JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 9, September 2026

燃料化学学报(中英文)
Journal of Fuel Chemistry and Technology

Cite this article as: J Fuel Chem Technol, 2026, 54, 20250393

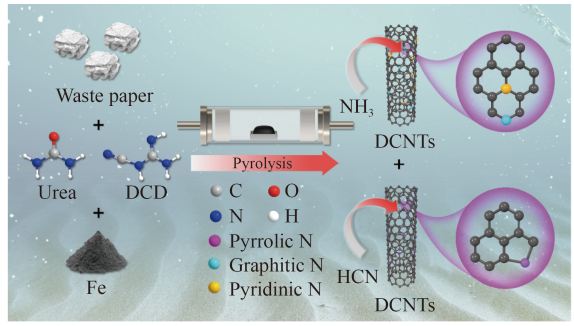
RESEARCH PAPER

氮源对废纸衍生氮掺杂碳纳米管结构与电催化性能的影响

周志伟[1,2]，杨俊涛[2]，周晓月[2]，张菀珈[1,2]，顾　菁[1,2]，袁浩然[1,2]，杨改秀[1,2,*]

（1. 沈阳化工大学 环境与安全工程学院 辽宁 沈阳 110142;
2. 中国科学院广州能源研究所 广东省退役新能源器件高质循环利用重点实验室 广东 广州 510640）

摘　要: 碳基氧还原(ORR)催化剂因其成本低、导电性高、结构可调及稳定性好等优势而备受关注。本工作以废纸为碳源，分别以尿素和双氰胺为氮源，通过一步热解法制备了两种氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)。利用X射线衍射、拉曼光谱、X射线光电子能谱及电化学测试等手段分析了材料的物理化学性质与ORR催化性能。结构表征表明，尿素衍生碳纳米管(UCNTs-0.15)呈现独特的褶皱状管状结构，其吡啶氮含量高达20%，显著高于双氰胺衍生样品(DCNTs-0.15)的11%。电化学测试显示，UCNTs-0.15在0.1 mol/L KOH电解液中表现出优异的ORR活性，其起始电位与半波电位分别达到0.94与0.74 V (*vs.* RHE)，电子转移数接近4，且稳定性显著优于DCNTs-0.15。以其组装的锌-空气电池展现出80 mW/cm^{2}的峰值功率密度和644 mA·h/g(以Zn计)的比容量，并可稳定循环60 h。机理研究表明，尿素在热解过程中低温释放NH_3，促进Fe_3N生成和吡啶氮/石墨氮掺杂；而双氰胺高温释放HCN，导致Fe_3C形成与吡咯氮为主的结构。本研究揭示了氮源类型通过调控Fe催化剂相态与氮释放行为，进而决定碳管结构与性能的机制，为废纸高值化与可持续电催化剂设计提供了理论与实验依据。



关键词: 废纸; 碳纳米管; 氮掺杂; 氧还原反应; 锌空电池

中图分类号: X705; O643.3　　**文献标识码:** A

Effect of nitrogen source on the structure and electrocatalytic performance of waste paper-derived carbon nanotubes

ZHOU Zhiwei[1,2], YANG Juntao[2], ZHOU Xiaoyue[2], ZHANG Wanjia[1,2], GU Jing[1,2], YUAN Haoran[1,2], YANG Gaixiu[1,2,*]

[1] School of Environmental and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
[2] Guangdong Provincial Key Laboratory of High-Quality Recycling of End-of-Life New Energy Devices, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Carbon-based oxygen reduction reaction (ORR) catalysts have attracted widespread attention due to their low cost, high conductivity, tunable structures, and excellent stability. In this work, wastepaper was used as a carbon source, while urea and dicyandiamide served as nitrogen sources, to successfully prepare two types of nitrogen-doped carbon nanotubes (N-CNTs) through a one-step pyrolysis method. The physicochemical properties and ORR catalytic performance of the materials were systematically investigated using X-ray diffraction, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and electrochemical measurements. Structural characterization revealed that the urea-derived carbon nanotubes (UCNTs-0.15) possessed a unique wrinkled tubular morphology and exhibited a high pyridinic-N

Received: 2025-12-05; Revised: 2026-01-03
Foundation items: Supported by Key Research and Development Program of Henan Province (241111321700).
河南省重点研发专项 (241111321700) 资助
* Corresponding author.　E-mail: yanggx@ms.giec.ac.cn.
DOI: 10.3724/2097-213X.2026.JFCT.0004　CSTR: 32157.14.2097-213X.2026.JFCT.0042　Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00429

