

储能材料与器件

锌空气电池非贵金属双功能阴极催化剂研究进展

朱子岳^{1,2}, 符冬菊², 陈建军^{2,3}, 曾燮榕¹

(¹深圳大学材料学院, 广东 深圳 518060; ²深圳清华大学研究院, 广东 深圳 518055;

³佛山市力合通新材料有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 锌空气电池是一种特殊的燃料电池, 以空气中的氧气作为阴极反应活性物质, 具有理论能量密度高、安全便携以及绿色无污染等优点, 是柔性可穿戴光电子产品的理想供电电源之一。电化学氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)对于锌空气电池的性能起着至关重要的作用。目前, 在碱性介质中贵金属Pt具有最高的ORR催化活性, Ir和Ru及其氧化物具有优异的OER催化活性, 然而单一贵金属催化剂的高成本、稀缺性和无双功能催化活性严重制约了其商业化应用, 因此开发与贵金属催化剂催化性能相当的非贵金属双功能催化剂显得尤为重要。本文结合近几年国内外锌空气电池非贵金属阴极催化剂的研究成果, 对非金属杂原子掺杂碳材料、过渡金属基复合材料、过渡金属化合物和金属有机框架及其衍生物作为阴极催化剂的研究进行详细综述, 着重介绍了不同材料的制备方法和锌空气电池性能提高的影响机理, 认为对非贵金属双功能阴极催化剂的尺寸、形貌和结构进行合理调控可以改善锌空气电池的性能, 有望替代贵金属催化剂。最后对目前锌空气电池非贵金属阴极催化剂发展中存在的问题进行总结, 未来应从深入研究电化学反应机理、开发本征催化活性高的复合催化剂和改善空气电极结构三个方向进行, 有望实现锌空气电池非贵金属阴极催化剂的商业化发展。

关键词: 锌空气电池; 双功能催化剂; 氧还原反应; 氧析出反应

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0121

中图分类号: TM 911.41

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 05-1489-08

Research progress of non-precious metal bifunctional cathode electrocatalysts for zinc-air batteries

ZHU Ziyue, FU Dongju, CHEN Jianjun, ZENG Bianrong

(¹College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China; ²Research Institute of Tsinghua University In Shenzhen, Shenzhen 518055, Guangdong, China; ³Foshan Lihetong New Material Co. Ltd., Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: Zinc-air battery is a special fuel cell that uses oxygen in the air as a cathode reactive material. It has the advantages of high theoretical energy density, safety and portability, and green and pollution-free. It is one of the ideal power supplies for flexible wearable optoelectronic products. Electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen precipitation reaction (OER) play a vital role in the performance of zinc-air batteries. At present, noble metal Pt has the highest ORR catalytic activity in alkaline media, and Ir and Ru and their oxides have excellent OER catalytic activity. However, the high cost, scarcity, and bifunctional catalytic activity of a single precious metal catalyst have severely limited its commercial activity. It is important to develop non-precious metal bifunctional

收稿日期: 2020-03-26; 修改稿日期: 2020-04-01。

基金项目: 国家自然科学基金委-广东省联合基金重点项目(U1601216), 深圳市技术攻关重大项目(JSGG20190822102607176), 佛山市科技计划项目(2015IT100083)。

第一作者: 朱子岳(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为锌空气电池

阴极催化剂及器件组装, E-mail: ZhuZiYueoo@163.com; 联系人: 符冬菊, 高级工程师, 研究方向为先进储能材料及器件, E-mail: youyou.orang23@163.com; 陈建军, 教授, 研究方向为新能源与新材料, E-mail: chenjj08@126.com。

catalysts with catalytic performance equivalent to that of precious metal catalysts. Based on the research achievements of non-noble metal cathode catalysts for zinc-air batteries at home and abroad in recent years, this paper reviews in detail the research of non-metal heteroatomic doped carbon materials, transition metal matrix composites, transition metal compounds, metal-organic frames and their derivatives as cathode catalysts. The preparation methods of different materials and the effect mechanism of zinc-air battery performance enhancement are introduced in detail. It is concluded that the reasonable control of the size, morphology, and structure of non-precious metal bifunctional cathode catalysts can improve the performance of zinc-air batteries and is expected to replace precious metal catalysts. Finally, the current zinc-air battery non-noble metal cathode catalysts, including a summary on the problems existing in the development of the future should study the theory of electrochemical reaction, high development intrinsic catalytic activity of the composite catalyst and improve the air electrode structure three directions, is expected to achieve the commercial development of zinc-air battery non-noble metal cathode catalyst.

