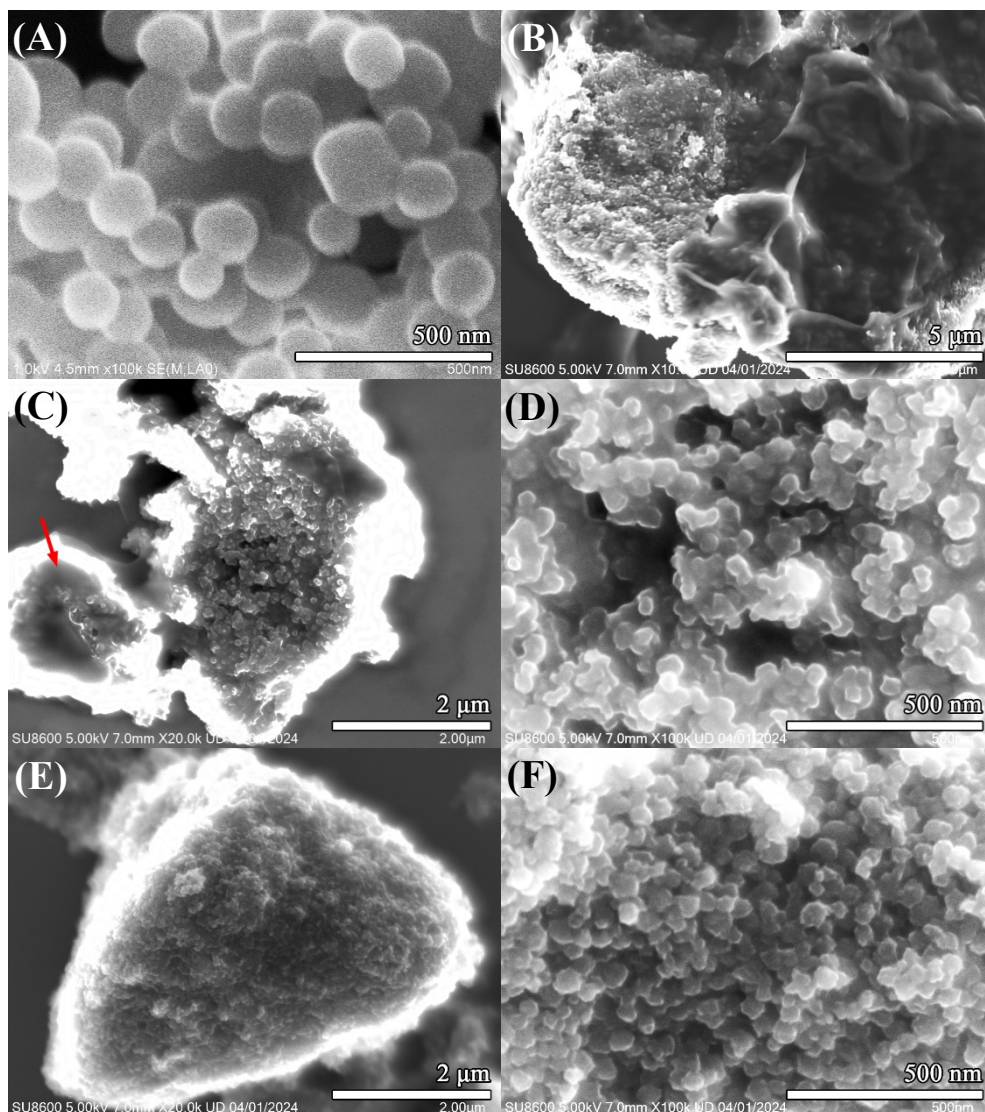


图 5-4 氟掺杂的介孔碳微球的扫描电镜图: (A) PCS-D1; (B) PCS-F1; (C)和(D) PCS-F2; (E)和(F) PCS-F3

Figure 5-4 SEM images of F-doped mesoporous carbon microspheres: (A) PCS-D1; (B) PCS-F1; (C) and (D) PCS-F2; (E) and (F) PCS-F3

图 5-5 是 PCS-D1 和 PCS-F3 样品的透射电镜表征结果。由图 5-5A 可以看出, PCS-D1 样品颗粒均匀、球形度好, 微球颗粒内部含有丰富的取向一致的孔道结构, 孔道直径约为 1.5 nm。图 5-5C 表明, PCS-F3 样品相比于 PCS-D1 样品微球颗粒尺寸明显变小, 颗粒直径约为 50 nm, 与扫描电镜表征结果一致。更重要的是, 在 PCS-F3 样品微球颗粒内部可以观察到丰富的直径约为 8 nm 的介孔结构, 进一步证明其是介孔碳微球。此外,

高分辨透射电镜图（图 5-5B 和 5D）表明 PCS-D1 和 PCS-F3 样品中碳的晶格条纹均非常模糊，说明两个样品的石墨化程度都很低。

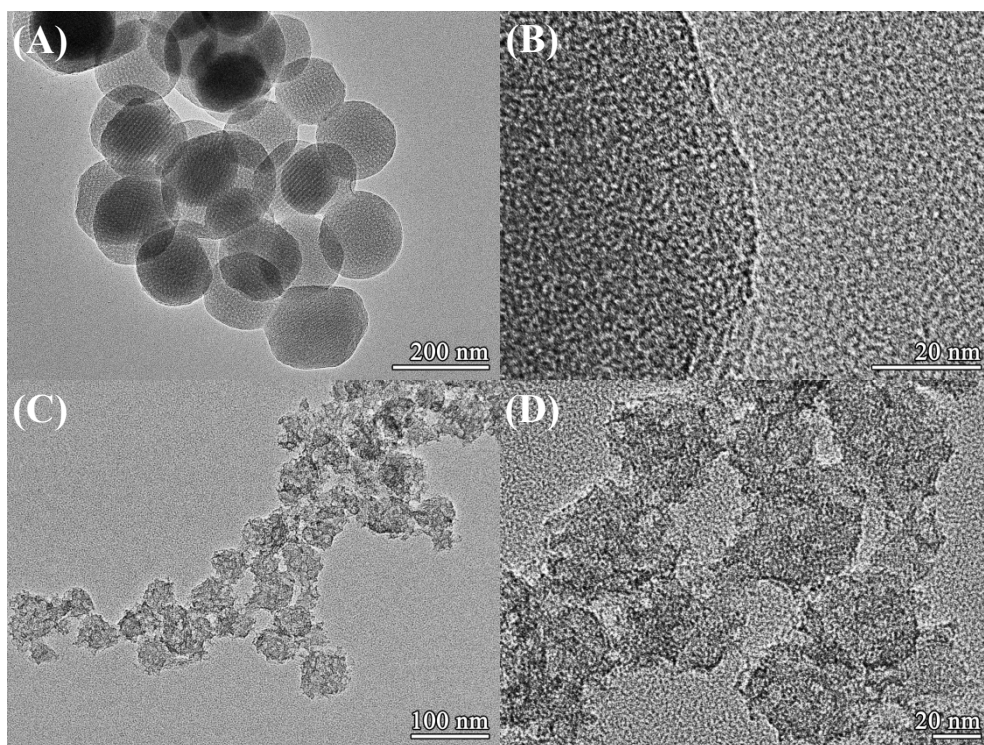


图 5-5 氟掺杂的介孔碳微球的透射电镜图: (A)和(B) PCS-D1; (C)和(D) PCS-F3
Figure 5-5 TEM images of F-doped mesoporous carbon microspheres: (A) and (B) PCS-D1; (C) and (D) PCS-F3

为了弄清楚利用 HF 处理是否成功将 F 原子引入到了碳骨架中，对所制备的样品进行了 FT-IR 表征和 XPS 表征，结果如图 5-6 和 5-7 所示。在 FT-IR 谱图（图 5-6）中，位于 1632 cm^{-1} 附近的峰可归因于 $\text{C}=\text{C}$ (sp^2) 键的伸缩振动峰，位于 1380 cm^{-1} 附近的峰对应 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动，位于 1066 cm^{-1} 处相对较弱的峰是 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动[99, 100]。而位于 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰归属于 $\text{C}-\text{F}$ 键的伸缩振动峰[127]。由图可以看出，未采用 HF 处理的 PCS-D1 样品在 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间并没有出现振动峰，表明样品中不含 F。而经 HF 处理得到的 PCS-F1、PCS-F2、PCS-F3 三个样品在此范围均出现了振动峰，而且峰的强度随着处理时使用的 HF 水溶液浓度的增加而逐渐变强。PCS-F3 样品在该范围的振动峰已经非常明显。这说明，通过 HF 处理成功在碳骨架中引入了 F 原子，而且 F 原子的含量与处理时使用的 HF 水溶液的浓度呈正相关。

