
分类号: TQ151.5+1

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 22106360146

题 目 **羰基/碳的表面微结构调控及其电化学合成过氧化氢性能研究**

题 目 **Study on Surface Microstructure Regulation of Carbonyl/Carbon and Its Electrocatalytic Performance for Hydrogen Peroxide Synthesis**

学生姓名: 花志雄

指导教师: 杨仁春(教授)

校外导师: 赵峰

专 业: 材料与化工

研究方向: 新型催化材料合成与应用

论文答辩日期: 2024年6月

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：

花志雄

日期：2024年4月5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 2 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：

花志雄

指导教师签名：

杨仁春

日期：2024年4月5日

日期：2024年4月5日

碳基/碳的表面微结构调控及其电化学合成过氧化氢性能研究

摘 要

过氧化氢是一种重要的化工原料，随着绿色生产要求与日俱增，设计一种清洁的过氧化氢生产方式迫在眉睫。在众多过氧化氢合成技术中，电催化具有显著的绿色清洁等优势。在电催化制双氧水过程中，碳基催化材料具有优越的稳定性和导电子能力，作为氧还原反应的催化剂具有广阔的前景。在电催化制双氧水的气液固三相体系中，活性位点和传质扩散扮演着重要角色。二维碳基材料不仅为构建活性位点提供良好的暴露界面，而且为反应物的传质扩散提供了短程路径，因此是电催化材料的优异结构。然而现有的二维碳基材料的制备方法主要局限于剥离法、选择性蚀刻法和化学气相沉积法，显然这些方法相对复杂且条件苛刻，因此方便易得的二维碳基材料制备方法值得进一步探索。本文通过离子封端技术一步碳化实现二维碳基材料的构筑，并通过酸处理、碳量子点的引入提升表面活性位点：

(1) 金属离子-水热诱导二维碳基材料的构筑及其电催化制双氧水性能研究。通过在醋酸纤维素水解过程中引入钠离子一步水热热解实现了二维碳纳米片的制备，进一步酸化处理即可获得富含活性位点/二维碳 CA-Na-A。结果表明，引入的钠离子为二维碳的形成提

供了必要条件，同时增加了二维碳的表面缺陷，酸化后成功引入了更多的不饱和含氧官能团活性位点。所制备的样品 CA-Na-A 的过氧化氢产率达到了 $270 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，选择性达到 90%。

(2) 金属离子-原位热解构筑超薄二维碳基材料及其电催化制双氧水性能研究。通过对柠檬酸钠和柠檬酸分别进行热解，研究发现以柠檬酸钠为原料可以借助钠离子的封端作用和高温自组装，实现超薄二维碳纳米片的制备。对样品进一步酸化处理，得到了富含不饱和含氧基团活性位点的样品 OSC-C。结果表明，金属离子的引入改变了柠檬酸的缩聚进程，在脱除金属离子后形成大比表面积的超薄二维碳。酸化处理提高了二维碳表面缺陷的羰基化率，从而引入了大量的不饱和含氧官能团活性位点。所制样品 OSC-C 的过氧化氢产率达到 $1700 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，选择性达到 84%。

(3) 碳量子点-羰基/二维碳基材料制备及其电催化制双氧水性能研究。为了提高电子传输，在前章制备的超薄二维碳上进一步光照负载碳量子点，制备了富含碳量子点的二维片状碳 QSC-C。结果表明，对比物理混合碳量子点样品 MSC-C，光照负载样品 QSC-C 表面具有更多碳量子点附着，其不饱和含氧官能团活性位点密度也相应提高。所制样品 QSC-C 的最大过氧化氢产率达到 $800 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，选择性达到 94%。

关键词：离子封端，缺陷羰基化，二维碳，传质扩散，电子传输，过氧化氢

Study on Surface Microstructure Regulation of Carbonyl/Carbon and Its Electrocatalytic Performance for Hydrogen Peroxide Synthesis

ABSTRACT

Hydrogen peroxide is a vital chemical raw material. With the increasing demand for green production, the development of a clean method for hydrogen peroxide synthesis is of paramount importance. Among various hydrogen peroxide synthesis techniques, electrocatalysis stands out due to its significant green and clean advantages. In the electrocatalytic production of hydrogen peroxide, carbon-based catalytic materials exhibit superior stability and electron conductivity, holding promising prospects as catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). In the gas-liquid-solid three-phase system of electrocatalytic hydrogen peroxide production, active sites and mass transport diffusion play vital roles. Two-dimensional(2D) carbon-based materials not only provide well-exposed interfaces for constructing active sites but also offer short diffusion pathways for reactant mass transport, thus constituting excellent structures for electrocatalytic materials. However, the current methods for preparing 2D carbon-based materials are mainly confined to exfoliation, selective etching, and chemical vapor deposition, which are evidently complex and demanding in conditions. Therefore, it is worthwhile to further explore convenient and accessible methods for the preparation of 2D carbon-based materials. This study achieves the construction of 2D

carbon-based materials through one-step carbonization using ion encapsulation technology, and enhances surface active sites by acid treatment and introduction of carbon quantum dots.

(1) Construction of metal ion-water induced 2D carbon-based materials and their electrocatalytic performance for hydrogen peroxide production. The preparation of 2D carbon nanosheets was achieved by introducing sodium ions during the hydrothermal pyrolysis process of acetic acid cellulose hydrolysis. Subsequent acid treatment resulted in the formation of active site-rich/2D carbon, denoted as CA-Na-A. The results demonstrate that the introduction of sodium ions provides necessary conditions for the formation of 2D carbon while increasing the surface defects of the material. Acid treatment successfully introduces more unsaturated oxygen-containing functional groups as active sites. The resulting sample, CA-Na-A, exhibited a hydrogen peroxide production rate of $270 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ with a selectivity of 90%.

(2) Construction of ultra-thin 2D carbon-based materials through metal ion-in Situ pyrolysis and their electrocatalytic performance for hydrogen peroxide production. By subjecting sodium citrate and citric acid to separate pyrolysis processes, it was found that using sodium citrate as a precursor enabled the preparation of ultra-thin 2D carbon nanosheets through the capping effect of sodium ions and high-temperature self-assembly. Further acid treatment of the resulting samples led to the formation of OSC-C, which contained a high density of unsaturated oxygen-containing functional groups as active sites. The results demonstrate that the introduction of metal ions altered the aggregation process of citric acid, resulting in the formation of large surface area ultra-thin 2D carbon after the removal of metal ions. Acid treatment increased the carboxylation rate of surface defects in the 2D

carbon, thereby introducing a significant number of unsaturated oxygen-containing functional groups as active sites. The hydrogen peroxide production rate of the prepared OSC-C sample reached $1700 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ with a selectivity of 84%.

(3) Preparation of carbon quantum dot-carbonyl/2D carbon-based materials and their electrochemical catalytic properties for hydrogen peroxide production. To enhance electron transfer, carbon quantum dots were further loaded onto the previously prepared ultra-thin 2D carbon through illumination, resulting in the formation of 2D sheet-like carbon material enriched with carbon quantum dots, denoted as QSC-C. The results demonstrate that compared to the physically mixed carbon quantum dots sample (MSC-C), the surface of the illuminated QSC-C sample exhibits a higher density of attached carbon quantum dots, leading to an increased density of unsaturated oxygen-containing functional groups as active sites. The maximum hydrogen peroxide production rate of the prepared QSC-C sample reached $800 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ with a selectivity of 94%.

Zhi Xiong Hua (Materials and Chemical Industry)

Supervised by professor Renchun Yang

KEY WORDS: Ion-capping, Defect-carbonylation, 2D carbon, Charge-transmission, Reaction-diffusion, H_2O_2

目录

摘要	I
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 二电子氧还原电化合成过氧化氢反应机理	2
1.3 二维碳基氧还原催化纳米材料研究进展	3
1.3.1 二维碳基催化材料制备方法	3
1.3.2 碳基催化材料氧还原活性位构建方法	6
1.4 本研究的设想	8
第 2 章 金属离子-水热/酸化诱导富羰基二维碳基材料构筑及其电催化制双 氧水性能研究	10
2.1 引言	10
2.2 实验部分	10
2.2.1 材料	11
2.2.2 催化剂的制备	11
2.2.3 表征方法	12
2.2.4 电催化产过氧化氢测试	12
2.3 结果与讨论	13
2.3.1 样品表征与分析	13
2.3.2 样品催化性能研究	18
2.4 结论	21
第 3 章 金属离子-原位热解/酸化构筑富羰基二维碳基材料及其电催化制双 氧水性能研究。	22
3.1 引言	22
3.2 实验部分	23
3.2.1 材料	23
3.2.2 催化剂的制备	23
3.2.3 表征方法	24
3.2.4 电催化产过氧化氢测试	24
3.3 结果与讨论	25
3.3.1 样品表征与分析	25
3.3.2 样品催化性能研究	32
3.4 结论	33
第 4 章 光照诱导构筑富羰基 0D@2D 碳基材料制备及其电催化制双氧水性能 研究	35
4.1 引言	35
4.2 实验部分	36
4.2.1 材料	36
4.2.2 催化剂前体的制备	36
4.2.3 催化剂的制备	36
4.2.4 表征方法	36

4.3 结果与讨论	37
4.3.1 样品表征与分析	37
4.3.2 样品催化性能研究	43
4.4 结论	46
第 5 章 结论	47
参考文献	48
攻读学位期间发表的论文和专利	62
致谢	63

第 1 章 绪论

1.1 引言

绿色化学是未来化学生产的必要要求，体现了可持续发展的科学路径，其主要强调节约资源、防止污染^[1]。过氧化氢（ H_2O_2 ）作为一种只含氢与氧两种元素的强氧化剂，在工业生产与污染防治领域的所占比重正在快速上升^[2]，全球的 H_2O_2 消费水平不断增加，其需求量约为每年 220 万吨，并且连续每年增长 4%^[3]。目前，大部分工业生产 H_2O_2 的方法主要依赖于蒽醌工艺，然而其中存在着真空蒸馏和纯化等复杂步骤。这涉及到大量能量投入和化学废物的产生，不符合绿色化学的前景^[4]。随后，人们发现了由 H_2 和 O_2 直接合成 H_2O_2 的替代方法。然而，这个过程同样需要引入 N_2 和 CO_2 ，进一步限制了其选择性和生产率^[5]。

最近，通过水氧化和氧气还原的电化学方法制备 H_2O_2 被认为是十分有价值的可持续生产 H_2O_2 的途径。从热力学上看，由水氧化到氧比氧化到 H_2O_2 更有利。一般认为，ORR 不仅可以通过 2 电子氧还原(2e^- ORR)反应途径生成 H_2O_2 ，也可以通过 4 电子氧还原反应(4e^- ORR)途径生成 H_2O ^[6]。合理设计反应体系，特别是催化剂表面对于氧气吸附传质和电子传输的可控工程，对于开发稳定、低成本、高选择性的 2e^- ORR 电合成体系至关重要。

迄今为止，对电催化氧还原合成 H_2O_2 的催化剂的探索已经延伸到贵金属基合金(如 Pt-Hg 和 Pd-Hg)和过渡金属基复合材料（如 NiFe 和 Co@NC 等），虽然这些材料在电化学合成 H_2O_2 方面表现出良好的活性^[3,7-9]，但是贵金属的稀缺性和过渡金属的高分离成本严重限制了其实际应用。显然具有比表面积高、导电率高、成本低、资源丰富等特点的碳基材料是金属基催化剂的有力替代品，在电化学领域具有广阔的应用前景^[10]。然而，碳基催化剂在 H_2O_2 电合成过程中也面临着两个主要问题：首先，目前报道的大多数 ORR 的高活性碳基催化剂都更有利于 4e^- ORR 路线，导致 H_2O_2 的选择性很低；其次，碳材料在合成过程中存在活性位点难以保留和暴露的问题，所以如何设计具有优异传质效率的结构和易于参与反应的活性位点具有重要的研究价值。

1.2 二电子氧还原电化学合成过氧化氢反应机理

ORR 被认为是一个复杂的反应，涉及几个基本步骤的多步电子转移耦合或解耦的质子转移^[11,12]。ORR 的直接 $4e^-$ 路径是实现高效燃料电池和可充电金属-空气电池性能的首选，其中水是理想的产物^[13-15]。 $4e^-$ 通路和 $2e^-$ 通路之间的差异在于是否可以检测到过氧化氢。实现过氧化氢生产的主要困难在于选择性地触发 $2e^-$ 通路，同时抑制接下来两个电子的添加^[16]。

对于 ORR 反应，两种途径都通过相同的反应中间体 *OOH 进行（图 1-1）。 *OOH 与催化剂表面的结合和氧官能团的保留对最终反应途径有显著影响^[17]。 *OOH 与较小的 ΔG^*_{OOH} 值（ *OOH 物种的吸附能）会导致形成不利于过氧化物的强结合， *OOH （O-O 键的分裂）解离形成最终产物水。在这种情况下，对 $4e^-$ 途径的选择性优于 $2e^-$ 途径。相比之下， *OOH 的弱结合则具有较大的 ΔG^*_{OOH} 值，有利于 *OOH 的解吸产生过氧化氢^[7]。

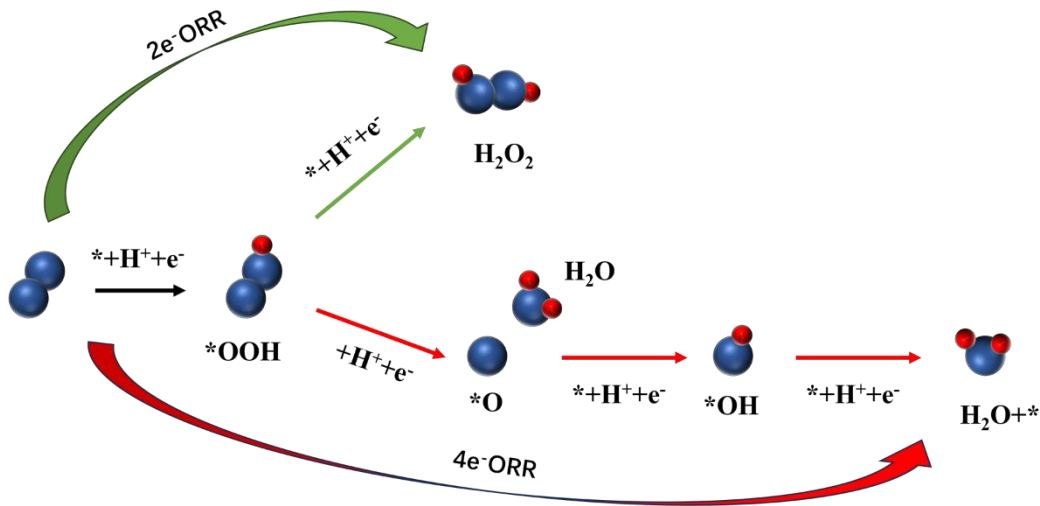


图 1-1 氧还原反应的不同两种反应途径^[11]

Fig 1-1 Two different reaction pathways of ORR^[11]

因此，一个理想的催化剂对 $2e^-$ 途径应该表现出强烈的 O_2 吸附促进 *OOH 生成和对 *OOH 的弱吸附导致过氧化氢的形成，这意味着它需要适度的 *OOH 吸附能在催化剂表面使 $4e^-$ 途径不占主导地位^[18]。不同表面的含氧中间体的不同结合能由催化剂的电子结构决定。最佳的电子结构应具有最小的吸附和 *OOH 的动力学势垒以获得高的 ORR 活性，以及最大的 *OOH 对 *O 和 *OH 对过氧化氢的选择性动力学势垒。在这方面，需要合理的催化剂工程来提高对过氧化氢的选择性和活性。

1.3 二维碳基氧还原催化材料研究进展

1.3.1 二维碳基催化材料制备方法

二维（2D）碳基材料因具有的独特层状结构增强了它们与底物或活性组分的相互作用^[19]，并允许在电催化应用中进行多功能调制的特点而成为电化学生成过氧化氢的优良选择。此外，2D 碳基材料表现出优异的电子性能，包括较高的电子迁移率和载流子浓度，促进了电子从电极到 O_2 的有效转移^[20,21]。与其他材料相比，2D 碳基材料还具有更大的比表面积，显著放大了 O_2 与催化剂之间的相互作用^[22]。值得注意的是由于边缘处的原子配位数较低，2D 碳基材料的边缘显示出比基底材料高的更高的活性。另外，2D 碳基材料还具有增强的结构域限制效应，对催化性能有积极的影响^[23]。

2D 碳基材料的制备方法通常包括自上而下和自下而上的策略。自上而下的策略如机械剥离、机械力辅助液相剥离（LPE）、离子插入辅助 LPE、选择性蚀刻等适用于具有层状结构的体相材料。自下而上的策略如化学气相沉积（CVD）和湿式化学合成取决于前驱体在特定反应条件下的化学性质。一般来说，自上而下的策略更广泛地适用，理论上可以制备所有的 2D 碳基材料^[24]。自下而上方法如（CVD）和湿化学合成可以实现高结晶度、高纯度、高收率的 2D 碳基材料，材料的大小、厚度和组成的可控性使自上而下的 2D 材料有潜力应用于工业应用^[24]。

(1) 机械剥离法

机械剥离是一种从大块晶体切割剥离薄片来制备单层或多层 2D 材料的简单方法。早期是由 Subbiah 和 Jayasena 使用单晶金刚石楔形切割石墨样品，获得面积为几微米的石墨烯层^[25]。后来透明胶带法逐渐发展成为机械剥离的常用方法^[26]。Geim 等人在 2004 年首次应用该方法从天然石墨表面中获得石墨烯^[27]。机械剥离得到的 2D 材料横向尺寸为几到几十微米，因为在制备过程中没有引入化学物质也没有发生化学反应，所以材料表面非常干净，保证了高结晶质量。机械剥离是目前制备单层 2D 材料最常用的方法，其操作简单，可生产高质量的 2D 材料。机械剥离方法的缺点在于产率低、可控性差，无法实现大面积、大规模的制备。

(2) 机械力辅助液相剥离和超声辅助液相剥离法

机械力辅助液相剥离法(LPE)是一种对液相中存在的大块材料施加机械力,如声波和剪切力,以打破层间的范德瓦尔斯力得到 2D 纳米片的方法。机械力辅助 LPE 过程的溶剂的选择是非常重要的,例如特定的溶剂: n-甲基吡咯烷酮、n、n-二甲基甲酰胺等。通常用于防止脱落的纳米片的重新堆积和团聚。溶剂与晶体层表面张力的良好匹配可以有效地降低剥离能量,提高剥离效率。机械力辅助 LPE 是一个简单的过程,在温和的条件下运行,不需要真空或高温系统,具有大规模生产石墨烯的巨大潜力。

声波辅助的 LPE 法是将原材料分散到溶剂中后,通过声波将其降解的过程,由于在爆裂过程中产生的气泡伴随着微喷和振动波,从而在原材料层之间产生集中的拉伸应力可以用于在高浓度下制备单层或多层石墨烯。有两种类型的超声处理方法:浴式超声处理法和尖端超声处理法,通常都是单独或合并使用来剥离石墨烯^[28]。声波辅助的液相剥离法包括三个步骤:(1) 将石墨分散在特定溶剂中;(2) 对石墨分散液施加声波;(3) 纯化石墨烯。在超声处理过程中,由空化引起的压力脉动导致微气泡生长和破裂现象^[29]。这种空化效应导致高速微喷和冲击波的产生,从而对石墨材料施加正常力和剪切力。这些空化和剪切力在石墨剥离过程中起着至关重要的作用,并影响石墨烯制备的质量。剥离成功取决于几个关键因素,包括超声处理的功率水平、用于分散石墨烯纳米片的液体介质的特性以及离心速率的选择。该方法对超声设备要求较高,所以不适合大规模制备。

(3) 选择性刻蚀法

选择性蚀刻是一种使用蚀刻剂(例如氢氟酸或氟化物/酸)与 MAX 相互作用以去除其中的 A 原子层以获得单层或多层 2D 材料的方法,广泛用于 MXenes 材料的制备^[30]。MXenes 是一类受到广泛关注和被广泛研究的新型 2D 材料^[22,31]。它们的一般化学式可以表示为 $M_{n+1}X_nT_x$ (其中 n 为 1、2 或 3)。在此公式中, M 代表早期的过渡金属元素,如钪(Sc)、钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钒(V)、铌(Nb)等。X 代表碳(C)或氮(N), T_x 代表表面官能团,如 -O、-OH、-F 等^[32]。

通过选择性蚀刻制备的 MXenes 纳米片通常包含 -F、-O 或 -OH 等表面官能团，有利于其在溶液中的稳定和一些特定的应用^[33]。总的来说，选择性蚀刻对操作者造成了一些风险，因为它涉及到使用或产生强腐蚀性酸（HF）。此外，该方法对于 MXenes 的制备是有效的，可用于制备更多的 MXenes 材料，但不能用于从 MAX 相制备所有 MXenes，难以进一步将该方法扩展到制备其他超薄 2D 纳米材料（如石墨烯、过渡金属二卤化合物、金属氧化物等）^[34]。

(4) 化学气相沉积法

化学气相沉积（CVD）是一种或几种固体原料在反应室中转化为气态的过程，以及由此产生的气态反应物进行化学反应形成挥发物，随后在高温下转移到衬底的表面进行反应或分解以获得 2D 材料的过程^[35]。与微机械剥离技术相比，CVD 技术克服了低生产率的问题。因此，CVD 技术被视为一种具有巨大的工业规模生产潜力的方法。然而，目前的 CVD 方法仍有一些局限性。在基底上生长的 2D 薄膜需要与基底分离时会产生损耗。此外，CVD 技术通常需要高温和惰性环境，会导致相对较高的生产成本和一些经济压力^[36]。