Key words: zinc-air battery; bifunctional electrocatalysts; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction

随着传统化石燃料的枯竭、环境污染和全球气候变暖等问题地出现, 锌空气电池在可再生电能的存储和转换方面具有广阔的应用前景^[1]。锌空气电池由金属锌板和空气阴极组装而成, 空气阴极浸入碱性电解液中, 通过金属阳极和氧气之间的氧化还原反应产生电能。空气电极的电化学反应过程机理复杂, 涉及到多相、多界面间的传质, 其固有的迟滞反应动力学, 包括放电过程中的氧还原反应(ORR)和充电过程中的氧析出反应(OER), 是导致锌空气电池高极化和低可逆性的主要原因^[2]。合理设计高效的双功能氧催化剂, 加速反应动力学, 降低电池的放电和充电过电位, 可以显著提高电池的性能。目前, 贵金属材料是 ORR/OER 最有效的催化剂, 但贵金属高昂的成本、较差的双功能活性及稳定性极大地限制了其发展^[3], 因此开发或设计廉价、稳定的非贵金属催化剂已成为研究热点。本文将对不同种类的非贵金属催化剂在锌空气电池阴极中的应用进行综述, 对目前锌空气电池阴极催化剂存在的问题进行总结, 并对未来的发展方向进行了展望。

1 非金属杂原子掺杂碳材料

碳材料具有成本低、稳定性好、比表面积大和导电率高等显著优点, 其作为催化剂载体或非贵金属催化剂受到广泛关注^[4]。在氧气的电化学催化中, 氧气可以在碳材料表面发生吸附和还原, 但碳材料

表面的氧还原反应是以产生过氧化物的二电子途径进行, 往往需要很高的过电位, 不利于能量利用效率的提高。为了改善碳材料的氧还原性能, 可以通过非金属杂原子(N、S、P、B)掺杂或结构调整来提高催化活性^[5]。Dai 等^[6]首次发现非金属碳材料是有效的 ORR 电催化剂, 研究表明在碳纳米管中掺杂氮改变了氧气的化学吸附模式, 促进四电子反应进行, 这可以有效地削弱或破坏氧氧键, 显著提高了 ORR 催化活性。掺杂在碳材料中的氮以吡啶型氮、吡咯型氮和石墨型氮的形式存在, 通过改变氮源、调整温度和合成方法可以得到不同比例的 3 种形式, 但是目前对影响催化活性的氮的形式还没有具体的定论^[7]。

Yang 等^[8]通过热解三聚氰胺和 L-半胱氨酸混合物, 控制碳化温度, 制备出了高活性的氮掺杂三维石墨烯纳米带网络(N-GRW), 在锌空气电池中的开路电压为 1.46 V, 峰值功率密度和比容量分别为 65 mW/cm² 和 873 mA·h/g, 具有良好的循环稳定性, 分析认为吡啶氮结构起主要催化作用。为了提高吡啶氮的含量, Yi 等^[9]利用高锰酸钾刻蚀空心管型聚吡咯制备了氮掺杂碳纳米管, 通过刻蚀碳材料引入了丰富孔结构和缺陷, 使得更多 N 原子处在边缘位置, 吡啶氮的含量由 32.8% 提升到了 45.2%[图 1(a)], 该催化剂在碱性条件下具有优于商业 Pt/C 的半波电位(0.83 V)和稳定性, 应用于锌空气电池中, 显示出 122 mW/cm² 的峰值功率密度和 835 W·h/kg

的能量密度[图1(b)], 与商业Pt/C近似。

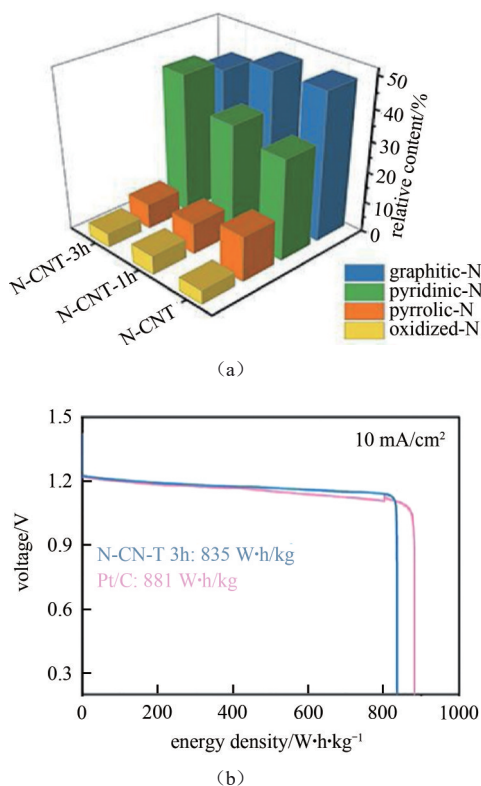


图1 (a) N含量分布图; (b) 能量密度图
Fig.1 (a) N content distribution chart;
(b) energy density map