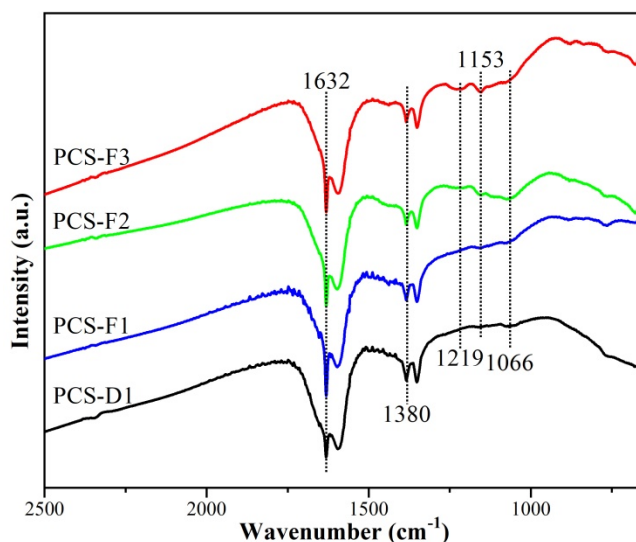


图 5-6 氟掺杂的介孔碳微球的 FT-IR 谱图

Figure 5-6 FT-IR spectra of F-doped mesoporous carbon microspheres

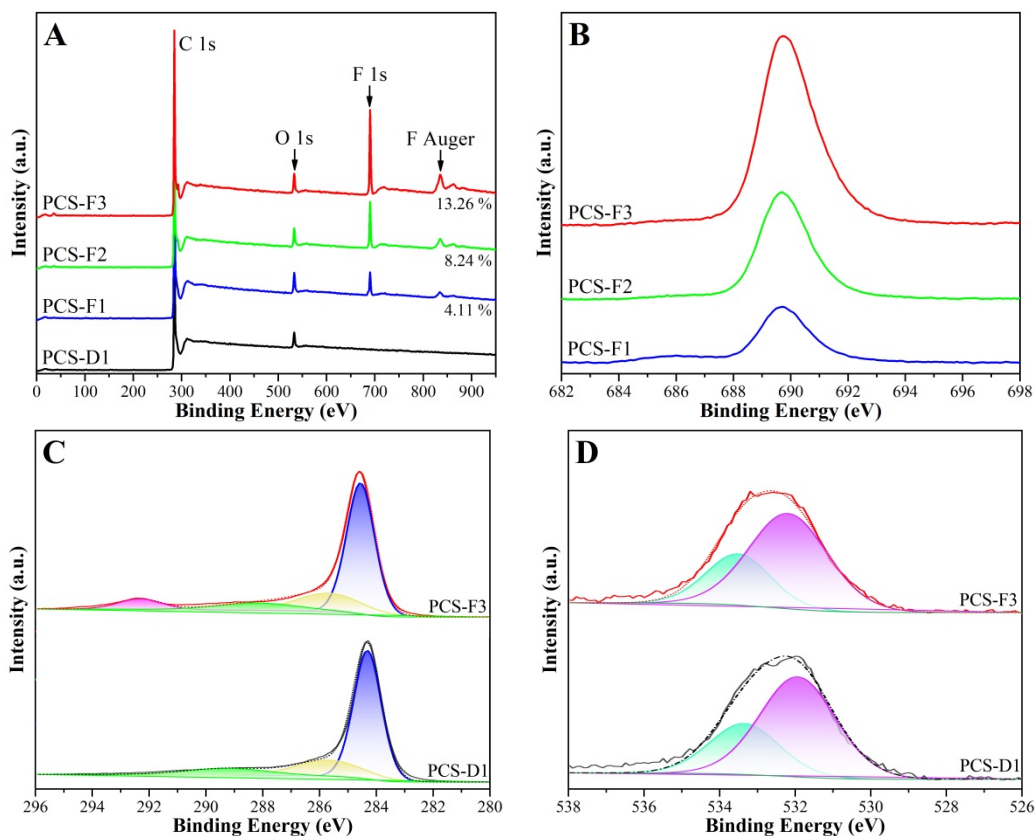


图 5-7 样品的 XPS 谱图: (A)全谱; (B)高分辨 F 1s 谱; (C)高分辨 C 1s 谱; (D)高分辨 O 1s 谱

Figure 5-7 XPS spectra of samples: (A) Full spectrum; (B) High resolution F 1s spectrum; (C) High resolution C 1s spectrum; (D) High resolution O 1s spectrum

图 5-7 是样品的 XPS 谱图。在图 5-7A (全谱) 中可以看到 PCS-D1 样品中只含有 C 元素和 O 元素, 而 PCS-F1、PCS-F2、PCS-F3 三个样品还含有 F 元素, 进一步证明通过 HF 处理成功将 F 原子引入到了碳骨架中。图 5-7A 还表明 PCS-F1、PCS-F2、PCS-F3 三

个样品中 F 元素的含量分别为 4.11 %、8.24 %和 13.26 %，表明增加处理时 HF 水溶液的浓度可以显著增加样品中的 F 含量。在图 5-7B（高分辨 F 1s 谱）中，在 689.2、690.2 和 691.1 eV 处出现的峰可分别归属于半离子 C-F 键、共价 CF₂ 和共价 CF₃[124, 128]。三个含 F 样品除峰的强度不同外，峰的形状很相似，说明三个含 F 样品中 C-F 键的类型相似。在图 5-7C（高分辨 C 1s 谱）中，位于 284.5、285.3、288.2 eV 附近的峰分别对应 C-C、C-O、C=O 键[102]。与 PCS-D1 样品相比，PCS-F3 样品明显多出来一个位于 292.1 eV 附近的峰，该峰对应 C-F 键中 C 的电子结构[128]。这充分证明 F 的引入导致碳材料的电子结构发生了变化。在图 5-7D（高分辨 O 1s 谱）位于 531.8、533.5 eV 附近的峰分别对应 C=O、C-O 键中 O 的电子结构[101]。由图可以看出，F 的引入使 C=O 变少了，改变了不同状态 O 的比例。

5.3.2 氟掺杂的介孔碳微球电催化制双氧水性能研究

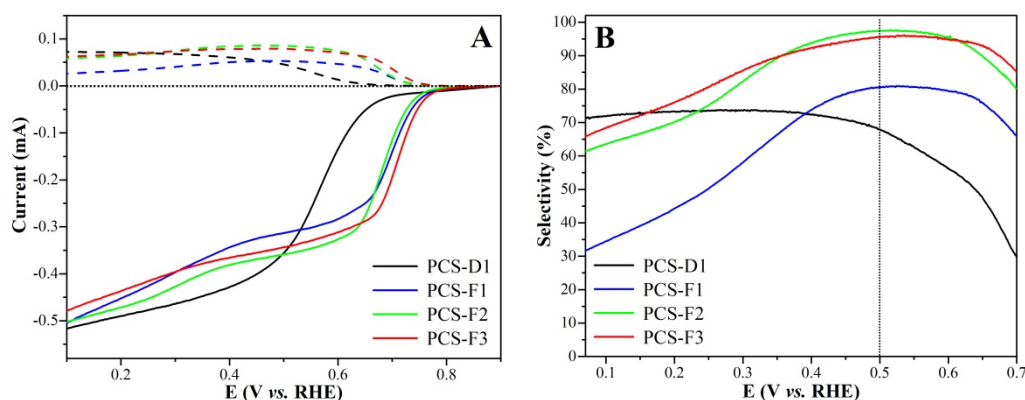


图 5-8 氟掺杂的介孔碳微球的 LSV 曲线(A)和对应的 H₂O₂ 选择性曲线(B)

Figure 5-8 LSV curves (A) and corresponding H₂O₂ selectivity curves (B) of F-doped mesoporous carbon microspheres