(5) 湿化学合成

湿式化学合成是一种通过前驱体在液相中的化学反应合成目标产物的制备方法，是控制 2D 材料的组成、尺寸、厚度和结晶相的理想方法。溶剂热法是合成 2D 材料常用的湿化学溶剂化学方法^[24]。溶剂热法以水或溶剂作为反应介质来合成 2D 材料，在溶液中，各种反应物的用量和反应条件的变化易于控制，且在溶液中分散良好的原料有利于合成过程。模版法也是常用的方法之一，其中包含利用石墨烯和过渡金属二硫化物来合成的硬模板法、通过加热碱盐（硝酸钾和溴化钾）和乙酰丙酮酸盐的金属混合物无机盐模版法和含有极宽的水间距层状水凝胶的纳米片软模版法^[37-41]。除此之外，湿化学合成方法为本体系提供了一种新的合成思路。

可控和大规模生产对 2D 碳基材料在 $2e^-$ ORR 中的应用起着至关重要的作用，它直接决定了 $2e^-$ ORR 的 2D 碳基材料从实验室到工业的延伸。然而以上方法依然存在无法规模化生产、合成过程需要高温强酸强碱处理和成本昂贵的问题，所以迫切需要开发一种简单的 2D 碳材料制备方法。但是 $2e^-$ ORR 除了需要高电

子传输能力和传质能力，还亟待进行 ORR 活性位的构建。因此，下面对碳基材料 ORR 活性位的研究进行进一步分析。

1.3.2 碳基催化材料氧还原活性位概述

碳材料具有优越的稳定性和导电子能力，作为 ORR 的催化剂具有广阔的前景。然而对于纯碳催化剂，它们的活性位点较少且与含氧中间体的相互作用较弱，导致 ORR 活性较低^[42]。因此，开发具有高密度活性位的碳催化剂对于进一步提高催化性能是非常必要的。活性位的引入往往是通过杂原子掺杂、破坏碳框架产生缺陷和边缘位置来实现的。此外，另一种有效方法是通过表面工程来增加材料活性位的密度^[43]。

(1) 杂原子掺杂

杂原子掺杂是一种广泛应用于制造活性位点和提高催化活性的策略。通过引入氮原子、氟原子、氧原子等杂原子，可以改变纳米碳催化剂的电子结构，从而显著提高过氧化氢生产的选择性和活性。

氮掺杂是调节碳纳米材料电子结构最常用的方法之一。掺杂效应可以通过改变掺杂剂的含量、结构和位置来控制^[43-45]。氮掺杂是触发 ORR 的一种很有吸引力的策略。氮原子的高电负性可以破坏碳框架内 π 共轭体系的完整性，引起电荷再分配，从而改变中间体在碳表面的吸附特性^[46]。掺杂方法包括水热处理、热解、化学气相沉积等^[47-49]。氮原子可以以吡啶氮、石墨氮或吡咯氮的形式存在，这些氮的存在形式可以显著调整催化剂的电子结构，有利于提高 ORR 的性能^[50]。

此外，氟掺杂也可以改变费米能级，诱导电荷极化，从而调节电子转移性质，有利于催化活性的提高。氟的高电负性允许碳的电子结构调整，导致产生从 $2e^-$ ORR 途径产生过氧化氢的丰富活性位点，产量能够达到接近 $800 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{catalyst}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[51,52]。值得注意的是，对 ORR 的选择性可以通过改变氟的含量和配置来定制。但是一般是以氢氟酸这类较为危险的化学品作为氟源，所以较少使用氟元素作为杂原子掺杂的来源。

(2) 缺陷位点

边缘位点和拓扑缺陷是在化学和物理合成过程中形成的，这是碳基材料所固有的特征^[53,54]。边缘位点通常涉及碳纳米结构边缘位点上的空位和悬垂基团。拓扑缺陷在边缘和体域上都具有固有的拓扑空位和变形，这是由于晶体在合成过程中自然形成的^[55-57]。它们都可以作为活性位点或允许其他活性物种锚定在电催化剂上。这些位点可以改变碳材料的电子结构，并在合成过程中被操纵。

据报道，由于修饰的局部电子结构，边缘位点的存在比基碳具有优越的电催化活性^[58,59]。边缘碳的电荷密度高于基面碳，这可以为催化 ORR 提供更多的活性位点。这些边缘位点已被证明对 $2e^-$ 和 $4e^-$ 通路均有活性。这些边缘的电子结构导致对 ORR 中间种的反应活性不同，以及 ORR 性能的不同。由于局部电子密度的再分配和对中间体的强亲和力，拓扑缺陷在活性中也起着至关重要的作用。原因在于平面内的碳晶格缺陷被调整，调节了石墨烯材料对过氧化氢生产的选择性,并且产量可与掺 N 的碳纳米结构媲美^[60]。

(3) 孔隙工程

催化剂的电子结构工程可以得到设计良好的活性位点，但活性位点的数量也需要达到一定要求才能提供足够的催化性能。一般来说，具有高比表面积的微孔结构有利于活性位点的良好暴露，选择性最高可达 80%^[60,61]。先前的研究已经证实，微孔可以提供额外的活性位点来增强 $2e^-$ 和 $4e^-$ 通路的 ORR 活性^[62]。通过对商业碳催化剂的研究，发现具有大量微孔量的碳具有较多的表面缺陷，对 $2e^-$ ORR 的效率更高^[63]。并且微孔的存在并不影响 $4e^-$ ORR 过程的活性。然而，有报道称，与大孔催化剂相比，微孔催化剂中产生的过氧化氢由于具有更长的停留时间，导致反应中间体进一步还原为水，从而使过氧化氢选择性较低。这表明反应物的可及性差导致的低传质往往会影响选择性^[64]。虽然大孔结构可以保证良好的传质性能，但活性位点的暴露受到其低比表面积的限制，这对催化活性不利。

而介孔结构电在催化性能中也起着至关重要的作用并继承了微孔结构和大孔结构的两个优点。理论上，介孔催化剂中产生的过氧化氢可以在相对较短的接触时间内释放出来，因为它容易进行质量传输，从而具有较高的过氧化氢选

择性。有序介孔碳具有良好的吸附性能，以及良好的活性位暴露和较小的传质阻力，因此是高效 ORR 电催化剂的优异选择^[65]。

(4) 不饱和含氧官能团

现在已经证实，在碳材料中掺杂氧是一种实现过氧化氢生产的有效方法。一般来说，氧掺杂的策略包括用浓硝酸、浓硫酸和过氧化氢等强氧化剂进行氧化、煅烧和电化学方法^[66-68]。在碳表面可以形成各种不饱和含氧官能团如羧基、羰基，通过增加活性位点数量来提高催化性能^[69]。此外，氧掺杂提高了催化剂表面的亲水性，这有利于氧在水溶液中的质量传递^[70]。然而高温煅烧会使不饱和含氧官能团难以保留，强酸直接处理又容易破坏碳的表面形态，所以需要更好的方法来引入表面活性位点。

表面活性位点对 2D 碳基材料在 $2e^-$ ORR 中的生产能力起着至关重要的作用，它直接决定了电催化合成过氧化氢的生产活性和选择性。然而现有方法依然存在制备方法复杂苛刻和作为活性位的不饱和含氧基团在高温合成条件下容易损失的问题，所以迫切需要开发一种简单的引入活性位的方法。因此，进行了对碳基材料 ORR 活性位的探索。

1.4 本研究的设想

虽然 2D 碳基材料在电催化反应中的传质和电子传输上具有优势，但在其表面微结构调控的研究中，还存在着制备方法复杂苛刻、ORR 途径中 H_2O_2 选择性低和活性中心密度不足等问题。针对上述问题，主要开展以下三个体系的研究：

(1) 金属离子-水热/酸化诱导富羰基二维碳基材料的构筑及其电催化制双氧水性能研究。为了探究 2D 碳基材料材料的简单构筑方法，采用碳酸钠诱导的水热法制备了富含缺陷的 2D 片状碳，考察了金属离子对碳材料形貌、活性位点和对电催化合成过氧化氢的选择性的影响。然后选择催化性能较好的 CA-Na-A 催化剂，进一步研究其电催化的活性及稳定性。

(2) 金属离子-原位热解/酸化构筑富羰基超薄二维碳基材料及其电催化制双氧水性能研究。通过对第一个体系的探究表明金属离子是 2D 碳基材料的形成的关键。为了进一步了解金属离子的作用机制，采用原位热解自组装的方法构

筑超薄 2D 碳，考察了金属离子封端作用和不饱和含氧官能团作为活性中心对电催化 $2e^-$ ORR 途径选择性的影响。其次选择催化性能较好的 OSC-C 催化剂进一步研究其电催化的活性及稳定性。

(3) 光辐射诱导构筑富羰基 0D@2D 碳基材料制备及其电催化制双氧水性能研究。为了增加 2D 碳基材料的活性中心密度，采用碳量子点光照负载的方法制备了富含活性中心的 2D 片状碳，考察了碳量子点负载对电催化合成过氧化氢活性和选择性的影响。然后选择催化性能较好的 0D@2D 催化剂，进一步研究其电催化的活性及稳定性。

第 2 章 金属离子-水热/酸化诱导富羰基二维碳基材料的构筑及其电催化制双氧水性能研究

2.1 引言

过氧化氢是一种重要的化工原料，传统的生产方法为蒽醌氧化法，然其需要消耗大量能源，同时产生废液和废气^[71]。目前，具有相对竞争优势的合成方法是电化学合成法，其不仅可以在较温和的条件下进行，而且能够将氧气直接转化为过氧化氢，避免了可能的副产物产生。更重要的是，相对于热化学反应，电化学合成双氧水具有能耗低、绿色清洁等优势^[72]。

电化学合成过氧化氢是通过在电流的作用下，氧气在阴极和电解液界面上发生还原反应，使反应物与电子结合而形成反应产物。氧还原反应是一个多电子转移的过程，不仅可以通过 2 电子途径产生过氧化氢，还可以通过 4 电子途径产生水^[3]。目前，贵金属及其合金被认为是电合成过氧化氢性能最好的催化剂。然而，由于贵金属资源有限，这严重限制了其大规模应用^[73]。

碳基材料价格低廉、导电性高、储存丰富，被认为是 2 电子氧还原生成过氧化氢的高潜力材料。现有研究表明，碳基催化剂在发挥催化作用的过程中，往往需要利用自身的缺陷作为活性位点^[74]。为了构筑碳基材料的表面缺陷，通常借助于具有充分暴露面的三维有序多孔结构和 2D 结构材料。然而，三维有序多孔结构材料的构筑需要借助硬模版和软模版及脱模过程^[75-78]。显然，该过程复杂而苛刻。2D 碳基材料表面也具有丰富的缺陷，然而其构筑方法仍停留在物理剥离法，该过程所获得的 2D 材料的厚度通常不可控^[79]。因此，如何通过简易的方法实现厚度可控的、缺陷丰富的碳基材料值得进一步研究。

最近研究显示，以碳基材料表面的杂原子（如金属原子、不饱和含氧基团等）为主形成的活性位点具有更高的电催化活性^[80-82]。为了在碳基材料表面构筑不饱和含氧基团，通常采用球磨和高温酸处理^[83-87]。然而，这些方法不仅复杂苛刻，而且所形成的不饱和含氧基团活性位点在高温条件下极易丢失。因此，若能在具有丰富的缺陷 2D 碳基材料表面，实现高密度不饱和含氧基团的构筑，则不仅有望提高活性位的数量而且可能提高活性位的活性。

为了实现高性能电催化制双氧水碳基材料，本章中提出一种新型的金属离子诱导构建富含缺陷的 2D 碳基材料的新策略。为了构建 2D 碳基材料，以醋酸纤维素和碳酸钠为原料，在水热条件下进行水解。通过水热自组装和钠离子的封端作用，在高温碳化后便可实现表面富含钠离子的 2D 碳基材料。经过洗涤脱除表面钠离子，便可获得富含缺陷的 2D 碳基材料。随后，通过酸化处理，其表面缺陷位便可形成丰富的不饱和含氧官能团活性位点。通过该方法构建的具有高密度羰基活性位点的 2D 碳基材料展示出优异的双氧水电催化活性和选择性。

2.2 实验部分

2.2.1 材料

醋酸纤维素、无水碳酸钠、盐酸、硝酸、氢氧化钾购自国药集团有限公司，5% Nafion 溶液购自美国杜邦公司，所有试剂均为分析级，未经纯化使用。所有溶液均用去离子水（ $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ）制备。从苏州科盛和公司购买的碳布在使用前用乙醇洗涤三次。

2.2.2 催化剂的制备

(1) CA 的合成

取 2.0 g 的醋酸纤维素与 20 mL 去离子水搅拌混合，放入水热釜中 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热 12 h 获得前驱体，前驱体经过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率) 管式炉煅烧后再用盐酸洗涤产物，然后用去离子水洗去盐酸得到 CA，最后放入恒温干燥箱 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h。

(2) CA-A 的合成

取 200 mg 的 CA 与 41 mL 去离子水搅拌混合，然后滴加 9 mL 硝酸搅拌酸化 12 h 后抽滤，并用去离子水洗去多余的硝酸后获得 CA-A 放入干燥箱 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h。

(3) CA-Na 的合成

取 2.0 g 的醋酸纤维素与 2.0 g 无水碳酸钠和 20 mL 去离子水搅拌混合，放入水热釜中 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热 12 h 获得前驱体，前驱体经过 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速

率)管式炉煅烧后再使用盐酸洗涤产物,最后用去离子水洗去盐酸后获得 CA-Na 放入恒温干燥箱 70 °C 干燥 24 h。

(4) CA-Na-A 的合成

取 200 mg 的 CA-Na 与 41 mL 去离子水搅拌混合,然后滴加 9 mL 硝酸搅拌酸化 12 h 后抽滤,并用去离子水洗去多余的硝酸后获得 CA-Na-A 放入干燥箱 70 °C 干燥 24 h。

2.2.3 表征方法

本文通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800, Japan) 检测所获得的样品的形态;通过 Micromeritics 设备 (ASAP 2460 3.01, Micromeritics Co., USA) 在 -196.15 °C 下测试氮吸附-解吸等温线。根据 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 法计算比表面积,并通过 Barrett Joyner-Halenda 法估计孔径分布。样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱在配备有 Cu K α 辐射 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) 和 Lynx eye 一维探测器 (Bruker D8 advance, Bruker Co., Germany) 的 Bruker D8-Advanced X 射线衍射仪上获得。通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR, Thermo Nicolet iS20) 测试化学基团。通过 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB Qxi, Thermo VG Scientific Co., USA) 和拉曼光谱 (inVia Reflex Evolution Confocal Raman system, Renishaw Co., Britain) 测定材料的表面官能团、化学组成和原子百分比。紫外分光光度计 (UV-2600, Metash instruments Co., Shanghai) 测定过氧化氢产量。

2.2.4 电催化产过氧化氢测试

在 25 °C 的温度下,使用 CHI 760E 电化学工作站和三电极配置进行过氧化氢的电合成实验。负载在碳布电极 ($1\times 1\text{ cm}^2$) 上的 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 被用作工作电极,而铂片 (1 mm^2) 和汞/氧化汞电极 (1M 氢氧化钾) 分别被用作对电极和参比电极。为了检测样品的过氧化氢电合成活性,将给定质量的 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 固定在碳布上。具体而言,将制备的催化剂 (5 mg) 分散在水 (0.1 mL)、异丙醇 (0.8 mL) 和 Nafion (100 μL , 5 wt%) 的混合物中,并超声处理 30 min 以制备油墨。工作电极是通过将油墨负载在碳布上并在 25 °C 的空气中干燥 12 h 来制备的。电解质为 0.1 M 氢氧化钾 (50 mL)。在电化学测试之前,对电解质进行 30 min 的氧气吹扫。然后,在 H 型

电解池中施加相对于汞/氧化汞电极的特定电极电势 0.5 V。每隔一定时间取 1 mL 反应产物。随后用紫外分光光度计测定过氧化氢产量。

在 25 °C 的温度下, 使用 CHI 760E 电化学工作站和三电极配置进行过氧化氢的 LSV 和 CV 实验。在 LSV 测试中, 测试转速为 1600 rpm, 扫速为 10 mVs⁻¹, 电解质溶液为 0.1 M 的氢氧化钾并对电解质进行 30 min 的氧气吹扫, 然后取 10 μL 油墨负载在旋转圆盘电极的盘电极上, 待干燥后 12 h 后进行测试。测试的电极的环电极收集效率为 0.25, 环电压为 1.2 V_{RHE}。在 CV 测试中, 测试的电压范围为 0-1.2 V_{RHE}, 电解质溶液为 0.1 M 的氢氧化钾并对电解质进行 30 min 的氧气吹扫, 然后取 10 μL 油墨负载在旋转圆盘电极的盘电极上, 待干燥 12 h 后进行测试。

2.3 结果与讨论

2.3.1 样品表征与分析

(1) SEM 分析

由图 2-1a 和图 2-1c 对比可以发现, 当引入碳酸钠后, 所形成的碳基材料由

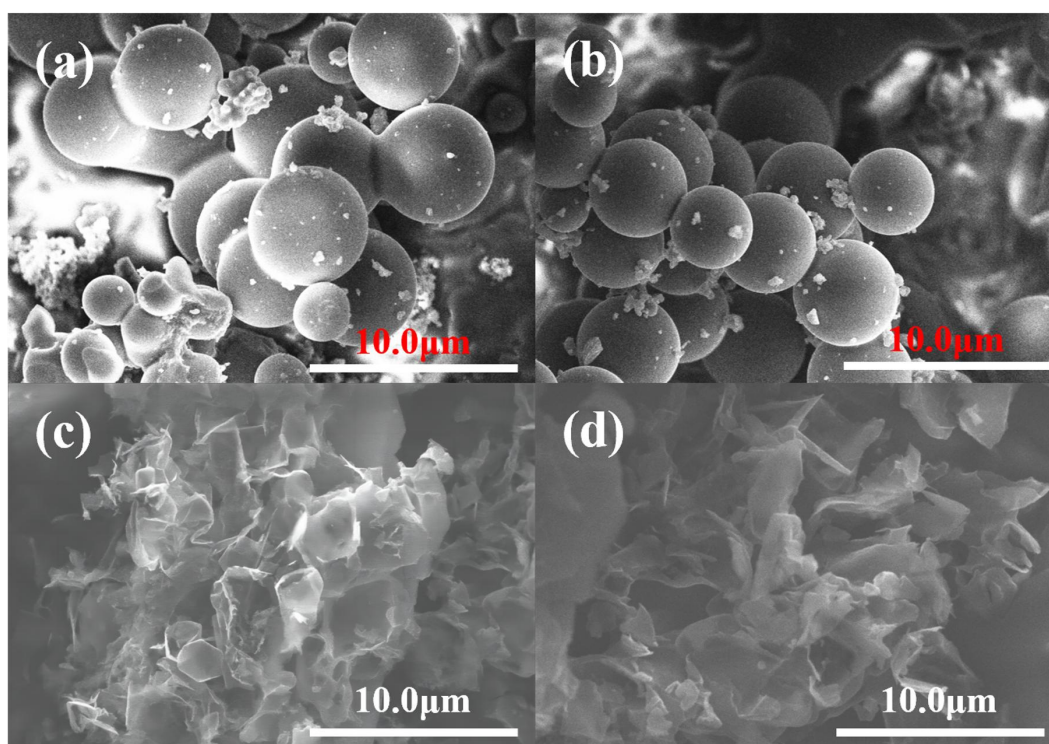


图 2-1 样品的 SEM 图像: (a) CA; (b) CA-A; (c) CA-Na; (d) CA-Na-A

Figure 2-1 SEM images of samples: (a) CA; (b) CA-A; (c) CA-Na; (d) CA-Na-A

球形结构变为 2D 片状结构。该 2D 结构的形成应该归于醋酸纤维素水解过程中钠离子对其水解产物的羧基末端进行了封端作用，随后在水热条件下进行自组装形成 2D 结构。为了提高外在缺陷活性位点，分别对 CA 和 CA-Na 进行了酸化，所得样品分别为图 2-1b 和图 2-1d 所示：CA-A 和 CA-Na-A。由图 2-1b 和图 2-1d 可见，CA-A 和 CA-Na-A 的样品形貌较酸化前的 CA 和 CA-Na 表面变化并不显著。这一结果表明酸化过程主要是对样品的表面缺陷进行了活化。

(2) XRD 分析

XRD 表征进一步分析了四个样品的晶型结构，结果如图 2-2 所示。由图 2-2 可见，所有样品在 25° 和 44° 处均显示两个衍射峰，分别对应于碳材料的(002)和(101)晶面^[78]。

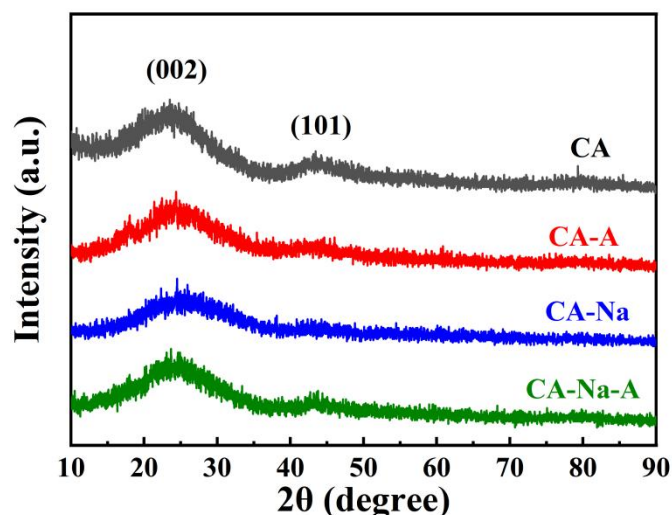


图 2-2 样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的 XRD 图

Figure 2-2 XRD images of samples CA, CA-A, CA-Na, and CA-Na-A

显然，CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 都在 25° 呈现宽峰，表明所制备的四个样品均形成无定型碳。

