

DOI: 10.11949/0438-1157.

## 碳基底调控 Co-N-C 催化剂及其锌-空气电池性能

胡庆, 姚振华, 胡茂从

(江汉大学 柔性光电材料与技术教育部重点实验室, 武汉 430056)

**摘要:** 以乙酸钴与 1, 10-菲罗啉为前驱体, 分别选用鸟嘌呤、碳黑 Vulcan XC-72 及羧基化多壁碳纳米管为碳基底, 通过可控热解制备了三种 Co-N-C 催化剂 (CoNC-G、CoNC-CB 及 CoNC-CNT), 系统探究了碳基底对催化剂结构及氧还原反应 (ORR) 性能的影响。结果表明, 以碳黑 Vulcan XC-72 为基底的 CoNC-CB 性能最优: XPS 图谱证实其 Co-N 键比例高达 39.28%,  $N_2$  吸附-脱附测试显示其总孔容达  $0.4627 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  且介孔-大孔占比 97.99%。电化学测试表明, CoNC-CB 的半波电位为 0.83 V (vs. RHE), 塔菲尔斜率低至  $55.14 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 电子转移数接近 4, 且具备优异的稳定性及抗甲醇毒化性能。在锌-空气电池中, CoNC-CB 基电池最大功率密度达  $163 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比容量为  $795.94 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环寿命达 877 h, 性能显著优于商用  $\text{Pt/C} + \text{IrO}_2$ 。本研究阐明了碳基底在调控 Co-N-C 催化剂活性位点构筑与传质优化中的关键作用, 为高性能非贵金属 ORR 催化剂的设计提供了重要参考。

**关键词:** 钴基催化剂; 碳基底调控; 氧还原反应; 锌-空气电池

中图分类号: TQ 426

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

## Carbon support regulation of Co-N-C catalysts and zinc-air battery performance

HU Qing, YAO Zhenhua, HU Maocong

(Key Laboratory of Flexible Optoelectronic Materials and Technology (MOE), Jianghan University, Wuhan 430056)

**Abstract:** Three Co-N-C catalysts (CoNC-G, CoNC-CB, and CoNC-CNT) were prepared by controlled pyrolysis using cobalt acetate and 1, 10-phenanthroline as precursors and guanine, carbon black Vulcan XC-72, and carboxylated multi-walled carbon nanotubes as carbon supports, respectively. The effects of carbon supports on the structure and oxygen reduction reaction (ORR) performance of the catalysts were systematically investigated. The results showed that CoNC-CB, with carbon black Vulcan XC-72 as the support, exhibited the best performance: XPS spectra confirmed that the proportion of Co-N bonds was as high as 39.28%, and  $N_2$  adsorption-desorption tests indicated that the total pore volume was  $0.4627 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , with mesopores and macropores accounting for 97.99%. Electrochemical tests revealed that the half-wave potential of CoNC-CB was 0.83 V (vs. RHE), the Tafel slope was as low as  $55.14 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , the electron transfer number was close to 4, and it had excellent stability and methanol tolerance. In zinc-air batteries, the maximum power density of the CoNC-CB-based battery was  $163 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , the specific capacity was  $795.94 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the cycle life was 877 h, significantly outperforming

收稿日期: 2026-04-10 修回日期: 2026-05-09

通信作者: 姚振华(1982—), 女, 博士, 副教授, zhenhua.yao@jhun.edu.cn; 胡茂从(1982—), 博士, 副教授, macong.hu@jhun.edu.cn

第一作者: 胡庆(2001—), 男, 硕士研究生, huqing@stu.jhun.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(52102256); 湖北省自然科学基金项目(2023AFB1032); 湖北本科高校省级教学改革研究项目“新质生产力驱动下化工专业数智化全链条建设路径探索与实践”(2025255); 江汉大学研究生科研创新基金(KYCXJJ2025S14)

引用本文: 胡庆, 姚振华, 胡茂从. 碳基底调控 Co-N-C 催化剂及其锌-空气电池性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–11

Citation: HU Qing, YAO Zhenhua, HU Maocong. Carbon support regulation of Co-N-C catalysts and zinc-air battery performance[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–11

commercial Pt/C + IrO<sub>2</sub>. This study clarified the crucial role of carbon supports in regulating the construction of active sites and optimizing mass transfer in Co-N-C catalysts, providing an important reference for the design of high-performance non-precious metal ORR catalysts.

**Keywords:** cobalt-based catalysts; carbon support regulation; oxygen reduction reaction; zinc-air battery

## 引 言

随着全球能源需求持续增长与环境问题日益严峻,开发高效清洁的能源转换与存储技术已成为科学研究与工程应用的重要方向<sup>[1-3]</sup>。锌-空气电池(Zinc-air batteries, ZABs)因其理论能量密度高、环境友好等优势,被视为极具潜力的下一代储能体系<sup>[4]</sup>。然而,氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)作为锌-空气电池正极的核心反应,其动力学迟缓特性及复杂的四电子转移路径一直是制约器件能量效率与功率密度的关键瓶颈<sup>[5,6]</sup>。目前,商业锌-空气电池多依赖贵金属铂(Pt)基催化剂来加速 ORR 过程,但其高昂成本等固有缺陷,严重阻碍了大规模商业化应用<sup>[7,8]</sup>。因此,开发高性能、低成本、耐用的非贵金属 ORR 催化剂,是实现锌-空气电池商业化应用的关键挑战之一。

近年来,Co-N-C 型催化剂因其在碱性介质中表现出接近铂的 ORR 活性与优异的稳定性,成为最有希望替代贵金属催化剂的研究热点<sup>[9,10]</sup>。这类材料的催化性能高度依赖于活性位点的本征活性、密度以及碳基质的导电性与传质能力<sup>[11]</sup>。其中,碳基底的选择对调控 Co-N-C 催化剂的微观结构、电子特性及多孔构造具有决定性影响。基于上述背景,本研究选用鸟嘌呤衍生碳、碳黑 Vulcan XC-72 及羧基化多壁碳纳米管三种典型碳基底通过热解策略制备系列 Co-N-C 催化剂。鸟嘌呤作为生物质含氮前驱体衍生碳,具有高氮含量、丰富缺陷与微孔结构特征,碳黑 Vulcan XC-72 则是商业化通用导电碳载体,具备高比表面积、丰富介孔结构与优异导电性,可高效锚定金属活性位点并优化传质通道,而作为一维规整纳米碳材料的羧基化多壁碳纳米管则具有高石墨化程度、优异电子传导能力与管间堆积孔结构。三类碳基底在比表面积、孔隙分布、表面官能团、缺陷密度、导电性等关键性质上具有显著差异与代表性,能够较为全面覆盖生物质碳、商业碳黑、纳米结构碳的典型特征,从而系统阐明碳基底本征性质对 Co-N-C 催化剂氧还原性能的调控规律,为高性能非贵金属电催化剂的碳载体理性选

型与结构设计提供科学依据。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 仪器与药品

四水乙酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , AR)、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , AR),国药集团化学试剂有限公司;1,10-菲罗啉,一水合物(AR)、碳黑 Vulcan XC-72(AR),上海麦克林生化科技有限公司;鸟嘌呤(99%),阿拉丁试剂有限公司;羧基化多壁碳纳米管(95%),江苏先丰纳米材料科技有限公司;高纯氩气(99.99%),武汉中鑫瑞远气体有限公司。