content of up to 20%, significantly higher than the 11% observed in the dicyandiamide-derived sample (DCNTs-0.15). Electrochemical tests demonstrated that UCNTs-0.15 displayed excellent ORR activity in 0.1 mol/L KOH, with an onset potential of 0.94 V and a half-wave potential of 0.74 V (*vs*. RHE), an electron-transfer number close to 4, and markedly superior stability compared to DCNTs-0.15. Zinc-air batteries assembled with UCNTs-0.15 achieved a peak power density of 80 mW/cm^2 and a specific capacity of 644 mA·h/g (based on Zn), and maintained stable cycling for 60 h. Mechanistic studies indicated that urea releases NH_3 at low temperatures during pyrolysis, promoting the formation of Fe_3N and pyridinic/graphitic N doping, whereas dicyandiamide releases HCN at higher temperatures, leading instead to Fe_3C formation and predominantly pyrrolic-N structures. This work elucidates how the choice of nitrogen source regulates the phase of Fe catalysts and nitrogen-release behavior, thereby determining the structure and performance of carbon nanotubes. The findings provide theoretical and experimental insights for the high-value utilization of wastepaper and the sustainable design of electrocatalysts.

Key words: waste paper; carbon nanotubes; N-doping; oxygen reduction reaction; zinc-air battery

有机固体废弃物(OSW)产生量持续增加,已成为全球性的资源与环境挑战[1–2]。据世界银行预测,到2050年全球固废将攀升至(25.6–33.3)亿吨[3]。在众多OSW中,废纸因产量大、回收量高而占据较大比例。据统计,中国废纸回收量在2023年已达到1900万吨[4–8],然而,废纸在多次循环使用后纤维质量差,导致回收效率下降、再生性能不足,从而限制了其高值利用潜力[9–10]。大量废纸若得不到有效处理,会造成环境污染[7,11–12]。因此,探索废纸资源化与高附加值利用途径,对于构建循环经济体系以及实现"双碳"目标具有重大意义。

将废纸转化为高性能碳材料,被视为一条极具潜力的升级回收路径。在各类碳材料中,碳纳米管(CNTs)以其优异的导电性、机械性能和催化特性,在电催化和能源存储与转换装置中展现出广阔的应用前景[13–16]。尤其是氮掺杂碳纳米管(N-CNTs)通过在碳骨架中引入电负性更高的氮原子,可形成吡啶氮(pyridinic N)、石墨氮(graphitic N)和吡咯氮(pyrrolic N)等多种键合形式,从而有效调控其电子结构并增加活性位点密度[17]。这些氮位点能够有效重塑碳材料的局部电子分布,增强对氧分子的吸附与活化能力,并加速反应过程中的电荷转移,从而显著提升其在氧还原反应(ORR)中的催化活性与稳定性[18]。

废纸的主要成分中纤维素含量超过80%[19–20]。而纤维素热稳定性差,热解产物中会生成CO、CO_2、CH_4和H_2等小分子气体,它们是化学气相沉积法(CVD)制备CNTs的重要碳源[21–23],这为利用废纸制备N-CNTs提供了理论可行性。Liu等[24]以废纸为碳源,通过Co催化原位生长CNTs,构建了Co/N共掺杂的CNT@多孔碳复合材料,在氧还原反应中表现出优异的催化性能与稳定性。该方法为利用废纸成功制备具有高效ORR催化性能的碳纳米管提供了重要参考。然而,目前尚缺乏针对不同氮源在废纸体系中的掺杂机制与构效关系的系统性对比研究。该部分研究中仍面临两大挑战:一是废纸复杂的组分导致N-CNTs制备路径难以调控;二是氮源的种类会影响最终产物的性能。例如,双氰胺与尿素因热解路径不同,会分别主导生成石墨氮/吡啶氮或吡咯氮,从而显著改变N-CNTs的电催化活性。

基于此,本研究以废纸为碳源,选取双氰胺与尿素两类典型氮源,通过催化热解法制备N-CNTs,结合材料结构表征、化学组成、氮掺杂类型及电化学测试比较两种氮源对N-CNTs的ORR催化性能的影响,并结合TG-MS-FTIR联用技术,深入揭示不同氮源在热解过程中的分解行为及其与废纸的协同作用机制。

1 实验部分

1.1 实验方法

氮掺杂碳纳米管的合成:本研究采用催化热解法,以废纸为碳源,双氰胺或尿素为氮源,合成N-CNTs,为保证实验结果可重复性,每组实验进行了三次。具体步骤如下:

将1 g废纸与特定质量的氮源(双氰胺或尿素)共同分散于50 mL无水乙醇中,经干燥后获得均匀的含氮前驱体,并置于坩埚中。钛片(2 cm × 4 cm)经酸化和氧化预处理后,将4.48 mg纳米Fe粉置于100 μL乙醇中超声分散15 min,通过刷涂法均匀负载于钛片表面,干燥后称重以确保Fe的负载量相同。将负载有Fe催化剂的钛片盖在坩埚上,一同置于管式炉中,在N_2气氛下以20 ℃/min的升温速率加热至1000 ℃热解1 h,待自然冷却后,收集所得产物。为探究氮含量对N-CNTs催化性能的影响,本研究以氮元素的摩尔量为变量,设置了0.05、0.10、0.15和0.20 mol四个添加量梯度,所得样品命名为DCNTs-*X*(双氰胺体系)和UCNTs-*X*(尿素体系),其中,*X*表示氮物质的量(0.05–0.20)。作为对比,将废纸直接热解所得产物记为