(3) FT-IR 分析

图 2-3 为样品的 FT-IR 图，由图可见所有样品在 1400 cm^{-1} 、 1700 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 处均显示红外吸收峰，根据文献可知他们分别归属于 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 键^[87]。显然，四个样品均含有两种类型的饱和含氧官能团($\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ， $\text{C}=\text{O}$)。

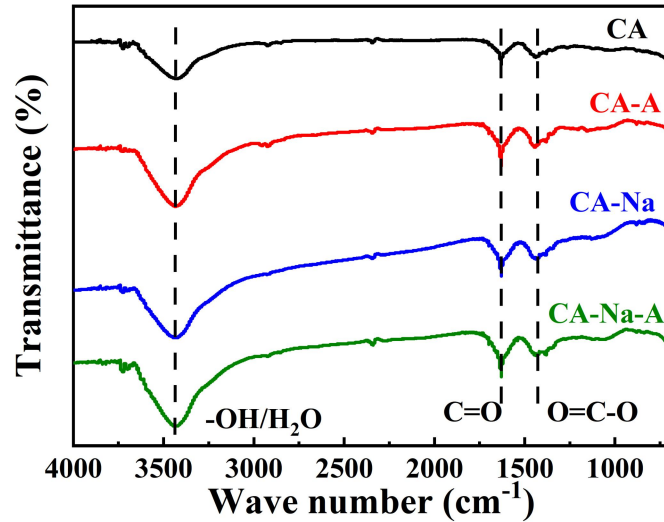


图 2-3 样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的 FT-IR 图

Figure 2-3 FT-IR images of samples CA, CA-A, CA-Na, and CA-Na-A

更为重要的是，酸化后的样品 CA-A 和 CA-Na-A 表面的 O=C-O，C=O 峰值要显著高于酸化前样品 CA 和 CA-Na 对应的峰值。这一结果表明酸化有助于提升不饱和含氧官能团的形成。

(4) 氮吸附脱附曲线和对应的孔径分布图分析

图 2-4 分别为四个样品的氮吸附脱附曲线和对应的孔径分布图，在 BET 分析中，CA-Na 和 CA-Na-A 的 BET 表面积分别为 122.37 和 $138.43\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，而 CA 和 CA-A 的 BET 比表面积非常小，为 2.13 和 $3.37\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

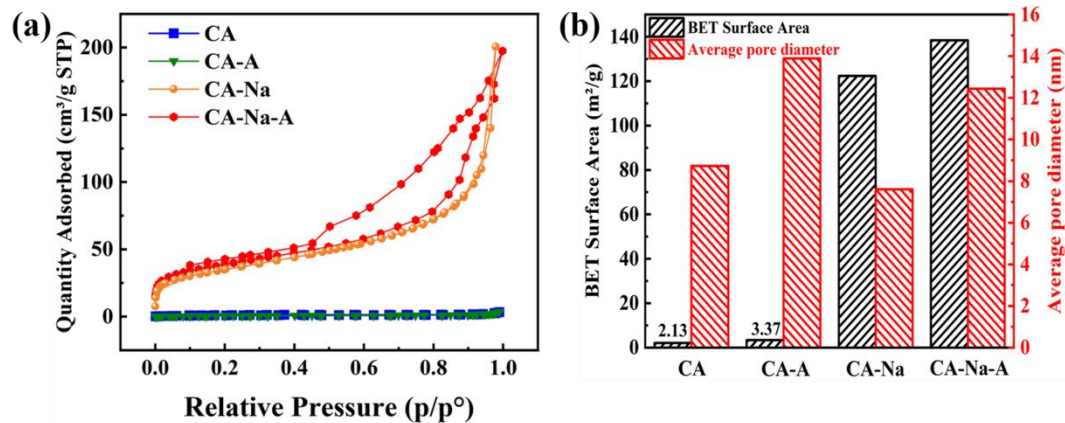


图 2-4 样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的氮吸附脱附曲线和孔径分布图

Figure 2-4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of samples

CA, CA-A, CA-Na, and CA-Na-A

这些结果表明，钠离子的封端效应促进了 2D 结构的形成和表面的暴露，从而提高了 BET 表面积。此外，CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 显示出 8.73、13.89、7.61、12.44nm 的相似平均孔径，表明四个样品碳颗粒的孔结构是介孔的。显然，这意味着 2D 碳的构建后所形成的孔道结构也十分有利于传质的进行。

(5) Raman 分析

图 2-5 为样品的 Raman 光谱，由图可见所有样品均显示两个明显特征峰：1596 cm^{-1} 和 1346 cm^{-1} 。

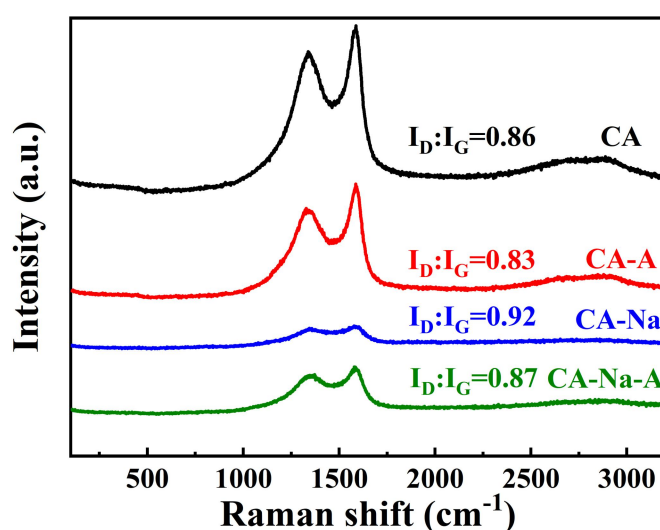


图 2-5 样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的 Raman 光谱

Figure 2-5 Raman spectra of samples CA, CA-A, CA-Na, and CA-Na-A

由文献可知，1596 cm^{-1} 处的峰归因于 sp^2 -C 主干的伸缩，而位于 1346 cm^{-1} 处的峰归因于缺陷或无序结构，它们分别对应于石墨碳材料中的 G 和 D 带^[88]。通过计算发现，四个样品在 1346 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 处的峰值强度比值(I_D/I_G)分别为 0.86、0.83、0.92 和 0.87。通常 I_D/I_G 的比值代表了样品的缺陷程度^[88]，显然 CA-A 与 CA-Na-A 样品的 I_D/I_G 比值(0.83 和 0.87)低于 CA 与 CA-Na 的 I_D/I_G 比值(0.86 和 0.92)，同时钠离子封端构筑的样品 CA-Na 与 CA-Na-A 的 I_D/I_G 比值也明显高于未封端样品 CA 和 CA-A 的 I_D/I_G 比值。因此，通过对比不难发现钠离子诱导封装形成的 2D 结构更有利于缺陷的形成，而酸化处理在碳基缺陷表面形成不饱和含氧基团过程则一定程度降低了缺陷含量。

(6) EPR 分析

图 2-6 为样品的 EPR 共振谱，样品 CA 和 CA-Na 的洛伦兹线收缩到 3508G， G 值=2.003，它对应于 π -共轭碳上的不成对电子和碳空位结构^[89]。

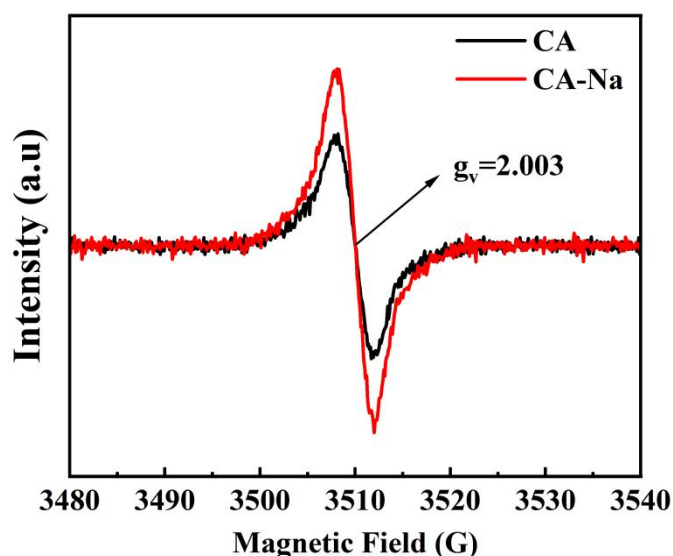


图 2-6 样品 CA、CA-Na 的 EPR 光谱

Figure 2-6 EPR spectra of samples CA and CA-Na

显然，CA-Na 的峰值强度明显高于 CA 的峰强，进一步证明了钠离子的引入提升了 2D 碳基材料表面缺陷的浓度^[89]。

(7) XPS 分析

图 2-7 从 a-d 为样品的高分辨率 XPS 图谱，如图 2-7a 所示，四个样品的 C1s 光谱均可以拟合为 284.8、285.0、286.5、288.4 和 291.0 eV 五个峰，它们分别对应于 C=C、C-C、C-O、C=O 和 COOH^[90]。它们的相关量化数据如图 2-7c 所示，显然 CA、CA-A、CA-Na、和 CA-Na-A 中的不饱和含氧官能基团(C=O 和 COOH)的含量分别为：8.92%、14.1%、16.01%、22.98%；而饱和含氧基团(C-O)的含量顺序则为：20.8%、19%、13.98%、10.46%。显然，碳基材料表面的缺陷浓度越高，越有利于不饱和含氧基团的形成。图 2-7b 中 O1s 光谱可以拟合为 531.8、533.0 和 534.0 eV 三个峰，它们分别对应于 COOH、C-O 和 C=O 基团^[88]。

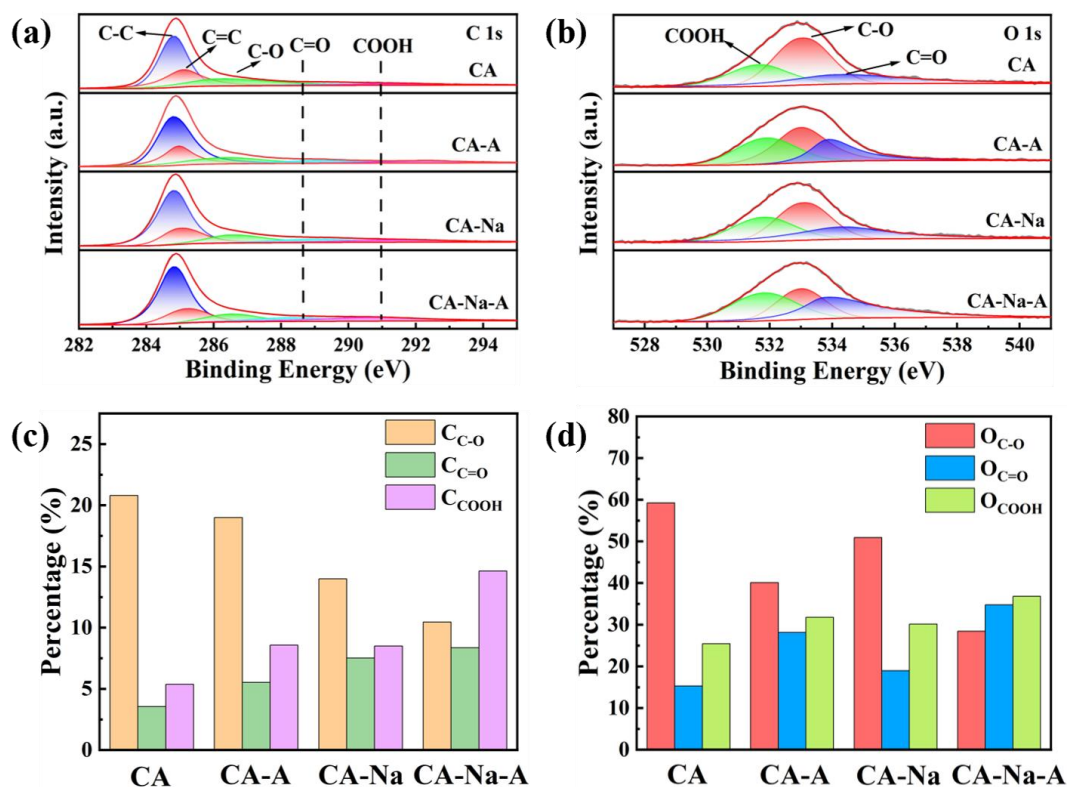


图 2-7 样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的(a) XPS C1s 图谱(b) XPS O1s 图谱(c) XPS C1s 组分分布(d) XPS O1s 组分分布

Figure 2-7 the XPS spectra of samples CA, CA-A, CA-Na, and CA-Na-A, including (a) XPS C1s spectra, (b) XPS O1s spectra, (c) XPS C1s component distribution, and (d) XPS O1s component distribution

三个 O1s 峰的相对量化的数据如图 2-7d 所示，两种不饱和含氧官能团(COOH 和 C=O)的含量与对应的 C1s 峰的顺序一致：CA < CA-A < CA-Na < CA-Na-A。

从 Raman 和 XPS 的分析不难发现，金属离子封端诱导构建的 2D 碳基材料有利于缺陷的形成。同时，金属离子诱导形成的高浓度缺陷更有利于不饱和含氧官能团活性位点的形成。由于 C=O 和 COOH 是 $2e^-$ 电催化氧还原的主要活性位点，因此富含不饱和含氧官能团的样品有望获得高催化活性。

2.3.2 样品催化性能研究

图 2-8 为样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的电化学性能图。图 2-8a 为样品的 LSV 电化学曲线，在四种碳材料中，CA-Na-A 表现出最高的盘电流($-3.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和环电流($2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)，且其在 $0.78 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 时显示出显著提高的氧还原活性和起始电位。

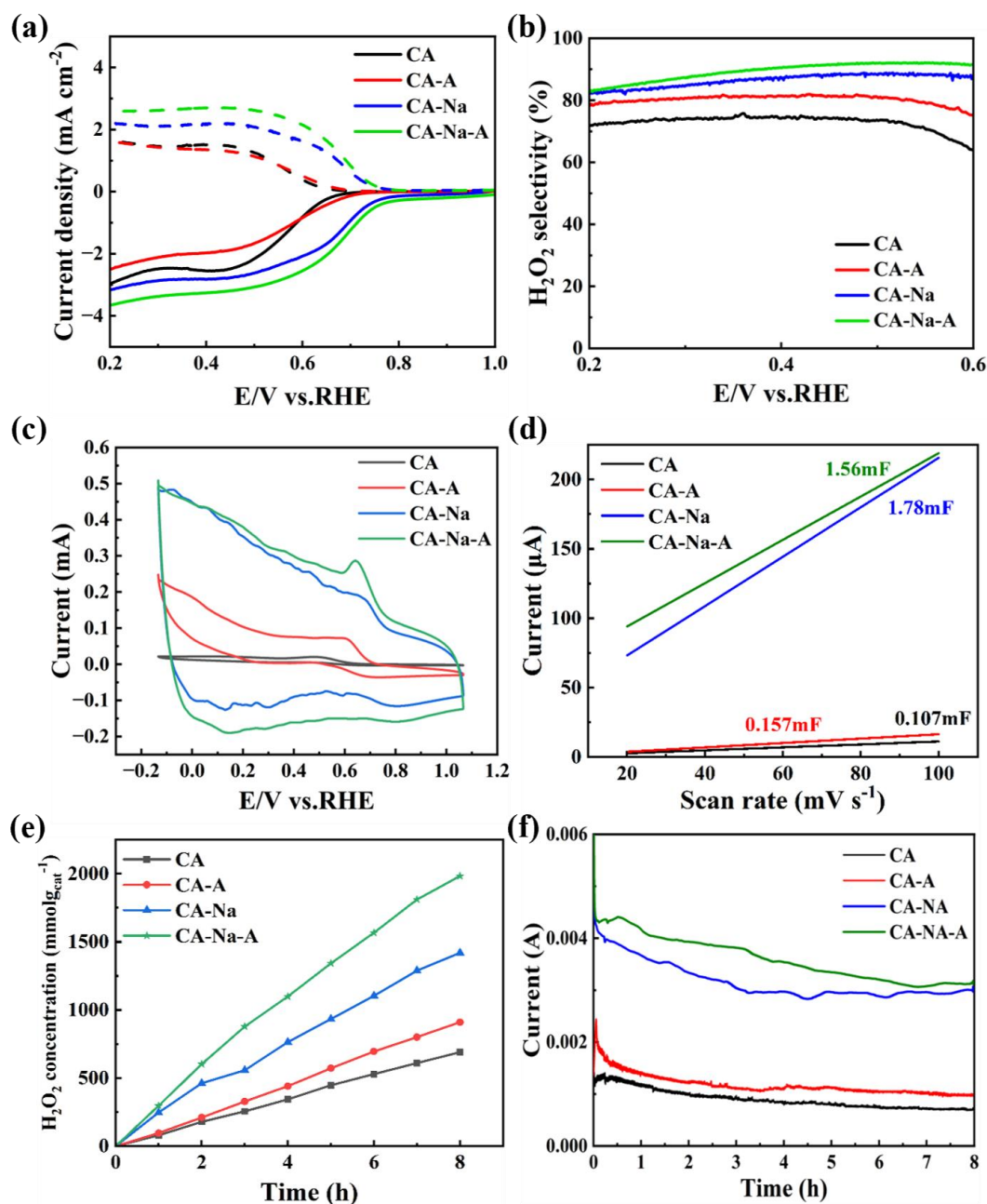


图 2-8 样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的电化学性能: (a) LSV; (b) 过氧化氢选择性; (c) 氧气饱和状态下的 CV 曲线; (d) ECSA 曲线; (e) 产量; (f) 稳定性

Figure 2-8 the electrochemical performance of samples CA, CA-A, CA-Na and CA-Na-A, including (a) LSV, (b) hydrogen peroxide selectivity, (c) CV curves under oxygen-saturated conditions, (d) ECSA curves, (e) H_2O_2 yield, and (f) stability.

该结果应该归功于 CA-Na-A 具有 2D 碳结构引起的高电子传输能力和表面丰富的不饱和含氧官能基团活性位点。图 2-8b 为过氧化氢选择性, 四个样品的选择性结果顺序分别为: $\text{CA}(72\%) < \text{CA-A}(80\%) < \text{CA-Na}(85\%) < \text{CA-Na-A}$

A(90%)。显然，CA-Na-A 具有最高选择性，该结果应该归因于 2D 碳表面存在大量不饱和氧官能团。图 2-8c 和 2-8d 分别为 CV 曲线和 ECSA 曲线，由图可见 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的双电层电容分别为 0.107、0.157、1.78 和 1.56 $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。显然，CA-Na-A 催化剂的电化学活性表面积比 CA 样品增大了约 15 倍，比 CA-Na 增大了约 11 倍。

图 2-8e 为样品的过氧化氢产率。显然，与 CA、CA-A 和 CA-Na 相比，在所研究的电势范围内，CA-Na-A 表现出最高的过氧化氢产率 ($270 \text{ mmol}\cdot\text{g}_{\text{catalyst}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。图 2-8f 为样品的 8h 稳定性试验，由图可见所得 CA-Na-A 在碱性溶液中产生过氧化氢具有良好的活性和稳定性。

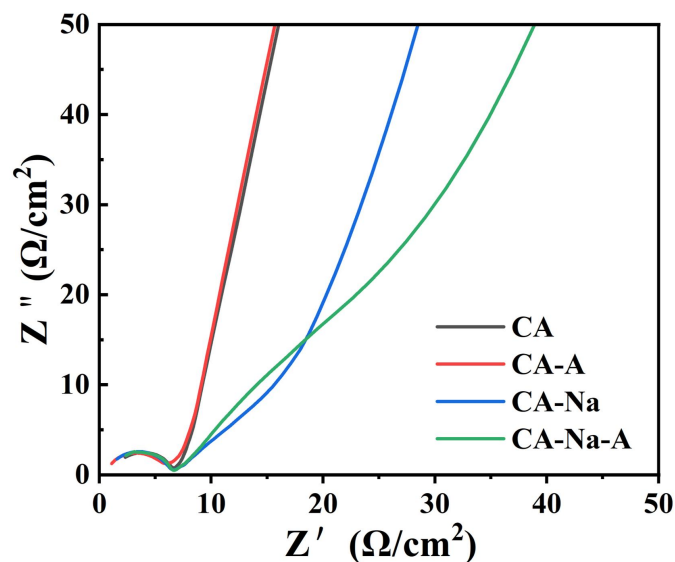


图 2-9 样品 CA、CA-A、CA-Na 和 CA-Na-A 的阻抗图

Figure 2-9 The EIS performance of the sample CA、CA-A、CA-Na and CA-Na-A

另外为了对合成的 2D 碳基材料的电阻，电导率进行探讨，进行了交流阻抗测试（见图 3-6），表明随着缺陷含量的提升，电导率会轻微下降。

图 2-10 的 a 和 b 分别为稳定性实验测试后对样品 CA-Na-A 的 XRD 和 SEM 分析，结果表明在经过长时间的测试后样品依然能够保持较为完好的形貌。