不同原子掺杂碳材料的协同效应可以提高催化性能。Wu等^[10]采用静电纺丝法制备了N、F、P三元掺杂的大孔碳纤维(NFPC), 所制备的NFPC催化剂具有良好的导电性、大的比表面积和多孔结构, 掺杂原子的协同作用显示出对ORR和OER较好的双功能催化活性。此外, 通过硬模板法^[11]和CVD法^[12]等其他方法制备的氮掺杂碳材料同样具有优异的电化学性能。

2 过渡金属基复合材料

过渡金属本身具有高催化活性, 但抗氧化性能差。研究发现, 过渡金属颗粒和碳材料复合作为ORR和OER双功能催化剂表现出强的催化性能^[13]。在这种复合结构中, 过渡金属可以增加碳化过程中碳材料的石墨化程度, 包裹在表面的碳材料可以有效的防止金属团聚以确保分散, 同时可以促进电子的转移^[14]。Zhu等^[15]通过功能聚合物的可控自组装制备了钴掺杂含氮和硫的多孔碳球(Co-

NTMCs@NSC), Co原子均匀分布在碳球表面, 提高了材料本征催化活性。测试显示ORR半波电位为0.833V[图2(a)], 在碱性介质中具有良好的耐甲醇能力和长期的耐用性。此外, 它还表现出高效的

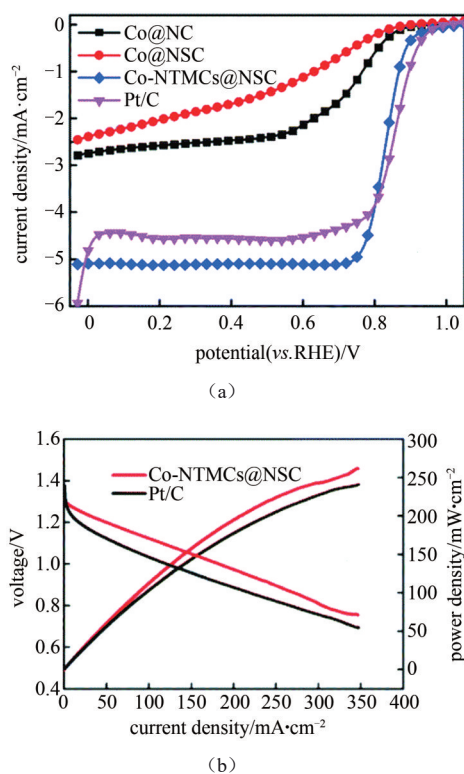


图2 (a) LSV曲线图; (b) 放电电压和相应的功率密度与电流密度的关系曲线
Fig.2 (a) LSV graph; (b) relationship between discharge voltage and corresponding power density and current density

OER催化活性, 在10 mA/cm²下具有284 mV的过电位。用作可充电锌空气电池的空气阴极时, 在充放电循环的12 h内显示出高的峰值功率密度262 mW/cm²[图2(b)]和小的充放电电压间隙, 优于Pt/C基空气阴极。Ma等^[16]同样采用高温热解聚合物法制备了碳纳米管包覆合金纳米粒子催化剂, 作为锌空气电池空气阴极催化剂时显著地提高了电池的循环稳定性, 并表现出高的峰值功率密度。

构建具有分层孔隙分布的多孔结构以增强基底材料本征催化活性, 并在基底材料上形成原子分散均匀的活性位点, 是提高催化剂催化活性的重要途径^[17]。Li等^[18]采用新型多功能无机混合盐模板合成了厚度为4.63 nm的FeCo双金属和N、S共掺杂多孔碳纳米片(Fe/Co-N/S-Cs)。该催化剂显示ORR高

的半波电位 0.832 V 和 OER 在 10 mA/cm^2 时的极低过电位 285 mV, 超过大多数报道的电催化剂。Cai 等^[19]报道了通过高温分解法制备具有壳核结构的 FeCo/NC 纳米颗粒用于锌空气电池催化剂, 起始电位和半波电位分别为 0.94 V 和 0.8 V, 在 10 mA/cm^2 下呈现 1.49 V 的起始电位。由于合金纳米粒子与碳壳的协同作用, 该催化剂对 OER 和 ORR 具有良好的双功能催化活性。

增加催化剂的化学复杂性, 是调整催化剂活性的重要途径。在单一固溶相中含有五种或五种以上金属的合金通常被称为高熵合金(HEAs), 它们表现出不同寻常的稳定性和耐腐蚀性, 同时也提供了一个调节合金表面电子性质和催化活性的平台, HEAs 在催化和能量储存/转化方面有着巨大的应用前景^[20]。Qiu 等^[21]利用脱合金法制备了纳米多孔高熵合金(np-HEAs)电催化剂[图 3(a)], 其中以 np-AlNiCoFeX(X=Mo, Nb, Cr)五元体系的 OER 催化活性最高[图 3(b)]。分析表明, 在一个单相纳米结构中加入五种或多种过渡金属元素具有协同作用, 克服了常规二元或三元合金的限制, 五元体系的形成大大提高了电化学循环的稳定性, 同时也为提高催化性能提供了更多的结构和化学自由度。