首先利用旋转环盘电极对制备的氟掺杂的介孔碳微球的电催化氧还原（ORR）性能进行了测试，并与 PCS-D1 样品进行了对比，结果如图 5-8 所示。在样品的 LSV 曲线（图 5-8A）中实线代表盘电流，虚线代表环电流。由图可以看出，氟掺杂的介孔碳微球的起始电位明显比 PCS-D1 样品大。起始电位大表明催化活性强，这说明孔结构和电子结构的双调控使碳材料的催化活性明显增强。图 5-8A 还反映出，氟掺杂的介孔碳微球在相对高的电势下的环电流明显比微孔碳微球 PCS-D1 的大，说明孔结构和电子结构的双调控能够显著提高双氧水的产率。由双氧水的选择性随相对电压的变化图（图 5-8B）可以看出，微孔碳微球 PCS-D1 对双氧水的选择性不高，最高只有 72.8 %。而氟掺杂的介孔

碳微球最高的双氧水选择性明显增加, PCS-F2 和 PCS-F3 两个样品最高的双氧水选择性均超过了 95 %。值得注意的是, 不含 F 的微孔 PCS-D1 样品对双氧水的选择性随着相对电势的增加逐渐减小, 而氟掺杂的介孔碳微球却是随着相对电势的增加先增加后减小, 在 0.5 V (vs. RHE) 附近达到最大。这表明孔结构和电子结构的改变使得碳材料与反应中间体的结合方式发生了变化。

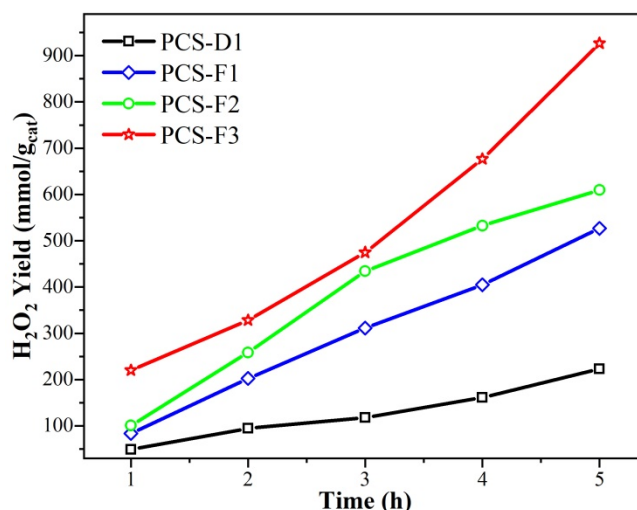


图 5-9 氟掺杂的介孔碳微球电催化氧还原制 H_2O_2 的总产率随时间变化图

Figure 5-9 Total yield of H_2O_2 electrocatalytic oxygen reduction by F-doped mesoporous carbon microspheres over time

图 5-9 是在 H 型电解池中利用多孔碳微球电催化氧还原制双氧水的总产率随时间变化图。由图可以看出, 从 PCS-D1 到 PCS-F3 样品, 双氧水的总产率呈现逐渐增大的趋势。值得注意的是, 氟掺杂的 PCS-F1 尽管孔道结构不丰富, 但是先表现出了很好的双氧水的总产率, 说明氟掺杂对碳材料电子结构的改变十分有利于电催化氧还原制双氧水反应。提高样品的孔道含量和 F 含量, 双氧水的总产率明显增加。孔道和 F 含量都十分丰富的 PCS-F3 样品在反应 5 h 时双氧水的总产率是参比样品 PCS-D1 的 4.2 倍, 反应 5 h 时的平均产率高达 $185.3 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ 。图 5-10 是双氧水产率测试周期内的 I-t 曲线和整个反应周期的法拉第效率。由 I-t 曲线 (图 5-10A) 可以看出, 经孔结构和电子结构双调控得到的样品的 I 值明显高于参比样品 PCS-D1, 且 PCS-F3 样品的 I 值最大。I 值是由样品 ORR 活性决定的, I 值大说明样品 ORR 活性高。从图 5-10B 可以看出, 参比样品 PCS-D1 的法拉第效率只有 39.9 %, 而经孔结构和电子结构双调控得到的样品的法拉第效率明显变化。值得注意的是, PCS-F3 样品的法拉第效率高达 99.6 %。以上结果充分证明, 通过孔结构和电子结构的双调控, 我们得到了电催化

氧还原制双氧水活性高、选择性好的高效碳基催化剂。

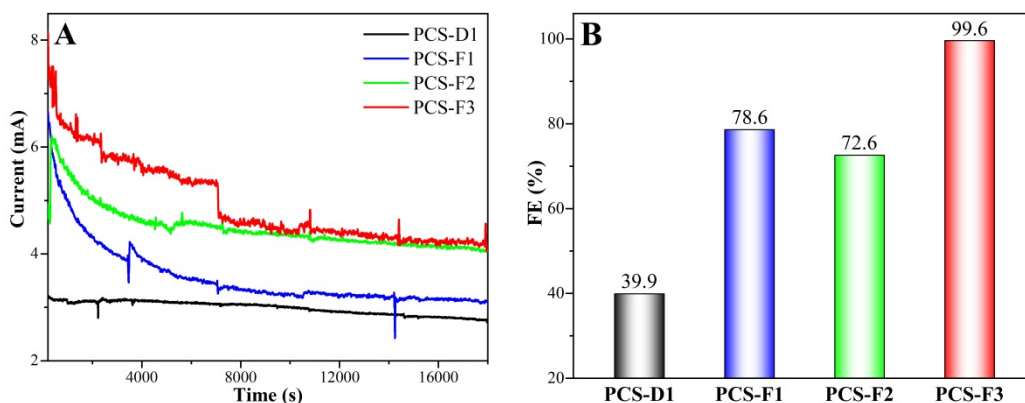


图 5-10 双氧水产率测试周期内的 I-t 曲线(A)和整个反应周期的法拉第效率(B)
Figure 5-10 I-t curve (A) during the hydrogen peroxide yield test cycle and Faraday efficiency (B) during the whole reaction cycle

5.4 本章小结

在本章中，在利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装调控碳微球孔径的过程中，采用 HF 处理去除产物中的 SiO_2 ，成功在碳骨架中引入了 F 原子，从而同时实现了孔结构调控和电子结构调控。HF 水溶液的浓度对处理的效果有着非常重要的影响，HF 水溶液浓度较低时并不能使碳微球的所有孔道暴露出来。增加处理时 HF 水溶液的浓度不仅可以使更多的碳微球孔道暴露出来，而且可以增加碳骨架中的 F 含量。在电催化氧还原制双氧水过程中，通过孔结构和电子结构双调控制备出的氟掺杂的介孔碳微球表现出了很好的性能，双氧水的平均产率高达 $185.3 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ ，法拉第效率高达 99.6 %。本章的研究结果对开发新型高效电催化制双氧水碳基催化剂具有重要参考价值。

第六章 总结与展望

6.1 论文总结

本文从碳材料孔结构出发,研究了孔结构的精细调控方法以及孔结构特征对电催化氧还原制双氧水性能的影响,在此基础上探索结合孔结构调控和电子结构调控两者优势的方法,开发出了高效的电催化氧还原制双氧水碳基催化剂,具体研究结果如下:

(1) 通过调节 F127 的量、搅拌速度、搅拌时间、装釜反应的温度等合成条件,制备出了颗粒均匀、球形度好的单分散多孔碳微球。通过调节聚合反应的稀释比例,实现了对多孔碳微球颗粒直径(孔深度)的调控;通过多孔碳微球的合成体系中加入 TEOS,利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装,实现了对多孔碳微球孔径的调控。

(2) 在电催化氧还原制双氧水过程中,多孔碳微球孔深度对双氧水产率的影响主要取决于其对 ORR 活性的影响,与选择性的关系不大;在 100 nm 以上随着孔深度的减小,多孔碳微球的 ORR 活性逐渐增加,双氧水的产率也随之增加。

(3) 介孔碳微球相比于微孔碳微球对双氧水的选择性和法拉第效率明显增大,因此双氧水的产率明显变大。但是,对于介孔碳微球,继续增加孔径、提高介孔含量虽然能够使双氧水选择性上升,但是法拉第效率并没有进一步提高,从而导致双氧水产率增加不明显。