废纸衍生炭。

不同氮源的具体投料质量根据其分子式中的氮含量计算确定，计算公式为：

$$氮源质量(g) = \frac{氮元素添加量(mol)\times氮源分子量}{氮源分子中氮原子数} \quad (1)$$

对应关系如表 1 所示。

表 1　氮添加量与氮源质量对应关系

Table 1　Correspondence between nitrogen addition amount and nitrogen source mass

Nitrogen addition amount/mol	Dicyandiamide mass/g	Urea mass/g
0.05	1.05	1.5
0.1	2.1	3
0.15	3.15	4.5
0.2	4.2	6

预先通过电化学测试发现，在氮物质的量为 0.15 mol 时所得样品表现出优异的 ORR 性能(图 1)。因此，对该条件下的产物进行重点表征与分析。

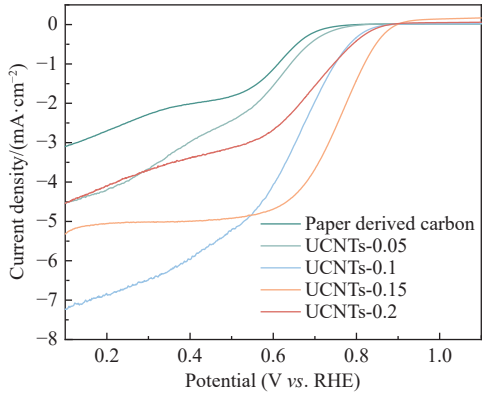


图 1　不同氮添加量下 LSV 曲线

Fig. 1　LSV curves under different nitrogen addition amounts

1.2　材料表征

使用扫描电子显微镜 SEM (Hitachi SU-70) 分析催化剂的微观结构；使用 X 射线粉末衍射仪 XRD (PANalytical, Cu *K*α, 5°–80°) 测试所得材料的物相组成；配合激光共聚焦拉曼光谱仪 (LabRAM HR800, 532 nm, 1000–3500 cm^{-1}) 分析催化剂缺陷程度；利用 X 射线光电子能谱仪 XPS (ESCALAB 250Xi) 对催化剂表面的元素组成和价态进行表征分析。热解过程机理采用 TG-MS-FTIR 三联分析 (Nicolet 6700Q50, 40–1000 °C, 20 °C/min, 4000–400 cm^{-1})。

1.3　电化学测试

催化剂油墨的制备：准确称取 8 mg N-CNTs，加入到 1 mL 无水乙醇、去离子水以及 0.5% Nafion 组成的混合溶液(体积比为 25∶25∶1)中，经连续超声 20 min 处理形成均一分散液。

ORR 电化学测试：在上海辰华 CHI 760e 工作站上，室温条件下以标准三电极体系进行。其具体流程如下：将直径为 3 mm 玻碳电极进行抛光处理后，滴涂 N-CNTs 于工作电极，控制其负载量为 0.509 mg/cm^2 (该负载量处于碱性 ORR 测试中常用范围)[25]，后自然干燥，以 Pt 丝和 Hg/HgO 电极为电极和参比电极。循环伏安(CV)和旋转圆盘电极(RDE)测试均在 0.1 mol/L KOH 中进行，电位均转换为 RHE。电子转移数由 Koutecky-Levich 方程计算，RRDE 用于测定电子转移数 *n* 值和 H_2O_2 产率。

文中的电位转换为可逆氢电极(RHE)参考值，使用公式 (2) 进行转换：

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.098\ V + 0.059\ pH \quad (2)$$

根据以下 Koutecky-Levich (K-L) 方程，从直线的斜率中确定电子转移数：

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B_{\omega^{1/2}}} + \frac{1}{J_K} \quad (3)$$

$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6} \quad (4)$$

$$J_K = nFkC_0 \quad (5)$$

式中：J 为测量电流密度，J_L 为扩散限制电流密度，J_K 为动力学电流密度，ω 为旋转圆盘电极的角速度，n 为电子转移数，F 为法拉第常数(F= 96485 C/mol)，C_0 为 O_2 的饱和浓度(在 0.1 mol/L KOH 中为 1.2×10^{-6} mol/cm^3)，D_0 为 O_2 的扩散系数(在 0.1 mol/L KOH 中为 1.9×10^{-5} cm^2/s)，v 为电解质的黏度(在 0.1 mol/L KOH 中为 0.01 cm^2/s)，k 为电子转移速率常数。