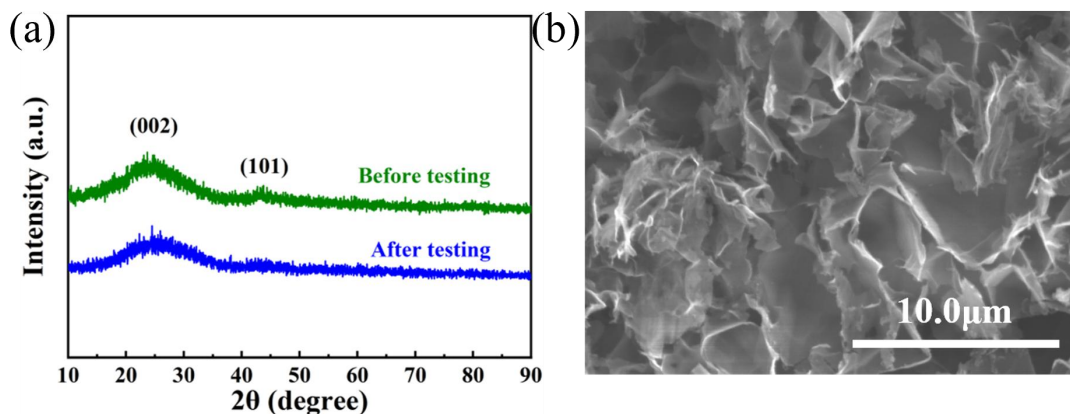


图 2-10 样品 CA-Na-A 反应 8h 后的 (a) XRD 与(b) SEM 图

Figure 2-10 (a) XRD of the CA-Na-A sample and (b) SEM of the OSC-C sample after testing 8h

2.4 结论

通过离子封端和缺陷羰基化策略，成功构建了具有丰富不饱和氧官能团活性位点的 2D 碳材料 CA-Na-A。在 $3.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下，2D 碳结构非常有利于提高电子转移性能，其表面丰富的不饱和氧官能团有助于将电催化合成过氧化氢的选择性提高至 90%，并实现了具有长期稳定性（8 h）的高实用过氧化氢产率($270 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{catalyst}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。我们相信，这项工作不仅为 2D 碳基结构的设计提供了一种新的策略，还为富含不饱和氧官能团的 2D 碳在气液固三相电催化系统中的实际应用提供了可能。

第3章 金属离子-原位热解/酸化构筑富羰基超薄二维碳基材料及其电催化制双氧水性能研究

3.1 引言

过氧化氢(H_2O_2)在许多工业原材料中发挥着至关重要的作用。 H_2O_2 的主要生产方法是蒽醌循环法^[71-73]。为了满足环境友好化学的要求,提出了一种电催化合成 H_2O_2 的方法。在这个系统中,氧气还原反应(ORR)可以通过两电子反应途径进行,产生 H_2O_2 ^[91-97]。目前,已经发现了各种贵金属催化剂,如金、钯、铂、钯-汞和金-钯催化剂用于 2e^- ORR^[98-102]。然而,贵金属成本高昂限制了它们的广泛应用。因此,更多的关注转向了低成本和环境友好的碳材料。更重要的是,在气液固三相体系中,反应界面对于 ORR 过程至关重要,在这个过程中,反应物的扩散和表面活性位点都起着至关重要的作用^[103]。因此,具有有利于快速反应物扩散和高效表面活性位点的碳基材料值得探索。

为了增强反应物的扩散,需要克服反应物分子(氧气和水)到达多孔体内表面的质量传递阻力。因此,一些积极的探索被付诸于构建有利于质量传递的特殊结构。其中一种特殊结构是具有周期性和连通孔结构的三维有序大孔结构(3DOM),被视为优秀的质量传递通道^[104]。然而,要构建 3DOM 结构,需要组装一些硬模板或软模板。明显地,这个组装过程不仅非常复杂,而且很难精确控制。另一种特殊结构是具有开放暴露界面的 2D 结构。开放的 2D 碳基材料具有高比表面积和超短的质量传递路径,不仅可以提供更大的电荷分离界面,而且非常有利于减少质量传递阻力。然而,用于构建 2D 碳基材料的现有文献主要集中在剥离和模板组装方法上^[25,26,37-39]。毫无疑问,通过剥离方法制备的 2D 碳通常具有一些无法控制的厚度和不紧凑的结构,这对于反应分子的扩散和电子在质量-电荷双重功能传递界面上的传输非常不利。对于模板组装方法,组装和脱模的两个步骤通常是不可或缺的过程。很显然在组装和脱模过程中,2D 碳的结构很容易被破坏,这往往难以发挥质量传递和电荷传递的双重功能。因此,为了提高电子和反应物分子的传输,有必要通过简化方法构建接触紧密的 2D 碳结构。

为获得高效的表面活性位点,活性位点的数量和固有活性一直是追求的两个目标。对于数量而言,2D 碳结构具有为活性位点生长提供引人注目界面的潜

力。对于固有活性, 现有文献表明, 碳基材料表面的不饱和含氧官能团(如羰基和羧基)往往表现出优异的电催化 H_2O_2 产生性能^[80-85]。为了在碳基材料表面建立不饱和含氧官能团, 通常采用各种方法, 如水热处理、球磨和高温酸处理^[76,86,87]。确实, 这些方法有助于在碳基材料表面生长不饱和含氧官能团。然而, 这些技术的应用也会对一些脆弱的结构产生一定的损害, 比如超薄的 2D 骨架结构。因此, 另一种替代方法是通过富含羰基和羧基的材料来原位构建碳材料。然而, 值得注意的是, 在高温碳化过程中形成 2D 结构是困难的。此外, 不饱和含氧官能团活性位点在这种高温条件下经常丧失^[81-83]。因此, 构建具有稳定不饱和含氧官能团的超薄 2D 碳基材料非常重要。

为了创造具有高密度表面活性位点的 2D 碳基材料, 本研究提出了一种新颖的离子封端和缺陷羰基化策略。为了构建 2D 碳材料, 提出了离子包覆策略。在这里, 使用带有钠封端离子的柠檬酸钠, 在羧基末端进行原位自组装。在高温碳化过程中, 柠檬酸钠末端的钠离子可以用来抑制其聚集。由于钠离子封端的保护作用, 柠檬酸钠可以通过自组装转化为 2D 碳材料。与此同时, 被封端的钠离子为羰基活性位点的嵌入提供了可能性。在钠离子被洗去后, 形成了大量缺陷位点。随后, 通过酸处理, 在缺陷位点上嵌入了一定数量的羰基活性位点。通过这种方法构建的具有高密度羰基位点(不饱和含氧官能团)的 2D 碳基材料表现出优异的催化活性和选择性。

3.2 实验部分

3.2.1 材料

三水合柠檬酸钠、盐酸和硝酸均从中国医药集团化学试剂有限公司购得。柠檬酸则是从无锡市亚盛化工有限公司购得。所有试剂均为分析纯, 并在使用前未经纯化处理。所有溶液均采用去离子水配制而成。在使用前, 从苏州科盛和公司购得的碳布经过三次乙醇清洗。

3.2.2 催化剂前体的制备

将一定量的柠檬酸(CA)或三水合柠檬酸钠(SC)放入刚玉瓷船中, 在 Ar 气氛(400 mL/min)下以 700 °C 的温度(加热速率为 5 °C/min)下进行碳化处理 3 h。在冷却至室温后, 样品用 50 mL 浓盐酸和 450 mL 去离子水的混合溶液洗涤, 然后用去离子水再次洗涤, 并通过吸引过滤分离。完成后, 样品在 70 °C 下干燥。

由柠檬酸原料制得的样品命名为 CA-C，而由三水合柠檬酸钠制得的样品命名为 SC-C。

3.2.3 催化剂的制备

制备 OSC-C 的步骤如下。将 2.0 g 的 SC-C 加入到一个烧杯中，加入 41.0 mL 去离子水和 9.0 mL 浓硝酸。搅拌 12 h 后，进行过滤并用去离子水洗涤。完成上述工作后，样品在 70 °C 干燥，并命名为 OSC-C。

3.2.4 表征方法

样品的形态学通过扫描电子显微镜（SEM，日本日立 S-4800）进行检测。氮吸附-脱附等温线在 -196.15 °C 下由 Micromeritics 仪器（ASAP 2460 3.01，美国 Micromeritics 公司）进行测试。根据 Brunauer-Emmet-Teller（BET）方法计算比表面积，并使用 Barrett-Joyner-Halenda 方法估算孔径分布。样品的 X 射线衍射（XRD）图案使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪获取，该仪器配备有 Cu K α 辐射（ $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ）和 Lynx-eye 一维探测器（德国 Bruker D8 Advance, BRUKER Co.）。化学基团通过傅立叶变换红外光谱（FTIR，Thermo Nicolet iS20）进行测试。样品的表面功能基团、化学组成和原子百分比通过 X 射线光电子能谱（XPS，Thermo-VG Scientific Co., 美国 ESCALAB Qxi）和拉曼光谱（inVia Reflex Evolution Confocal Raman 系统，英国 Renishaw Co.）确定。晶格表面和 2D 边界通过高分辨率透射电子显微镜（HRTEM，日本 JEOL Co. 的 JEM-F200）观察。

3.2.5 电催化产过氧化氢测试

H₂O₂ 电合成实验在 25 °C 温度下使用 CHI 760E 电化学工作站（中国辰华仪器有限公司）进行，采用三电极配置。为了评估这三个样品的电化学 H₂O₂ 产生性能，使用旋转环盘电极（RRDE）在液体半电池中评估了 2e⁻ ORR 性能。为了更准确地评估，RRDE 的收集效率进行了实验校准，测得为 0.25。CA-C、SC-C 和 OSC-C 负载在碳布电极（1×1 cm²）上作为工作电极，而铂板（1 mm²）和 Hg/HgO 电极（1 M KOH）分别被视为对电极和参考电极。为了检测样品的 H₂O₂ 电合成活性，给定质量的 CA-C、SC-C 和 OSC-C 被固定在碳布上。具体而言，制备好的催化剂（1 mg）被分散在水（0.1 mL）、异丙醇（0.8 mL）和 Nafion（100 μ L，5 wt%）的混合物中，并超声处理 30 min 以制备墨水。工作电极是通过在碳布上加载墨水并在 25 °C 下空气中干燥 12 h 制备的。电解液为 0.1

M KOH (50 mL)。在电化学测试之前, 电解液经过 30 min 的 O₂ 通气。然后, 在 H 型电解池中施加相对于 Hg/HgO 电极的一定电极电位。每隔一段时间取 1 mL 反应产物。H₂O₂ 生产的法拉第效率 (FE) 可以根据方程^[90]计算:

$$FE(\%) = \frac{I_r/N}{I_d} (1-1)$$

其中, I_d 代表圆盘电极上的电流, I_r 代表环电极上的电流。N 是收集效率, 定义为旋转速率为 1600 rpm 时氧化还原反应 [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ 的 25%。

同时, 为了比较它们的电化学活性表面积 (ECSA), 还通过在没有氧化还原过程的电位范围内以不同扫描速率进行循环伏安法 (CV) 来确定电化学双层电容 (Cdl), 因为 ECSA 与 Cdl 值成正比关系。为了评估产品的 Cdl, 将制备好的材料 (1 mg) 分散在水 (0.1 mL)、异丙醇 (0.8 mL) 和 Nafion (100 μL, 5 wt%) 的混合物中, 并超声处理 30 min 制备墨水。墨水 (10 μL) 滴在玻碳电极 (0.1104 cm²) 上进行循环伏安测量。CV 扫描在非法拉第电位窗口中进行, 从 -0.1 到 0.6 V 相对于 Hg/HgO, 扫描速率在 20 至 100 mV·s⁻¹ 之间。线性扫描伏安法 (LSV) 在旋转环盘电极 (RRDE) 上进行。H₂O₂ 选择性 (H₂O₂%) 通过电极转动器 (RRDE, 中国泰州科瑞特分析仪器有限公司) 与 RRDE 进行测量, 并根据方程^[90]计算:

$$H_2O_2\% = \frac{200I_r}{I_r + NI_d} (1-2)$$

应用的环电位为 1.2 V 相对于可逆氢电极, 用于氧化产生的 H₂O₂。通过使用 UV-2600 分光光度计在应用波长为 319 nm 下, 利用 Ce(SO₄)₂ 的比色法检测 H₂O₂ 的产量。

3.3 结果与讨论

3.3.1 样品表征与分析

(1) 反应过程示意图

CA-C 和 SC-C 的形成过程在图 3-1 中以示意图形式呈现。显然, CA-C 和 SC-C 的形成都涉及两个步骤: 聚合和碳化。对于 CA-C, 原材料 (柠檬酸) 的聚合始于约 230 °C。由于没有发生封端效应, 这种聚合是无序的过程。

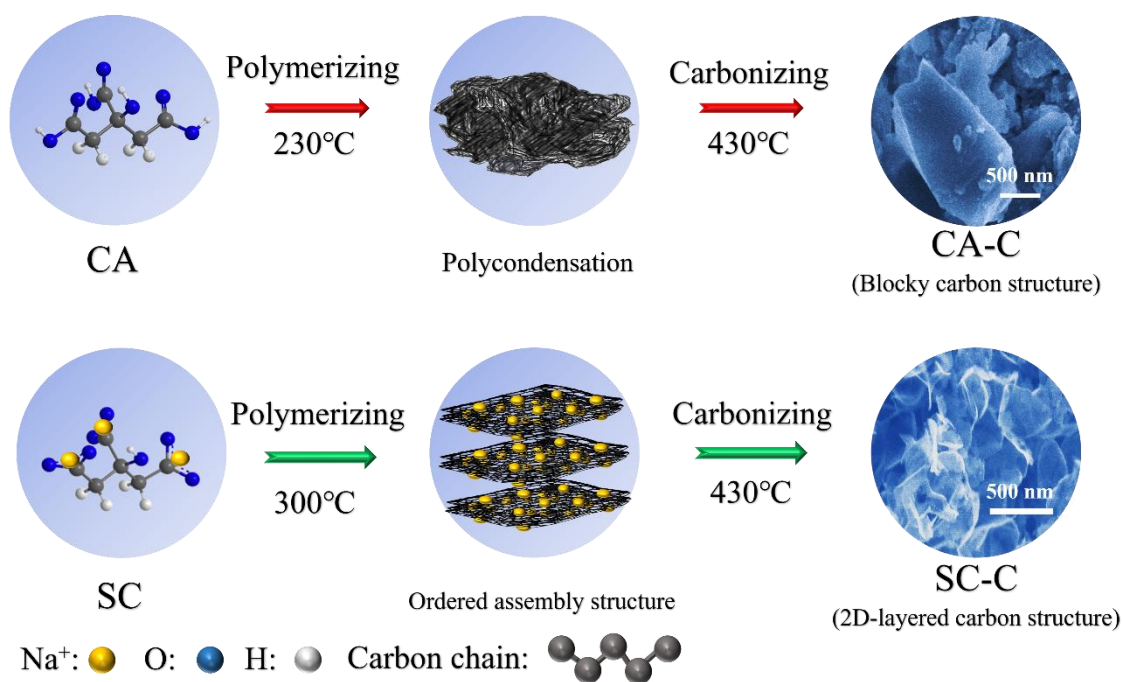


图 3-1 CA-C 和 SC-C 的形成过程

Figure 3-1. The formation processes of CA-C and SC-C.

因此，无序聚合物转变为具有块状结构的碳。对于 SC-C，柠檬酸钠的聚合温度约为 300 °C。由于钠离子对氧基团的末端提供了封端效应，聚合过程变成了有序的自组装过程。因此，产生的有序聚合物被碳化成为 2D 片状碳。

(2) SEM、TEM 和 XRD 分析

为了构建 2D 碳材料，分别进行了柠檬酸（无封端效应）和柠檬酸钠（有封端效应）两种碳源进行聚合和碳化的对比研究。CA-C 和 SC-C 的碳化产物通过扫描电子显微镜（SEM）进行表征；结果分别如图 3-2a 和 3-2b 所示。如图 3-2a 所示，CA-C 样品上出现了一些明显具有块状结构的颗粒。与 CA-C 相比，SC-C 显示出明显的 2D 层状结构，约为 10 纳米（图 3-2b）。CA-C 和 SC-C 之间唯一的区别在于它们的碳源是否带有钠封端效应。显然，转化为 2D 碳的碳源是具有羧基末端的柠檬酸钠，而转化为块状碳的是不具有相应封端离子的柠檬酸。此外，SC-C 样品的 2D 结构非常稳定。即使对 OSC-C 样品表面缺陷进行酸处理以构建羧基团（图 3-2c），该 2D 结构似乎仍然保持完整状态。

为了检测 2D 碳材料的厚度和微观结构，对样品 SC-C 进行了透射电子显微镜（TEM）表征；结果如图 3-2d 和 3-2e 所示。如图 3-2d 所示，可以在 SC-C 样品上观察到具有大量孔结构的透明碳材料，表明它是一种超薄的 2D 材料。

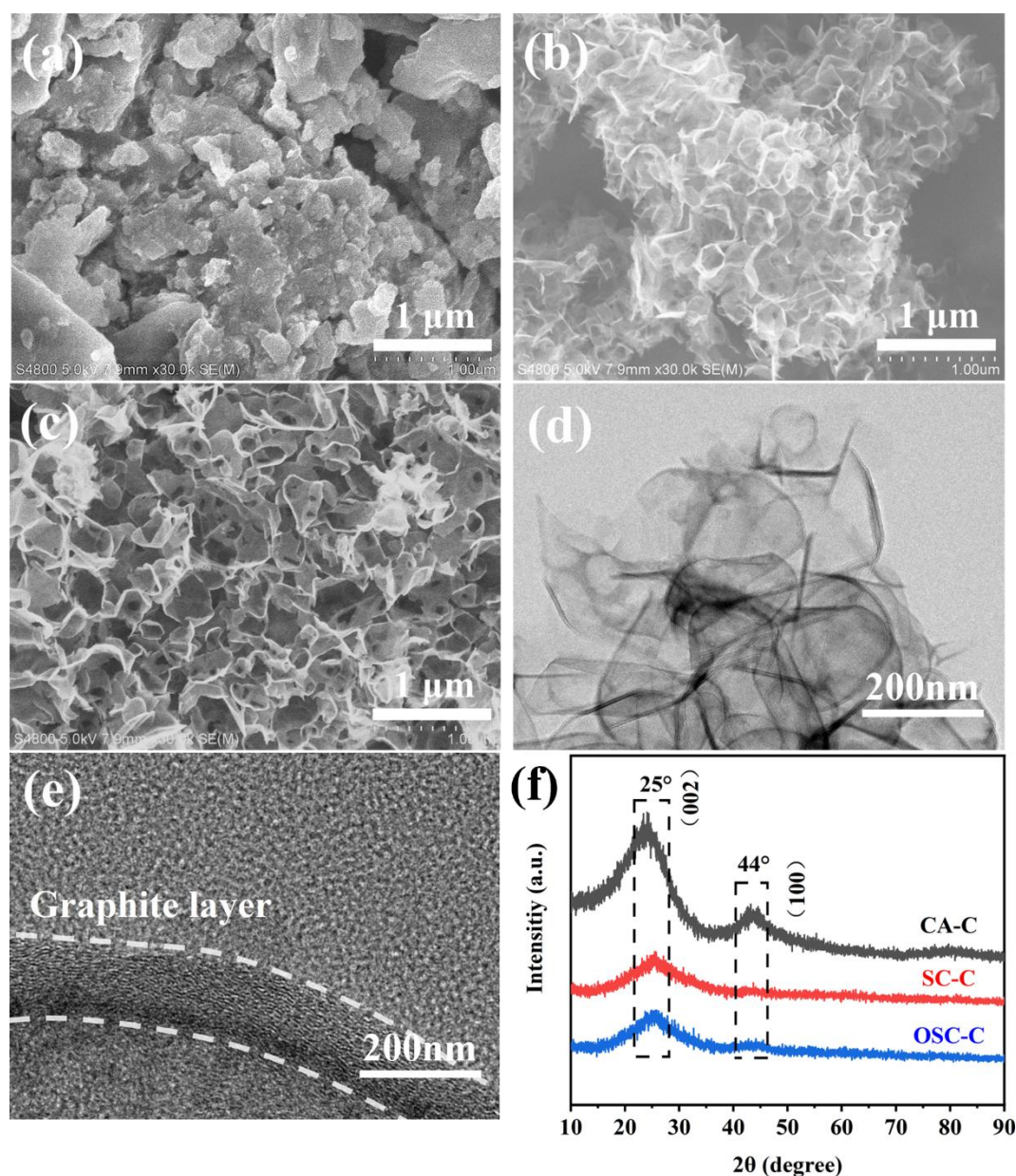


图 3-2 (a-c)CA-C, SC-C, OSC-C 的 SEM 图像; (d-e) SC-C 的 TEM 图像和 (f) 三个样品的 XRD 图像

Figure 3-2 (a-c) the SEM images of CA-C, SC-C, and OSC-C; (d-e) TEM images of SC-C, and (f) XRD images of the three samples.

