
聚焦2e- ORR：系统梳理过氧化氢电催化合成核心技术与应用潜力

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/42666.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

聚焦2e- ORR：系统梳理过氧化氢电催化合成核心技术与应用潜力。过氧化氢作为一种绿色多功能化学品，在杀菌消毒、废水处理、化学合成等领域应用广泛，其高效、安全的制备技术一直是科研界和工业界的研究热点。近日，北京化工大学冯拥军教授研究团队在ENGINEERING Energy发表综述，系统梳理了双电子氧还原反应（2e- ORR）电催化制备过氧化氢的最新研究进展，为该领域的催化剂设计与应用提供了重要的理论指导和实践参考。

文章聚焦电化学原位双电子氧还原制过氧化氢这一可持续制备技术，核心亮点如下：

深入阐述了电化学原位通过双电子氧还原反应制备过氧化氢的核心原理与优势；

系统总结了2e- ORR电催化剂的结构设计策略、电子性质调控方法及反应机理；

详细探讨了双电子氧还原制过氧化氢技术的潜在实际应用场景；

重点指出了该领域目前面临的潜在挑战、可行解决策略及极具前景的应用方向。

论文围绕2e- ORR制过氧化氢的关键科学问题，从催化剂分类、性能调控、反应机制到实际应用进行全方位剖析，为后续新型催化剂的优化设计奠定了基础，助力提升电化学制过氧化氢的效率、选择性与稳定性。

工业上过氧化氢的传统制备方法为蒽醌法，该方法存在能源消耗高、依赖贵金属催化剂、高浓度产品储运风险大、稀释成本高等固有缺陷，且多数实际应用仅需低浓度过氧化氢，与蒽醌法的集中式高浓度生产模式不匹配。而通过2e- ORR电化学原位制备过氧化氢，可在温和温压条件下实现现场、小规模低浓度产品的直接制备，消除了储运安全风险，成为蒽醌法的理想替代方案，兼具可持续性与安全性。

反应机制：选择性调控是核心

2e- ORR制过氧化氢的反应路径与四电子氧还原（4e- ORR）制水存在竞争，其核心机制包含氧气吸附、*OOH中间体形成、过氧化氢脱附三个关键步骤。氧气以端基吸附构型结合时，能保留O-O键，促进2e-路径；而侧基吸附则易导致O-O键断裂，偏向4e-路径。同时，*OOH中间体在催化剂表面的吸附能至关重要：吸附过强易引发O-O键断裂，过弱则会降低反应动力学，只有实现