在 1600 r/min 下绘制旋转环盘电极(RRDE)极化曲线。转移的电子数(n)和过氧化物产率的百分比(H_2O_2 %)可以用以下方程式计算：

$$n = 4\times\frac{I_d}{I_d + I_r/N} \quad (6)$$

$$H_2O_2(\%) = 200\times\frac{I_r/N}{I_d + I_r/N}\times100\% \quad (7)$$

式中：I_d 是圆盘电极上的法拉第电流，I_r 是圆环电极上的法拉第电流，N 是圆环电极的 H_2O_2 收集系数，与电极几何尺寸相关，本实验中所使用的旋转

环盘电极 N 的值为 0.37。

ZAB 电化学性能测试: 以 6 mol/L KOH 为电解液, 使用 0.5 mm 厚度的锌板作为负极, 将催化剂滴涂在碳布上干燥后用作空气电极(1 cm×1 cm, 2 mg/cm^2), 并于 40 °C 干燥, 循环测试为恒流放电-充电方式进行, 充放电时间为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

首先通过 SEM 对添加双氰胺和尿素两种不同氮源得到的碳材料进行了形貌表征, 结果如图 2 所示。由图 2(b) 可以看出, 废纸原料直接热解得到的废纸衍生炭主要是表面粗糙的不规则或类球形块状炭, 没有生成 CNTs。而通过图 2(c) 和 (d) 可以看出, 在废纸原料中添加两种不同氮源(双氰胺或尿素)改性剂后都成功制得了碳纳米管。不同的是, 添加双氰胺制得的 DCNTs-0.15 的管外壁光滑; 而添加尿素制得的 UCNTs-0.15 的管外壁呈褶皱状。

为系统解析添加不同氮源对废纸制备碳材料结构的差异, 本研究进一步采用 XRD 对制得的碳材料进行了分析(图 3)。由图 3(a) 可见, 废纸衍生炭在 26.5°左右仅出现较宽的 (002) 峰, 说明其石墨化程度低, 以无序碳为主; 而 DCNTs-0.15 和 UCNTs-0.15 均表现出高而尖锐的 (002) 峰, 表明引入氮源后碳层堆叠明显有序, 这主要是 CNTs 本身具有较高的石墨化结构引起的。不同的是, DCNTs-0.15 表现出了更强的 (002) 峰, 并伴随明显的 Fe_3C 衍射信号, 双氰胺分解产物更易与 Fe 形成碳化物相, Fe_3C 是 CNTs 生长过程中重要的活性位点, 具有更高的碳溶解/析出能力, 使碳原子在催化生长中快速沉积并形成致密堆叠的石墨层, 从而提升整体石墨化程度[26]。相较之下, UCNTs-0.15 的 (002) 峰相对较弱, 样品中主要出现了 Fe_3N 衍射峰, 尿素裂解产生的氮物种倾向于与 Fe 形成氮化物相, 由于氮化铁的碳溶解度与析出速率均低于碳化铁, 碳层沉积更缓、堆叠程度较低, 因此, UCNTs-0.15 表现出了较低的石墨化程度。同时, 通过 Raman 光谱对所制得碳材料结构差异进行了进一步分析(图 3(b))。结果显示, 与废纸衍生炭相比, DCNTs-0.15 和 UCNTs-0.15 的 I_D/I_G 显著提高, 这主要是由于添加氮源后催化生长过程中氮掺杂引入了更多结构缺陷, 且两者的 I_D/I_G 接近。

为了揭示添加不同氮源对制备碳材料电子结构与化学状态的影响, 还对碳材料进行了 XPS 表征(图 4)。由图 4(a) 可见, 所有碳材料中都存在 C、O、Fe 元素。不同的是, DCNTs-0.15 与 UCNTs-0.15 均呈明显的 N 1s 峰, 而废纸衍生炭没有检测到 N 的存在, 由此可见添加氮源(双氰胺和尿素)可显著提升碳材料氮掺杂水平。图 4(b) 的 C 1s 谱图显示, 相较于原料, 掺氮后出现明显的 C−N 峰, 进一步证实了在 CNTs 中实现了氮掺杂。