(4) 在利用 SiO_2 与酚醛树脂的共组装调控碳微球孔径的过程中,采用 HF 处理去除产物中的 SiO_2 ,成功在碳骨架中引入了 F 原子,从而同时实现了孔结构调控和电子结构调控。在电催化氧还原制双氧水过程中,通过孔结构和电子结构双调控制备出的氟掺杂的介孔碳微球表现出了很好的性能,双氧水的平均产率高达 $185.3 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}/\text{h}$,法拉第效率高达 99.6 %。

6.2 工作展望

(1) 本文提出的孔结构对碳基催化剂电催化氧还原性能的影响规律仅是通过对实验结果的分析得到的,缺乏理论计算支撑,后期可进一步进行理论计算研究,从而获得

更精确、更科学的规律性结论。

(2) 本文对碳材料孔结构的调控相对还比较粗糙，后续还可以研究更加精细的碳材料孔结构调控方法，从而得出更准确的规律性结论。

(3) 本文发现通过孔结构和电子结构的双调控可以实现碳材料电催化氧还原制双氧水性能的大幅度提升，后期在孔结构调控的基础上，还可以进行不同元素的掺杂实验，研究不同孔结构与不同电子结构的相互作用，从而开发出更高效电催化氧还原制双氧水碳基催化剂。

(4) 本文得到的孔结构对碳材料电催化氧还原制双氧水性能的影响规律是否适用于其他电催化反应，值得研究；同时对其他电催化材料进行孔结构精细调控并研究其电催化性能变化规律也具有重要的实际意义。

参考文献

- [1] Q. Jiang, Y. Ji, T. Zheng, X. Li, C. Xia, The nexus of innovation: Electrochemically synthesizing H_2O_2 and its integration with downstream reactions[J], *ACS Materials Au*, 4 (2024) 133-147.
- [2] Y. Pang, H. Xie, Y. Sun, M.M. Titirici, G.L. Chai, Electrochemical oxygen reduction for H_2O_2 production: Catalysts, pH effects and mechanisms[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 24996-25016.
- [3] Y. Cui, F. Wang, P. Yuan, W. Liu, B. Fang, Z. Wang, Y. Pu, harvesting vibration energy to produce hydrogen peroxide with $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ nanosheets through a water oxidation dominated dual-channel pathway[J], *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12 (2024) 3595-3607.
- [4] W. Peng, H. Tan, X. Liu, F. Hou, J. Liang, Perspectives on carbon-based catalysts for the two-electron oxygen reduction reaction for electrochemical synthesis of hydrogen peroxide: A minireview[J], *Energy & Fuels*, 37 (2023) 17863-17874.
- [5] J. Zhang, H. Zhang, M.J. Cheng, Q. Lu, Tailoring the electrochemical production of H_2O_2 : Strategies for the rational design of high-performance electrocatalysts[J], *Small*, 16 (2020) 1902845.
- [6] J. Wang, D. Kim, J.H. Park, S. Ryu, M. Shokouhimehr, H.W. Jang, Prospects and promises in two-electron water oxidation for hydrogen peroxide generation[J], *Energy & Fuels*, 37 (2023) 17629-17651.
- [7] C. Jiang, Y.F. Fei, W. Xu, Z. Bao, Y. Shao, S. Zhang, Z.T. Hu, J. Wang, Synergistic effects of Bi_2O_3 and Ta_2O_5 for efficient electrochemical production of H_2O_2 [J], *Applied Catalysis B: Environmental*, 334 (2023) 122867.
- [8] Y. Wu, J. Sun, S. Dou, J. Sun, Non-precious metal electrocatalysts for two-electron oxygen electrochemistry: Mechanisms, progress, and outlooks[J], *Journal of Energy Chemistry*, 69 (2022) 54-69.
- [9] S. Yang, A. Verdaguer-Casadevall, L. Arnarson, L. Silvioli, V. Čolić, R. Frydendal, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, Toward the decentralized electrochemical production of H_2O_2 : A focus on the catalysis[J], *ACS Catalysis*, 8 (2018) 4064-4081.
- [10] R. Ciriminna, L. Albanese, F. Meneguzzo, M. Pagliaro, Hydrogen Peroxide: A key chemical for today's sustainable development[J], *ChemSusChem*, 9 (2016) 3374-3381.
- [11] Y. Yi, L. Wang, G. Li, H. Guo, 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[J], *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 1593-1610.
- [12] H. Wang, X. Mu, Q. Mao, K. Deng, H. Yu, Y. Xu, Z. Wang, L. Wang, Sulfur-vacancy-rich Pd metallene sulfide nanosheets for the efficient electrosynthesis of H_2O_2 [J], *ACS Applied Nano Materials*, 7 (2024) 881-888.
- [13] J.K. Edwards, B. Solsona, E.N. N, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Switching off hydrogen peroxide hydrogenation in the direct synthesis process[J], *Science*, 323 (2009) 1037-1041.
- [14] R.B. Rankin, J. Greeley, Trends in selective hydrogen peroxide production on transition

- metal surfaces from first principles[J], *ACS Catalysis*, 2 (2012) 2664-2672.
- [15] J.H. Lunsford, The direct formation of H_2O_2 from H_2 and O_2 over palladium catalysts[J], *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 455-460.
- [16] S.J. Freakley, Q. He, J.H. Harrhy, L. Lu, D.A. Crole, D.J. Morgan, E.N. Ntainjua, J.K. Edwards, A.F. Carley, A.Y. Borisevich, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H_2O_2 with high selectivity[J], *Science*, 351 (2016) 965-968.
- [17] J. An, Y. Feng, Q. Zhao, X. Wang, J. Liu, N. Li, Electrosynthesis of H_2O_2 through a two-electron oxygen reduction reaction by carbon based catalysts: From mechanism, catalyst design to electrode fabrication[J], *Environmental Science and Ecotechnology*, 11 (2022) 100170.
- [18] P.C. Foller, R.T. Bombard, Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen[J], *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 613-627.
- [19] I. Yamanaka, T. Murayama, Neutral H_2O_2 synthesis by electrolysis of water and O_2 [J], *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 1900-1902.
- [20] W. Li, A. Bonakdarpour, E. Gyenge, D.P. Wilkinson, Drinking water purification by electrosynthesis of hydrogen peroxide in a power-producing PEM fuel cell[J], *ChemSusChem*, 6 (2013) 2137-2143.
- [21] K. Wang, J. Huang, H. Chen, Y. Wang, S. Song, Recent advances in electrochemical 2e oxygen reduction reaction for on-site hydrogen peroxide production and beyond[J], *Chemical Communications*, 56 (2020) 12109-12121.
- [22] C.H. Choi, H.C. Kwon, S. Yook, H. Shin, H. Kim, M. Choi, Hydrogen peroxide synthesis via enhanced two-electron oxygen reduction pathway on carbon-coated Pt surface[J], *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 30063-30070.
- [23] Z.-y. Sang, F. Hou, S.-h. Wang, J. Liang, Research progress on carbon-based non-metallic nanomaterials as catalysts for the two-electron oxygen reduction for hydrogen peroxide production[J], *New Carbon Materials*, 37 (2022) 136-151.
- [24] Z. Wang, Q.-K. Li, C. Zhang, Z. Cheng, W. Chen, E.A. McHugh, R.A. Carter, B.I. Yakobson, J.M. Tour, Hydrogen peroxide generation with 100% faradaic efficiency on metal-free carbon black[J], *ACS Catalysis*, 11 (2021) 2454-2459.
- [25] E. Jung, H. Shin, B.H. Lee, V. Efremov, S. Lee, H.S. Lee, J. Kim, W. Hooch Antink, S. Park, K.S. Lee, S.P. Cho, J.S. Yoo, Y.E. Sung, T. Hyeon, Atomic-level tuning of Co-N-C catalyst for high-performance electrochemical H_2O_2 production[J], *Nature Materials*, 19 (2020) 436-442.
- [26] X. Huang, M. Song, J. Zhang, T. Shen, G. Luo, D. Wang, Recent advances of electrocatalyst and cell design for hydrogen peroxide production[J], *Nano-Micro Letters*, 15 (2023) 86.
- [27] S. Fukuzumi, Y. Yamada, K.D. Karlin, Hydrogen peroxide as a sustainable energy carrier: Electrocatalytic production of hydrogen peroxide and the fuel cell[J], *Electrochimica Acta*, 82 (2012) 493-511.
- [28] E. Pizzutilo, O. Kasian, C.H. Choi, S. Cherevko, G.J. Hutchings, K.J.J. Mayrhofer, S.J. Freakley, Electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide on Au-Pd nanoparticles: From fundamentals to continuous production[J], *Chemical Physics Letters*, 683 (2017) 436-442.
- [29] D. Mei, Z.D. He, Y.L. Zheng, D.C. Jiang, Y.X. Chen, Mechanistic and kinetic