3 过渡金属化合物

3.1 过渡金属氧化物

过渡金属作为双功能催化剂的研究与开发已经有了很大的进展, 然而由于金属氧化物纳米颗粒的低导电性和团聚性限制了其催化活性。研究发现, 通过构建纳米结构、与碳材料复合或掺杂异质原子等方法, 可以改善过渡金属氧化物比表面积小、导电性差和活性位点不足等问题^[22]。Cheng 等^[23]通过水热法在氮掺杂的碳材料(N-KC)上负载 Co_3O_4 纳米颗粒, 测试显示半波电位为 0.82 V, 在 0.1 mol/L KOH 溶液中的极限电流密度为 5.70 mA/cm^2 。由于 Co_3O_4 与 N-KC 的强耦合效应和氮元素掺杂的协同作用, 所得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-KC}$ 纳米复合材料具有显著的催化活性。Li 等^[24]以 ZnO 纳米线为模板制备了 Fe_3O_4 与氮掺杂空心碳球复合催化剂($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NHCS}$)[图 4(a)], ORR 半波电位和起始电位优于商业 Pt/C 催化剂[图 4(b)]。作为锌空气电池阴极电催化剂时, 功率密度和比容量分别为 133 mW/cm^2 和 $701 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 分析发现高比表面积组成的空心结构以及高活性纳米

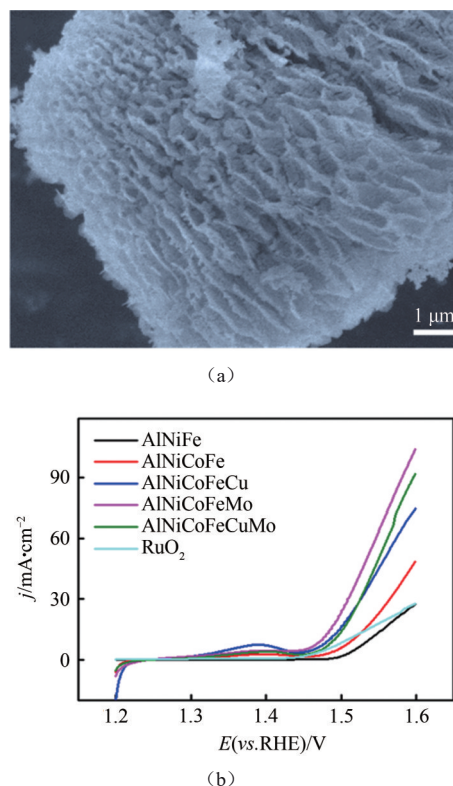


图3 (a) np-AlNiCoFeMo 合金的 SEM 图; (b) 不同合金的 LSV 曲线图

Fig.3 (a) SEM image of np-AlNiCoFeMo alloy; (b) LSV curves of different alloys

颗粒与氮掺杂基体材料的协同作用是获得高性能催化剂的主要原因。

具有尖晶石结构的混合价态过渡金属氧化物(AB_2O_4)是典型的复合金属氧化物, 有着比单一金属氧化物更灵活的结构调控和更好的电催化性能, 在碱性电解液中具有较好的耐用性。Lim 等^[25]采用水热法和氢气还原合成了具有大量氧空位的 NiCo_2O_4 , 起始电位和半波电位分别为 0.93 V 和 0.78 V, 具有优异的耐用性和耐甲醇性。分析发现催化剂活性和稳定性的提高, 可以归因于大的电化学比表面积、更多暴露的活性中心和丰富的氧空位所产生的良好导电性的协同作用。Ge 等^[26]采用液相合成法, 制备了由空心 NiCo_2O_4 纳米球和 N 掺杂碳纳米网组成的新型双功能电催化剂($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N-CNWS}$)。掺杂 N 的纳米碳网主要有助于氧还原反应的高活性, 而 NiCo_2O_4 纳米球则是氧析出反应的活性相, NiCo_2O_4 与 N 掺杂碳纳米网的协同作用提高了其电催化性能, 作为锌空气电池阴极催化剂时表现出较低的过电位, 比容量达到 $826.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 并