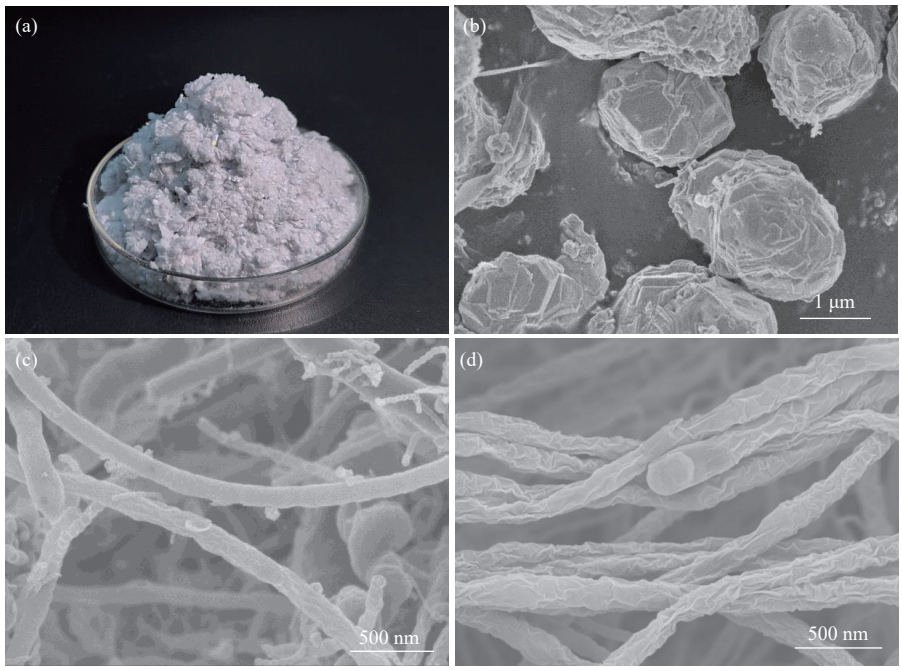


图 2 (a)废纸原料图; (b)废纸衍生炭、(c) DCNTs-0.15 和(d) UCNTs-0.15 的 SEM 图像

Fig. 2 (a) Image of waste paper raw material; SEM images of (b) waste paper-derived carbon, (c) DCNTs-0.15, (d) UCNTs-0.15

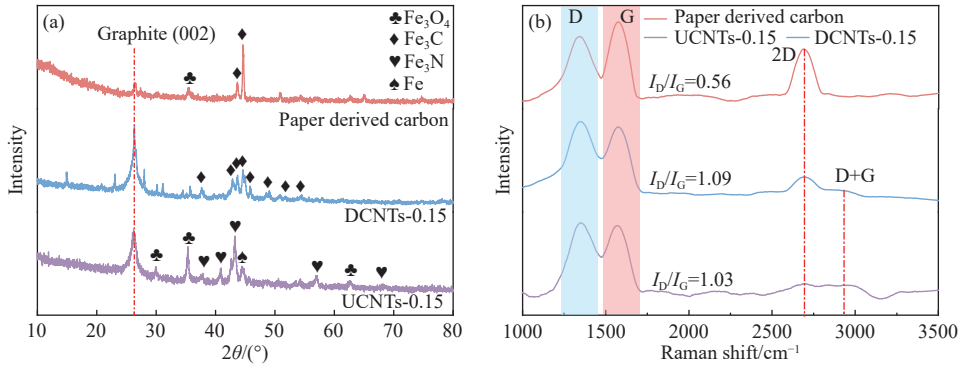


图 3 (a)三种材料的 XRD 谱图; (b)三种材料的 Raman 谱图

Fig. 3 (a) XRD patterns of the three carbon materials; (b) Raman spectra of the three materials