吸附能的精准调控，才能兼顾反应活性与过氧化氢选择性。

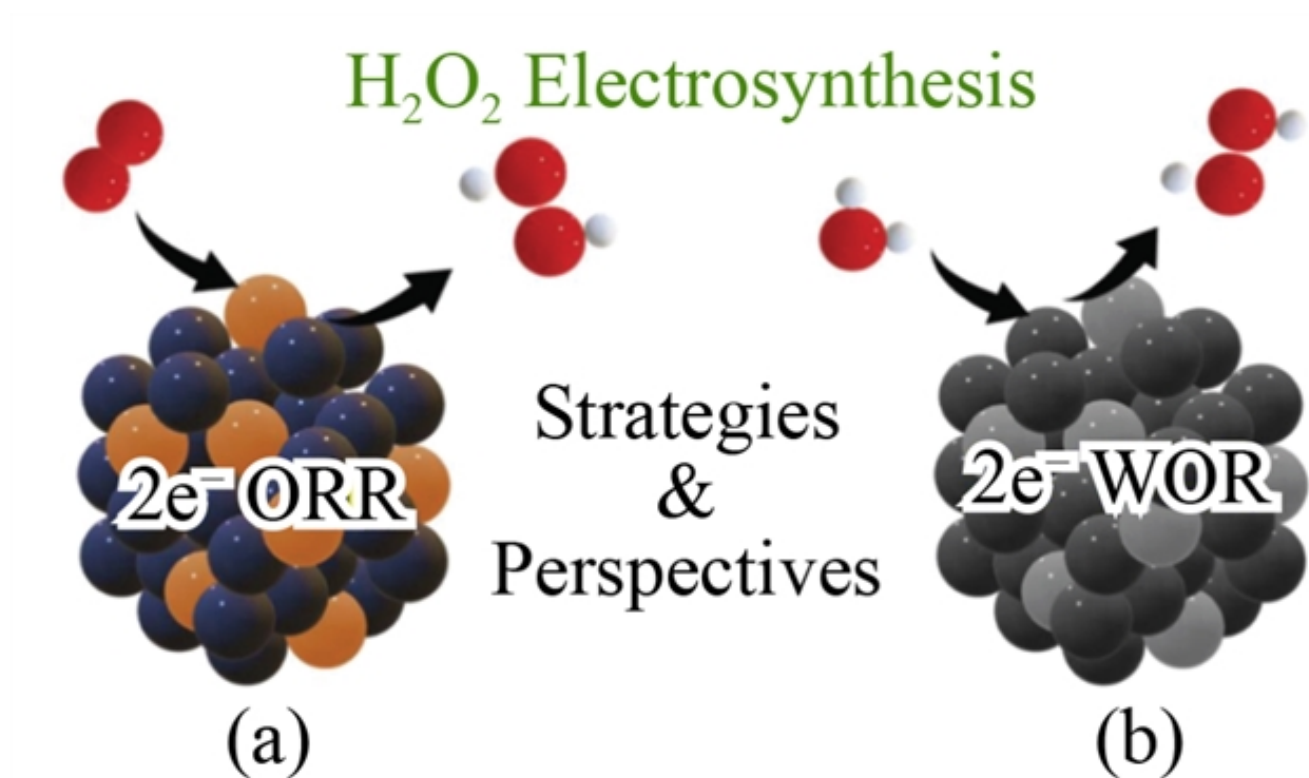


图1.电催化制备过氧化氢（ H_2O_2 ）示意图

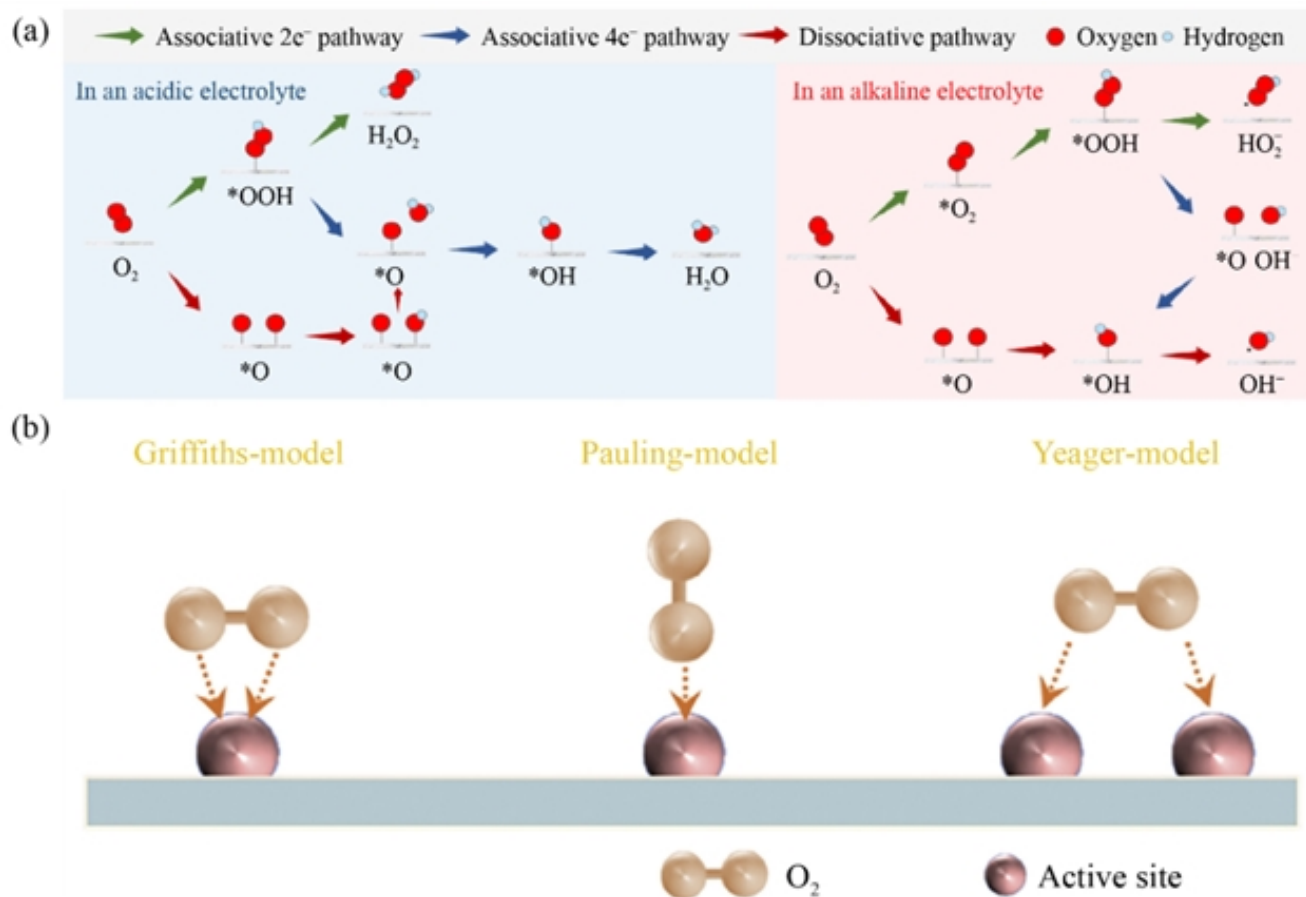


图2. ORR机制

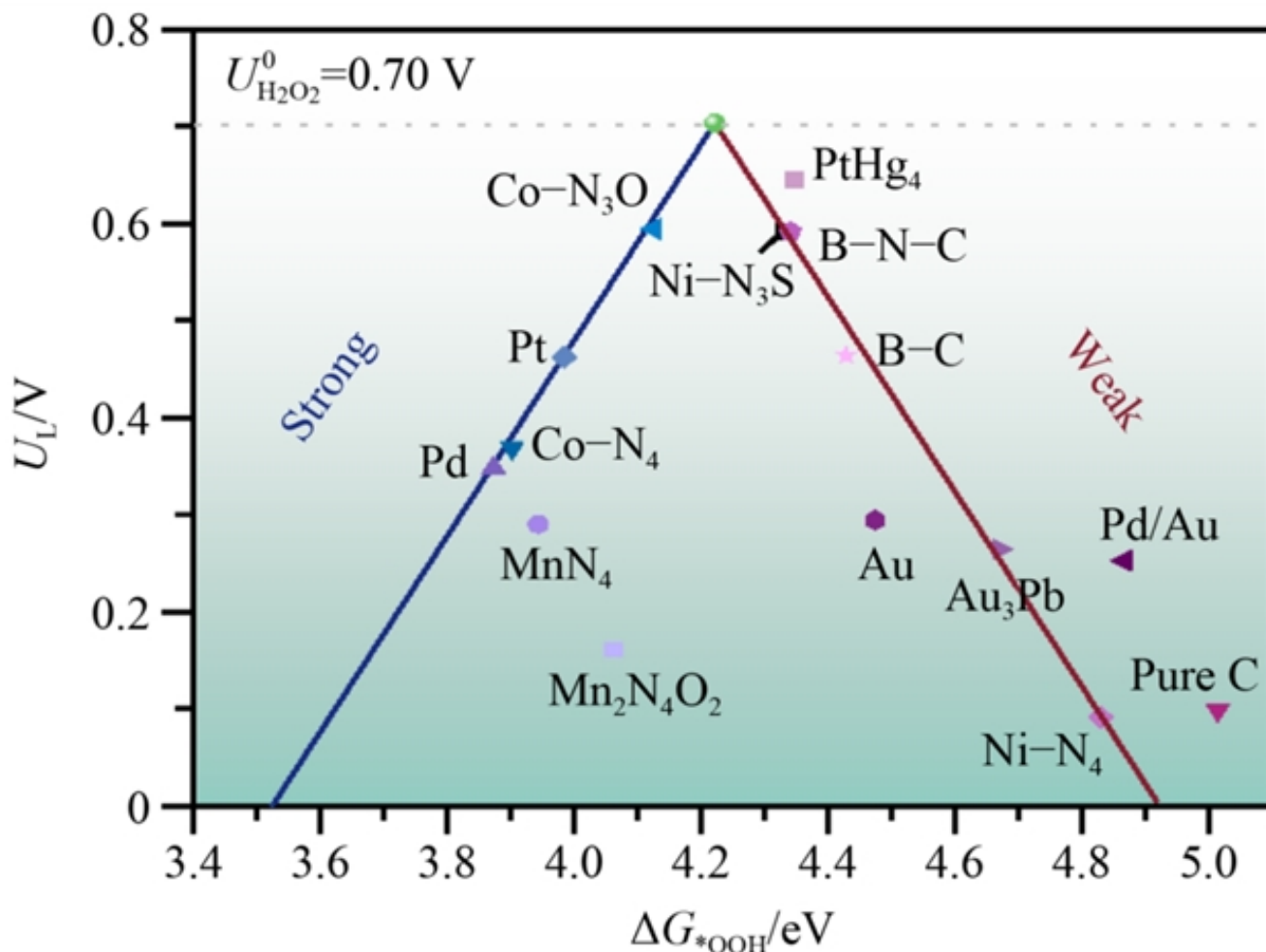


图3.各类已报道催化剂的二电子氧还原反应（2e- ORR）活性火山图

催化剂体系：三大类催化剂各展所长

本文将目前主流的2e-ORR电催化剂分为贵金属基、碳基和过渡金属基三大类，系统分析了各类催化剂的性能特点、调控策略及适用反应环境：

贵金属基催化剂：单金属贵金属存在活性与选择性的权衡问题，而双金属合金催化剂通过协同效应实现了性能优化，如 Hg-Pt 合金、Au-Pd 纳米颗粒等可实现近 95% 以上的过氧化氢选择性，是酸、碱性条件下均表现优异的高效催化剂，但贵金属的稀缺性与高成本限制了其大规模应用。

碳基催化剂：兼具低成本、储量丰富、导电性优异等优势，是最具产业化潜力的非贵金属催化剂。通过孔结构工程（介孔结构最优）、杂原子掺杂（N、B、F、P 等）、氧官能团修饰及多杂原子共掺杂等策略，可有效调控其电子结构，提升 2e⁻ ORR 性能。例如，氮掺杂多孔碳在酸性介质中过氧化氢选择性可达 96.4%，醌基功能化石墨纳米片在碱性条件下选择性高达 97.8%，且部分生物质衍生碳基催化剂实现了低成本与高性能的结合。