图 3-2e 中的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像证实了样品具有约 10 纳米的 2D 层状边界。这样的结果应该归因于钠离子的封端效应。由于钠离子的封端效应阻止了羧基基团的聚合, 碳源通过自组装转化为 2D 碳。

三个样品通过 XRD 测量进一步分析, 如图 3-2f 所示。所有样品都表现出两个峰值, 分别对应碳材料的(002)和(101)晶面^[78]。显然, SC-C 和 OSC-C 都呈

现出宽峰，表明形成了 2D 层状结构的碳材料。这一结果也与前述 TEM 图像分析一致。此外，CA-C 的峰强度明显高于 SC-C 和 OSC-C，暗示 CA-C 样品具有较高的石墨化程度。此外，SC-C 和 OSC-C 显示出类似的峰强度，表明酸处理后 SC-C 的晶体结构没有发生变化。显然，以上结果表明钠离子的封端效应在防止聚合反应发生中起到了至关重要的作用。因此，2D 碳材料通过自组装成功构建了出来。

(3) 氮气吸附-脱附图、拉曼光谱图和差热热重图分析

催化剂的详细结构特性通过氮气吸附-脱附和拉曼光谱测量进一步研究，如图 3-3 所示。在 BET 分析中，SC-C 和 OSC-C 分别表现出 297.56 和 $306.73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 BET 比表面积，而 CA-C 显示出非常小的 BET 比表面积，仅为 $0.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些结果表明，钠离子的封端效应促进了 2D 结构的形成和表面的暴露，从而增强了 BET 比表面积。此外，SC-C 和 OSC-C 显示出类似的平均孔径，分别为 18.50 和 16.53 nm ，表明 SC-C 和 OSC-C 碳颗粒的孔结构是介孔的。然而，CA-C 的平均孔径仅为 0.12 nm 。显然，SC-C 和 OSC-C 表现出类似的表面积和孔结构，表明钠离子封端有助于构建 2D 碳。

在拉曼光谱中（图 3-3c），所有样品都可见两个明显的峰。位于 1596 cm^{-1} 处的峰归因于 sp^2 -C 骨架的伸展，而位于 1346 cm^{-1} 处的峰则归因于缺陷或无序结构^[88]。根据文献，上述两个峰被描述为碳材料的 G 带和 D 带。如图 3-3c 所示，三个样品在 1346 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 处的峰强度比（ I_D/I_G ）分别为 0.78 、 1.12 和 0.85 。通常， I_D/I_G 的值代表一个样品的缺陷程度^[88]。明显地，SC-C 样品的 I_D/I_G （ 1.12 ）高于 CA-C（ 0.85 ），因此，与 CA-C 相比，SC-C 表面形成了更多的缺陷。在 SC-C 表面形成丰富的缺陷可能是由于洗涤后封端剂钠离子被移除留下的残余空位。相反，由于没有封端剂提供保护，CA-C 呈现出较少的缺陷。此外，OSC-C 样品的 I_D/I_G （ 0.78 ）低于 SC-C（ 1.12 ）。我们知道 OSC-C 样品是通过对 SC-C 样品进行酸处理得到的。因此，OSC-C 样品的 I_D/I_G 减小表明表面缺陷在一定程度上被填充。根据随后的 XPS 分析，填充物应该归因于嵌入的不饱和含氧官能团活性位点。

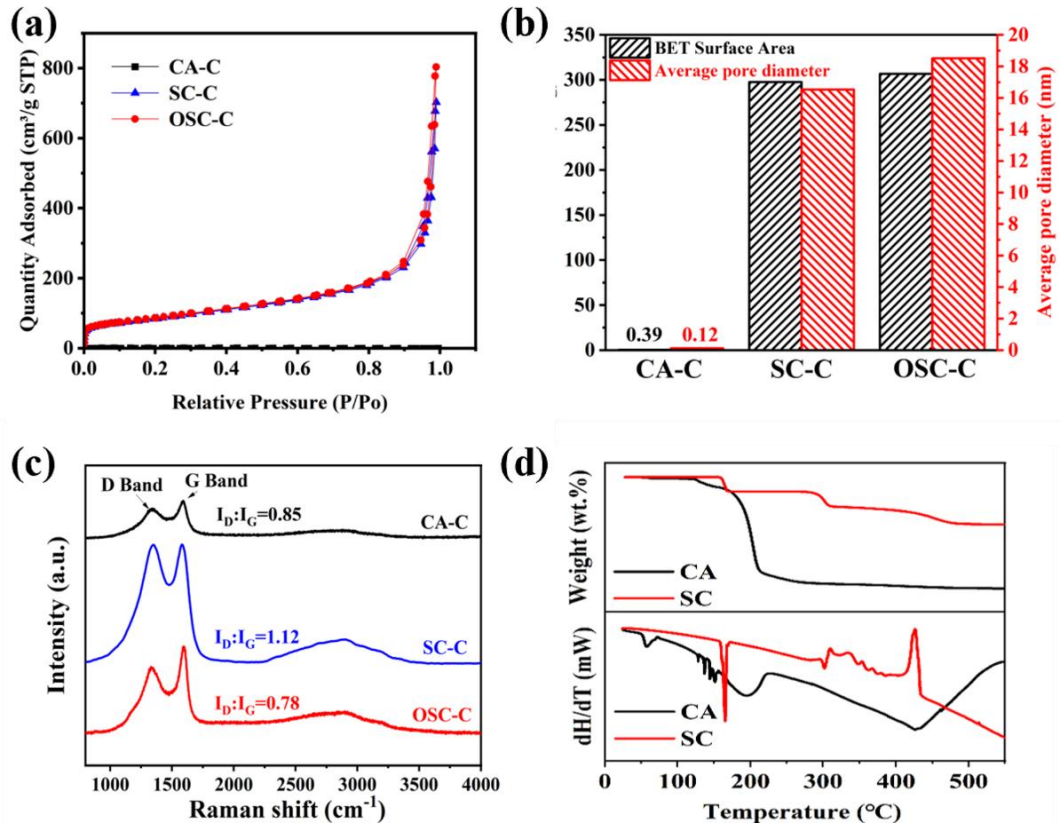


图 3-3 CA-C, SC-C, OSC-C 的(a) 氮气吸附-脱附图; (b) 吸附面积和平均孔容图; (c) 拉曼光谱图; (d) 差热热重分析图

Figure 3-3 For CA-C, SC-C, and OSC-C, the following are presented: (a) nitrogen adsorption-desorption isotherms, (b) specific surface area and average pore volume profiles, (c) Raman spectra, and (d) differential thermal analysis thermograms.

为了确定反应过程中 2D 碳结构的形成过程, 对 CA-C 和 SC-C 的原料 CA 和 SC 进行了 TG 和 DSC 测试。如图 3-3d 所示, 对于 CA 在 TG 过程中, 分别在 50 °C、120 °C、200 °C 和 430 °C 发生了四个失重步骤。根据 CA 的 DSC, 可以详细获取关于这些步骤的进一步分析。在 50 °C 的初始阶段, 样品中的物理吸附水被去除。随后, 在 120 °C 的第二阶段, 失重的相应部分应归因于结晶水。进入第三阶段的 200 °C, CA 分子在样品上聚集, 导致重量显著减少。在 430 °C 的最终炭化阶段, 几乎找不到重量损失, 表明聚集过程在炭化阶段之前已经完成。对于 SC 在 TG 过程中, 观察到在 160 °C、300 °C 和 430 °C 处三个明显的失重步骤。此外, 还使用 DSC 对 SC 进行了与 TG 的联合分析。在 160 °C 处的失重应归因于 SC 的结晶水。随后, SC 在 300 °C 处同时表现出失重峰和吸热峰, 这应归因于 SC 分子的自组装缩聚。在这个阶段, 由于钠离子的

封端作用，聚缩过程没有完全进行，为与组装前体形成 2D 碳提供了机会。经过自组装缩聚，得到的中间体在 430 °C 处碳化。根据氮气吸附-脱附、拉曼和 TG-DSC 分析，可以得出结论，引入钠离子可以构建具有大量表面缺陷的 2D 碳。

(4) FT-IR 和 XPS 分析

为了检测三种样品上活性位点的种类和含量，进行了 FT-IR 和 XPS 光谱测试（图 3-4b-d）。如 FT-IR 光谱所示（图 3-4a），所有样品在 1400 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 处均呈现出三个明显的峰，分别对应于 O=C-O、C=O 和 -OH 键^[87]。显然，有两种类型的不饱和含氧官能团（O=C-O、C=O），预计会成为活性位点。仔细观察可以发现，OSC-C 的 C=O 基团强度高于 CA-C 和 SC-C 的 C=O 基团，表明 OSC-C 表面形成了更多的活性位点。

为了进一步确定制备方法对活性位点含量的影响，对三种样品进行了高分辨率 XPS 测试（图 3-4b-f）。如 C 1s 光谱所示（图 3-4b），所有样品均可以拟合为五个峰，分别对应于 C=C、C-C、C-O、C=O 和 COOH，其能量分别为 284.8、285.0、286.5、288.4 和 291.0 eV^[90]。为了检测各种样品的活性位点含量，放大了不饱和含氧官能团的相应峰值；结果如图 3-4c 所示。显然，三种样品中 C=O 和 COOH 的含量顺序为：OSC-C > SC-C > CA-C。它们的相关定量数据也在图 3d 中提供。如图所示，CA-C、SC-C 和 OSC-C 上的 C=O 含量分别为 3.8%、5.5% 和 7.3%。显然，C=O 的含量顺序为：CA-C < SC-C < OSC-C。此外，COOH 也呈现出类似的结果：CA-C（3.6%）< SC-C（9.4%）< OSC-C（11.7%）。O 1s 光谱中的三个氧族群也出现了类似的结果（图 3e）。中心波峰分别位于 531.8、533.0 和 534.0 eV 处，对应于 COOH、C-O 和 C=O 基团^[88]。相应的定量数据也在图 3f 中给出。显然，两种不饱和含氧官能团（COOH 和 C=O）的含量均与 C 1s 峰的顺序相符：CA-C < SC-C < OSC-C。

通过对 FT-IR 和 XPS 的分析，不难发现，构建 2D 碳和离子封端的策略均有助于提高不饱和含氧官能团的含量。由于引入离子封端阻止了 SC 分子的多聚反应，从而减少了氧逃逸的机会，更多的不饱和含氧官能团保留在形成的 2D 碳（SC-C）上。此外，在洗去封端离子后，出现了大量的缺陷。随后，通过硝酸处理，OSC-C 样品的缺陷上嫁接了比 SC-C 更多的不饱和含氧官能团。

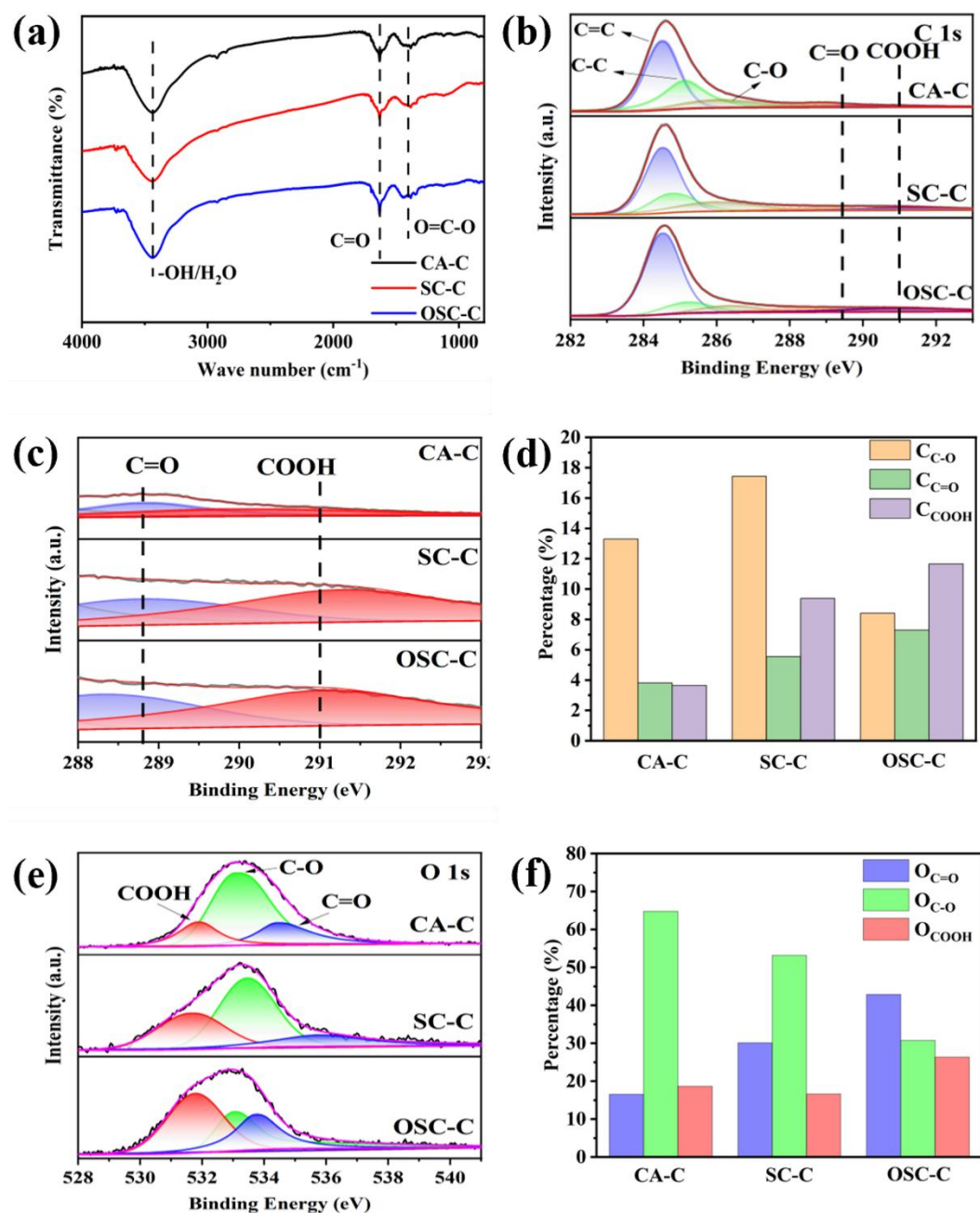


图 3-4 CA-C、SC-C、OSC-C 的(a) FT-IR 光谱图; (b-d) XPS C 1s 和 C 1s 放大图以及组分分布图; (e-f) XPS O 1s 图和组分分布图

Figure 3-4 For CA-C, SC-C, and OSC-C, the following are provided: (a) FT-IR spectra, (b-d) XPS C 1s spectra with magnified views and component distribution charts, and (e-f) XPS O 1s spectra with component distribution charts.

因此，通过离子封端和缺陷羰基化策略成功获得了富含不饱和含氧官能团的 2D 碳。由于 C=O 和 COOH 作为 2e⁻ ORR 的主要活性位点，这一趋势可能解释了不饱和含氧官能团/OSC-C 样品在随后的电化学评估中表现出的高活性。

3.3.2 样品电催化性能研究

如图 3-5a 所示, 在饱和 O_2 的 0.1 M KOH 溶液中, 观察了 CA-C、SC-C 和 OSC-C 在 1600 rpm 下的线性扫描伏安法 (LSV) 曲线。在这三种碳材料中, OSC-C 显示出最高的盘电流 ($-4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和环电流 ($2.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

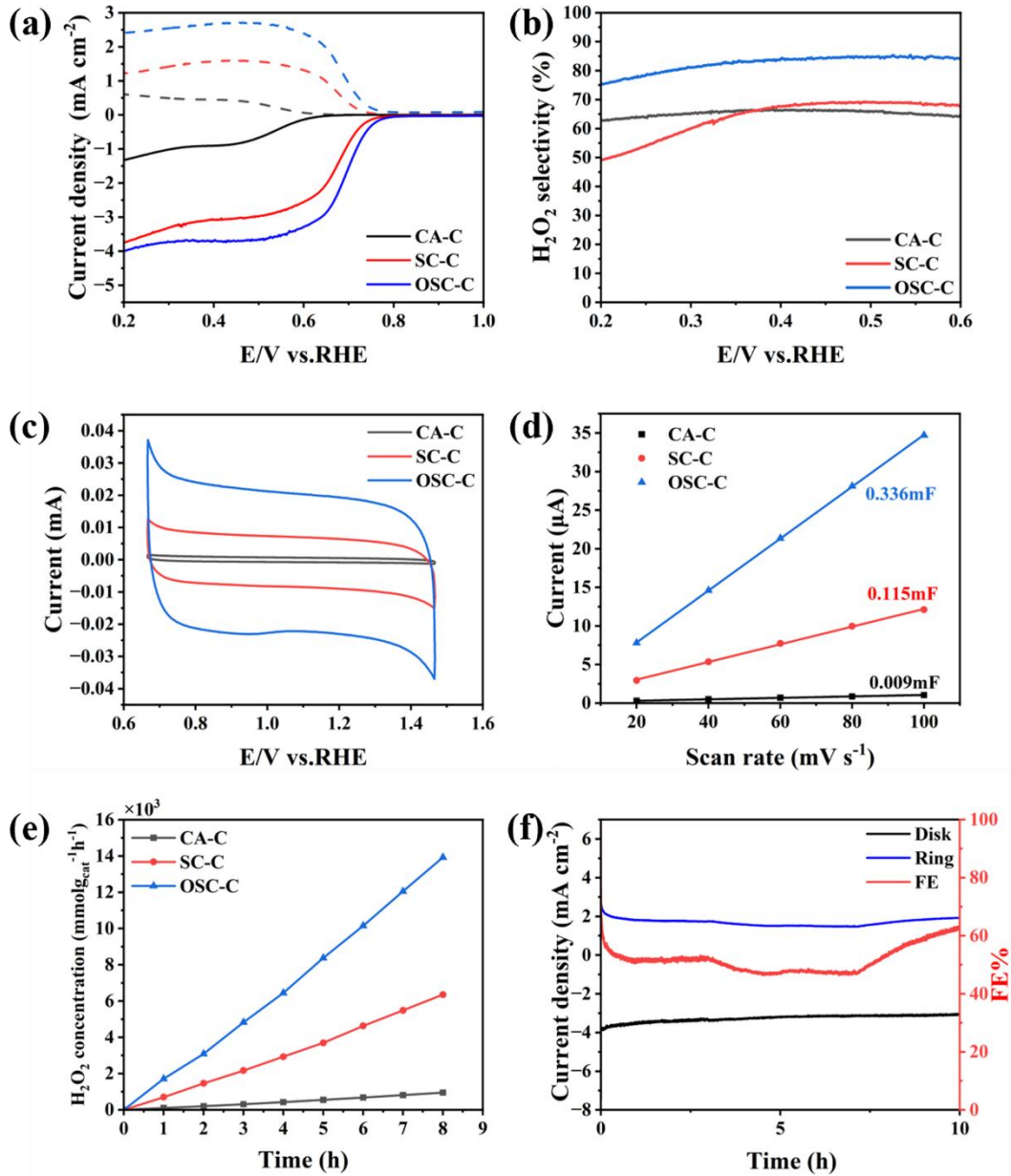


图 3-5 CA-C、SC-C、OSC-C 的电化学性能: (a) LSV; (b) 过氧化氢选择性; (c) 氮气饱和状态下的 CV 曲线; (d) ECSA 曲线; (e) 产量; (f) 稳定性

Figure 3-5 The electrochemical performance of CA-C, SC-C, and OSC-C is evaluated through: (a) LSV, (b) hydrogen peroxide selectivity, (c) CV curves under nitrogen-saturated conditions, (d) ECSA curves, (e) H_2O_2 yield, and (f) stability.

与原始的 CA-C 相比，OSC-C 在 $0.78 \text{ V}_{\text{RHE}}$ （定义为环电流密度为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的电位）处显示出明显改善的 ORR 活性和起始电位^[80]。这样的结果应该归因于 OSC-C 具有由其 2D 碳结构引起的高电子传输能力。 $\text{H}_2\text{O}_2\%$ 可以在图 3-5b 中观察到。明显地， $\text{H}_2\text{O}_2\%$ 的顺序为：CA-C（62%）< SC-C（65%）< OSC-C（84%）。OSC-C 的高选择性应归因于 2D 碳表面存在大量的不饱和含氧官能团。在催化剂的电化学活性表面积（ECSA）的 CV 曲线中（图 3-5c 和 3-5d），CA-C、SC-C 和 OSC-C 的电双层电容分别为 0.009 、 0.115 和 $0.336 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，与 BET 结果一致。换句话说，与 CA-C 相比，SC-C 的催化剂的 ECSA 增加了约 10 倍，而 OSC-C 增加了约 30 倍，这有助于增加 SC-C 和 OSC-C 的活性。

最后，在恒定电位为 $0.3 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 的分隔式 H 型电解池中，还分别测量了在 CA-C、SC-C 和 OSC-C 上产生 H_2O_2 的实际产量。与 CA-C 和 SC-C 相比，在研究的电位范围内（见图 3-5e），OSC-C 表现出了最高的质量归一化 H_2O_2 产率，为 $1700 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{catalyst}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。此外，在 OSC-C 上获得了非常高的 H_2O_2 选择性（84%）和长达 10 小时的长期稳定性（见图 3-5f）。环电流密度和盘电流密度也分别出现在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $-4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处。以上结果表明，在碱性溶液中，通过合成得到的 OSC-C 具有实现 H_2O_2 产量的活性和稳定性的巨大潜力。

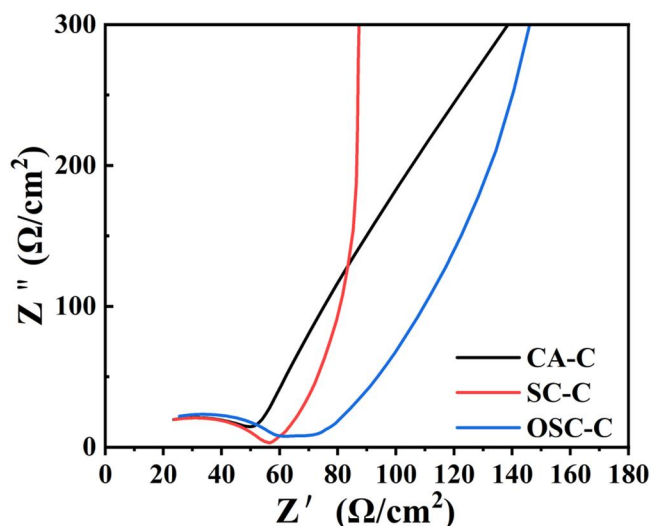


图 3-6 CA-C、SC-C、OSC-C 的阻抗图

Figure 3-6 The EIS performance of the CA-C, SC-C, and OSC-C.