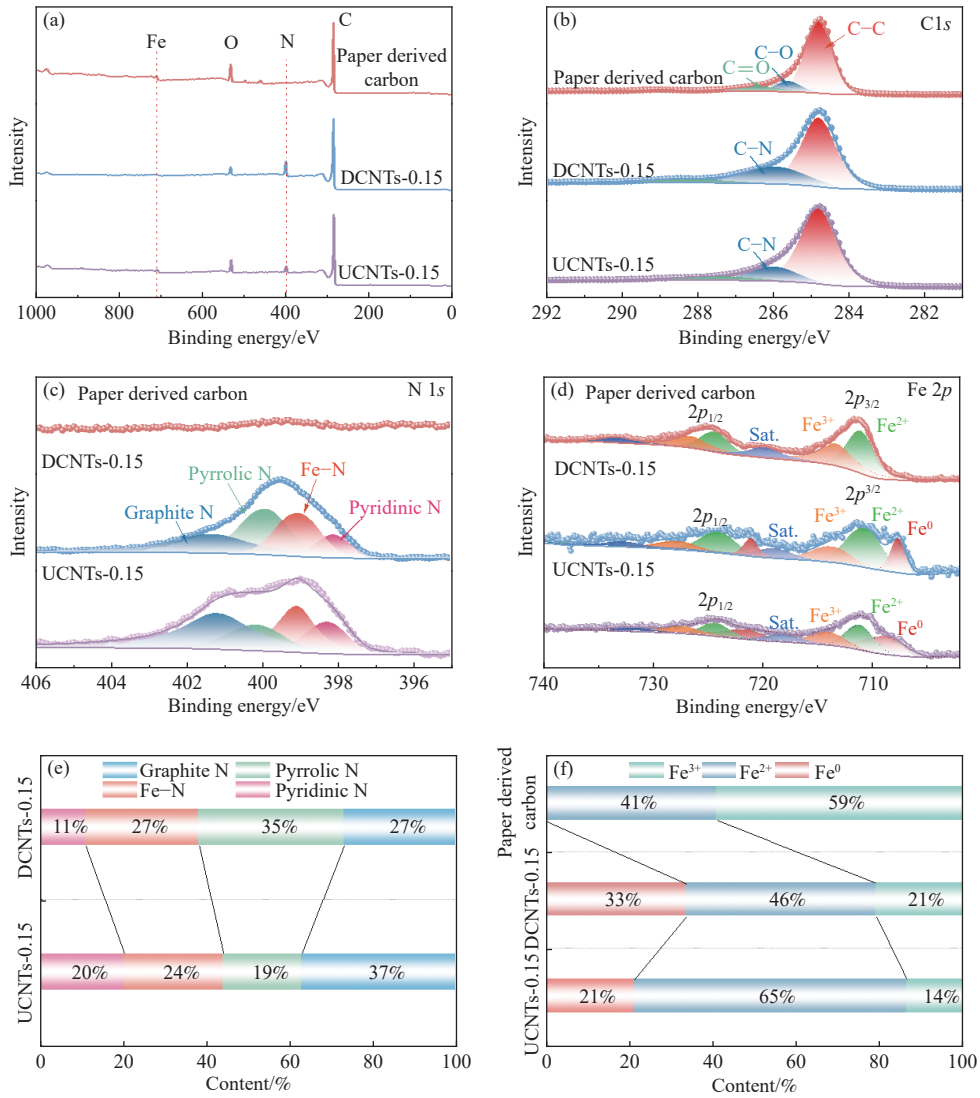


图 4 三种材料的(a)XPS 全谱; (b)C 1*s* 光谱; (c)N 1*s* 光谱; (d)Fe 2*p* 光谱; (e)各种 N 组分百分比; (f)各种 Fe 组分百分比

Fig. 4 (a) XPS survey spectrum; High-resolution XPS spectrum of (b) C 1*s*; (c) N 1*s*; (d) Fe 2*p*; (e) Percentage of various N components; (f) Fe components of the three materials

为了进一步明晰 DCNTs-0.15 与 UCNTs-0.15 氮掺杂差异, 对其 N 1*s* 光谱进行了拟合分析(图 4(c)和 (e))。N 1*s* 谱图可以拟合为四类化学态峰: 吡啶氮(~398.2 eV)、Fe–N(~399 eV)、吡咯氮(~400.3 eV)和石墨氮(~401.2 eV)。DCNTs-0.15 中吡啶氮、Fe–N、吡咯氮和石墨氮分别占 11%、27%、35% 和 27%;

而 UCNTs-0.15 分别为 20%、24%、19% 和 37%。由此可见，相较于 DCNTs-0.15，UCNTs-0.15 展现出了更高的吡啶氮与石墨氮占比。此外，还分析了 Fe 2*p* 的谱图(图 4(d)、(f))。结果显示，所有碳材料中均存在 Fe^{3+}和 Fe^{2+}物种，但分布特征不同，与 DCNTs-0.15(Fe^{2+}含量：46%)相比，UCNTs-0.15 中 Fe^{2+}含量达到了 65%。两种 N-CNTs 的 Fe^{2+}/Fe^{3+}比显著不同，说明 Fe 价态及其局域环境发生变化。

综上，DCNTs-0.15 中 Fe 与 N、C 的强相互作用促进了 Fe–C 和 Fe–N 活性相的共存，使样品呈现较强的碳化特征和高比例吡咯型氮；而 UCNTs-0.15 的 Fe 主要形成 Fe–N 结构，氮更倾向以吡啶氮和石墨氮形式存在，导致表面电子结构更富含 π–π 共轭与孤对电子位点。不同氮源分解行为及与 Fe 的反应路径差异，正是造成两者化学态与电子结构显著不同的根本原因。

2.2 ORR 催化性能

为了比较添加不同氮源对制备的碳催化剂 ORR 活性的影响差异，对所有碳材料进行了电化学测试。如图 5(a)、(b) 所示，添加氮源制得 UCNTs-0.15 展现出比 DCNTs-0.15 和废纸衍生炭更正的起始电位(E_{onset})和半波电位($E_{1/2}$)，分别为 0.94 和 0.74 V *vs*. RHE，略低于商业 Pt/C 的 0.98 和 0.82 V *vs*. RHE。由此可见，添加氮源后得到的 CNTs 氧还原性能明显高于未改性碳材料；而 UCNTs-0.15 表现出优于 DCNTs-0.15 的氧还原性能，其活性优势可主要归因于两方面因素的协同作用：一是更优化的氮掺杂形态(高比例的吡啶氮与石墨氮)；二是更高的 Fe^{2+}相对含量。其中，吡啶氮通过提供孤对电子增强了 O_2 的化学吸附[27–28]，石墨氮促进了 $4e^-$转移路径以提升电子传导效率[29–30]，而 Fe^{2+}则直接参与并加速了氧还原过程中的电子转移与关键中间体的活化[31–32]。吡啶氮、石墨氮与 Fe^{2+}之间共同构成了高效的复合活性中心，从而提升了 UCNTs-0.15 的催化效率和反应动力学。