管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;旋转环盘电极仪,日本 BAS 株式会社。

### 1.2 催化剂合成

催化剂 CoNC-CB 的合成:向烧杯中依次添加 60 mg  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  以及 30 mL 乙醇,以 350 rpm 的转速磁力搅拌 15 min 后添加 143 mg 1,10-菲罗啉,一水合物以及 600 mg 碳黑 Vulcan XC-72,放入水浴锅中 50 °C 恒温搅拌 180 min,然后将水浴温度调节至 80 °C 恒温搅拌 8 h 待其蒸发干燥,将干燥所得产物转移至瓷舟中并放入管式炉,在 Ar 气氛(纯度 99.99%,流量 30 mL·min<sup>-1</sup>)中以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率从 25 °C 升温至 650 °C 并保持退火处理 120 min,最终样品命名为 CoNC-CB。

催化剂 CoNC-G 的合成:合成步骤与 CoNC-CB 类似,仅将碳黑 Vulcan XC-72 替换为鸟嘌呤。

催化剂 CoNC-CNT 的合成:合成步骤与 CoNC-CB 类似,仅将碳黑 Vulcan XC-72 替换为羧基化多壁碳纳米管。

### 1.3 表征

透射电子显微镜(TEM)图像采用 FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电镜捕获,加速电压为 200 kV。使用 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 表面积及孔隙度分析仪获得催化剂在 77 K 下的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线,使用 Brunauer-Emmett-Teller

(BET)方法计算比表面积。采用 AXIS-SUPRA+ X 射线光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,使用 Al K $\alpha$  作为激发源。

#### 1.4 锌-空气电池组装及测试

锌-空气电池由厚度为 0.5 mm 的锌片作为负极,由负载催化剂的碳纸作为空气正极,由 6 mol/L KOH 与 0.2 mol/L Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 的混合溶液作为电解质溶液。空气正极的制备过程如下,将 10 mg 催化剂均匀分散于由 1750  $\mu$ L 的无水乙醇、50  $\mu$ L 的 Nafion 溶液以及 200  $\mu$ L 的去离子水组成的混合溶液中制得分散液,将分散液放入超声波细胞粉碎机中(工作功率:30%,工作时间:60 min)进行处理以确保分散液分散均匀,待处理完成后,取 100  $\mu$ L 分散液滴于碳纸上,待其在室温下干燥后即取得空气正极。此外,将 Pt/C 与 IrO<sub>2</sub> 按质量比 1:1 混合制得的分散液作为对比样品,组装锌-空气电池进行性能参照。使用 CHI 760E 电化学工作站测试开路电压、充放电曲线和功率密度曲线。使用蓝电 CT3002K 电池测试系统进行比容量及充放电循环稳定性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

图 1 是 CoNC-CB 的透射电子显微镜(TEM)图像,系统揭示了 CoNC-CB 催化剂的微观形貌及元素空间分布特征。由图 1(a)和图 1(b)的 TEM 图像可知,CoNC-CB 呈现典型的碳黑 Vulcan XC-72 原生颗粒形貌,表面负载较多金属纳米颗粒,尺寸分布集中于 5-20 nm 区间,且分散均匀无明显团聚,表明金属 Co 与 1,10-菲罗啉形成的络合物在碳黑 Vulcan XC-72 表面实现了良好的锚定与热解转化。图 1(c)的 TEM 图像清晰展示了晶格条纹,测得其晶面间距  $d_{(111)}=0.208$  nm,与金属钴单质的(111)晶面吻合,同时观察到部分无定形碳包覆层,说明热解过程中形成了金属钴核与碳壳组成的核壳结构,该结构既保障了电子传导又抑制了钴物种的溶出失活<sup>[12,13]</sup>。图 1(d)和图 1(e)中的 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)元素映射结果进一步证实了 Co、C、N、O 四种元素的均匀空间分布,其中 C 元素构成连续碳基底,Co 元素和 N 元素则呈现高度一致的空间重叠,需要强调的一点是以离散亮点形式存在的 Co 元素均匀分散于碳基质中,无大面积富集区域。结合

下述 XPS 结果可推断形成了分散均匀的 Co-N 位点以及 Co 纳米颗粒共存的活性结构,该微观构型为 CoNC-CB 优异的氧还原反应性能奠定了结构基础。

X 射线光电子能谱(XPS)通常被用于检测元素组成与化学态,从而推断催化剂的电子结构<sup>[14]</sup>。图 2(a)-(d)分别是 CoNC-G、CoNC-CB 及 CoNC-CNT 的高分辨 XPS 总图谱、Co 2p 图谱、C 1s 图谱以及 N 1s 图谱。由图 2(b)可知,CoNC-CB 的高分辨率 Co 2p 图谱有 5 个特征峰,分别是位于 796.98 eV 的 Co<sup>2+</sup> 2p<sub>1/2</sub>、位于 781.48 eV 的 Co<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub>、位于 778.2 eV 的 Co<sup>0</sup> 以及位于 802.28 eV 和 785.48 eV 的两个卫星峰。由图可知,CoNC-CB 的 Co<sup>2+</sup> 峰形较为尖锐,表明其 Co-N 配位结构更为规整,Co<sup>0</sup> 的存在说明部分钴物种在高温热解过程中被碳基质还原,而 Co<sup>2+</sup> 物种则与氮原子配位形成 Co-N 活性中心<sup>[15]</sup>。图 2(c)的 C 1s 图谱中有四个峰,分别位于 284.78 eV、285.38 eV、286.53 eV、287.98 eV,分别对应 C-C(C=C)、C-O、C=N、C-N 键。C=N 键与 C-N 键的出现表明 N 原子在碳框架中的有效掺杂<sup>[16]</sup>。图 2(d)中出现三个峰,分别位于 400.08 eV、401.03 eV、399.04 eV,分别对应吡咯 N、石墨 N 以及 Co-N 键。值得注意的是,XPS 检测到的 Co-N 键为 Co<sup>2+</sup> 与 N 配位的总体表征,但无法精细区分 Co-N<sub>4</sub>、Co-N<sub>2</sub> 等具体构型。Liu 等经过系统比较发现不对称的 Co-N<sub>3</sub> 具有最佳 ORR 活性,Co-N<sub>5</sub> 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 选择性最佳但活性低于 Co-N<sub>4</sub>-Pc,并揭示了第一配位层的 C/N 原子可被质子化作为质子中继参与反应从而改变传统反应路径<sup>[17]</sup>。Liu 等则证实了对称平面 Co-N<sub>4</sub> 是碱性 ORR 较优的本征活性中心,而通过卤素配位场调控可进一步提升其对\*OOH 中间体的吸附能与四电子选择性<sup>[18]</sup>。本研究中 CoNC-CB 的高 Co-N 键比例(39.28%)可能包含 Co-N<sub>4</sub> 主体与少量边缘 Co-N<sub>2</sub> 的协同贡献。结合表 1 可知,CoNC-CB 含有占比高达 39.28% 的 Co-N 键、26.92% 的石墨 N 以及 33.80% 的吡咯 N。CoNC-CNT 则是以占比为 44.62% 的吡咯 N 主导,Co-N 键占比较 CoNC-CB 略低,仅为 23.44%。CoNC-G 以吡啶 N 为主,含量高达 60.08%,结合图 2(a)中 CoNC-G 的 N 1s 含量较高可知,鸟嘌呤在高温热解过程中产生大量的吡啶 N 和吡咯 N 等氮物种,而非形成与 Co 配位的 Co-N 键<sup>[19,20]</sup>。