另外为了对合成的 2D 碳基材料的电阻，电导率进行探讨，进行了交流阻抗测试（见图 3-6），表明随着氧含量的提升，电导率会轻微下降。

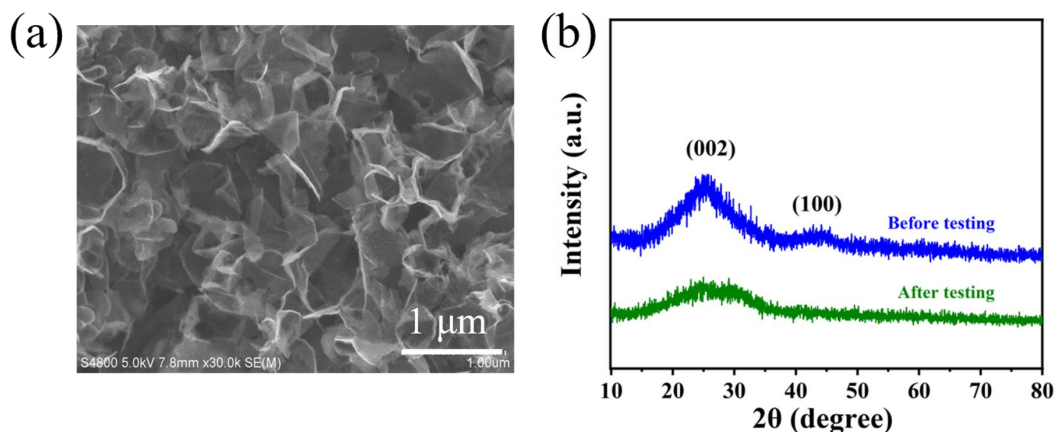


图 3-7 OSC-C 的 (a) SEM 和 (b) XRD 图

Figure 3-7 (a) SEM and XRD images of the OSC-C sample

最后对反应 10h 后的样品进行了 SEM 和 XRD 测试，结果表明样品在经过反应后依然能够维持形貌。

3.4 结论

综上所述，通过离子封端和缺陷羰基化策略，成功构建了具有丰富不饱和含氧官能团活性位点（OSC-C）的超薄 2D 碳材料（10nm）。在 $4.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下，超薄的 2D 碳结构非常有利于提高电子转移性能，而 2D 碳表面丰富的不饱和含氧官能团有助于将 H_2O_2 的选择性提高至 84%。并且在这种结构中也出现了具有长期稳定性（10h）的高实用 H_2O_2 产率（ $1700\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ）催化剂。

总的来说本研究为构建具有丰富不饱和含氧官能团活性位点的新型超薄 2D 碳材料提供了一种新的策略。我们相信，这项工作不仅为 2D 碳基结构的设计展示了一个新的方向，而且为不饱和含氧官能团/2D 碳在气液固三相电催化系统中的应用提供了线索。

第 4 章 光照诱导构筑富羰基 0D@2D 碳基材料制备及其电催化制双氧水性能研究。

4.1 引言

目前，全球公共卫生危机、环境退化和能源供应短缺仍然是一个重大问题，开发环境友好型化学品和能源储存物质尤为重要。过氧化氢（ H_2O_2 ）是一种绿色氧化剂和高效、清洁的储能材料，广泛应用于纸浆漂白^[105,106]、化学合成^[107,108]、医疗消毒^[109]和废水处理^[110,111]。与其他产品不同，过氧化氢反应的唯一副产物是水，它不会产生任何其他污染。如今过氧化氢的工业生产过程主要是能源密集型蒽醌氧化^[3]，为了实现可持续的绿色发展战略，人们将目光转向了电催化合成过氧化氢上。

现有的电催化合成过氧化氢的催化剂主要分为以下几种：贵金属及其合金^[112-114]、非贵金属过渡金属^[115-117]、碳材料^[118-120]、单/双原子催化剂^[121-123]和共价有机框架（COFs）^[124]。其中碳材料因为具备成本低、制备简单、易于规模化生产成为电催化合成过氧化氢的首要选项。对于纯碳催化剂，它们与含氧中间体的相互作用较弱，导致 ORR 活性较低。而碳的电子结构是中间体与催化剂表面结合能的内在因素，对催化剂的活性影响较大。最近研究显示，现有的改变碳材料电子结构的方法主要是用浓硝酸、浓硫酸和过氧化氢等强氧化剂、空气煅烧和电化学方法进行氧化^[66-68]。这些方法极为容易破坏碳材料的形态，尤其是具有高传质能力和电荷传输能力的 2D 碳材料。碳量子点是具有富含氧基团的纳米材料，能够作为 2e^- ORR 的活性位点，却存在电子传输能力不足和不易规模化制备成为催化剂的缺点。因此，若能在具有丰富的缺陷 2D 碳基材料表面，实现高密度量子点的嫁接，则不仅有望消除碳量子点电子传输的不足而且能提高 2D 碳材料的活性密度。

为了实现高性能电催化制双氧水碳基材料，本章中提出一种新型的光照量子点负载的超薄 2D 碳基材料策略。为了构建 2D 碳基材料，利用钠离子的封端作用进行热解，在高温碳化后得到表面富含钠离子的 2D 碳基材料。经过洗涤脱除表面钠离子，便可获得富含缺陷的 2D 碳基材料。随后，通过混合 2D 碳基材料和碳量子点并进行光照，使碳量子点嫁接在 2D 碳上。通过该方法构建的

具有高密度不饱和含氧官能团活性位点的 2D 碳基材料展示出优异的双氧水电催化活性和选择性。

4.2 实验部分

4.2.1 材料

三水合柠檬酸钠、D -(+)-葡萄糖、盐酸和硝酸均从中国医药集团化学试剂有限公司购得。柠檬酸则是从无锡市亚盛化工有限公司购得。所有试剂均为分析纯，并在使用前未经纯化处理。所有溶液均采用去离子水配制而成。在使用前，从苏州科盛和公司购得的碳布经过三次乙醇清洗。透析使用美国杰乐普 MD34-4000 透析袋。

4.2.2 催化剂前体的制备

将 5 g 的三水合柠檬酸钠 (SC) 放入刚玉瓷舟中，在 Ar 气氛 (400 mL/min) 下以 700 °C 的温度 (加热速率为 5 °C/min) 下进行碳化处理 3 h。在自然冷却至室温后，样品用 50 mL 浓盐酸和 450 mL 去离子水的混合溶液洗涤，然后用去离子水再次洗涤，并通过吸引过滤分离。完成后，样品在 70 °C 下干燥。由三水合柠檬酸钠制得的样品命名为 2D。

将 4g D -(+)-葡萄糖与 40mL 去离子水放入反应釜中 180 °C 水热 12 h，将反应获得的产物转移至 MD34-4000 透析袋中透析 12 h 获得透析液。

4.2.3 催化剂的制备

将 SC-C 与所获得的透析液混合均匀并分为两份，一份进行 1 h 的搅拌后并用去离子水洗涤抽滤，在 70°C 下干燥后得到 0D/2D；另一份进行 1 h 的搅拌和氙灯光照后用去离子水洗涤抽滤，在 70°C 下干燥后获得 0D@2D。

4.2.4 表征方法

本文通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800, Japan) 检测所获得的样品的形态；通过 Micromeritics 设备 (ASAP 2460 3.01, Micromeritics Co., USA) 在 -196.15 °C 下测试氮吸附-解吸等温线。根据 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 法计算比表面积，并通过 Barrett Joyner-Halenda 法估计孔径分布。样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱在配备有 Cu K α 辐射 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) 和 Lynx eye 一维探测器 (Bruker D8 advance, Bruker Co., Germany) 的 Bruker D8-Advanced X 射线衍

射仪上获得。通过傅立叶变换红外光谱（FTIR，Thermo Nicolet iS20）测试化学基团。通过 X 射线光电子能谱（XPS，ESCALAB Qxi，Thermo VG Scientific Co.，USA）和拉曼光谱（inVia Reflex Evolution Confocal Raman system，Renishaw Co.，Britain）测定材料的表面官能团、化学组成和原子百分比。采用配备 AM-1.5 G 滤光片的 300W Xe 灯作为光源。紫外分光光度计（UV-2600，Metash instruments Co.，Shanghai）测定过氧化氢产量。

4.2.5 电催化产过氧化氢测试

同第 3 章。

4.3 结果与讨论

4.3.1 样品表征与分析

(1) SEM 与 TEM 分析

为了进一步分析 2D 与碳量子点的微观结构，分别对 2D、0D//2D 和 0D@2D 进行了 SEM 和 TEM 表征，如图 4-1（a, c, e）所示是三种样品的 SEM 图像：其中 2D 样品展现出超薄二维碳的形貌，0D//2D 的样品形貌和 2D 对比变化并不显著，而 0D@2D 却可以明显观察到有点状碳负载在超薄碳上。如图 4-1（b, d, f）所示是三种样品的 TEM 图像，其中图 4-1d 和图 4-1f 图像中右上角包含其 HRTEM 图像：样品 2D 的表面较为光滑，并且厚度也较薄。样品 0D/2D 上开始出现不明显的点状碳结构，表明有少量的 0D 碳吸附在 2D 碳上，根据高分辨透射电镜图像可以观察到具有明显边界的 0D 碳附着在 2D 碳表面，这一结果表明搅拌处理成功使 0D 碳吸附在超薄 2D 纳米碳上。样品 0D@2D 上有更多明显的点状碳结构出现，表明有大量的 0D 碳吸附在 2D 碳上，根据高分辨透射电镜图像可以清晰的观察到 0D 碳与 2D 碳紧密的结合在一起，并且边界也较为模糊，这一结果证实了光辐照处理成功令 0D 碳和 2D 碳产生更加密切的联系。

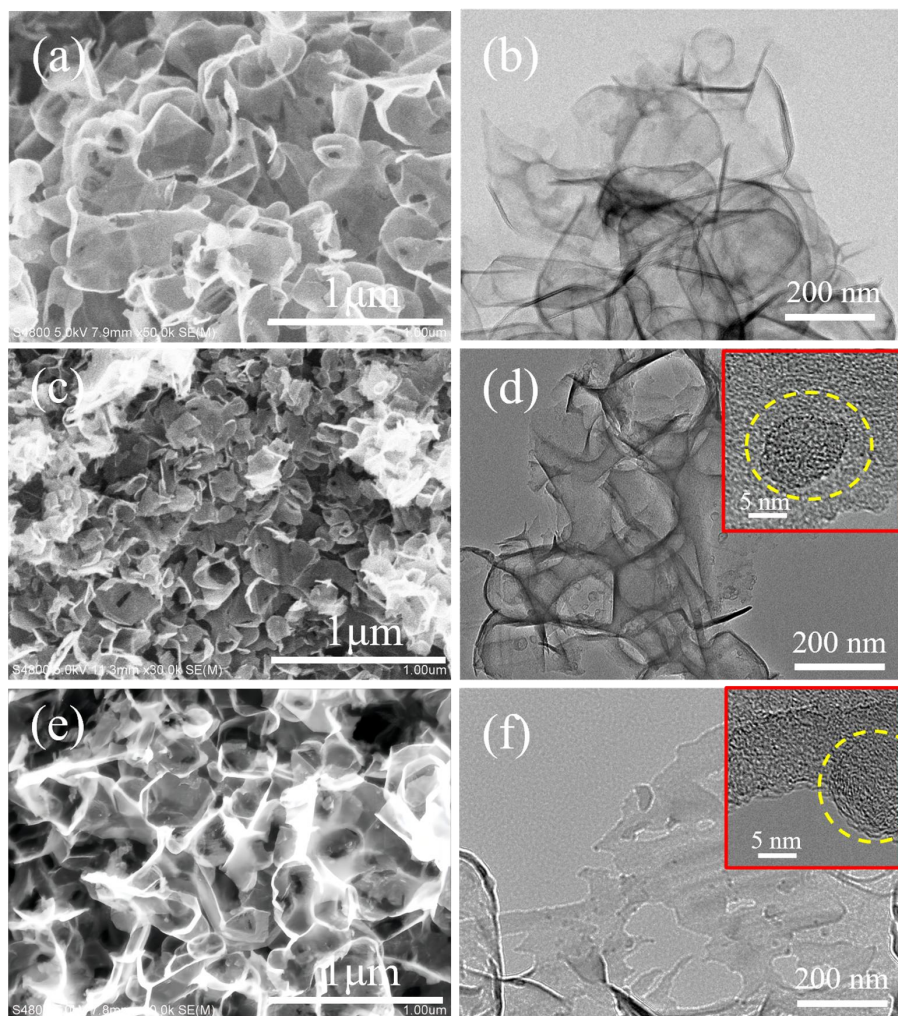


图 4-1 2D, 0D/2D, 0D@2D 的(a, c, e) SEM 图像; (b, d, f) TEM 图像

Figure 4-1 The SEM images of 2D, 0D/2D, and 0D@2D are presented in (a, c, e), while the TEM images are provided in (b, d, f).

(2) XRD 分析

三个样品通过 XRD 测量进一步分析, 如图 4-2 所示。所有样品都表现出两个峰值, 分别对应碳材料的(002)和(101)晶面^[78]。显然, 三个样品都呈现出宽峰, 表明全为 2D 层状结构的碳材料。这一结果也与前述 TEM 图像分析一致。由于 0D/2D 和 0D@2D 显示出类似的峰强度, 表明光照后 0D@2D 的晶体结构没有发生变化。此外, 2D 的峰强度明显高于 0D/2D 和 0D@2D, 显然这表明通过物理混合搅拌和光照两种方法都能使 2D 碳晶体产生变化。

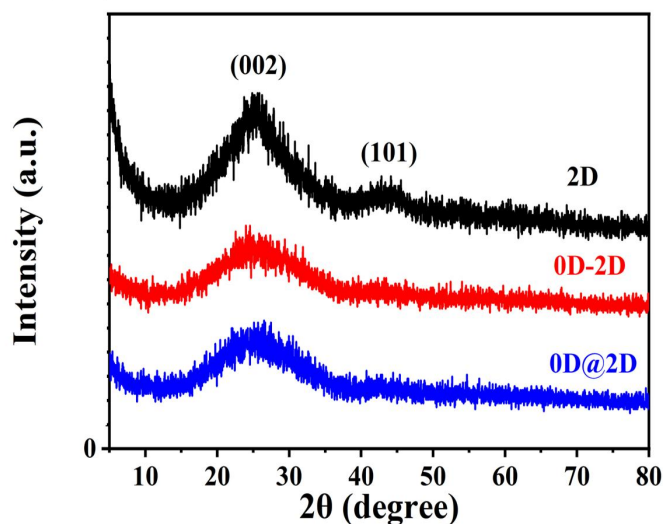


图 4-2 样品 2D, 0D/2D, 0D@2D 的 XRD 图像

Figure 4-2 the XRD images of 2D, 0D/2D and 0D@2D.

(3) FT-IR 分析

图 4-3 为样品的 FT-IR 图, 由图可见所有样品在 1400 cm^{-1} 、 1700 cm^{-1} 和 3400 cm^{-1} 处均显示红外吸收峰, 根据文献可知他们分别归属于 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 键^[87]。

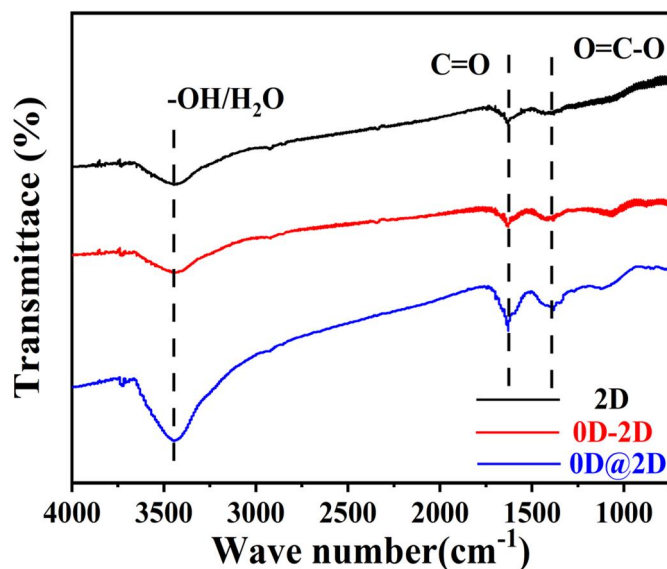


图 4-3 样品 2D, 0D/2D, 0D@2D 的 FT-IR 图像

Figure 4-3 the FT-IR images of 2D, 0D/2D and 0D@2D.

显然, 三个样品均含有两种类型的饱和含氧官能团($\text{O}=\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$)。更为重要的是, 光照处理后的样品 0D@2D 表面的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 峰值要显著高于未光照的样品 2D 和 0D/2D 所对应的峰值。而与碳量子点混合搅拌后的

0D/2D 与 2D 的峰值变化不大。这一结果表明光照处理明显有助于提升活性位点即含氧基团的形成。

(3) 拉曼分析

在拉曼光谱中，所有样品都可见两个明显的峰。位于 1596 cm^{-1} 处的峰归因于 $\text{sp}^2\text{-C}$ 骨架的伸展，而位于 1346 cm^{-1} 处的峰则归因于缺陷或无序结构^[88]。上述两个峰被分别描述为 G 和 D 带。如图 4-4 所示，三个样品在 1346 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 处的峰强度比 (I_D/I_G) 分别为 0.77、0.84 和 0.89。

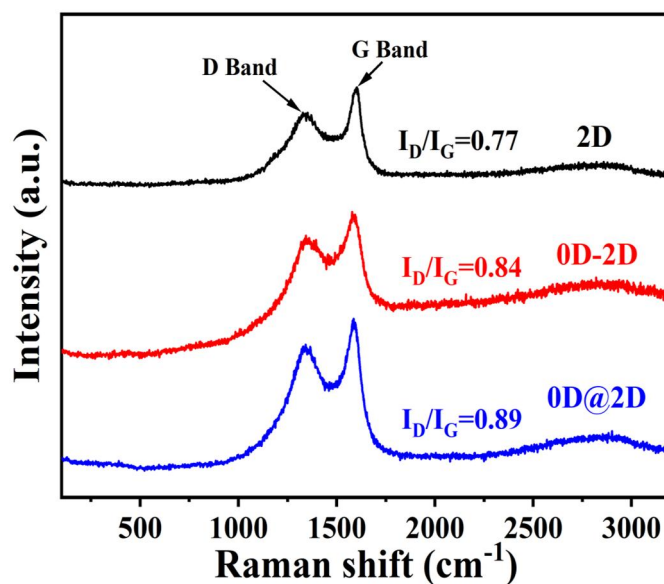


图 4-4 样品 2D, 0D/2D, 0D@2D 的拉曼图像

Figure 4-4 the Raman spectra of 2D, 0D/2D and 0D@2D.