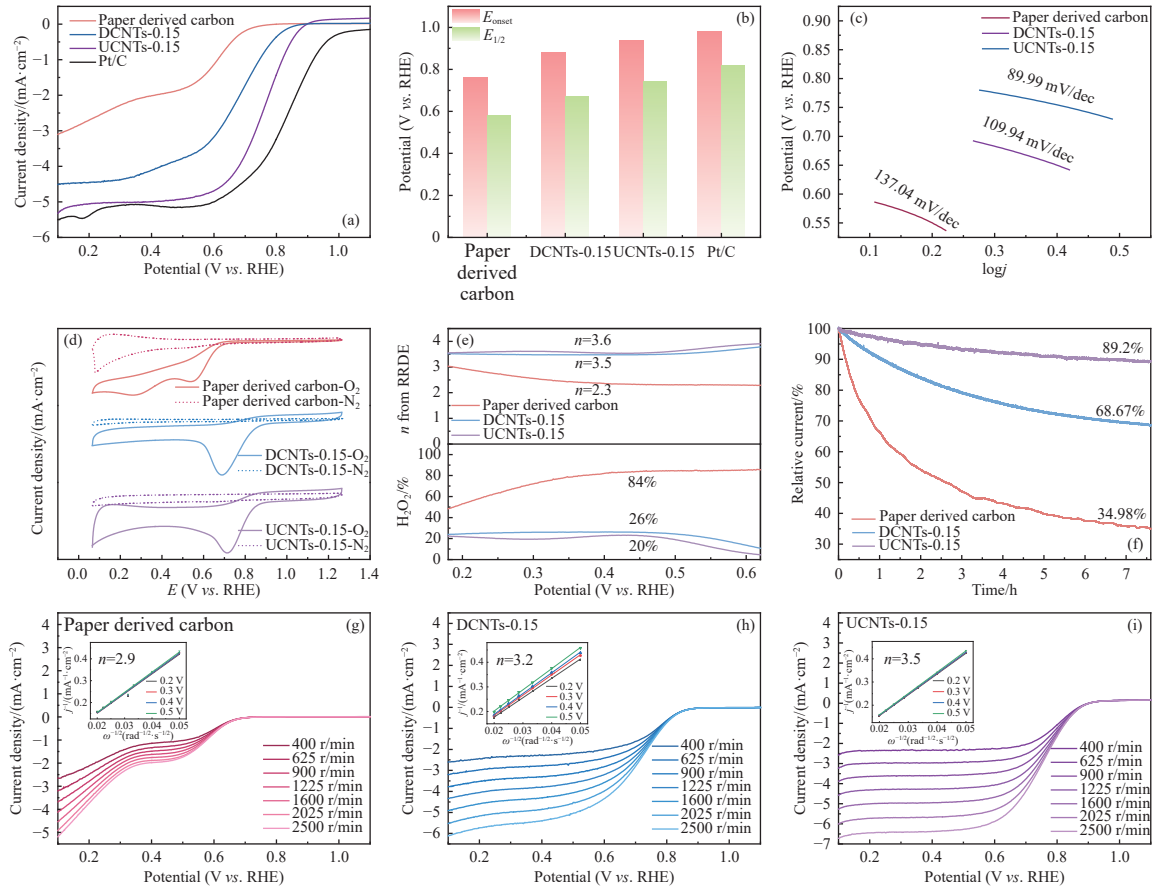


图 5　在 0.1 mol/L KOH 中的(a) LSV 曲线；(b) Tafel 斜率曲线；(c)起始电位(E_{onset})与半波电位($E_{1/2}$)；(d) N_2/O_2 饱和条件 CV 曲线；(e)电子转移数及过氧化氢产率；(f) *I*–*t* 稳定性；(g)–(i)在不同转速(400–2500 r/min)下 RDE 测试及对应 K-L 方程计算电子转移数

Fig. 5　(a) LSV curves; (b) Tafel slope curves; (c) Onset potential (E_{onset}) and half-wave potential ($E_{1/2}$); (d) CV curves under N_2- and O_2-saturated conditions; (e) Electron transfer number and H_2O_2 yield; (f) *I*–*t* stability curves; (g)–(i) RDE measurements at different rotation speeds (400–2500 r/min) and corresponding K-L plots for calculating electron transfer number in 0.1 mol/L KOH