由表 1 可知,CoNC-G、CoNC-CB 及 CoNC-CNT 的吡咯 N 的原子比例分别是 23.86%、33.80% 及

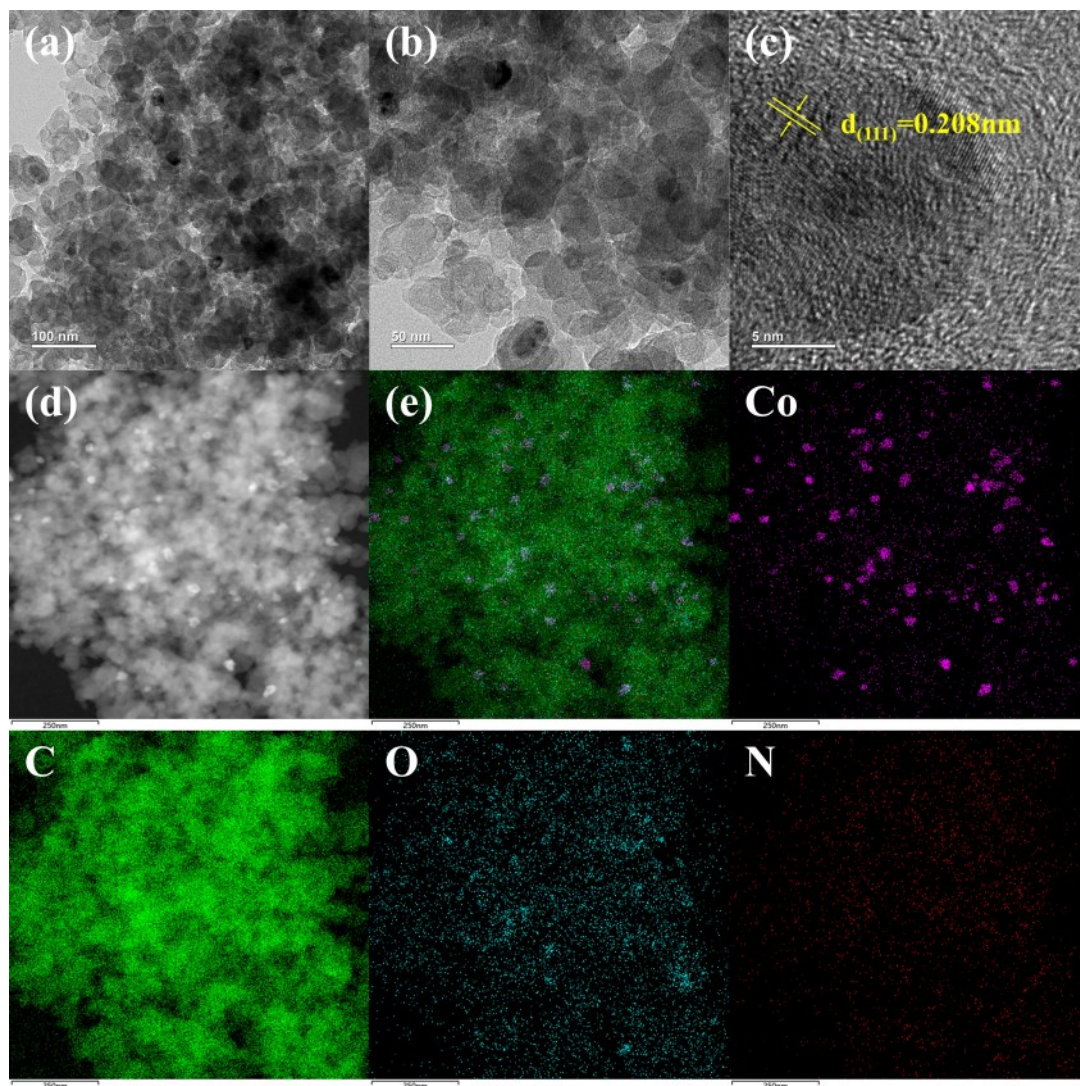
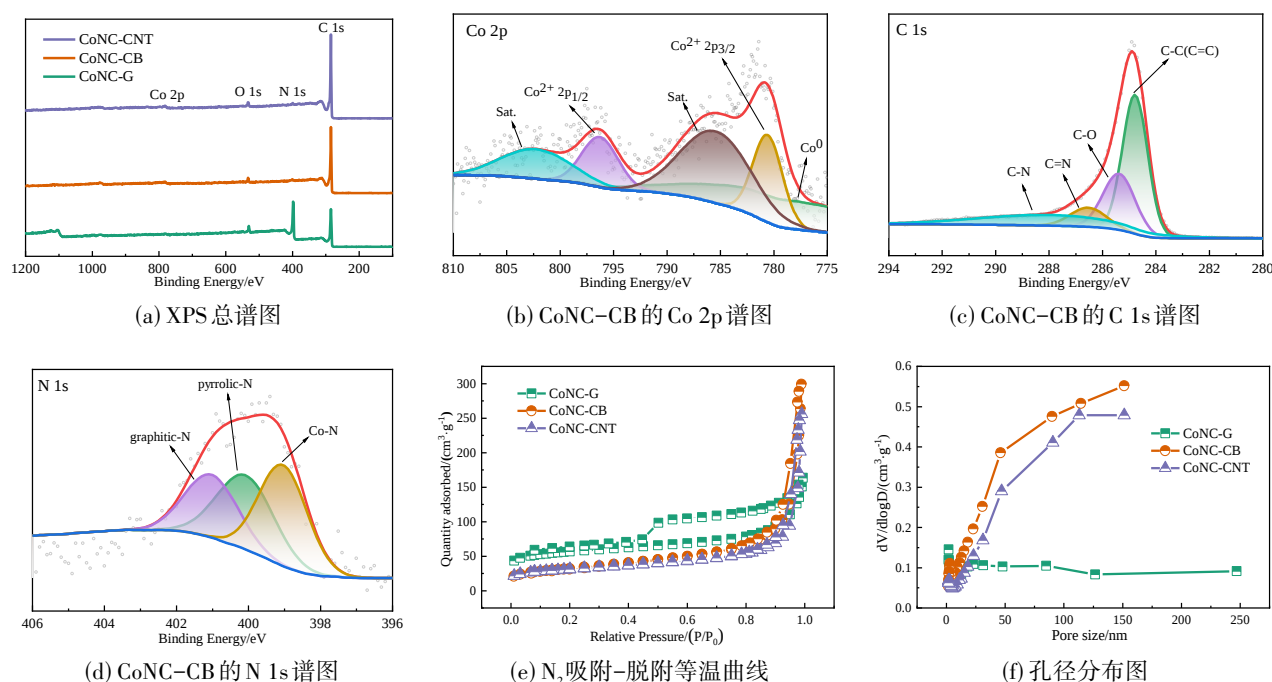


图1 (a)CoNC-CB在100 nm时的TEM图像;(b)CoNC-CB在50 nm时的TEM图像;(c)CoNC-CB在5 nm时的TEM图像;(d)CoNC-CB在250 nm时的电子图像;(e)CoNC-CB在250 nm时的EDS元素映射图像

Fig.1 (a) TEM image of CoNC-CB at 100 nm; (b) TEM image of CoNC-CB at 50 nm; (c) TEM image of CoNC-CB at 5 nm; (d) Electron image of CoNC-CB at 250 nm; (e) EDS elemental mapping image of CoNC-CB at 250 nm