- implications on the ORR on a Au(100) electrode: pH, temperature and H–D kinetic isotope effects[J], *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 13762-13773.
- [30] Y. Lu, W. Chen, Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction[J], *Journal of Power Sources*, 197 (2012) 107-110.
- [31] Q. Wang, L. Ren, J. Zhang, X. Chen, C. Chen, F. Zhang, S. Wang, J. Chen, J. Wei, Recent progress on the catalysts and device designs for (photo)electrochemical on-site H₂O₂ production[J], *Advanced Energy Materials*, 13 (2023) 2301543.
- [32] J.S. Jirkovský, I. Panas, E. Ahlberg, M. Halasa, S. Romani, D.J. Schiffrin, Single atom hot-spots at Au–Pd nanoalloys for electrocatalytic H₂O₂ production[J], *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 19432-19441.
- [33] J.S. Jirkovský, I. Panas, S. Romani, E. Ahlberg, D.J. Schiffrin, Potential-dependent structural memory effects in Au–Pd nanoalloys[J], *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 315-321.
- [34] A. von Weber, E.T. Baxter, H.S. White, S.L. Anderson, Cluster size controls branching between water and hydrogen peroxide production in electrochemical oxygen reduction at Pt_n/ITO[J], *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 11160-11170.
- [35] J.S. Jirkovský, M. Halasa, D.J. Schiffrin, Kinetics of electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dispersed gold nanoparticles[J], *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 8042-8053.
- [36] Y. Lu, Y. Jiang, X. Gao, W. Chen, Charge state-dependent catalytic activity of [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈] nanoclusters for the two-electron reduction of dioxygen to hydrogen peroxide[J], *Chemical Communications*, 50 (2014) 8464-8467.
- [37] C.X. Zhao, B.Q. Li, J.N. Liu, Q. Zhang, Intrinsic electrocatalytic activity regulation of M–N–C single-atom catalysts for the oxygen reduction reaction[J], *Angewandte Chemie International Edition*, 60 (2021) 4448-4463.
- [38] C. Liu, Y. Wu, K. Sun, J. Fang, A. Huang, Y. Pan, W.-C. Cheong, Z. Zhuang, Z. Zhuang, Q. Yuan, H.L. Xin, C. Zhang, J. Zhang, H. Xiao, C. Chen, Y. Li, Constructing FeN₄/graphitic nitrogen atomic interface for high-efficiency electrochemical CO₂ reduction over a broad potential window[J], *Chem*, 7 (2021) 1297-1307.
- [39] J. Wu, M. Hou, Z. Chen, W. Hao, X. Pan, H. Yang, W. Cen, Y. Liu, H. Huang, P.W. Menezes, Z. Kang, Composition engineering of amorphous nickel boride nanoarchitectures enabling highly efficient electrosynthesis of hydrogen peroxide[J], *Advanced Materials*, 34 (2022) 2202995.
- [40] C. Tang, Y. Jiao, B. Shi, J.N. Liu, Z. Xie, X. Chen, Q. Zhang, S.Z. Qiao, Coordination tunes selectivity: Two-electron oxygen reduction on high-loading molybdenum single-atom catalysts[J], *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 9171-9176.
- [41] S. Siahrostami, M.E. Björketun, P. Strasser, J. Greeley, J. Rossmeisl, Tandem cathode for proton exchange membrane fuel cells[J], *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 9326-9334.
- [42] S. Sun, N. Jiang, D. Xia, Density functional theory study of the oxygen reduction reaction on metalloporphyrins and metallophthalocyanines[J], *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 9511-9517.
- [43] T. Murayama, S. Tazawa, S. Takenaka, I. Yamanaka, Catalytic neutral hydrogen peroxide synthesis from O₂ and H₂ by PEMFC fuel[J], *Catalysis Today*, 164 (2011) 163-168.

- [44] W.R.P. Barros, Q. Wei, G. Zhang, S. Sun, M.R.V. Lanza, A.C. Tavares, Oxygen reduction to hydrogen peroxide on Fe_3O_4 nanoparticles supported on printex carbon and graphene[J], *Electrochimica Acta*, 162 (2015) 263-270.
- [45] M.B. Zakaria, C. Li, M. Pramanik, Y. Tsujimoto, M. Hu, V. Malgras, S. Tominaka, Y. Yamauchi, Nanoporous Mn-based electrocatalysts through thermal conversion of cyano-bridged coordination polymers toward ultra-high efficiency hydrogen peroxide production[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 9266-9274.
- [46] H. Huang, K. Shen, F. Chen, Y. Li, Metal-organic frameworks as a good platform for the fabrication of single-atom catalysts[J], *ACS Catalysis*, 10 (2020) 6579-6586.
- [47] H. Yuan, Z. Li, X.C. Zeng, J. Yang, Descriptor-based design principle for two-dimensional single-atom catalysts: Carbon dioxide electroreduction[J], *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11 (2020) 3481-3487.
- [48] M. Xiao, L. Zhang, B. Luo, M. Lyu, Z. Wang, H. Huang, S. Wang, A. Du, L. Wang, Molten-salt-mediated synthesis of an atomic nickel Co-catalyst on TiO_2 for improved photocatalytic H_2 evolution[J], *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 7230-7234.
- [49] J. Wan, Z. Zhao, H. Shang, B. Peng, W. Chen, J. Pei, L. Zheng, J. Dong, R. Cao, R. Sarangi, Z. Jiang, D. Zhou, Z. Zhuang, J. Zhang, D. Wang, Y. Li, In situ phosphatizing of triphenylphosphine encapsulated within metal-organic frameworks to design atomic $\text{Co}_1\text{-P}_1\text{N}_3$ interfacial structure for promoting catalytic performance[J], *Journal of the American Chemical Society*, 142 (2020) 8431-8439.
- [50] E. Jung, H. Shin, W. Hooch Antink, Y.E. Sung, T. Hyeon, Recent advances in electrochemical oxygen reduction to H_2O_2 : Catalyst and cell design[J], *ACS Energy Letters*, 5 (2020) 1881-1892.
- [51] S. Yang, Y.J. Tak, J. Kim, A. Soon, H. Lee, Support effects in single-atom platinum catalysts for electrochemical oxygen reduction[J], *ACS Catalysis*, 7 (2017) 1301-1307.
- [52] C.W. Ye, L. Xu, Recent advances in the design of a high performance metal-nitrogen-carbon catalyst for the oxygen reduction reaction[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 22218-22247.
- [53] C. Hu, L. Dai, Doping of carbon materials for metal-free electrocatalysis[J], *Advanced Materials*, 31 (2019) 1804672.
- [54] G.F. Norra, L. Baptista-Pires, E. Cuervo Lumbaque, C.M. Borrego, J. Radjenovic, Chlorine-free electrochemical disinfection using graphene sponge electrodes[J], *Chemical Engineering Journal*, 430 (2022) 132772.
- [55] S. Tang, G. Sun, J. Qi, S. Sun, J. Guo, Q. Xin, G.M. Haarberg, Review of new carbon materials as catalyst supports in direct alcohol fuel cells[J], *Chinese Journal of Catalysis*, 31 (2010) 12-17.
- [56] A. Stein, Advances in microporous and mesoporous solids-highlights of recent progress[J], *Advanced Materials*, 15 (2003) 763-775.
- [57] A. Verdager-Casadevall, D. Deiana, M. Karamad, S. Siahrostami, P. Malacrida, T.W. Hansen, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, Trends in the electrochemical synthesis of H_2O_2 : Enhancing activity and selectivity by electrocatalytic site engineering[J], *Nano Letters*, 14 (2014) 1603-1608.
- [58] L. Yang, J. Shui, L. Du, Y. Shao, J. Liu, L. Dai, Z. Hu, Carbon-based metal-free ORR