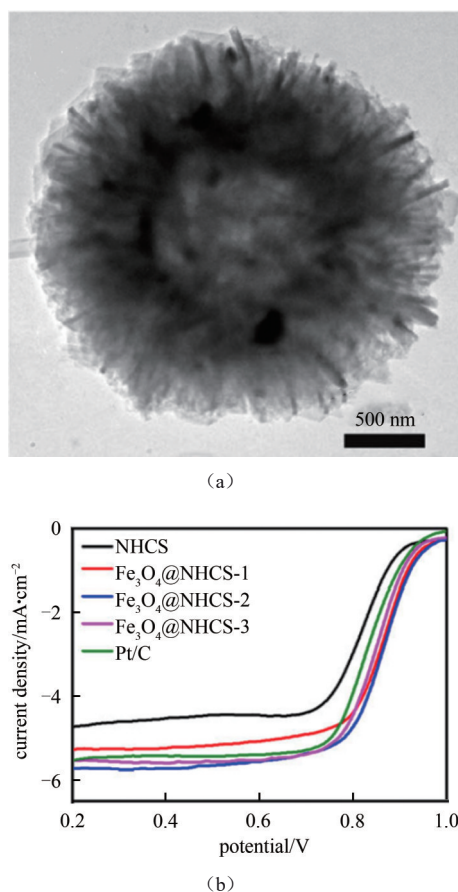


图4 (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NHCS}$ 的TEM图; (b) ORR极化曲线图

Fig.4 (a) TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NHCS}$;
(b) ORR polarization curve

且在循环5000次后ORR半波电位仅损失9 mV(图5), 具有长期稳定性。

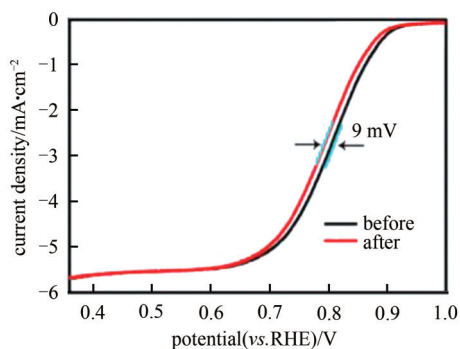


图5 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-CNWs}$ 经过5000次循环后的LSV图

Fig.5 LSV diagram of $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{N-CNWs}$ after 5000 cycles

3.2 过渡金属硫化物

过渡金属硫化物具有良好的稳定性和导电性, 是一种很有前途的ORR和OER双功能催化剂。Shi

等^[27]通过水热法制备了 NiS 、 Ni_3S_4 和 NiS_2 纳米球, 其中表面富集 Ni^{3+} 的黄铁矿型 NiS_2 催化剂具有最佳的电催化性能。电化学测试显示其ORR半波电位和OER过电位分别为0.80 V和241 mV, 具有良好的双功能催化活性。分析表明八面体配位的 Ni^{3+} 活性中心、大的比表面积和层次结构的协同作用, 是获得双功能电催化活性的主要原因。Shao等^[28]通过原位耦合的方法在N、S共掺杂石墨烯上成功负载 Co_9S_8 纳米颗粒。其中, 添加钴卟啉衍生物不仅作为偶联剂在石墨烯上原位形成和固定 Co_9S_8 , 而且作为杂原子掺杂剂生成S和N双掺杂石墨烯。N、S掺杂碳材料是ORR的主要活性物质, 而 Co_9S_8 纳米颗粒是OER的主要活性物质, 因此所获得的电催化剂具有较小的Tafel斜率(ORR为47.7 mV/dec, OER为69.2 mV/dec)。Li等^[29]在制备 Co_9S_8 的热处理过程中, 通过添加一定量的次磷酸钠成功制备了一种新型的P掺杂 Co_9S_8 与碳的复合材料($\text{Co}_9\text{S}_8/\text{P}@CS$), 电化学测试结果表明P的掺杂和 Co_9S_8 丰富的活性位点使得该催化剂对OER具有较高的电催化活性。

4 金属有机框架及其衍生物

金属有机框架(MOFs)由有机配体和金属中心通过配位键作用所形成的三维多孔材料, 具有高的比表面积、结晶度、丰富的功能基团和特殊的结构稳定性, 并且可以同时提供碳源、氮源和金属源, 是目前电催化研究领域的热门材料^[30]。Li等^[31]以 NiCo-LDH 包裹ZIF-67前驱体, 通过持续自牺牲模板法合成了新型中空纳米笼结构, 热处理后材料基本保留了ZIF-67的形貌特点, 作为锌空气电池阴极催化剂时, 峰值功率密度可达173.7 mW/cm², 具有稳定的充放电性能。Zhou等^[32]采用新型的管模板导向方法, 在聚吡咯纳米表面原位生长ZIF-67, 制备了Co、N共掺杂碳纳米管作为高活性、高稳定性的ORR/OER双功能催化剂。作为锌空气电池阴极催化剂时, 最高功率密度可达149 mW/cm², 经过5000周老化测试后, 其半波电位仅损失7 mV(图6), 具有良好的循环稳定性。Wu等^[33]以MOFs为前驱体, 合成了在二维氮掺杂碳上负载Co-Fe-P-Se纳米颗粒。MOFs形成的二维氮掺杂碳基体有利于电子转移, 避免了金属纳米粒子在热解过程中的聚集, 得到的二维纳米片具有丰富的孔结构, 暴露出丰富的活性中心, 有助于提高催化性能。在热解过