44.62%。嵌入在五元环中的吡咯N会因其孤对电子完全参与到大 $\pi$ 共轭体系中从而形成一个强给电子基团,促进其向相连的碳骨架提供丰富的电子密度,从而更有利于吸附和解离 $O_2$ 分子,并通过调节碳表面的电荷分布降低ORR的反应能垒,改善反应动力学,但过高的吡咯N含量可能导致过多的缺陷和五元环结构,这可能会破坏碳材料的 $sp^2$ 共轭网络,从而降低材料的整体电子导电性,不利于电子的快速传输,因此处于适宜比例区间的吡咯N才能更好地优化电子传导网络以及改善反应动力学<sup>[21]</sup>。由于Co-N位点是ORR的关键活性中心,对比表1数据可知,CoNC-CB的Co-N比例高达39.28%,远高于CoNC-CNT(23.44%)和CoNC-G(0.00%),其形

成源于 $Co^{2+}$ 与菲罗啉中氮原子的配位作用在热解过程中的保留,其Co-N比例最高表明碳黑Vulcan XC-72作为碳基底能够有效稳定Co-N配位结构,防止高温下氮物种的挥发,与此同时,结合表2的BET结果可知,CoNC-CB兼具高总孔容( $0.4627 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )与97.99%的介孔-大孔占比,说明碳黑Vulcan XC-72不仅在化学配位上稳定了高密度Co-N活性位点,更在物理结构上构建了开放贯通的多级孔道体系,大幅提升活性位点的可及性与反应物及产物的传质效率,实现活性位点密度与位点利用率的协同提升。吡啶N对催化ORR具有积极贡献,但在Co-N-C体系中,Co-N为核心活性中心,其贡献远高于吡啶N,虽在CoNC-CB中吡啶N比例为0,但

图2 高分辨XPS图谱、N<sub>2</sub>吸附-脱附等温曲线及孔径分布图Fig.2 High-resolution XPS spectra, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, and pore size distribution plots

通过Co-N、石墨N与吡咯N的协同配位,实现了更优的电子结构与反应动力学,其中Co-N主导全电位本征活性,石墨N提升高电位电子传导,吡咯N优化中低电位O<sub>2</sub>吸附。结合TEM与XPS结果可知,碳基底对钴物种的晶型、尺寸、分散性及价态具有显著调控作用,碳黑Vulcan XC-72凭借高比表面积与丰富表面官能团,可有效锚定钴前驱体,使热解后钴颗粒分散均匀、无明显团聚,同时稳定Co-N配位结构与Co<sup>0</sup>共存的高活性价态,既保障高效电子转移,又抑制钴物种溶出失活。相比之下,鸟嘌呤基底热解过程剧烈产气导致孔道塌陷与钴物种局部富集,碳纳米管基底缺陷位点不足导致钴颗粒分散性与Co-N配位比例偏低,均影响催化活性。

表1 各样品中N 1s的XPS拟合结果

Table 1 XPS fitting results of N 1s in various samples

| Sample   | Oxidized N<br>/ % | Graphitic N<br>/ % | Pyrolic N<br>/ % | Pyridinic N<br>/ % | Co-N<br>/ % |
|----------|-------------------|--------------------|------------------|--------------------|-------------|
| CoNC-G   | 8.24              | 7.82               | 23.86            | 60.08              | 0.00        |
| CoNC-CB  | 0.00              | 26.92              | 33.80            | 0.00               | 39.28       |
| CoNC-CNT | 14.20             | 17.74              | 44.62            | 0.00               | 23.44       |

根据图2(e)-(f)中N<sub>2</sub>吸附-脱附等温曲线、孔径分布图以及表2中的比表面积及孔隙结构可知三种催化剂在孔结构上具有显著差异,而这与其氧还原

反应(ORR)性能密切相关。由图2(e)可知CoNC-G呈现典型的IV型等温线伴随H4型滞后环,表明其以微孔和狭缝状介孔为主,而CoNC-CB和CoNC-CNT则表现为IV型等温线配合明显的H3型滞后环,说明存在大量颗粒堆积形成的介孔-大孔结构<sup>[22]</sup>。形成这种差异的原因可以归结为三种碳基底的本征特性,鸟嘌呤会热解过程中发生剧烈分解产气,形成丰富的微孔但孔道易塌陷,碳黑Vulcan XC-72具有原生介孔结构,热解后孔隙得以保留,碳纳米管则依靠管间堆积形成间隙孔。由表2可知,CoNC-G的比表面积最高,达到181.4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,但微孔体积仅占总孔体积的19.1%,总孔体积的80.9%均由介孔与大孔贡献,总孔容是三者中最小的,形成这种比表面积较高但有效孔容较低的原因是鸟嘌呤热解产生的微孔过于狭窄,影响质子传输至反应界面,抑制活性位反应动力学。CoNC-CB比表面积是111.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,在三者间处于中等水平,但其总孔容最高,达到0.4627 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,其介孔-大孔体积达到0.4534 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>,是总孔容的97.99%,孔体积占比高达97.99%的介孔-大孔构成的宽敞、低障碍率的环境为O<sub>2</sub>的快速扩散提供便利,电解液中的质子也可以快速到达活性位与电子、O<sub>2</sub>结合发生反应,产物H<sub>2</sub>O也能迅速离开,避免在孔道内积聚。CoNC-CNT的比表面积是103.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,总孔容是0.3960

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 均略低于 CoNC-CB, 其比表面积与总孔容介于二者之间可能与碳纳米管自身致密的结构特性有关。碳基底的石墨化程度与亲疏水性同样具有重要影响, 碳黑 Vulcan XC-72 具有适度石墨化程度, 兼顾优异导电性与结构稳定性, 其丰富介孔-大孔结构与表面氮掺杂官能团赋予材料适宜的亲疏水性, 促进电解液快速浸润与  $\text{O}_2$  高效吸附及扩散, CoNC-G 虽比表面积较高, 但高比例微孔与高缺陷密度降低电子导电性且阻碍传质, CoNC-CNT 则是石墨化程度高但孔道单一, 亲疏水性与传质能力较弱。

孔隙结构的优化是 CoNC-CB 的 ORR 性能优异的原因之一, 热解过程中金属-前驱体络合物与碳黑 Vulcan XC-72 基底的相互作用使 CoNC-CB 形成了比表面积适中、总孔容高且介孔-大孔占比较大的独特结构。首先, 适中表面积确保了结构稳定性, 过高的比表面积往往伴随更多缺陷和边缘位, 虽可能提供更多锚定位点, 但也会导致碳结构坍塌情况加剧。其次, 高孔容特性为高密度活性位点提供结构支撑, 这一点与 XPS 中 CoNC-CB 的 Co-N 键比例最高 (39.28%) 相互印证, 说明这些位点具有高度可及性。最后介孔-大孔占比 98% 确保了高效传质, 反应物  $\text{O}_2$  分子通过介孔快速扩散至活性位点, 生成物  $\text{H}_2\text{O}$  则及时排出避免堵塞孔道, 结合 RDE (Rotating Disk Electrode) 测试可知, CoNC-CB 的极限扩散电流密度随转速升高呈良好线性增长, K-L (Koutecky-Levich) 方程拟合符合理想扩散控制行为, 证明其 ORR 过程以电荷转移为速率控制步骤, 传质阻力小。而 CoNC-G 与 CoNC-CNT 因孔结构缺陷,  $\text{O}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  传质阻力显著增加, 高电流密度下传质易成为速率控制步骤。CoNC-CB 发达的介孔-大孔为主的多级孔结构, 可高效分散活性位点、维持连续碳导电网络、降低界面电阻, 从而协同促进电子传导与反应动力学。