Tab.2 Performance of carbon based electrocatalysts

Catalyst types	Sample	FE	Selectivity	Onset potential/V (vs RHE)	Catalyst loading/(mA cm ⁻²)	Electrolytes	Electron transfer number	Stability	Ref.
Porous carbon	MCHS	—	99.90%	0.57	0.10	0.1 mol/L Phosphate buffer saline (pH=8)	2.15	2500 cycles/RRDE	Pang et al. [61]
	MicroC	—	> 70%	~ 0.7	0.51	0.1 mol/L KOH	~ 2	11000 cycles/RRDE	Chen et al. [62]
	MesoC	—	> 70% (>MicroC)	~ 0.7	0.51	0.1 mol/L KOH	~ 2	<11000 cycles/RRDE	
	C	—	60%	0.98	0.25	0.1 mol/L KOH	2.65—~3.11	1 h/RRDE	Gao et al. [63]
Heteroatom (non-metallic) doped carbon	BN-C	—	90%	0.79	0.51	0.1 mol/L KOH	—	50 h/2000 cycles/RRDE	Chen et al. [64]
	O-CNTs	—	~ 90%	0.65	0.50	0.1 mol/L KOH	—	10 h/RRDE	Lu et al. [32]
	N-FLG	≈ 100%	> 95%	0.80	0.10	0.1 mol/L KOH	< 2.1	8 h/RRDE	Li et al. [65]
	HNCS	≈ 80%	≈ 91.9%	—	0.10	0.1 mol/L KOH	≈ 2.2	10 h/RRDE	Hu et al. [66]
	NCMK-3	72.5%	95%~98%	0.55	0.05	0.5 mol/L H ₂ SO ₄	2.1	6 h/H-type cell	Sun et al. [67]
Oxygen functionalized carbon	F-mrGO	—	≈ 100%	0.80	0.01	0.1 mol/L KOH	—	15 h/H-type cell	Kim et al. [21]
	GNP _{C=O}	95%	97.80%	0.826	0.29	0.1 mol/L KOH	≈ 2	120 h/H-type cell	Han et al. [68]
	CMC-rGO	—	87%	—	0.20	50 mmol/L Na ₂ SO ₄	—	20 h/RRDE	Li et al. [69]
	BC	—	87%	0.43	2.36	50 mmol/L Na ₂ SO ₄	—	6 h/RRDE	Gao et al. [70]

过渡金属基催化剂：包括单原子催化剂（SACs）和化合物催化剂，具有储量丰富、电子结构可调的特点。单原子催化剂中，Co-N-C、Ni-N-C等M-N-C型催化剂在酸 /

中性条件下表现出优异的2e- ORR选择性，原子利用率达 100%；过渡金属化合物（氧化物、氮化物、硫属化物等）则可通过空位工程、异质结构筑、表面修饰等策略优化* OOH吸附能，如NiPS₃在模拟海水中选择性近98%，且稳定性超1000h，T-ZrN催化剂的过氧化氢产率达55.6 mol/(h · g)，连续运行540h性能无明显衰减。

Tab.4 Performance of transition metal based electrocatalysts

Sample	FE/%	Selectivity/%	Onset potential/V (vs RHE)	Catalyst loading/(mg cm ⁻²)	Electrolytes	Electron transfer number	Stability	Ref.
NiN _x /C-AQNH ₂	> 70	> 80	0.81	0.05	0.1 mol/L KOH	2.0–2.5	72 h/H-type cell	Li et al. [157]
Cu/C	–	68	0.829	81.4	0.1 mol/L KOH	2.6	6 h/RRDE	Yu et al. [158]
NC-Ag/NHCS	–	89–91	0.82	0.01	0.1 mol/L HClO ₄	~2.2	48 h/10000 cycles/RRDE	Jin et al. [159]
c-Mo/NCPs	> 80	77–85	0.65	0.10	0.1 mol/L KOH	–	30 h/Flow-cell/10 000 cycles/RRDE	Jin et al. [160]
Co-POC-O	64.1	84	0.84	0.10	0.1 mol/L KOH	–	10 h/RRDE	Li et al. [161]
ZnS@C	93.7	~90	0.82	0.30	0.1 mol/L KOH	2.0–2.5	15 h/RRDE	Dai et al. [162]
NiN ₃ S	90	90	–	0.05	0.1 mol/L KOH		96 h/H-type cell	Li et al. [163]
UFe ₃ O ₄ @HPAC	≈ 100	96	0.71	0.08	0.1 mol/L KOH	≈2	100 h/Flow-cell	Shi et al. [164]
ZnO@ZnO ₂	95.5	97.75–10	0.50	0.09	0.1 mol/L K ₂ SO ₄	2.02	40 h/RRDE	Zhou et al. [165]
Zn-NiO	–	93	–	0.20	0.1 mol/L KOH	2.13	120 h/H-type cell	Feng et al. [166]
NiPS ₃	94	98	0.564	0.60	0.5 mol/L NaCl (simulated seawater)	–	1000 h/RRDE	Zhang et al. [155]
MoP	> 90	92	0.68	0.02	0.1 mol/L KOH	–	80 h/H-type cell	Kim et al. [167]
T-ZrN	93.2	95	–	0.04	1 mol/L KOH	2.12	540 h/Flow-cell	Liu et al. [151]