程中引入磷和硒,形成亚磷酸盐和硒化物,进一步提高了催化性能。

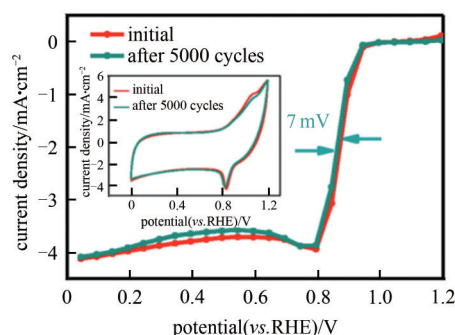


图6 Co@hNCTs-800经过5000次循环后的LSV和CV曲线
Fig.6 Co@hNCTs-800 LSV and CV curves after 5000 cycles

单原子催化剂(SACs)作为一种原子尺度的催化剂,具有极高的原子利用率、独特的电子结构和优异的电催化活性。MOFs因其独特的三维有序多孔结构成为合成单原子催化剂的热门材料。研究发现, $M-N_x-C$ ($M=Fe, Co, Ni$)基单原子结构催化剂对ORR/OER有着良好的电催化活性,其具有高度分散性和协同不饱和环境,金属载体间的相互作用增强了电荷转移效应,独特的电子结构提高了对氧的吸附能力,从而促进四电子反应并提高了ORR的本征催化活性^[34]。Han等^[35]通过在ZIF-8生长过程中加入Fe-Phen配合物,经过热处理后成功合成原子分散的Fe- N_x-C 结构,分析显示该催化剂中存在吡啶N、Fe- N_x 和石墨N共存(图7)。所得的Fe- N_x-C 催化剂ORR半波电位为0.91 V,高于商业Pt/C。作为锌空气电池的阴极催化剂时,电池在1.51 V的开路电压和96.4 mW/cm²的功率密度下具有优异的电化学性能。

通过在SACs合成过程中将异质原子(S、P、B)

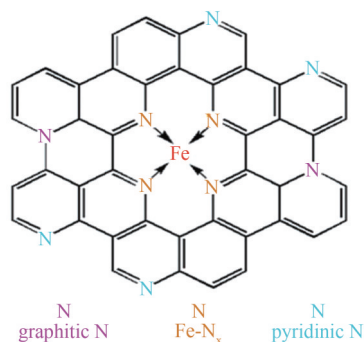


图7 ORR氮在碳骨架中的分布示意图
Fig.7 schematic diagram of nitrogen distribution in the carbon skeleton

引入碳基体,可以实现对M- N_x 活性位点中部分氮原子的替代。这些异质原子的引入打破了常规活性位点的电子结构,可以有效增强SACs的电催化性能^[36]。S和N掺杂会导致碳骨架内电荷分布不均匀,进而导致碳原子带正电荷,有利于氧的吸附;P掺杂有助于改变金属中心的电子结构,减弱*OH中间体的吸附,从而提高ORR和OER的催化活性^[37]。Li等^[38]利用含氮、硫的有机前驱体合成单原子催化剂具备Co N_3S_1 、Ni N_3S_1 配位结构,产生与传统Co(Ni) N_4 不同的电子结构,展现出优异的ORR催化活性。

在此基础上,研究者发现除中心金属原子的近邻原子外,异质原子也能够同时对次近邻碳原子部分替代。次近邻异质原子与碳原子不同的性质能够影响与之成键的近邻氮原子,并通过氮原子影响中心金属原子的特性,进而影响电催化活性^[39]。Wang等^[40]利用ZIF-8与三聚氯化磷腈为原料合成得到磷原子掺杂次近邻原子的Fe N_4 活性位点,得到性能优异的ORR/OER双功能催化材料。Yan等^[41]在Fe N_4 活性位点中心原子次近邻引入硼原子,ORR半波电位比未引入硼原子对比提升了60 mV。

与单金属SACs相比,双金属SACs的协同作用可以有效提高ORR/OER的催化性能。Han等^[42]以多巴胺聚合物包裹金属有机骨架作为前驱体,经过热分解制备了具有单原子结构的CoNi双金属单原子催化剂(CoNi-SAs/NC)。均匀分散的单原子和相邻CoNi双金属的协同作用可以优化氧气的吸附和脱附特性,降低反应总势垒,从而促进可逆氧电催化;并且这种空心结构设计具有高的比表面积和丰富的介孔,可以缩短离子和电子的扩散路径,为质量传输提供有效通道,最终表现出对ORR/OER优异的双功能催化性能。