表 2 CoNC-G、CoNC-CB 及 CoNC-CNT 的比表面积及孔隙结构

Table 2 Specific surface area and pore structure of CoNC-G, CoNC-CB, and CoNC-CNT

| Sample   | $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ |                    |                                      |
|----------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
|          |                                                   | $V_{\text{Total}}$                    | $V_{\text{micro}}$ | $V_{\text{meso}} + V_{\text{macro}}$ |
| CoNC-G   | 181.4                                             | 0.2532                                | 0.0484             | 0.2048                               |
| CoNC-CB  | 111.6                                             | 0.4627                                | 0.0093             | 0.4534                               |
| CoNC-CNT | 103.7                                             | 0.3960                                | 0.0166             | 0.3794                               |

## 2.2 性能分析

图 3 系统展示了 CoNC-G、CoNC-CB、CoNC-CNT 及商用 Pt/C 的氧还原反应 (ORR) 电化学性能。其从性能层面展现了不同碳基底对 CoNC 基催化剂 ORR 活性的调控作用, 其中以碳黑 Vulcan XC-72 为基底的 CoNC-CB 表现出较为优异的 ORR 性能。图 3(a) 是不同催化剂在  $\text{O}_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 碱性电解质溶液中的 LSV (Linear Sweep Voltammetry) 曲线, CoNC-CB 的 LSV 曲线极化区电位显著高于 CoNC-G 以及 CoNC-CNT, 极限扩散电流密度较 CoNC-G 以及 CoNC-CNT 更大, 仅略低于 Pt/C, 初步体现其高 ORR 活性以及反应动力学迅速<sup>[23]</sup>。图 3(b) 是 CoNC-CB 在不同转速下的 LSV 曲线, 极限扩散电流密度随转速升高而增大, 符合 ORR “扩散-动力学耦合” 的过程特征, 验证了测试体系的可靠性, 同时各转速下极化区趋势一致, 说明 CoNC-CB 的 ORR 动力学行为稳定, 不受传质速率的干扰<sup>[24]</sup>。图 3(c) CV 曲线中的  $\text{O}_2$  饱和电解液下的还原峰对应 ORR 过程, CoNC-CB 的 ORR 还原峰电位显著高于 CoNC-G、CoNC-CNT 及 Pt/C, 验证其活性位点的高本征活性<sup>[25]</sup>。图 3(d) 对比了各催化剂利用 K-L 方程计算出的电子转移数 ( $n$ ), 插入图展示了 CoNC-CB 的拟合直线图, 其  $n$  值是 4.16–4.28, 与 Pt/C 近乎重合, CoNC-G 的  $n$  显著偏低且跨度较大 (2.39–3.77), CoNC-CNT 的  $n$  略低 (3.65–3.79), 进一步证明 CoNC-CB 的 ORR 电子转移路径更高效。图 3(e) 汇总了各样品的起始电位  $E_{\text{onset}}$  与  $E_{1/2}$ ,  $E_{\text{onset}}$  反映 ORR 的启动难易程度,  $E_{1/2}$  是 ORR 活性的核心量化指标, CoNC-CB 的  $E_{\text{onset}}$  是 0.90 V (vs. RHE), 高于 CoNC-CNT (0.89 V vs. RHE) 和 CoNC-G (0.65 V vs. RHE), CoNC-CB 的  $E_{1/2}$  是 0.83 V (vs. RHE), 略低于 Pt/C, 优于 CoNC-CNT (0.81 V vs. RHE) 和 CoNC-G (0.35 V vs. RHE), 直接证明其 ORR 活性接近商用 Pt/C。图 3(f) 中的塔菲尔斜率越小说明应用该催化剂的 ORR 的电荷转移动力学越快, CoNC-CB 的  $55.14 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 低于 Pt/C ( $72.76 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ) 和 CoNC-G ( $111.14 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ), 体现其更快的 ORR 动力学速率。图 3(g) 是 CoNC-CB 及 Pt/C 的稳定性测试结果, 结果表明, 10000 s 后 CoNC-CB 的极限扩散电流密度保持率为 99.06%, 显著优于 Pt/C (95.99%), 证实其具备优异的长期电化学稳定性。图 3(h) 则利用了 RRDE (Rotating Ring-Disk Electrode) 测试中的环盘电流计算出了各催化剂在进行 ORR 时的  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性及电

子转移数。CoNC-CB在0.1–0.7 V(vs. RHE)的电位范围内的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 选择性接近10%,其电子转移数接近4,CoNC-G的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 选择性较高且电子转移数从3.75下降至3.25,CoNC-CNT的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 选择性在20%上下浮动,其电子转移数变化范围是3.5–3.75,Pt/C的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 选择性接近1–2%,其电子转移数接近4,经过对比 $\text{H}_2\text{O}_2$ 选择性及电子转移数进一步证实CoNC-CB的ORR是高效的4电子过程。图3(i)直观展示了CoNC-CB及Pt/C的抗甲醇能力,Pt/C因催化甲醇氧化,ORR电流在甲醇加入后急剧下降,其极限扩散电流密度仅保留51.23%,而CoNC-CB的极限扩散电流密度保留86.50%,表明CoNC-CB具有优异的耐甲醇干扰性能。

经过分析可知,CoNC-CB催化剂展现出较为优异的ORR催化性能,其性能优势源于碳黑Vulcan XC-72碳基底在活性位点构筑、电子结构调控及传质动力学方面的多维度优化。首先,作为高比表面积、孔道丰富的碳黑Vulcan XC-72材料,其发达的介孔–微孔网络既为Co–N活性位点提供了充足的锚定位点,避免活性位点团聚,又构建了高效的氧扩散通道与电子传导路径,促进ORR过程中 $\text{O}_2$ 的传质与电荷快速转移。其次,结合XPS结果可知,CoNC-CB含有33.80%吡咯N和26.92%石墨N,吡咯N作为强给电子基团,通过五元环共轭效应提高Co–N位点电子密度,优化 $\text{O}_2$ 吸附能,Wang等通过DFT(Density Functional Theory)计算指出4电子ORR过程的速控步发生在石墨N邻近的碳原子上且该步骤的吉布斯自由能变化较小,意味着石墨氮可降低ORR反应能垒,吡咯N及石墨N共同造就的配位环境实现了高效的 $4\text{e}^-$  ORR路径选择<sup>[21,26]</sup>。CoNC-G的ORR性能处于劣势的原因主要在于氮掺杂模式的根本缺陷,鸟嘌呤作为富氮生物分子,热解过程中虽然会产生大量的热解氮,但这些氮并未与钴形成Co–N配位,并且其剧烈产气导致比表面积虽高但易塌陷,这一点从总孔容最低便可看出,其孔体积占比较大的微孔也会由于过于狭窄阻碍传质。CoNC-CNT则是由于孔道多样性不足、活性位点负载密度较低限制了其性能提升,碳纳米管虽具有高导电性,但表面缺陷有限,导致Co–N键比例低于CoNC-CB,其孔结构依赖管间堆积,孔径分布窄且缺乏大孔,高电流密度下易阻碍产物传质。综上所述,CoNC-CB通过碳黑Vulcan XC-72的结构–化学协同调控,实现了高分散Co–N活性位点、高效

四电子ORR路径、快速动力学过程与优异耐甲醇性的协同,展现出优于CoNC-G、CoNC-CNT且接近Pt/C的ORR性能,是一种极具应用潜力的非贵金属ORR催化剂。