- electrocatalysts for fuel cells: Past, present, and future[J], *Advanced Materials*, 31 (2019) 1804799.
- [59] F. Luo, A. Roy, L. Silvioli, D.A. Cullen, A. Zitolo, M.T. Sougrati, I.C. Oguz, T. Mineva, D. Teschner, S. Wagner, J. Wen, F. Dionigi, U.I. Kramm, J. Rossmeisl, F. Jaouen, P. Strasser, P-block single-metal-site tin/nitrogen-doped carbon fuel cell cathode catalyst for oxygen reduction reaction[J], *Nature Materials*, 19 (2020) 1215-1223.
- [60] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J], *Science*, 323 (2009) 760-764.
- [61] Y. Zhao, J. Wan, H. Yao, L. Zhang, K. Lin, L. Wang, N. Yang, D. Liu, L. Song, J. Zhu, L. Gu, L. Liu, H. Zhao, Y. Li, D. Wang, Few-layer graphdiyne doped with sp-hybridized nitrogen atoms at acetylenic sites for oxygen reduction electrocatalysis[J], *Nature Chemistry*, 10 (2018) 924-931.
- [62] Y. Sun, S. Li, Z.P. Jovanov, D. Bernsmeier, H. Wang, B. Paul, X. Wang, S. Kühl, P. Strasser, Structure, activity, and faradaic efficiency of nitrogen-doped porous carbon catalysts for direct electrochemical hydrogen peroxide production[J], *ChemSusChem*, 11 (2018) 3388-3395.
- [63] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura, Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts[J], *Science*, 351 (2016) 361-365.
- [64] D. Zhang, E. Mitchell, X. Lu, D. Chu, L. Shang, T. Zhang, R. Amal, Z. Han, Metal-free carbon-based catalysts design for oxygen reduction reaction towards hydrogen peroxide: From 3D to 0D[J], *Mater. Today*, 63 (2023) 339-359.
- [65] K. Zhao, Y. Su, X. Quan, Y. Liu, S. Chen, H. Yu, Enhanced H_2O_2 production by selective electrochemical reduction of O_2 on fluorine-doped hierarchically porous carbon[J], *Journal of Catalysis*, 357 (2018) 118-126.
- [66] Y. Xia, X. Zhao, C. Xia, Z.Y. Wu, P. Zhu, J.Y. Kim, X. Bai, G. Gao, Y. Hu, J. Zhong, Y. Liu, H. Wang, Highly active and selective oxygen reduction to H_2O_2 on boron-doped carbon for high production rates[J], *Nature Communications*, 12 (2021) 4225.
- [67] G. Chen, J. Liu, Q. Li, P. Guan, X. Yu, L. Xing, J. Zhang, R. Che, A direct H_2O_2 production based on hollow porous carbon sphere-sulfur nanocrystal composites by confinement effect as oxygen reduction electrocatalysts[J], *Nano Research*, 12 (2019) 2614-2622.
- [68] P. Sun, H. Liu, M. Feng, L. Guo, Z. Zhai, Y. Fang, X. Zhang, V.K. Sharma, Nitrogen-sulfur co-doped industrial graphene as an efficient peroxymonosulfate activator: Singlet oxygen-dominated catalytic degradation of organic contaminants[J], *Applied Catalysis B: Environmental*, 251 (2019) 335-345.
- [69] Y. Wu, Z. Gao, Y. Feng, Q. Cui, C. Du, C. Yu, L. Liang, W. Zhao, J. Feng, J. Sun, R. Yang, J. Sun, Harnessing selective and durable electrosynthesis of H_2O_2 over dual-defective yolk-shell carbon nanosphere toward on-site pollutant degradation[J], *Applied Catalysis B: Environmental*, 298 (2021) 120572.
- [70] S. Chen, Z. Chen, S. Siahrostami, D. Higgins, D. Nordlund, D. Sokaras, T.R. Kim, Y. Liu, X. Yan, E. Nilsson, R. Sinclair, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Z. Bao, Designing boron nitride islands in carbon materials for efficient electrochemical synthesis of hydrogen peroxide[J], *Journal of the American Chemical Society*, 140 (2018) 7851-7859.

- [71] N. Jia, T. Yang, S. Shi, X. Chen, Z. An, Y. Chen, S. Yin, P. Chen, N,F-codoped carbon nanocages: An efficient electrocatalyst for hydrogen peroxide electroproduction in alkaline and acidic solutions[J], *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 2883-2891.
- [72] Z. Lu, G. Chen, S. Siahrostami, Z. Chen, K. Liu, J. Xie, L. Liao, T. Wu, D. Lin, Y. Liu, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, Y. Cui, High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials[J], *Nature Catalysis*, 1 (2018) 156-162.
- [73] Y.J. Sa, J.H. Kim, S.H. Joo, Active edge-site-rich carbon nanocatalysts with enhanced electron transfer for efficient electrochemical hydrogen peroxide production[J], *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (2019) 1100-1105.
- [74] Y. Lin, K.-H. Wu, Q. Lu, Q. Gu, L. Zhang, B. Zhang, D. Su, M. Plodinec, R. Schlögl, S. Heumann, Electrocatalytic water oxidation at quinone-on-carbon: A model system study[J], *Journal of the American Chemical Society*, 140 (2018) 14717-14724.
- [75] X. Yan, Y. Jia, X. Yao, Defects on carbons for electrocatalytic oxygen reduction[J], *Chemical Society Reviews*, 47 (2018) 7628-7658.
- [76] L. Zhang, Q. Xu, J. Niu, Z. Xia, Role of lattice defects in catalytic activities of graphene clusters for fuel cells[J], *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 16733-16743.
- [77] Y. Jiang, L. Yang, T. Sun, J. Zhao, Z. Lyu, O. Zhuo, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Z. Hu, Significant contribution of intrinsic carbon defects to oxygen reduction activity[J], *ACS Catalysis*, 5 (2015) 6707-6712.
- [78] Y. Liu, X. Quan, X. Fan, H. Wang, S. Chen, High-yield electrosynthesis of hydrogen peroxide from oxygen reduction by hierarchically porous carbon[J], *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 6837-6841.
- [79] L. Tao, Q. Wang, S. Dou, Z. Ma, J. Huo, S. Wang, L. Dai, Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J], *Chemical Communications*, 52 (2016) 2764-2767.
- [80] B. Huang, Y. Cui, R. Hu, J. Huang, L. Guan, Promoting the two-electron oxygen reduction reaction performance of carbon nanospheres by pore engineering[J], *ACS Applied Energy Materials*, 4 (2021) 4620-4629.
- [81] J. Park, Y. Nabae, T. Hayakawa, M. Kakimoto, Highly selective two-electron oxygen reduction catalyzed by mesoporous nitrogen-doped carbon[J], *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3749-3754.
- [82] V. Čolić, S. Yang, Z. Révay, I.E.L. Stephens, I. Chorkendorff, Carbon catalysts for electrochemical hydrogen peroxide production in acidic media[J], *Electrochimica Acta*, 272 (2018) 192-202.
- [83] D. Iglesias, A. Giuliani, M. Melchionna, S. Marchesan, A. Criado, L. Nasi, M. Bevilacqua, C. Tavagnacco, F. Vizza, M. Prato, P. Fornasiero, N-doped graphitized carbon nanohorns as a forefront electrocatalyst in highly selective O₂ reduction to H₂O₂[J], *Chem*, 4 (2018) 106-123.
- [84] Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. Wu, F. Li, R. Che, Y. Deng, B. Tu, D. Zhao, A low-concentration hydrothermal synthesis of biocompatible ordered mesoporous carbon nanospheres with tunable and uniform size[J], *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 7987-7991.
- [85] I. Michio, Z. Huang, Carbon materials for water desalination by capacitive deionization[J], *Carbon*, 213 (2023) 118232.