Tab.5 Synthesis methods of transition metal chalcogenides electrocatalysts

Sample	Synthesis conditions		Morphology and structural characteristics	Ref.
	Synthesis method	Temperature of solvent and reaction		
CoS ₂	Hydrothermal and pyrolysis	120 °C/500 °C	Nanowires	Sheng et al. [153]
CoSe ₂	Hydrothermal and pyrolysis	120 °C/500 °C	Orthorhombic and cubic CoSe ₂	Sheng et al. [154]
Cu ₇ 2Se ₄	CVD and laser ablation	300 °C	Cubic phase	Yuan et al. [168]
sc-CoSe ₂	Ion-exchange reaction	75 °C	Cubic phase, belt-like morphology	Zhang et al. [156]
BP/CoSe ₂	Solvothermal	DMF/180 °C	The composite of orthorhombic CoSe ₂ and NCNTs nanoparticles	Zheng et al. [133]
CoSe ₂ @NCNTs	Pyrolysis	800 °C/400 °C	The composite of metallic cubic CoSe ₂ nanobelts and few-layer BP nanosheets	Zhang et al. [169]
NiSe ₂	Hydrothermal and pyrolysis	400 °C	Sheet-like rough structure/cubic phase	Sun et al. [152]
NiSe ₂ -V ₅ Se ₈	Hydrothermal and pyrolysis	100 °C/500 and 350 °C	The nanochain connected by nanoparticles	Wang et al. [137]
Ni ₂ S NSs	Hydrothermal and pyrolysis	100 °C/400 °C	Sheet-like porous with a rough surface/cubic phase	Liang et al. [170]

实际应用：多领域落地潜力显著

电化学原位制过氧化氢的即产即用模式，使其在污染物降解、杀菌消毒、储能等领域展现出独特优势：在废水处理中，可与芬顿体系结合高效降解难生物降解有机污染物；在杀菌消毒中，原位生成的过氧化氢能持续释放活性氧物种，实现高效微生物灭活，且无储运风险；在储能领域，过氧化氢可作为燃料电池的燃料和氧化剂，非贵金属电极的开发进一步提升了其产业化可行性。

电化学2e- ORR制过氧化氢是一种可持续、低成本的绿色技术，目前已在催化剂设计、反应机制解析等方面取得显著进展，但要实现工业化应用，仍需攻克催化剂效率、选择性、稳定性兼顾，以及合成工艺规模化等关键问题。

针对未来研究方向，本文提出三大核心策略：

催化剂设计：注重性能与成本的平衡，可结合过渡金属硫属化物的高活性与碳基材料的高导电性，开发单/双原子掺杂杂原子碳基催化剂；通过空位、边缘位点、缺陷工程等手段，防止活性位点团聚，提升催化剂稳定性与反应动力学

合成工艺：开发规模化、可持续的催化剂制备方法，如降低水热反应温度、采用微波辅助/等离子体增强合成等节能工艺，利用生物质或工业副产物作为碳前驱体，契合循环经济理念

实际应用：依托电化学制过氧化氢的可控性与即产即用特性，针对不同场景开发定制化应用系统，如针对难降解有机污染物的芬顿降解系统、医院等场所的小规模消毒系统等。

目前，该研究团队已设计处理量达200L/h的电催化原位制过氧化氢并降解有机污染物的系统，为该技术的规模化工程应用奠定了坚实基础。未来，随着催化剂设计的不断优化、合成工艺的持续升级以及应用系统的精准开发，2e- ORR电催化制过氧化氢技术有望在环境治理、能源存储、精细化工等领域实现广泛落地，为绿色化工与可持续发展提供新的技术支撑。（来源：EngineeringJournals微信公众号）

相关论文信息：<https://journal.hep.com.cn/fie/EN/10.1007/s11708-026-1054-4>

作者：冯拥军等 来源：《工程·能源》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发