由于CoNC-CB在作为锌–空气电池的关键正极反应ORR中具有优异性能,因此将其应用于锌–空气电池中用于检验电池能量转换效率和功率输出程度具有重要意义<sup>[27,28]</sup>。图4系统展示了各催化剂用于锌–空气电池(ZAB)的电化学性能。图4(a)为ZAB工作原理示意图,负载催化剂的正极发生氧还原反应(ORR),负极Zn经氧化生成ZnO,电解液中 $\text{OH}^-$ 实现离子传导,明确了电池的核心电化学反应过程。图4(b)为CoNC-CB在ZAB的实际应用演示,该电池成功驱动LED(Light Emitting Diode)显示屏,直观验证了其电化学输出的实用性。图4(c)为ZAB的比容量曲线,比容量是ZAB基于Zn负极质量的电荷存储能力核心指标,CoNC-CB的比容量达 $795.94 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,略高于商用Pt/C+ $\text{IrO}_2$ ( $787.42 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),说明其放电过程中能更充分地匹配Zn负极的氧化速率,电荷利用效率更优<sup>[29,30]</sup>。图4(d)是催化剂的放电极化曲线与功率密度曲线汇总,放电极化曲线反映电压随放电电流密度的衰减特性,功率密度反映电池的功率输出能力,CoNC-CB的放电电压平台显著高于CoNC-G、CoNC-CNT,结合图4(g)的定量汇总可知,CoNC-CB的最大功率密度高达 $163 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,远高于CoNC-G( $72.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )、CoNC-CNT( $95.4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )以及Pt/C+ $\text{IrO}_2$ ( $116 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),表明其不同放电负载下均能维持较高的输出电压,具备更强的功率供给能力<sup>[31]</sup>。图4(e)是催化剂的充放电极化曲线汇总,结合图4(g)可知,电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,CoNC-CB的充放电电压差为1.09 V,显著小于CoNC-G(1.33 V)、CoNC-CNT(1.17 V),接近Pt/C+ $\text{IrO}_2$ (1.06 V),电压差反映了电池在充放电过程中的极化程度,电压差更小说明负载该催化剂的电极进行反应时的动力学障碍及极化程度更小,应用该催化剂的电池可逆性更好,能量效率更高<sup>[32]</sup>。图4(f)是CoNC-CB和Pt/C+ $\text{IrO}_2$ 的开路电压(OCV)曲线,OCV是电池未负载时的热力学平衡电位,反映正/负极电势差的稳定性,由图可知,CoNC-CB的OCV稳定维持在1.485 V,Pt/C+ $\text{IrO}_2$ 的OCV稳定维持在1.379 V,相较于Pt/C+ $\text{IrO}_2$ ,CoNC-CB的OCV更高,说明应用催化剂CoNC-CB的ZAB热力学电势更高,能量密度潜力越大。图4(g)是对催化剂功率密度与

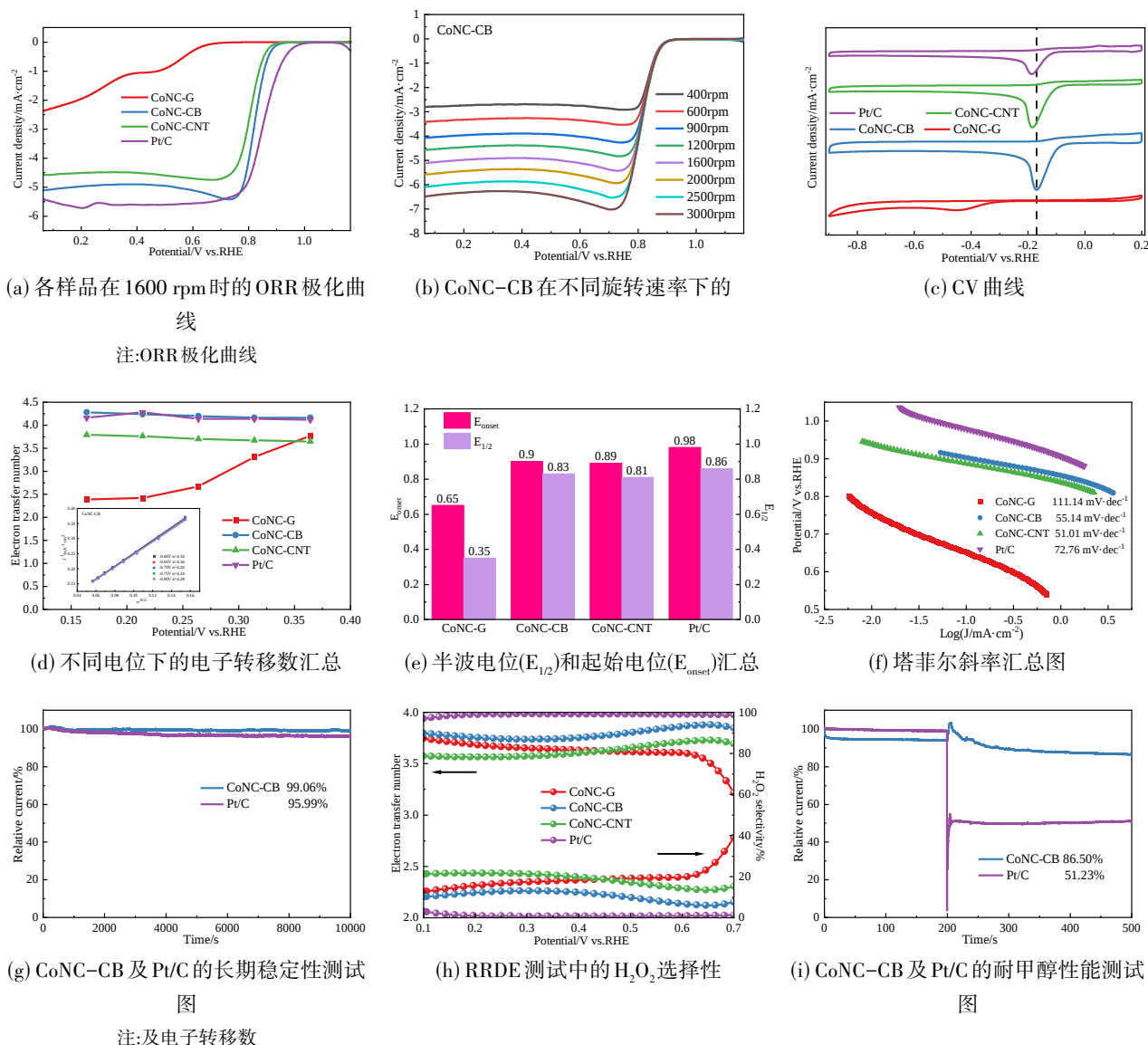


图3 氧还原反应性能图

Fig.3 Performance plots of the oxygen reduction reaction

充放电电压差的定量汇总。图4(h)为充放电循环稳定性曲线,在电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,应用催化剂 CoNC-CB 的 ZAB 的充放电过程可稳定维持 877 h,而应用催化剂 Pt/C+IrO<sub>2</sub> 的 ZAB 的充放电过程可维持 540 h,表明应用催化剂 CoNC-CB 的 ZAB 具备更优异的长期充放电循环稳定性,这是 ZAB 实际应用中关键的性能指标<sup>[33]</sup>。

CoNC-CB 在 ZAB 中表现出的高比容量、高功率密度、低充放电电压差与长期充放电循环稳定性,核心源于碳基底碳黑 Vulcan XC-72 对催化剂 ORR 反应活性、结构稳定性及界面传质的优化调控作用。碳黑 Vulcan XC-72 作为高比表面积、孔道丰富