5 总结和展望

锌空气电池因具有众多优点而得到研究人员的广泛关注,改善锌空气电池空气电极缓慢动力学特性仍是挑战之一。通过对非贵金属阴极催化剂的尺寸、形貌和结构调控来改善锌空气电池的性能,已经取得了长足发展。在锌空气电池非贵金属氧还原催化剂的发展过程中,本征催化活性高、比表面积大的非贵金属多孔基底材料与其它材料进行复合的复合催化剂相比于其它催化剂的催化活性更高,有

望替代贵金属催化剂。

为了合理设计具有双功能 ORR/OER 催化活性的阴极催化剂, 还要关注以下几个方面的研究: ①深入研究氧化还原反应机理, 明确催化剂的反应活性位点, 为催化剂的性能分析提供理论研究基础; ②合理设计和开发本征催化活性高的多孔基底材料, 为反应提供更多的活性位点, 并与其他导电材料复合提高催化性能; ③对空气电极结构进行改善, 使催化剂充分发挥催化作用。

参 考 文 献

- [1] CAO R, LEE J S, LIU M, et al. Recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2 (7): 816-829.
- [2] CHENG F, CHEN J. Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2172-2192.
- [3] WANG Y, TAO L, XIAO Z, et al. 3D carbon electrocatalysts *in situ* constructed by defect-rich nanosheets and polyhedrons from NaCl-sealed zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: doi: 10.1002/adfm.201705356.
- [4] 沈进冉, 郭翠静, 陈赫, 等. 高性能氮掺杂石墨烯的制备及其储锂性能[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(6): 1137-1144.
SHEN Jinran, GUO Cuijing, CHEN He, et al. Synthesis and lithium storage property of high-performance N-doped reduced graphene oxide [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2019, 8(6): 1137-1144.
- [5] FU J, CANO Z P, PARK M G, et al. Electrically rechargeable zinc-air batteries: Progress, challenges, and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: doi: 10.1002/adma.201604685.
- [6] GONG K, DU F, XIA Z, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J]. *Science*, 2009, 323(5915): 760-764.
- [7] RRN J T, YUAN G G, WENG C C, et al. Hierarchically porous heteroatoms-doped vesicle-like carbons as highly efficient bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries[J]. *Chemcatchem*, 2018, 10(22): 5297-5305.
- [8] YANG H B, MIAO J, HUNG S F, et al. Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst [J]. *Science Advances*, 2016, 2(4): doi: 10.1126/sciadv.1501122.
- [9] YI S, QIN X, LIANG C, et al. Insights into KMnO_4 etched N-rich carbon nanotubes as advanced electrocatalysts for Zn-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118537.
- [10] WU M, WANG Y, WEI Z, et al. Ternary doped porous carbon nanofibers with excellent ORR and OER performance for zinc-air batteries dagger[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(23): 10918-10925.
- [11] TONG J, MA W, BO L, et al. Nitrogen-doped hollow carbon spheres as highly effective multifunctional electrocatalysts for fuel cells, Zn air batteries, and water-splitting electrolyzers[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 441: doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227166.
- [12] QIU H J, DU P, HU K, et al. Metal and nonmetal codoped 3D nanoporous graphene for efficient bifunctional electrocatalysis and rechargeable Zn-Air batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(19): doi: 10.1002/adma.201900843.
- [13] JIANG W J, GU L, LI L, et al. Understanding the high activity of Fe-N-C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe-N-x[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(10): 3570-3578.
- [14] WANG J, WU H, GAO D, et al. High-density iron nanoparticles encapsulated within nitrogen-doped carbon nanoshell as efficient oxygen electrocatalyst for zinc-air battery[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 387-396.
- [15] ZHU X, DAI J, LI L, et al. N, S-codoped hierarchical porous carbon spheres embedded with cobalt nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(44): 21302-21310.
- [16] MA Y, GAN L, LI D, et al. Rational modulation of N, P co-doped carbon nanotubes encapsulating Co_3Fe_7 alloy as bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 441: doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227177.
- [17] YANG D, GUO L, XIE C, et al. N, P-dual doped carbon with trace Co and rich edge sites as highly efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Science China-Materials*, 2018, 61(5): 679-685.
- [18] LI C, LIU H, YU Z. Novel and multifunctional inorganic mixing salt-templated 2D ultrathin Fe/Co-N/S-carbon nanosheets as effectively bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 241: 95-103.
- [19] CAI P, CI S, ZHANG E, et al. FeCo alloy nanoparticles confined in carbon layers as high-activity and robust cathode catalyst for Zn-air battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 354-362.
- [20] FANG G, GAO J, LV J, et al. Multi-component nanoporous alloy/(oxy) hydroxide for bifunctional oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118431.
- [21] QIU H J, FANG G, GAO J, et al. Noble metal-free nanoporous high-entropy alloys as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Materials Letters*, 2019, 1(5): 526-533.
- [22] BIAN J, CHENG X, MENG X, et al. Nitrogen-doped NiCo_2O_4 microsphere as an efficient catalyst for flexible rechargeable zinc-air batteries and self-charging power system[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(3): 2296-2304.
- [23] CHENG G, LIU G, LIU P, et al. Nitrogen-doped ketjenblack carbon supported Co_3O_4 nanoparticles as a synergistic electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: doi: 10.3389/fchem.2019.00766.
- [24] LI Y, HUANG H, CHEN S, et al. 2D nanoplate assembled nitrogen doped hollow carbon sphere decorated with Fe_3O_4 as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction and Zn-air batteries[J]. *Nano Research*, 2019, 12(11): 2774-2780.