- [86] S. Xin, Y. Li, J. Guan, B. Ma, C. Zhang, X. Ma, W. Liu, Y. Xin, M. Gao, Electrocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide through a biomass-derived nitrogen and oxygen self-doped porous carbon metal-free catalyst[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 25136-25149.
- [87] K. Jiang, Z. Li, Y. Yu, J. Li, Z. Ma, H. Wei, H. Chu, SO_x-modified porous carbon as a highly active electrocatalyst for efficient H₂O₂ generation Electronic supplementary information (ESI) available[J], *Chemical Communications*, 59 (2023) 10271-10274.
- [88] B. Lesbayev, M. Auyelkhankyzy, G. Ustayeva, M. Yeleuov, N. Rakhymzhan, A. Maltay, Y. Maral, Recent advances: Biomass-derived porous carbon materials[J], *South African Journal of Chemical Engineering*, 43 (2023) 327-336.
- [89] R. Chakraborty, V. K. M. Pradhan, A.K. Nayak, Recent advancement of biomass-derived porous carbon based materials for energy and environmental remediation applications[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (2022) 6965-7005.
- [90] W. Liu, J. Man, Y. Guo, K. Liu, H. Zhang, J. Sun, Hard template synthesis of Zn, Co co-doping hierarchical porous carbon framework for stable Li metal anodes[J], *Applied Surface Science*, 637 (2023) 157902.
- [91] L. Chen, Y. Yuan, D. Zhang, Z. Lin, J. Lin, S. Li, S. Guo, Construction of 3D hierarchical honeycomb macro/meso/micro-porous carbon with soft and hard templates for high-performance sodium-ion batteries[J], *Materials Letters*, 334 (2023) 133737.
- [92] J. Shi, J. Xu, H. Cui, N. Yan, J. Zou, Y. Liu, S. You, Synthesis of highly porous N-doped hollow carbon nanospheres with a combined soft template-chemical activation method for CO₂ capture[J], *Energy*, 280 (2023) 128172.
- [93] Z. Xu, Z. Wu, J. Chi, L. E, Y. Liu, Y. Yin, Z. Yang, C. Ma, W. Li, S. Luo, S. Liu, Soft-template hydrothermal synthesis of N and B co-doped walnut-shaped porous carbon spheres with hydrophilic surfaces for supercapacitors[J], *Applied Surface Science*, 638 (2023) 158016.
- [94] H. Liu, W. Cui, Y. Shen, Y. Cheng, J. Yu, G. Yang, Z. Qin, Y. Chen, Hierarchical carbon with microporous core and mesoporous shell for efficient oxygen reduction application[J], *Microporous and Mesoporous Materials*, 368 (2024) 113011.
- [95] B. Holland, Determination of both mesopores and macropores in three-dimensional ordered porous materials by nitrogen adsorption[J], *Journal of Porous Materials*, 10 (2003) 17-22.
- [96] M.B. Vázquez-Santos, E. Geissler, K. László, J.-N. Rouzaud, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Comparative XRD, Raman, and TEM study on graphitization of PBO-derived carbon fibers[J], *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 257-268.
- [97] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthieux, A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law[J], *Carbon*, 80 (2014) 629-639.
- [98] Q. Lai, J. Zheng, Z. Tang, D. Bi, J. Zhao, Y. Liang, Optimal configuration of N-doped carbon defects in 2D turbostratic carbon nanomesh for advanced oxygen reduction electrocatalysis[J], *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (2020) 11999-12006.
- [99] N. Thepphankulngarm, T. Chaisuwan, D. Tanangteerapong, P. Kongkachuichay, Porous carbon derived from surfactant/polybenzoxazine blends[J], *Materials Chemistry And Physics*, 287 (2022) 126258.

- [100] N.A. Bakar, N. Othman, Z.M. Yunus, W.A.H. Altowayti, A. Al-Gheethi, S.M. Asharuddin, M. Tahir, N. Fitriani, S.N.A. Mohd-Salleh, Nipah (*musa acuminata balbisiana*) banana peel as a lignocellulosic precursor for activated carbon: characterization study after carbonization process with phosphoric acid impregnated activated carbon[J], *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13 (2023) 11085-11098.
- [101] H.W. Kim, V.J. Bukas, H. Park, S. Park, K.M. Diederichsen, J. Lim, Y.H. Cho, J. Kim, W. Kim, T.H. Han, J. Voss, A.C. Luntz, B.D. McCloskey, Mechanisms of two-electron and four-electron electrochemical oxygen reduction reactions at nitrogen-doped reduced graphene oxide[J], *ACS Catalysis*, 10 (2020) 852-863.
- [102] R. Pandiyan, N. Deegan, A. Dirany, P. Drogui, M.A. El Khakani, Correlation of sp^2 carbon bonds content in magnetron-sputtered amorphous carbon films to their electrochemical H_2O_2 production for water decontamination applications[J], *Carbon*, 94 (2015) 988-995.
- [103] W. Zhang, J. Li, Z. Wei, Carbon-based catalysts of the oxygen reduction reaction: Mechanistic understanding and porous structures[J], *Chinese Journal of Catalysis*, 48 (2023) 15-31.
- [104] H.G. Du, X.F. Zhang, L.W. Ding, J.L. Liu, L.H. Yu, X.H. Zhang, Y. Dou, L.M. Cao, J. Zhang, C.T. He, Engineering pore-size distribution of metal-loaded carbon catalysts by in situ cavitation for boosting electrochemical mass transfer[J], *Applied Catalysis B: Environmental*, 342 (2024) 123396.
- [105] S. Yang, S. Liu, H. Li, Z. Wang, J. Zhang, M. Liu, J. Ding, S. Qiu, F. Deng, Boosting oxygen mass transfer for efficient H_2O_2 generation via $2e^-$ ORR: A state-of-the-art overview[J], *Electrochimica Acta*, 479 (2024) 143889.
- [106] J. Zhang, T. Zhang, J. Ma, Z. Wang, J. Liu, X. Gong, ORR and OER of Co–N codoped carbon-based electrocatalysts enhanced by boundary layer oxygen molecules transfer[J], *Carbon*, 172 (2021) 556-568.
- [107] W. Nickel, M. Oschatz, M.v.d. Lehr, M. Leistner, G.P. Hao, P. Adelhelm, P. Müller, B.M. Smarsly, S. Kaskel, Direct synthesis of carbide-derived carbon monoliths with hierarchical pore design by hard-templating[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 12703-12707.
- [108] Y. Zhang, L. Lu, Z. Zhang, Z. Shu, K. Dai, J. Liu, Y. Chen, H. Jin, S. Hou, Natural nanomaterial as hard template for scalable synthesizing holey carbon nanosheet/nanotube with in-plane and out-of-plane pores for electrochemical energy storage[J], *Chinese Chemical Letters*, 29 (2018) 641-644.
- [109] X. Wang, C. Xin, C. Shi, A. Dong, K. Wang, Simple preparation of spherical activated carbon with mesoporous structure from phenolic resol and associated catalytic performance in isobutane dehydrogenation[J], *Transactions of Tianjin University*, 24 (2018) 351-360.
- [110] L. Peng, C.-T. Hung, S. Wang, X. Zhang, X. Zhu, Z. Zhao, C. Wang, Y. Tang, W. Li, D. Zhao, Versatile nanoemulsion assembly approach to synthesize functional mesoporous carbon nanospheres with tunable pore sizes and architectures[J], *Journal of the American Chemical Society*, 141 (2019) 7073-7080.
- [111] M. Feizbakhshan, Z. Hashisho, D. Crompton, J.E. Anderson, M. Nichols, Effect of activated carbon's pore size distribution on oxygen induced heel build-up[J], *Journal of Hazardous Materials*, 457 (2023) 126905.
- [112] P. Zhou, J. Zhang, Z. Song, L. Wang, Q. Zhang, Ordered mesoporous carbon with hierarchical pore structure for high-efficiency electromagnetic wave absorber under thin