的材料,其发达的介孔-微孔网络既为 Co-N 提供了高分散的锚定位点,避免活性位点团聚,又为反应物、中间产物及产物构建了高效的质量传输通道与电子传导路径,显著降低了充放电过程中的传质极化与欧姆极化,从而提升了放电电压平台与功率密度<sup>[34]</sup>。综上,CoNC-CB 通过碳黑 Vulcan XC-72 碳基底的结构与电子调控,展现出了活性位点高度分散、ORR 高效催化与长循环稳定性等诸多优点,展现出优于 CoNC-G、CoNC-CNT 及 Pt/C+IrO<sub>2</sub> 的 ZAB 综合性能,是一种极具应用潜力的非贵金属 ZAB 正极催化剂。

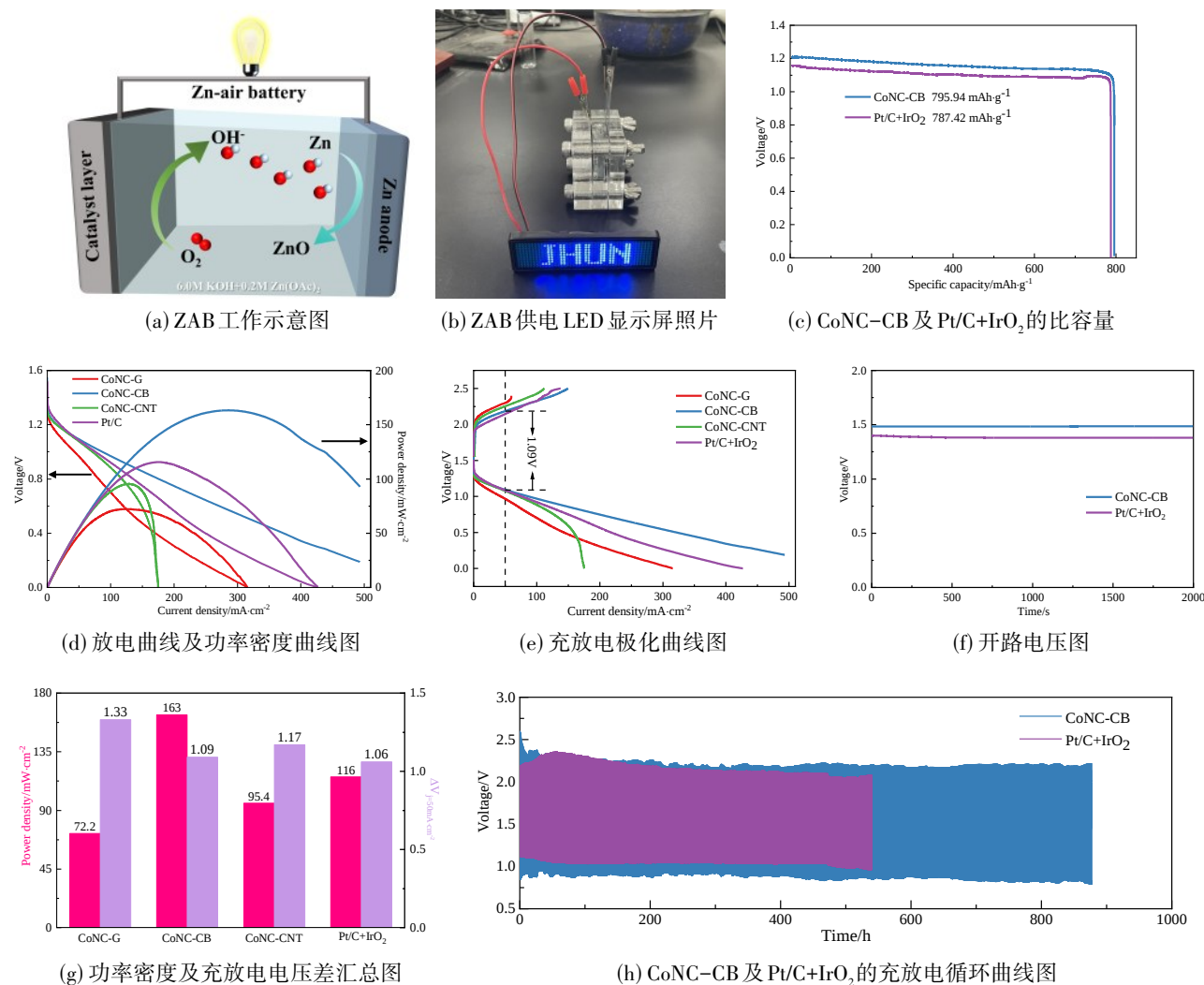


图4 ZAB性能图

Fig.4 Performance plots of zinc-air batteries (ZABs)

### 3 结论

本研究通过可控热解策略制备了 CoNC-G、CoNC-CB 及 CoNC-CNT 等三种 Co-N-C 型催化剂,系统探究了碳基底特性对催化剂微观结构、活性位点配位环境及 ORR 催化性能的影响规律。主要结论如下:

(1) 以碳黑 Vulcan XC-72 为碳基底制备的 CoNC-CB 展现出最为优异的综合性能。该碳基底能够有效稳定 Co-N 配位结构,使 CoNC-CB 中 Co-N 键比例高达 39.28%,显著优于 CoNC-CNT 及 CoNC-G,同时形成了处于适宜比例适宜的吡咯 N 与石墨 N 协同配位环境。CoNC-CB 中钴物种以均匀分布 Co-N 位点与金属钴纳米颗粒共存的形式均匀分布于碳基质中,并且具有达到 0.4627 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> 的高总孔

容以及占比达 97.99% 的介孔-大孔孔结构,保障了活性位点的高度可及性与高效传质。

(2) 电化学测试结果表明,CoNC-CB 表现出最优的 ORR 活性,其半波电位  $E_{1/2}$  达到 0.83 V vs. RHE,塔菲尔斜率低至 55.14 mV·dec<sup>-1</sup>,电子转移数接近 4 且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 选择性低于 10%,同时展现出 10000 s 后电流保持率为 99.06% 的优异长期稳定性及抗甲醇中毒化性能。

(3) 锌-空气电池应用测试中,应用 CoNC-CB 的电池最大功率密度达 163 mW·cm<sup>-2</sup>,高于最大功率密度为 116 mW·cm<sup>-2</sup> 的 Pt/C+IrO<sub>2</sub>,比容量达 795.94 mAh·g<sup>-1</sup>,充放电循环寿命达 877 h,相关性能指标显著优于对比样品。

综合研究表明,以碳黑 Vulcan XC-72 作为碳基底的 CoNC-CB 凭借其高比表面积、丰富介孔结构及

表面化学特性,实现了Co-N活性位点的高密度构筑与稳定配位,协同优化的孔隙结构促进了传质与电子传导,最终赋予CoNC-CB优异的ORR本征活性与器件应用性能,为高性能非贵金属氧还原催化剂的理性设计提供了重要参考。