通常， I_D/I_G 的值代表一个样品的缺陷程度^[88]。明显地，0D@2D 样品的 I_D/I_G (0.89) 高于 2D (0.77)，因此，与 2D 相比，0D@2D 表面形成了更多的缺陷。在 0D@2D 表面形成丰富的缺陷可能是由于光照所引入的碳量子点造成的。相反，由于没有进行光照处理，碳量子点没有与 2D 碳结构产生牢固的化学键连接就很容易在搅拌过程中脱除所以 0D/2D 相较于 0D@2D 呈现出较少的缺陷。此外，0D/2D 样品的 I_D/I_G (0.84) 高于 2D (0.77)。0D/2D 样品是通过 对 2D 样品进行混合碳量子点处理得到的，碳材料本身对碳量子点存在一定的吸附作用，因此，0D/2D 样品的 I_D/I_G 增加表明碳量子点成功吸附在表面。根据随后的 XPS 分析，不同的结合方式所引入的氧含量也会产生差异。

(4) 氮气吸附脱附曲线和平均孔径大小分析

催化剂的详细结构特性通过氮气吸附-脱附进一步研究，如图 4-5a 所示。在 BET 分析中，2D 和 0D/2D 分别表现出 297.56 和 $240.36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 BET 比表面积，而 0D@2D 显示出最小的 BET 比表面积，仅为 $122.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些结果表明，随着碳量子点与超薄 2D 碳结合的不断深入，BET 比表面积也在不断减小。

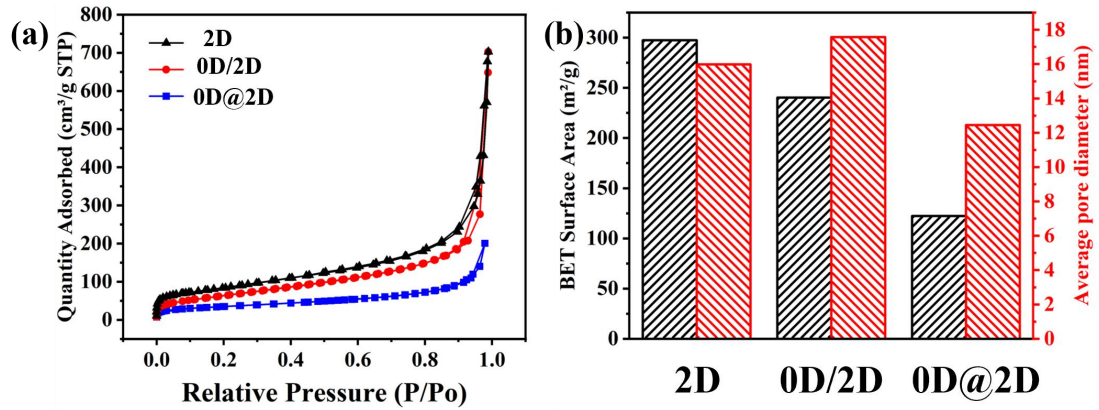


图 4-5 2D, 0D/2D, 0D@2D 的(a) 氮气吸附脱附曲线和(b) 平均孔径大小图像

Figure 4-5 2D, 0D/2D and 0D@2D images of (a) nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) average pore size distribution

此外，三个样品显示出类似的平均孔径，如图 4-5b 所示分别为 15.98、17.57 和 12.44 nm，表明三者碳颗粒的孔结构是介孔尺寸。显然，可能是介孔尺寸的量子点填补了 0D/2D 与 0D@2D 的孔结构导致两者 BET 面积的下降。

(5) XPS 分析

为了进一步确定制备方法对氧活性位点含量的影响，对三种样品进行了高分辨率 XPS 测试（图 4-6）。总光谱如图 4-6a 所示，光照处理过后的 0D@2D 样品的氧含量（11.38%）要明显高于 0D/2D（9.52%）和 2D（3.75%），这说明碳量子点为 2D 碳引入了更多的含氧活性位点。如 C 1s 光谱所示（图 4-6c），所有样品均可以拟合为五个峰，分别对应于 C=C、C-C、C-O、C=O 和 COOH，其能量分别为 284.8、285.0、286.5、288.4 和 291.0 eV^[90]。显然，三种样品中 C=O 和 COOH 的含量顺序为：0D@2D > 0D/2D > 2D。它们的相关定量数据也在图 4-6d 中提供。如图所示，2D、0D/2D 和 0D@2D 上的 C=O 含量分别为 5.8%、8.79% 和 11.36%。显然，C=O 的含量顺序为：2D < 0D/2D < 0D@2D。此外，COOH 也呈现出类似的结果：2D（9.1%）< 0D/2D（9.45%）< 0D@2D（9.81%）。O 1s 光谱中的三个氧峰也出现了类似的结果（图 4-6e）。

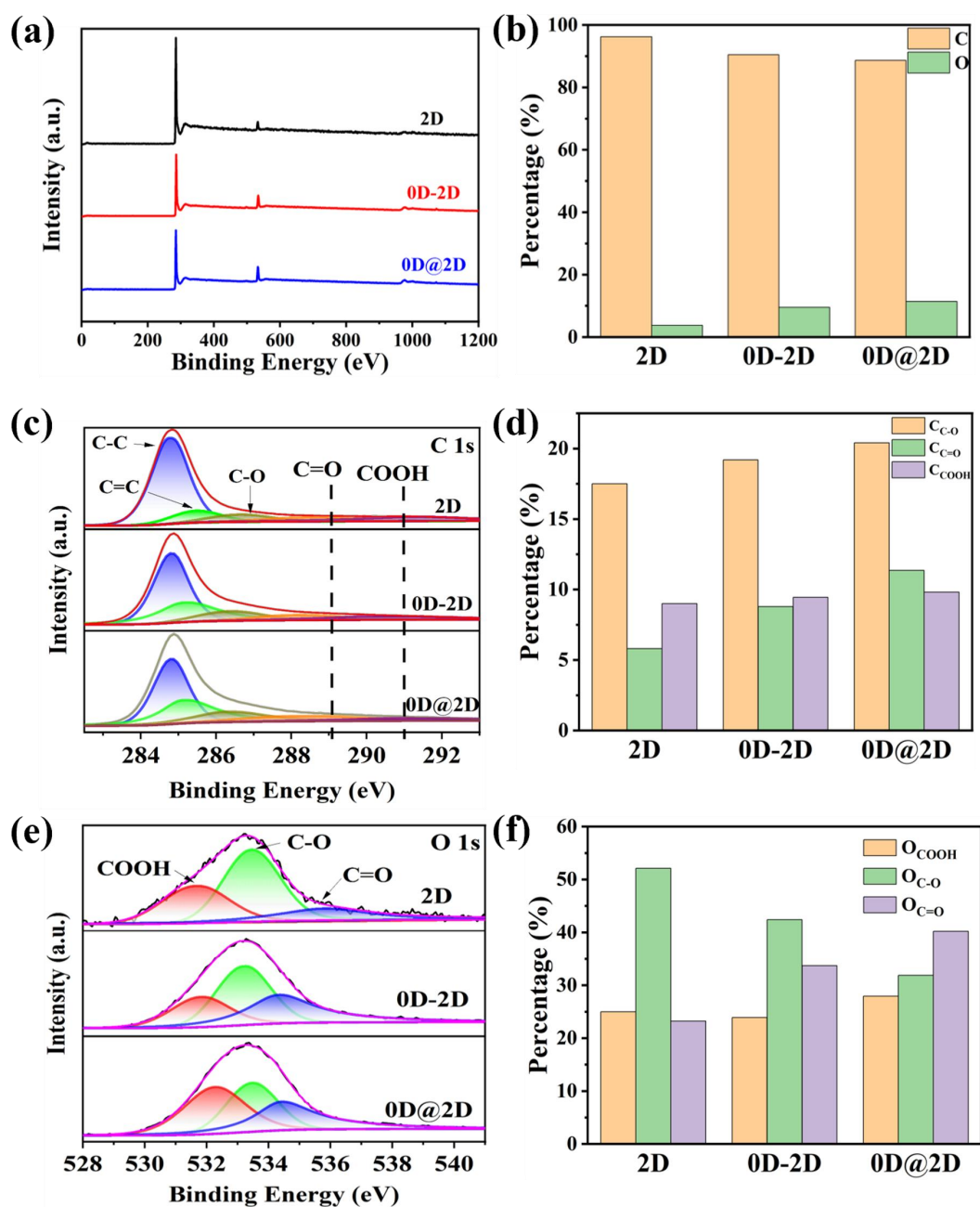


图 4-6 2D, 0D/2D, 0D@2D 的(a) XPS 总图; (b) 氧组分含量图像; (c-d) XPS C1s 图与组分含量图; (e-f) XPS O1s 图与组分含量图

Figure 4-6 2D, 0D/2D and 0D@2D images of (a) overall XPS survey spectra, (b) images of oxygen component content, (c-d) XPS C1s spectra and component content, and (e-f) XPS O1s spectra and component content

中心波峰分别位于 531.8、533.0 和 534.0 eV 处，对应于 COOH、C-O 和 C=O 基团^[88]。相应的定量数据也在图 4-6f 中给出。显然，两种不饱和含氧官能

团（COOH 和 C=O）的含量均与 C 1s 峰的顺序相符： $2D < 0D/2D < 0D@2D$ 。通过对 FT-IR 和 XPS 的分析，不难发现，搅拌和光照引入的碳量子点均有助于提高不饱和含氧官能团的含量。其中由于光照过程中碳量子点与 2D 碳形成了更为紧密的化学键，从而减少了量子点的脱附，更多的不饱和含氧官能团以碳量子点形式保留在 2D 碳（2D）上。此外，在搅拌过程中存在物理吸附的碳量子点，这也是 0D/2D 也同样具有较高氧含量的重要原因。最终通过引入碳量子点光照获得了富含不饱和含氧官能团的 2D 碳。由于 C=O 和 COOH 作为 $2e^-$ ORR 的主要活性位点，这一趋势可能解释了氧含量较高的 0D@2D 样品在随后的电化学评估中表现出的高活性的原因。

4.3.2 样品电催化性能研究

如图 4-7a 所示，在饱和 O_2 的 0.1 M KOH 溶液中，观察了 2D、0D/2D 和 0D@2D 在 1600 rpm 下的线性扫描伏安法（LSV）曲线。在这三种碳材料中，0D@2D 显示出最高的环电流（ $3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）。与原始的 2D 相比，0D@2D 在 $0.75 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 处显示出明显改善的 ORR 活性和起始电位^[80]。这样的结果应该归因于 0D@2D 负载碳量子点的 2D 碳结构自身的高电子传输能力。过氧化氢选择性和转移电子数可以在图 4-7b 和图 4-7c 中观察到。

明显地，过氧化氢选择性的顺序为： $2D (65\%) < 0D/2D (82\%) < 0D@2D (95\%)$ ，符合转移电子数的特征，证实了经过光照的 0D@2D 主要反应为二电子反应。0D@2D 的高选择性应归因于 2D 碳表面存在大量的碳量子点所引入的不饱和含氧官能团。此外，为了对 ORR 过程获得更多见解，对样品进行了 CV 测试。从图 4-7d 中可以看出，0D@2D 具有最大的 CV 面积，表明 0D@2D 拥有最多的电活性位点^[125]。

最后，在恒定电位为 $0.3 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 的分隔式 H 型电解池中，还分别测量了在 SC-C、MSC-C 和 0D@2D 上产生 H_2O_2 的实际产量。与 SC-C 和 MSC-C 相比，在研究的电位范围内（见图 4-7e），0D@2D 表现出了最高的质量归一化 H_2O_2 产率，约为 $800 \text{ mmol} \cdot \text{g}_{\text{catalyst}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

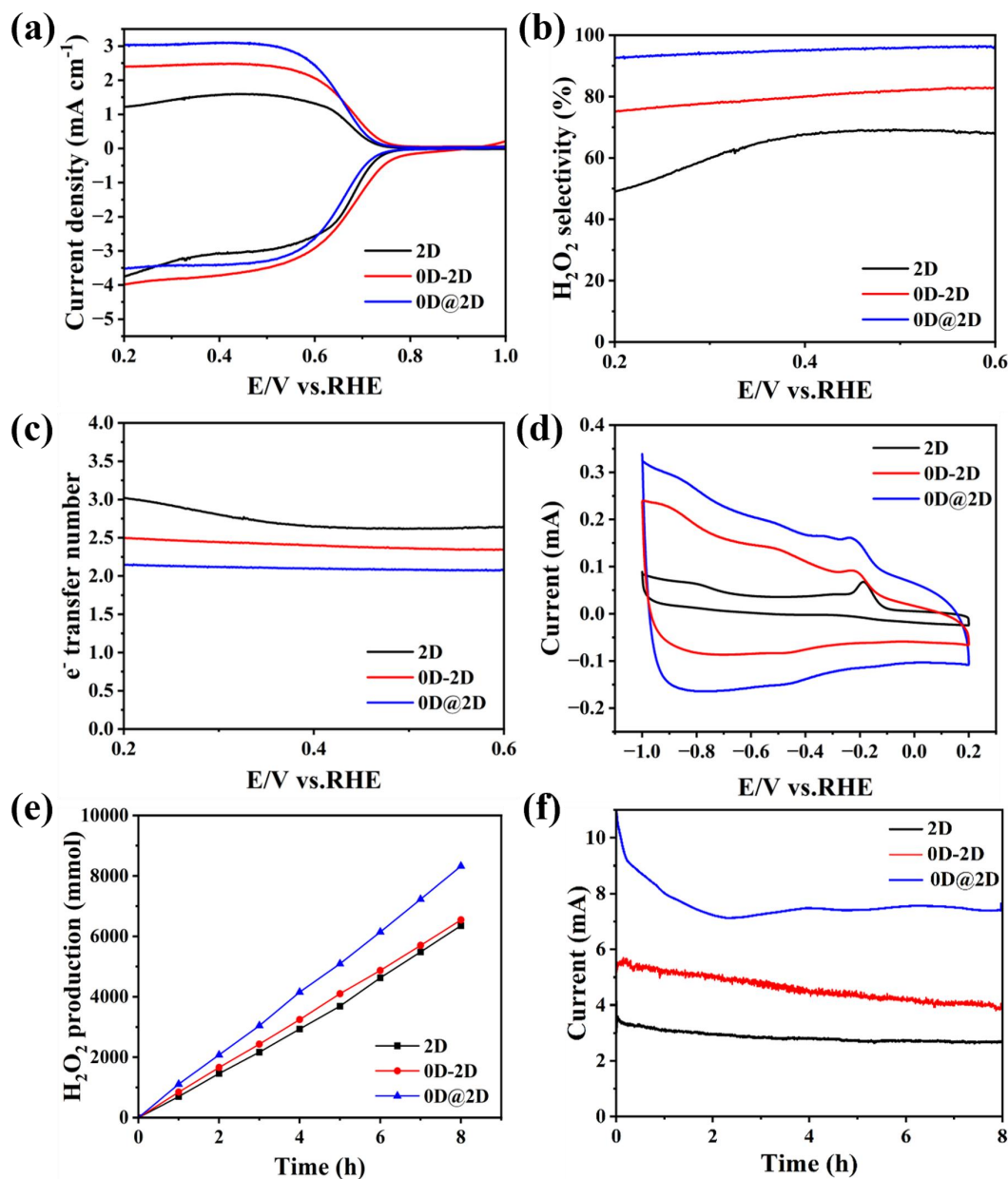


图 4-7 样品 2D、0D/2D 和 0D@2D 的电化学性能: (a) LSV; (b) 过氧化氢选择性; (c) 转移电子数; (d) 氧气饱和状态下的 CV 曲线; (e) 产量; (f) 稳定性

Figure 4-7 The electrochemical performance of samples 2D, 0D/2D and 0D@2D : (a) Linear Sweep Voltammetry (LSV), (b) H_2O_2 Selectivity, (c) Electron Transfer Number, (d) CV curves under oxygen-saturated conditions, (e) H_2O_2 Yield, and (f) Stability.

此外, 在 0D@2D 上获得了非常高的 H_2O_2 选择性 (94%) 和长达 8 小时的长期稳定性 (见图 4-7f)。以上结果表明, 在碱性溶液中, 通过合成得到的 0D@2D 具有实现 H_2O_2 产量的活性和稳定性的巨大潜力。

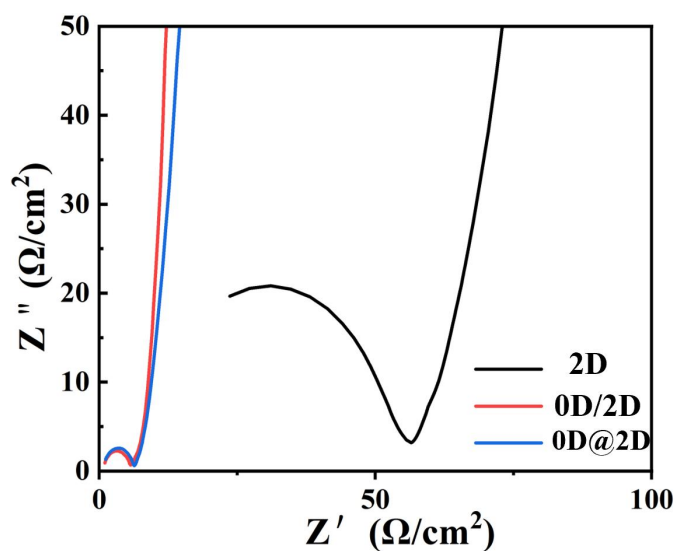


图 4-8 2D、0D/2D 和 0D@2D 的阻抗图

Figure 4-8 The EIS performance of the 2D, 0D/2D and 0D@2D.

另外为了对合成的 2D 碳基材料的电阻，电导率进行探讨，进行了交流阻抗测试（见图 4-8），随着 0D 碳的引入，阻抗会减小，意味着更多的电子传输通道被成功构建。

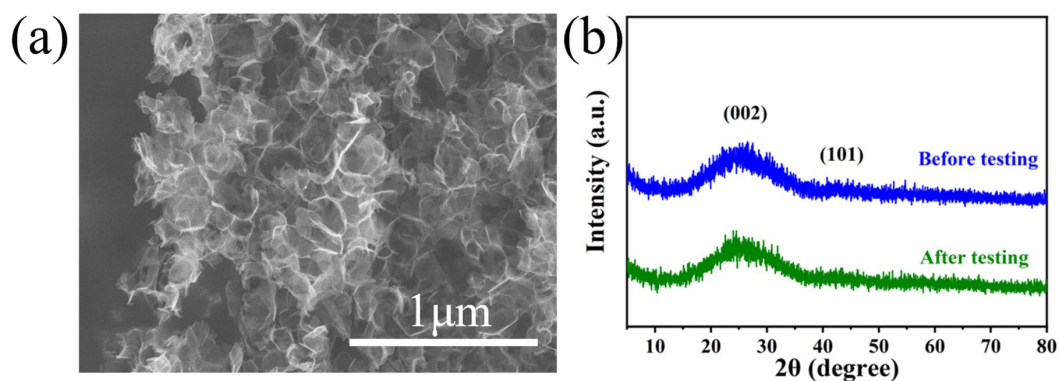


图 4-9 0D@2D 反应后的 (a) SEM 和 (b) XRD 图

Figure 4-9 (a) SEM and XRD images of the 0D@2D sample

最后对反应 8h 后的样品进行了 SEM 和 XRD 测试，结果表明样品在经过反应后依然能够维持形貌。

4.4 结论

综上所述，通过光照引入策略，成功构建了具有丰富不饱和含氧官能团活性位碳量子点的超薄 2D 碳材料。在 $3.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下，超薄的 2D 碳结构非常有利于提高电子转移性能，而 2D 碳表面引入的丰富的不饱和含氧官能团有助于将 H_2O_2 的选择性提高至 94%。并且在这种结构中也出现了具有长期稳定性（8 h）的高实用 H_2O_2 产率（ $800 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）催化剂。

总的来说本研究为构建具有丰富不饱和含氧官能团活性位量子点的新型超薄 2D 碳材料提供了一种新的策略。我们相信，这项工作不仅为 2D 碳基材料的结构设计展示了一个新的方向，而且为不饱和含氧官能团/2D 碳在气液固三相电催化系统中的应用提供了线索。

第5章 结论

本文选用价格低廉、无毒无害的碳材料，通过水热、原位自组装热解、酸处理缺陷碳基化和光照引入不饱和含氧基团的方式来制备2D结构碳材料从而提高电催化合成过氧化氢性能。通过SEM、XRD、FT-IR、EPR、XPS、CV、LSV和*i-t*等表征手段研究分析其物理化学性质及电催化合成过氧化氢性能的变化及规律，详细研究了所制备的电催化纳米材料的微观形貌、元素组成、缺陷状态和电化学性能。

(1) 金属离子-水热/酸化诱导富羰基二维碳基材料的构筑及其电催化制双氧水性能研究。结果表明，引入的钠离子为二维碳的形成提供了必要条件，同时增加了二维碳的表面缺陷，酸化后成功引入了更多的不饱和含氧官能团活性位点。所制备的样品 CA-Na-A 的过氧化氢产率达到了 $270 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，选择性达到 90%。

(2) 金属离子-原位热解/酸化构筑富羰基超薄二维碳基材料及其电催化制双氧水性能研究。结果表明，金属离子的引入改变了柠檬酸的缩聚进程，在脱除金属离子后形成大比表面积的超薄二维碳。酸化处理提高了二维碳表面缺陷的羰基化率，从而引入了大量的不饱和含氧官能团活性位点。所制样品 OSC-C 的过氧化氢产率达到 $1700 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，选择性达到 84%。

(3) 光辐射诱导构筑富羰基 0D@2D 材料制备及其电催化制双氧水性能研究。结果表明，对比物理混合碳量子点样品 0D/2D，光照负载样品 0D@2D 表面具有更多碳量子点附着，其不饱和含氧官能团活性位点密度也相应提高。所制样品 0D@2D 的最大过氧化氢产率达到 $800 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，选择性达到 94%。

参考文献

- [1] Chen T-L, Kim H, Pan S-Y, et al. Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 136998.
- [2] Teong S P, Li X, Zhang Y, Hydrogen peroxide as an oxidant in biomass-to-chemical processes of industrial interest[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(21): 5753-5780.
- [3] Han GH, Lee SH, Hwang SY, Lee KY. Advanced development strategy of nano catalyst and DFT calculations for direct synthesis of hydrogen peroxide[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 33: 2103266.
- [4] Peng W, Tan H, Liu X, et al. Perspectives on Carbon-Based Catalysts for the Two-Electron Oxygen Reduction Reaction for Electrochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide: A Minireview[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(23): 17863-17874.
- [5] Freakley S J, He Q, Harrhy J H, et al. Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H_2O_2 with high selectivity[J]. *Science*, 2016, 351(6276): 965-968.
- [6] Zhao H, Yuan Z. Design Strategies of Non-Noble Metal-Based Electrocatalysts for Two-Electron Oxygen Reduction to Hydrogen Peroxide[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(7): 1616-1633.
- [7] Siahrostami S, Verdaguier-Casadevall A, Karamad M, et al. Enabling direct H_2O_2 production through rational electrocatalyst design[J]. *Nature materials*, 2013, 12(12): 1137-1143.
- [8] Sajjadi S, Hasanzadeh A, Khataee A. Two-electron oxygen reduction on NiFe alloy enclosed carbonic nanolayers derived from NiFe-metal-organic frameworks[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 840: 449-455.
- [9] Shi S, Wang B, Wang Y, et al. Structure optimization of ZIF-12-derived Co-NC for efficient oxygen reduction and oxygen evolution[J]. *Fuel*, 2022, 330: 125516.

-
- [10] Wang Y, Zhong H, Yang W, et al. Recent Advances with Biomass-Derived Carbon-Based Catalysts for the High-Efficiency Electrochemical Reduction of Oxygen to Hydrogen Peroxide[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2023, 4(12): 2300128.
- [11] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2060-2086.
- [12] Zhao H, Yuan Z. Insights into transition metal phosphate materials for efficient electrocatalysis[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(15): 3797-3810.
- [13] Li Y, Wang H, Priest C, et al. Advanced electrocatalysis for energy and environmental sustainability via water and nitrogen reactions[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): 2000381.
- [14] Zhao H, Yuan Z-Y. Surface/interface engineering of high-efficiency noble metal-free electrocatalysts for energy-related electrochemical reactions[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 54: 89-104.
- [15] Xia W, Mahmood A, Liang Z, et al. Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(8): 2650-2676.
- [16] Katsounaros I, Schneider W B, Meier J C, et al. Hydrogen peroxide electrochemistry on platinum: towards understanding the oxygen reduction reaction mechanism[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(20): 7384-7391.
- [17] Jirkovský J S, Panas I, Ahlberg E, et al. Single atom hot-spots at Au–Pd nanoalloys for electrocatalytic H₂O₂ production[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(48): 19432-19441.
- [18] Yang S, Verdaguer-Casadevall A, Arnarson L, et al. Toward the decentralized electrochemical production of H₂O₂: a focus on the catalysis[J]. *ACS catalysis*, 2018, 8(5): 4064-4081.