- p>matching thickness[J],
- Journal of Materials Research and Technology*
- , 25 (2023) 1560-1569.
- [113] R.R.B. Corona, C.M.S. Sad, M. da Silva, D.L. Lopes, J.S.D. Leite, G.M. de F. Viegas, G.R. Gonçalves, P.R. Filgueiras, E.V.R. de Castro, Adsorption of anionic surfactant in graphite oxide: A study for treatment of laundry wastewater[J], *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106858.
- [114] F. Ma, A. Huang, S. Zhang, Q. Zhou, Q. Zhang, Identification of three diospyros species using FT-IR and 2DCOS-IR[J], *Journal of Molecular Structure*, 1220 (2020) 128709.
- [115] C. Sun, F. Kong, L. Fan, S. Tao, G. Zhang, S. Chu, W. Chu, L. Song, Modulating electronic structure with heteroatom dopants in porous hard carbon towards ultralong lifespan sodium-ion batteries[J], *Chemical Engineering Journal*, 470 (2023) 144419.
- [116] C. Ma, X. Tang, J. Jiang, Z. Ma, H. Li, H. Ben, X.-Z. Yuan, Constructing sulfur and nitrogen codoped porous carbon with optimized defect-sites and electronic structure promises high performance potassium-ion storage[J], *Chemical Engineering Journal*, 454 (2023) 140116.
- [117] L. Roldán, L. Truong-Phuoc, A. Ansón-Casaos, C. Pham-Huu, E. García-Bordejé, Mesoporous carbon doped with N,S heteroatoms prepared by one-pot auto-assembly of molecular precursor for electrocatalytic hydrogen peroxide synthesis[J], *Catalysis Today*, 301 (2018) 2-10.
- [118] J. Qi, C. Zhang, M. Huang, M. Zhang, T. Li, M. Shi, Z. Wei, J. Ni, Q. Li, Y. Sui, Q. Meng, B. Xiao, F. Wei, L. Zhu, R. Shao, Defect engineering of porous carbon with high N/S doping for potassium ion storage[J], *Applied Surface Science*, 657 (2024) 159771.
- [119] Z. Tan, X. Qin, P. Cao, S. Chen, H. Yu, Y. Su, X. Quan, Enhanced electrochemical-activation of H₂O₂ to produce •OH by regulating the adsorption of H₂O₂ on nitrogen-doped porous carbon for organic pollutants removal[J], *Journal of Hazardous Materials*, 458 (2023) 131925.
- [120] N. Daems, X. Sheng, I.F.J. Vankelecom, P.P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 4085-4110.
- [121] T.P. Fellingner, F. Hasché, P. Strasser, M. Antonietti, Mesoporous nitrogen-doped carbon for the electrocatalytic synthesis of hydrogen peroxide[J], *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 4072-4075.
- [122] T. Asefa, Metal-free and noble metal-free heteroatom-doped nanostructured carbons as prospective sustainable electrocatalysts[J], *Accounts of Chemical Research*, 49 (2016) 1873-1883.
- [123] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X.a. Chen, S. Huang, Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction[J], *ACS Nano*, 6 (2012) 205-211.
- [124] K. Zhao, X. Quan, S. Chen, H. Yu, Y. Zhang, H. Zhao, Enhanced electro-Fenton performance by fluorine-doped porous carbon for removal of organic pollutants in wastewater[J], *Chemical Engineering Journal*, 354 (2018) 606-615.
- [125] J. Hu, L. Zhang, Achieving F-doped porous hollow carbon nanospheres with ultrahigh pore volume via a gas-solid interface reaction[J], *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 27560-27567.
- [126] Y. Li, W. Cao, X. Zuo, O- and F-doped porous carbon bifunctional catalyst derived from

- polyvinylidene fluoride for sulfamerazine removal in the metal-free electro-Fenton process[J], *Environmental Research*, 212 (2022) 113508.
- [127] B. Cheng, L. Cao, C. Li, F.Y. Huo, Q.F. Meng, G. Tong, X. Wu, L.L. Bu, L. Rao, S. Wang, Fluorine-doped carbon quantum dots with deep-red emission for hypochlorite determination and cancer cell imaging[J], *Chinese Chemical Letters*, 35 (2024) 108969.
- [128] A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugère, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF₄ rf plasma and direct F₂-gas fluorination routes[J], *Journal of Fluorine Chemistry*, 125 (2004) 1639-1648.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 庞雅慧, 张启航, 高阳, 刘田菊, 潘梦, 杨仁春. 电催化制双氧水碳基催化剂性能提升研究: 孔径调控与氟掺杂对比[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2024. (已录用)
- [2] 庞雅慧, 潘梦, 姜显邦, 杨仁春. 低缺陷多级孔长寿命沸石催化剂的简易合成[C]. 中国化学会第 33 届学术年会, 中国化学会论文集. 山东青岛, 2023.
- [3] Meng Pan, Xianbang Jiang, **Yahui Pang**, Xianfeng Pan, Qihang Zhang, Renchun Yang, Jiajun Zheng. One-step synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites with low defect density as long-lived MTH catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 656 (2023) 119132.
- [4] Meng Pan, Tianju Liu, **Yahui Pang**, Yixuan Zheng, Dandan Zhang, Renchun Yang, Xingyang Li. High-silica hierarchical ZSM-5 prepared by conventional alkali treatment: A highly stable MTP catalyst[J]. Fuel, 365 (2024) 131245.
- [5] **Yahui Pang**, Qihang Zhang, Hua Yang, Yang Gao, Meng Pan, Renchun Yang. Construction an efficient two-electron ORR catalyst via synergistic regulation of pore structure and electron structure of porous carbon[J]. (In preparation)

致 谢

岁月不居，时节如流。三年的硕士生涯一晃而过。那一幕幕仿佛如昨日仍令我难以忘怀，眨眼已到论文收尾环节。感恩相遇，感谢三年时光里各位老师，同学，朋友及家人对我的支持和帮助，请在这里收下我最诚挚的谢意。

首先我得感谢我的恩师杨仁春教授，感谢他能给我这次在他麾下进修的机会以及对我的信任。这三年里我也给恩师填过不少麻烦，因为我基础薄弱，很多专业知识几乎为零，得从一点一滴学起，恩师能在繁忙的工作之际，为我倾注大量心血，不厌其烦对我谆谆教导。在论文上，从论文的选题、篇章结构到词语的推敲，都离不开恩师细心的指导和不懈的支持。在生活上，恩师对我非常关心和照顾，同时也在为人处事这方面使我受益匪浅。恩师广博深厚的学识，为我树立了榜样，让我明白了学海无涯仍需勤奋努力；恩师宽容豁达的人格，让学生领略了一位学者的风度和格局，也让我学到了很多立事处人的道理；恩师严谨的治学态度和奋斗精神，为我形成正确、成熟的价值观、人生观、学术观形成极为深远的影响。荣幸之至使我在漫漫人生路中遇到这样的恩师，在此学生谨向恩师表示最诚挚的谢意！学生深知自己的基础太差，资质愚钝，离老师的要求还差得很远，在论文付梓之时，我心怀愧疚，深知唯有今后更加努力，不断提高各方面素质，才能不负恩师的期望。

另外，我衷心地感谢还要感谢石老师、张老师和陈老师以及学院其他每一位老师，感谢所有老师们殷切的教诲。三年来，我所取得的进步离不开这些老师孜孜不倦的教诲和悉心的帮助，在此深表敬意和谢意。

再有就是感谢我的同学和朋友，感恩相逢，感谢我的同门花志雄，在实验和课题上给予的帮助；感谢我的朋友王芳，朋友十七年，感谢你的牵挂与真诚，总是想念，期许见面，也祝愿你能一直熠熠生辉。同时也感谢其他同学，给予我的理解和支持，使我在困难时也能感受到温馨，也是你们的鼓励使我永不言弃，希望你们能照顾好自己，在未来活出光彩。

最后感谢我最爱的家人，谢谢我的爸爸妈妈，一直以来是我最坚强的后盾，给予我温柔的鼓励；感谢我的妹妹和妹夫，在爸爸骨折住院时承担更多，能让我无忧学习，希望以后的日子里我们能将我们的大家庭经营得更加和谐；最重要的是我的丈夫和婆婆，

由于孩子还小，在生活中给了我莫大的支持，为我创造了一个安心的学习环境，同时在学业上也为我答疑解惑，使我深受启发，思维开拓了很多。正是由于你们的支持我才能一步步走到今天，千言万语无以表达我的感激之情，唯有一句“谢谢你们”！

在此感谢安徽工程大学给我提供了一个良好的学习平台，让我在这潜心苦读三年，人生即将迎来新的篇章。三年光阴，我收获不仅是丰厚的知识，更是学习和工作中所需的思维方式、表达能力及处事态度，这将成为我未来人生路中最为宝贵的精神财富。感恩之情难以用言语量度，谨以最朴实的话语致以最崇高的敬意。

最后用我年少时的座右铭来“长风破浪会有时，直挂云帆济沧海”作为这篇论文的一个结尾和这段生涯的结束。希望自己如这句名言一般永不言弃；也祝愿所有的老师未来能培养出更多优秀的人才，桃李满天下；祝愿所有的同学朋友未来能百事胜心，万事胜意；祝愿所有得家人身体安康，平安顺遂。