- [25] LIM D, KONG H, LIM C, et al. Spinel-type NiCo_2O_4 with abundant oxygen vacancies as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(42): 23775-23783.
- [26] GE H, LI G, ZHENG T, et al. Hollow NiCo_2O_4 nanospheres supported on N-doped carbon nanowires as efficient bifunctional catalyst for rechargeable and flexible Zn-air batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 1-9.
- [27] SHI X, LING X, LI L, et al. Nanosheets assembled into nickel sulfide nanospheres with enriched Ni^{3+} active sites for efficient water-splitting and zinc-air batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(41): 23787-23793.
- [28] SHAO Q, LIU J, WU Q, et al. In situ coupling strategy for anchoring monodisperse Co_3S_4 nanoparticles on S and N dual-doped graphene as a bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air battery[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): doi: 10.1007/s40820-018-0231-3.
- [29] LI W, LI Y, FU H, et al. Phosphorus doped Co_3S_4 @CS as an excellent air-electrode catalyst for zinc-air batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: doi: 10.1016/j.cej.2019.122683.
- [30] 李震东, 王振华, 张仕龙, 等. MOFs 及其衍生物作为锂离子电池电极的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(1): 18-24.
- LI Zhendong, WANG Zhenhua, ZHANG Shilong, et al. Research progress of MOFs and its derivatives as electrode materials for lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(1): 18-24.
- [31] LI J, LU S, HUANG H, et al. ZIF-67 as continuous self-sacrifice template derived $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}$, N-CNTs nanocages as efficient bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6(8): 10021-10029.
- [32] ZHOU Q, ZHANG Z, CAI J, et al. Template-guided synthesis of Co nanoparticles embedded in hollow nitrogen doped carbon tubes as a highly efficient catalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 71: doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104592.
- [33] WU H, WANG J, YAN J, et al. MOF-derived two-dimensional N-doped carbon nanosheets coupled with Co-Fe-P-Se as efficient bifunctional OER/ORR catalysts[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(42): 20144-20150.
- [34] HAN X, ZHANG W, MA X, et al. Identifying the activation of bimetallic sites in NiCo_2S_4 @g- C_3N_4 -CNT hybrid electrocatalysts for synergistic oxygen reduction and evolution[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: doi: 10.1002/adma.201808281.
- [35] HAN J, MENG X, LU L, et al. Single-atom Fe-Nx-C as an efficient electrocatalyst for zinc-air batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: doi: 10.1002/adfm.201808872.
- [36] GUO J, HUO J, LIU Y, et al. Nitrogen-doped porous carbon supported nonprecious metal single-atom electrocatalysts: From synthesis to application[J]. *Small Methods*, 2019, 3: doi: 10.1002/smt.201900159.
- [37] JIANG Z, SUN W, SHANG H, et al. Atomic interface effect of a single atom copper catalyst for enhanced oxygen reduction reactions[J]. *Energy Environmental Science*, 2019, 12: 3508-3514.
- [38] ZHANG J, ZHAO Y, CHEN C, et al. Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(51): 20118-20126.
- [39] GONG Y N, JIAO L, QIAN Y, et al. Regulating the coordination environment of MOF-templated single-atom nickel electrocatalysts for boosting CO_2 reduction[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(7): 2705-2709.
- [40] CHEN Y, JI S, ZHAO S, et al. Enhanced oxygen reduction with single-atomic-site iron catalysts for a zinc-air battery and hydrogen-air fuel cell[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: doi: 10.1038/s41467-018-07850-2.
- [41] SUN H, WANG M, DU X, et al. Modulating the d-band center of boron doped single-atom sites to boost the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(36): 20952-20957.
- [42] HAN X, LING X, YU D, et al. Atomically dispersed binary Co-Ni sites in nitrogen-doped hollow carbon nanocubes for reversible oxygen reduction and evolution[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: doi: 10.1002/adma.201905622.