-
- [19] Wang T, Liu L, Zhu Z, et al. Enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction from self-assembled monodispersed molybdenum sulfide nanoparticles on an Au electrode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(2): 625-633.
- [20] Deng D, Novoselov K S, Fu Q, et al. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 11(3): 218-230.
- [21] Yusran Y, Li H, Guan X, et al. Exfoliated Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks for High-Rate Electrochemical Double-Layer Capacitors[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8): 1907289.
- [22] Jain A, Wang Z, Nørskov J K. Stable Two-Dimensional Materials for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1410-1411.
- [23] Liu Y-L, Liu X-Y, Feng L, et al. Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets: Synthesis and Applications in Electrocatalysis and Photocatalysis[J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(10): e202102603.
- [24] Liu K, Li F, Zhan H, et al. Recent progress in two-dimensional materials for generation of hydrogen peroxide by two-electron oxygen reduction reaction[J]. *Materials Today Energy*, 2024, 40: 101500.
- [25] Jayasena B, Subbiah S. A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 95.
- [26] Yi M, Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(22): 11700-11715.
- [27] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [28] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563-568.

- [29] Pilli S, Bhunia P, Yan S, et al. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18(1): 1-18.
- [30] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. In *MXenes*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [31] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials[J]. *The Electrochemical Society*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [32] Lin H, Wang X, Yu L, et al. Two-Dimensional Ultrathin MXene Ceramic Nanosheets for Photothermal Conversion[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 384-391.
- [33] Alhabeb M, Maleski K, Mathis T S, et al. Selective Etching of Silicon from Ti_3SiC_2 (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene)[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(19): 5444-5448.
- [34] Fu B, Sun J, Wang C, et al. MXenes: Synthesis, Optical Properties, and Applications in Ultrafast Photonics[J]. *Small*, 2021, 17(11): 2006054.
- [35] Nguyen H, Huang C-F, Luo W, et al. Synthesis of large-scale 2-D MoS_2 atomic layers by hydrogen-free and promoter-free chemical vapor deposition[J]. *Materials Letters*, 2016, 168: 1-4.
- [36] Zhang Z, Xu X, Song J, et al. High-performance transistors based on monolayer CVD MoS_2 grown on molten glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(20).
- [37] Cao Z, Fu H, Kang L, et al. Rapid room-temperature synthesis of silver nanoplates with tunable in-plane surface plasmon resonance from visible to near-IR[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(23): 2673-2678.
- [38] Bu L, Zhang N, Guo S, et al. Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis[J]. *Science*, 2016, 354(6318): 1410-1414.
- [39] Jang K, Kim H J, Son S U. Low-Temperature Synthesis of Ultrathin Rhodium Nanoplates via Molecular Orbital Symmetry Interaction between Rhodium Precursors[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(4): 1273-1275.

- [40] Jiang Y, Yan Y, Chen W, et al. Single-crystalline Pd square nanoplates enclosed by {100} facets on reduced graphene oxide for formic acid electro-oxidation[J]. Chemical Communications, 2016, 52(99): 14204-14207.
- [41] Huang X, Zeng Z, Bao S, et al. Solution-phase epitaxial growth of noble metal nanostructures on dispersible single-layer molybdenum disulfide nanosheets[J]. Nature Communications, 2013, 4(1): 1444.
- [42] Zhao D, Zhuang Z, Cao X, et al. Atomic site electrocatalysts for water splitting, oxygen reduction and selective oxidation[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(7): 2215-2264.
- [43] Wilson N M, Flaherty D W J J O T a C S. Mechanism for the direct synthesis of H_2O_2 on Pd clusters: heterolytic reaction pathways at the liquid–solid interface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(2): 574-586.
- [44] Zheng Y, Chen S, Yu X, et al. Nitrogen-doped carbon spheres with precisely-constructed pyridinic-N active sites for efficient oxygen reduction[J]. Applied Surface Science, 2022, 598: 153786.
- [45] Liu G, Wang B, Wang L, et al. MOFs derived FeNi_3 nanoparticles decorated hollow N-doped carbon rod for high-performance oxygen evolution reaction[J]. Green Energy & Environment, 2022, 7(3): 423-431.
- [46] Zhou T, Zhang N, Wu C, et al. Surface/interface nanoengineering for rechargeable Zn–air batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(4): 1132-1153.
- [47] Ito Y, Cong W, Fujita T, et al. High catalytic activity of nitrogen and sulfur co-doped nanoporous graphene in the hydrogen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(7): 2131-2136.
- [48] Zhao Y, Zhao F, Wang X, et al. Graphitic carbon nitride nanoribbons: graphene-assisted formation and synergic function for highly efficient hydrogen evolution[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(50): 13934-13939.

-
- [49] Zhang J, Zhao Z, Xia Z, et al. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Nature*, 2015, 10(5): 444-452.
- [50] Ji H, Wang M, Liu S, et al. Pyridinic and graphitic nitrogen-enriched carbon paper as a highly active bifunctional catalyst for Zn-air batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 334: 135562.
- [51] Zhao K, Su Y, Quan X, et al. Enhanced H_2O_2 production by selective electrochemical reduction of O_2 on fluorine-doped hierarchically porous carbon[J]. *Journal of catalysis*, 2018, 357: 118-126.
- [52] Zhao K, Quan X, Chen S, et al. Enhanced electro-Fenton performance by fluorine-doped porous carbon for removal of organic pollutants in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 606-615.
- [53] Su D S, Perathoner S, Centi G J C R. Nanocarbons for the development of advanced catalysts[J]. *Chemical reviews*, 2013, 113(8): 5782-5816.
- [54] Allen M J, Tung V C, Kaner R B J C R. Honeycomb carbon: a review of graphene[J]. *Chemical reviews*, 2010, 110(1): 132-145.
- [55] Carr L D, Lusk M T J N N. Graphene gets designer defects[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(5): 316-317.
- [56] Britto P J, Santhanam K S, Rubio A, et al. Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(2): 154-157.
- [57] Li M, Zhang L, Xu Q, et al. N-doped graphene as catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions: Theoretical considerations[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 314: 66-72.
- [58] Tao L, Wang Q, Dou S, et al. Edge-rich and dopant-free graphene as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Chemical communications*, 2016, 52(13): 2764-2767.
- [59] Jiang Y, Yang L, Sun T, et al. Significant contribution of intrinsic carbon defects to oxygen reduction activity[J]. *Acs Catalysis*, 2015, 5(11): 6707-6712.

-
- [60] Zhang L, Xu Q, Niu J, et al. Role of lattice defects in catalytic activities of graphene clusters for fuel cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(26): 16733-16743.
- [61] Perazzolo V, Durante C, Pilot R, et al. Nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon as metal-free electrocatalysts for the in situ production of hydrogen peroxide[J]. *Carbon*, 2015, 95: 949-963.
- [62] Zhao H, Hu Z-P, Zhu Y-P, et al. P-doped mesoporous carbons for high-efficiency electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(9): 1366-1374.
- [63] Liu Y, Li K, Ge B, et al. Influence of micropore and mesoporous in activated carbon air-cathode catalysts on oxygen reduction reaction in microbial fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 214: 110-118.
- [64] Čolić V, Yang S, Révay Z, et al. Carbon catalysts for electrochemical hydrogen peroxide production in acidic media[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 272: 192-202.
- [65] Zhou Y, Chen G, Zhang J J J O M C A. A review of advanced metal-free carbon catalysts for oxygen reduction reactions towards the selective generation of hydrogen peroxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(40): 20849-20869.
- [66] Lu Z, Chen G, Siahrostami S, et al. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(2): 156-162.
- [67] Gao C, Wang N, Peng S, et al. Influence of Fenton's reagent treatment on electrochemical properties of graphite felt for all vanadium redox flow battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 193-202.
- [68] Miao J, Zhu H, Tang Y, et al. Graphite felt electrochemically modified in H_2SO_4 solution used as a cathode to produce H_2O_2 for pre-oxidation of drinking water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250: 312-318.

- [69] Kim H W, Ross M B, Kornienko N, et al. Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(4): 282-290.
- [70] Zhang J, Xu Z, Mai W, et al. Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low-dimensional carbon nanomaterials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(9): 3101-3111.
- [71] Campos-Martin J M, Blanco-Brieva G, Fierro J L. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(42): 6962-6984.
- [72] Freakley S J, He Q, Harrhy J H, et al. Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H_2O_2 with high selectivity[J]. *Science*, 2016, 351(6276): 965-968.
- [73] Zhang X, Xia Y, Xia C, et al. Insights into practical-scale electrochemical H_2O_2 synthesis[J]. *Trends in Chemistry*, 2020, 2(10): 942-953.
- [74] Zhu J, Mu S. Defect Engineering in Carbon-Based Electrocatalysts: Insight into Intrinsic Carbon Defects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(25): 2001097.
- [75] Wen F, Liu W. Three-dimensional ordered macroporous materials for photocatalysis: Design and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(34): 18129-18147.
- [76] Xu F, Chen Y, Tang M, et al. Acid induced self-assembly strategy to synthesize ordered mesoporous carbons from biomass[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4473-4479.
- [77] Han D, Jiao Y, Han W, et al. A molecular-based approach for the direct synthesis of highly-ordered, homogeneously-doped mesoporous carbon frameworks[J]. *Carbon*, 2018, 140: 265-275.

-
- [78] Liang Y, Zhang W, Wu D, et al. Interface engineering of carbon-based nanocomposites for advanced electrochemical energy storage[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(14): 1800430.
- [79] Moon J-Y, Kim M, Kim S-I, et al. Layer-engineered large-area exfoliation of graphene[J]. *Science advances*, 2020, 6(44): eabc6601.
- [80] Zhang D, Tsounis C, Ma Z, et al. Highly Selective Metal-Free Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide on Functionalized Vertical Graphene Edges[J]. *Small*, 2022, 18(1): 2105082.
- [81] Han G-F, Li F, Zou W, et al. Building and identifying highly active oxygenated groups in carbon materials for oxygen reduction to H_2O_2 [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2209.
- [82] Kim H W, Ross M B, Kornienko N, et al. Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(4): 282-290.
- [83] Lu Z, Chen G, Siahrostami S, et al. High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(2): 156-162.
- [84] Kim H W, Park H, Roh J S, et al. Carbon defect characterization of nitrogen-doped reduced graphene oxide electrocatalysts for the two-electron oxygen reduction reaction[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(11): 3967-3973.
- [85] Sun Y, Silvioli L, Sahraie N R, et al. Activity–selectivity trends in the electrochemical production of hydrogen peroxide over single-site metal–nitrogen–carbon catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(31): 12372-12381.
- [86] Guo Y, Zhang R, Zhang S, et al. Ultrahigh oxygen-doped carbon quantum dots for highly efficient H_2O_2 production via two-electron electrochemical oxygen reduction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(10): 4167-4174.

-
- [87] Gao M, Wang Z-Y, Yuan Y-R, et al. Ball-milled biochar for efficient neutral electrosynthesis of hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134788.
- [88] Cheng N, Zhou W, Liu J, et al. Reversible oxygen-rich functional groups grafted 3D honeycomb-like carbon anode for super-long potassium ion batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 146.
- [89] Chen Y, Xi B, Huang M, et al. Defect-Selectivity and “Order-in-Disorder” Engineering in Carbon for Durable and Fast Potassium Storage[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(7): 2108621.
- [90] Wang M, Wang J, Huang P, et al. New strategies to improve two-electron oxygen reduction reaction selectivity of polypyrrole-based catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(5): 2168-2177.
- [91] Lee J, Choi S W, Back S, et al. Pd₁₇Se₁₅-Pd₃B nanocoral electrocatalyst for selective oxygen reduction to hydrogen peroxide in near-neutral electrolyte[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121265.
- [92] Sun F, Yang C, Qu Z, et al. Inexpensive activated coke electrocatalyst for high-efficiency hydrogen peroxide production: Coupling effects of amorphous carbon cluster and oxygen dopant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119860.
- [93] Dong K, Liang J, Ren Y, et al. Electrochemical two-electron O₂ reduction reaction toward H₂O₂ production: using cobalt porphyrin decorated carbon nanotubes as a nanohybrid catalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(46): 26019-26027.
- [94] Zhang L, Liang J, Yue L, et al. CoTe nanoparticle-embedded N-doped hollow carbon polyhedron: an efficient catalyst for H₂O₂ electrosynthesis in acidic media[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(38): 21703-21707.

- [95] Chen Q, Ma C, Yan S, et al. Greatly facilitated two-electron electroreduction of oxygen into hydrogen peroxide over TiO_2 by Mn doping[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(39): 46659-46664.
- [96] Dong K, Liang J, Wang Y, et al. Conductive two-dimensional magnesium metal–organic frameworks for high-efficiency O_2 electroreduction to H_2O_2 [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(10): 6092-6099.
- [97] Wang Y, Waterhouse G I, Shang L, et al. Electrocatalytic oxygen reduction to hydrogen peroxide: From homogeneous to heterogeneous electrocatalysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(15): 2003323.
- [98] Chang Q, Zhang P, Mostaghimi A H B, et al. Promoting H_2O_2 production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon[J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 2178.
- [99] Siahrostami S, Verdager-Casadevall A, Karamad M, et al. Enabling direct H_2O_2 production through rational electrocatalyst design[J]. *Nature materials*, 2013, 12(12): 1137-1143.
- [100] Jirkovský J S, Halasa M, Schiffrin D J. Kinetics of electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dispersed gold nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(28): 8042-8053.
- [101] Yang S, Kim J, Tak Y J, et al. Single-atom catalyst of platinum supported on titanium nitride for selective electrochemical reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(6): 2058-2062.
- [102] Jirkovský J S, Panas I, Ahlberg E, et al. Single atom hot-spots at Au–Pd nanoalloys for electrocatalytic H_2O_2 production[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(48): 19432-19441.
- [103] Wang Y, Zou Y, Tao L, et al. Rational design of three-phase interfaces for electrocatalysis[J]. *Nano Research*, 2019, 12: 2055-2066.
- [104] Shen K, Cai S, Ling R, et al. Three-dimensional ordered macroporous ZnO/ZnS heterostructure on carbon cloth as a free-standing anode with high areal capacity

- p>for sodium-ion batteries[J].
- Journal of Alloys and Compounds*
- , 2020, 835: 155156.
- [105] Hage R, Lienke A. Applications of transition-metal catalysts to textile and wood-pulp bleaching[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(2): 206-222.
- [106] Melchionna M, Fornasiero P, Prato M. The rise of hydrogen peroxide as the main product by metal-free catalysis in oxygen reductions[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(13): 1802920.
- [107] Jin Z, Wang L, Zuidema E, et al. Hydrophobic zeolite modification for in situ peroxide formation in methane oxidation to methanol[J]. *Science*, 2020, 367(6474): 193-197.
- [108] Lane B S, Burgess K. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide[J]. *Chemical reviews*, 2003, 103(7): 2457-2474.
- [109] Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, et al. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2001, 31: 877-882.
- [110] Kosaka K, Yamada H, Shishida K, et al. Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products[J]. *Water Research*, 2001, 35(15): 3587-3594.
- [111] Tian M, Zhang D, Wang M, et al. Engineering flexible 3D printed triboelectric nanogenerator to self-power electro-Fenton degradation of pollutants[J]. *Nano Energy*, 2020, 74: 104908.
- [112] Chang Q, Zhang P, Mostaghimi A H B, et al. Promoting H₂O₂ production via 2-electron oxygen reduction by coordinating partially oxidized Pd with defect carbon[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2178.
- [113] Wei Z, Deng B, Chen P, et al. Palladium-based single atom catalysts for high-performance electrochemical production of hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131112.

- [114] Yang H, Lu N, Zhang J, et al. Ultra-low single-atom Pt on g-C₃N₄ for electrochemical hydrogen peroxide production[J]. Carbon Energy, 2023, 5(9): e337.
- [115] Tian Y, Li M, Wu Z, et al. Edge-hosted Atomic Co–N₄ Sites on Hierarchical Porous Carbon for Highly Selective Two-electron Oxygen Reduction Reaction[J]. Angewandte Chemie, 2022, 61(51): e202213296.
- [116] Liu J, Wei Z, Gong Z, et al. Single-atom CoN₄ sites with elongated bonding induced by phosphorus doping for efficient H₂O₂ electrosynthesis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 324: 122267.
- [117] Sheng H, Hermes E D, Yang X, et al. Electrocatalytic Production of H₂O₂ by Selective Oxygen Reduction Using Earth-Abundant Cobalt Pyrite (CoS₂)[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(9): 8433-8442.
- [118] Koh K H, Kim Y J, Mostaghim A H B, et al. Elaborating Nitrogen and Oxygen Dopants Configurations within Graphene Electrocatalysts for Two-Electron Oxygen Reduction[J]. ACS Materials Letters, 2022, 4(2): 320-328.
- [119] Tang C, Jiao Y, Shi B, et al. Coordination Tunes Selectivity: Two-Electron Oxygen Reduction on High-Loading Molybdenum Single-Atom Catalysts[J]. Angewandte Chemie, 2020, 59(23): 9171-9176.
- [120] Dong C, Lee K-S, Cho Y, et al. Precise synthesis of single-atom Mo, W, Nb coordinated with oxygen functional groups of graphene oxide for stable and selective two-electron oxygen reduction in neutral media[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(17): 9488-9496.
- [121] Yu S, Cheng X, Wang Y, et al. High activity and selectivity of single palladium atom for oxygen hydrogenation to H₂O₂[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4737.
- [122] Lin Z, Zhang Q, Pan J, et al. Atomic Co decorated free-standing graphene electrode assembly for efficient hydrogen peroxide production in acid[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(3): 1172-1182.

- [123] Du J, Han G, Zhang W, et al. CoIn dual-atom catalyst for hydrogen peroxide production via oxygen reduction reaction in acid[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 4766.
- [124] Yang Z, Gao Y, Zuo L, et al. Tailoring Heteroatoms in Conjugated Microporous Polymers for Boosting Oxygen Electrochemical Reduction to Hydrogen Peroxide[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(7): 4790-4798.
- [125] Zhao Y, Song S, Liu J, et al. Functionalized black liquor-derived porous carbon as an efficient electrocatalyst for hydrogen peroxide production[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 963: 171264.

攻读学位期间发表的论文和专利

(1) 论文：

1. 花志雄；杨仁春*。金属离子诱导富含缺陷的二维碳基材料构筑及其电催化制双氧水性能研究 《现代化工》 CN11-2172/TQ 11/12
2. Zhixiong hua, Meng Pan, Xin Tao, Renchun Yang*. The construction of 2D nanocarbon via novel ions-capping strategy with high-efficient electrocatalytic H₂O₂ production. Applied Surface Science 已收录
3. Zhixiong hua, Meng Pan, Xin Tao, Renchun Yang*. The introduction of rich active sites on 0D@2D nanocarbon via light illuminating with high-efficient electrocatalytic H₂O₂ production. Vacuum 返稿修改中

(2) 专利：

杨仁春、刘忠盈、刘琪、周艺海、赵峰、杨皖平、庞雅慧、花志雄、郝贵平。
专利“一种二维碳/硼-二氧化钛复合氧化物及其制备方法和在光催化产氢的应用”。

(3) 获奖：

1. 第八届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛三等奖，本人第二。

致谢

终于写到了文章的最后一页，心情久久难以平复。回想了整个研究生阶段，从刚进实验室的懵懵懂懂，到一步步熟练各种仪器、测试方法、绘图技巧。在有科研进度或做出结果的时候，总是能让我获得前进的动力。回过头看，这段时间的进修让我的科研能力还有思维习惯都有了很大的提高。

首先，我最需要感谢的人就是我的导师，在刚读研的时候，我在学术理论、表达方式、文章关注点等多方面存在不足，杨老师每周都与我们进行学术交流，及时向我们了解文献阅读情况及科研进展。他的悉心指导和无私帮助使我在研究中取得了很大的进展。他不仅为我提供了宝贵的建议和意见，还耐心地解答了我遇到的各种问题，让我能够更好地理解研究内容和方法，更好的表达出文章的创新方向。在我的学术生涯中，他一直是学习的榜样，我将一直受益于他的教诲和指导。

其次，我还要感谢我的父母，他们是我的坚实后盾，给予我无尽的爱和关怀。他们是我人生中最重要启蒙者。不仅传授给我许多宝贵的知识和技能，更重要的是，教会了我如何做人、如何处理人际关系。他们的爱和支持是我不断前进的动力和源泉。

同时也要感谢周艺海师兄、陶鑫师妹以及各位学弟学妹们的帮助和支持。想到第一次进 209 就被照射在绿植上的阳光所吸引。209 实验室优美的环境以及和谐友好互帮互助的氛围给科研生活添加了不少乐趣。

感谢我在安工程遇到的室友及同学们，邓光宇、汪顺生、沈业鑫很幸运在科研路上遇到你们，一同学习一同进步。

研究生学习阶段的结束，标志着我们即将迎来新的人生篇章。在这个新的征程中，希望我们能够不忘初心牢记使命，继续开拓新的征程。