## 参考文献

- [1] Li W B, Zhao C T, Yu C, et al. Advanced batteries for sustainable energy storage[J]. *Green Energy & Environment*, 2025, **10**(11): 2201–2258.
- [2] 刘辉, 魏进家. Mn/Al改性的高稳定性钙基储能材料[J]. *化工学报*, 2025, **76**(11): 6018–6026.  
Liu H, Wei J J. Mn/Al modified calcium-based energy storage materials with high stability[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(11): 6018–6026.
- [3] Ruppert J, Stegemann L, Bauer A, et al. Competitive rechargeable zinc batteries for energy storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15**(38): e02866.
- [4] Liu Y L, Gong C R, Wang R G, et al. High-performance neutral Zn – air batteries: revolutionizing energy storage with concurrent hydrogen peroxide electrosynthesis[J]. *Green Chemistry*, 2025, **27**(36): 11144–11154.
- [5] Xu C X, Zhang J J, Dou H R, et al. Fe<sub>4</sub>N particles embedded in nitrogen-doped electrospun carbon nanofibers as efficient ORR catalysts for zinc-air battery[J]. *Rare Metals*, 2025, **44**(5): 3156–3169.
- [6] 贾旭东, 杨博龙, 程前, 等. 分步负载金属法制备铁钴双金属位点高效氧还原电催化剂[J]. *化工学报*, 2024, **75**(4): 1578–1593.  
Jia X D, Yang B L, Cheng Q, et al. Preparation of high-efficiency iron-cobalt bimetallic site oxygen reduction electrocatalysts by step-by-step metal loading method[J]. *CIESC Journal*, 2024, **75**(4): 1578–1593.
- [7] Gong W M, Guo P, Zhang L, et al. Atomically dispersed bimetallic single-atom Cu, Fe/NC as pH-universal ORR electrocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **507**: 160400.
- [8] 孙铭泽, 黄鹤来, 牛志强. 铂基氧还原催化剂: 从单晶电极到拓展表面纳米材料[J]. *化工学报*, 2024, **75**(4): 1256–1269.  
Sun M Z, Huang H L, Niu Z Q. Pt-based oxygen reduction reaction catalysts: from single crystal electrode to nanostructured extended surface[J]. *CIESC Journal*, 2024, **75**(4): 1256–1269.
- [9] Chen M Y, Le J B, Wu H R, et al. Quantifying  $\pi$ -electron delocalization as a universal descriptor for ORR activity in MN<sub>4</sub> catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2025, **447**: 116093.
- [10] Xiao W L, Huang J, Yu C H, et al. Atomically dispersed rare earth dysprosium-nitrogen-carbon for boosting oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **684**: 87–96.
- [11] Li W D, Yu X X, Lv X M, et al. Hollow mesoporous metal-nitrogen-carbon electrocatalysts with enhanced oxygen reduction activity for zinc – air batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **687**: 668–676.
- [12] Xiao X Y, Wang D F, Younis O, et al. Recent advances in metallic core-shell nanoparticles for electrocatalysis: Synthesis, characterization, and applications[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, **110**: 227–245.
- [13] Lyu D D, Kong Y M, He W J, et al. Core-shell structure synergistic design of iron-cobalt bimetallic nitrogen-doped carbon catalyst for bifunctional oxygen redox reaction of Zn–O<sub>2</sub> batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1044**: 184540.
- [14] 刘玉灿, 宋汝佳, 徐心怡, 等. 炭黑/PTFE复合改性石墨毡阴极优化制备及高效电化学产H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>机理研究[J]. *化工学报*, 2026, **77**(1): 504–517.  
Liu Y C, Song R J, Xu X Y, et al. Optimized preparation of carbon black/PTFE composite-modified graphite felt cathode and the mechanism on high-efficiency electrochemical production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *CIESC Journal*, 2026, **77**(1): 504–517.
- [15] Zhao Y, Gao Z H, Zhang S Y, et al. Asymmetric-charge-distributed Co – Mn diatomic catalyst enables efficient oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(37): 2504260.
- [16] Liang W J, Shi J W, Qin Z H, et al. Fe–N<sub>x</sub> sites coupled with Co<sub>2</sub>P nanoparticles to boost the ORR/OER bifunctional catalytic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1026**: 180455.
- [17] Liu C, Zhang D, Chen J X, et al. Coordination-dependent oxygen reduction reaction activity of single atom Co – N<sub>x</sub> – C electrocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, **148**(6): 6569–6582.
- [18] Liu M H, Zhang J, Su H, et al. *In situ* modulating coordination fields of single-atom cobalt catalyst for enhanced oxygen reduction reaction[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 1675.
- [19] Huang B B, Li Y X, Guan X, et al. Nucleobases-derived carbon materials: Synthesis and application in heterogeneous catalysis[J]. *FlatChem*, 2022, **35**: 100415.
- [20] Liu W X, Feng J X, Wang H N, et al. Restricting two-electron oxygen reduction *via* secondary coordinated sulfur enabling ultralong-lifespan Zn-air batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(27): e202506762.
- [21] Pérez-Román B, Recio F J, López-Sánchez J, et al. Synergistic effect of nitrogen doping and textural design on metal-free carbide-derived carbon electrocatalysts for the ORR[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(38): 53388–53401.
- [22] Lazarević –Pašti T, Anićijević V, Karkalić R, et al. Nitrogen-doped carbon cryogels as adsorbents: efficient removal of organophosphate pesticides from water and assessment of toxicity reduction[J]. *C*, 2024, **10**(2): 56.
- [23] Qaseem A, Chen F Y, Shabbir A, et al. Interfacially coupled and synergistic effect of Ag/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–C nanocomposites for enhanced oxygen reduction (ORR) and evolution (OER) reaction[J]. *Advanced Science*, 2026, **13**(14): e20911.
- [24] Zhang L Y, Sang W, Wang T T, et al. Cu – N – C support confinement stabilizes active Co sites in oxygen reduction reaction [J]. *Nano Research*, 2025, **18**(5): 94907345.
- [25] Jannath K A, Shim K, Seo K D, et al. Construction of Co/Co<sub>2</sub>N<sub>0.67</sub> nanoparticles embedded S and N-doped carbon from a cobalt-complex as a bifunctional Electrocatalyst for ORR and OER[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, **702**: 138938.
- [26] Wang N, Lu B Z, Li L G, et al. Graphitic nitrogen is responsible for oxygen electroreduction on nitrogen-doped carbons in alkaline electrolytes: insights from activity attenuation studies and

- theoretical calculations[J]. ACS Catalysis, 2018, **8**(8): 6827–6836.
- [27] Chang Y H, Tseng I H, Pourzolfaghar H, et al. Atomic engineering of bifunctional core-shell catalysts with dual single-atom and cobalt nanoparticles for boosting ORR and OER kinetics in Zn-air batteries[J]. Small, 2025, **21**(44): e06084.
- [28] Qi Y O, Shan W J, Yu H B, et al. A pH universal ORR catalyst with core-shell ZIF-derived binary cobalt/iron sites for Zn-air batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **510**: 161543.
- [29] Chen S, Zhang L, Liu Z, et al. Constructing stable bifunctional electrocatalyst of Co—Co<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>14</sub> with reversible interface reconstitution ability for sustainable Zn-air batteries[J]. Advanced Science, 2025, **12**(17): 2413796.
- [30] Mehek R, Iqbal N, Noor T.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>@ZIF-67 as bifunctional electrocatalyst for air cathode in high performance rechargeable zinc-air batteries[J]. Journal of Power Sources, 2025, **641**: 236859.
- [31] Gao S, Song Y X, Yang H, et al. Supercritical CO<sub>2</sub>-assisted synthesis of high-density Co clusters/N-doped porous carbon as bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, **697**: 137945.
- [32] Liu F Q, Lu X Y, Shi C L, et al. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electron modulation engineering of Co site for boosting oxygen electrocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **524**: 169780.
- [33] Wu J, Rong J, Wang C H, et al. Triggered synergistic effect of Fe single atoms and tiny Co nanoparticles to enhanced oxygen electrocatalysis bifunctionality for zinc-air batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **511**: 162281.
- [34] Liu H Q, Huang J Z, Ma S Y, et al. Valence-engineering of CeO<sub>2</sub> redox modulator boosts the oxygen electrocatalysis performance in Fe/Co dual-atom catalyst[J]. Advanced Science, 2026, **13**(11): e16405.