Tafel 斜率计算进一步证实了这一结果, 如图 5(c) 所示, 相较于 DCNTs-0.15 (109.94 mV/dec)和废纸衍生炭(137.04 mV/dec), UCNTs-0.15 表现出最小的 Tafel 斜率值(89.99 mV/dec), 这意味着 UCNTs-0.15 具有更快的反应动力学。

图 5(d) 测试了所有样品在 O_2 饱和或 N_2 饱和电解液中的 CV 曲线。所有碳催化剂在 N_2 饱和环境下都没有显现出明显的峰, 而在 O_2 饱和条件下都展现出了明显氧还原峰。这表明, 所制得的碳催化剂都展现出了对 ORR 良好的选择性。其中, UCNTs-0.15 显示出了比 DCNTs-0.15 (0.68 V *vs*. RHE) 更正的还原峰(0.73 V *vs*. RHE), 进一步印证 UCNTs-0.15 具有更优异的 ORR 活性。

为进一步对比分析碳催化剂的氧还原特性, 在 1600 r/min 下分别测试所有碳催化剂的 RRDE (图 5(e))。结果显示, 废纸衍生炭的 ORR 主要遵循 2 e^-路径(n≈2.3, H_2O_2 产率约 84%); 而添加氮源后得到的 UCNTs-0.15 和 DCNTs-0.15 显著提升了碳材料对 4 e^-路径的选择性。特别是 UCNTs-0.15 展现出了比 DCNTs-0.15 (n≈3.5, H_2O_2≈28%)更高的电子转移数(n=3.6)以及更低的过氧化氢产率(20%)。

通过计时电流测试(图 5(f))评估了所有碳催化剂稳定性和耐久性, 结果显示, UCNTs-0.15 展现出了最好的耐久性, 其在 7.5 h 后仍保持 89.2% 的初始电流, 而 DCNTs-0.15 与废纸衍生炭仅保留了原来的 68.67% 和 34.98%。这种稳定性的提升归因于其较高比例的石墨氮结构, 可有效抑制活性中心流失与碳骨架腐蚀[33−35]。

通过不同转速下的所有催化剂的 LSV 曲线, 如图 5(g)–(i) 所示, 在 0.2–0.5 V (*vs*. RHE)废纸衍生炭、DCNTs-0.15 和 UCNTs-0.15 都表现出良好的线性关系。图 5(g)–(i) 中插图是根据不同转速拟合得到的 K-L 方程。根据拟合曲线斜率计算得到 UCNTs-0.15 的电子转移数(n=3.5)高于废纸衍生炭 (n=2.9)和 DCNTs-0.15 (n=3.2), 这与 RRDE 测试计算结果趋于一致, 进一步证实了 UCNTs-0.15 具有更优异的 4 e^-选择性。

2.3 ZAB 性能

为进一步验证所制得碳催化剂在实际能量器件中的应用潜力, 将废纸衍生炭、UCNTs-0.15 和 DCNTs-0.15 分别作为空气电极催化层组装了 ZAB, 并进行了系列电化学性能测试。如图 6(a) 所示, UCNTs-0.15 电池的开路电压最高, 达到 1.46 V, 其次为 DCNTs-0.15 的 1.42 V, 而废纸衍生炭仅为 1.39 V, 表明 UCNTs-0.15 体系催化剂在阴极反应中具有更优的反应动力学与电极电位稳定性。倍率性能测试(图 6(b))显示, 随着放电电流密度的增加, UCNTs-0.15 始终保持较为平稳的充放电平台, 说明其在高负载下仍具有较好的反应可逆性与电化学稳定性; 相较之下, DCNTs-0.15 的电位波动略大, 废纸衍生炭则在高电流密度下明显极化, 表现出较差的倍率响应。功率密度曲线(图 6(c))进一步反映了这种差异, UCNTs-0.15 实现了最高功率密度约 80 mW/cm^2, 高于 DCNTs-0.15 的约 60 mW/cm^2 和废纸衍生炭的约 40 mW/cm^2, 这说明 UCNTs-0.15 具有更优的电催化活性和电子传输能力。比容量测试结果如图 6(d) 所示, UCNTs-0.15 的放电比容量最高, 为 644 mA·h/g (以 Zn 计), 明显优于 DCNTs-0.15(580 mA·h/g (以 Zn 计))和废纸衍生炭(513 mA·h/g (以 Zn 计))。这一性能提升与前述 XPS 与 ORR 分析结果一致: UCNTs-0.15 中较高比例的吡啶氮、石墨氮有助于调节电子分布并增强氧分子吸附活化能力, 从而在实际电池中实现更高的能量输出与反应利用率; 相对而言, DCNTs-0.15 中较多的 Fe_3C 与吡咯氮结构虽提高了导电性, 但活性位电子耦合能力较弱, 限制了其放电容量。电池循环稳定性测试结果如图 6(e) 所示, 在 5 mA/cm^2 电流密度下连续充放电时, UCNTs-0.15 电池的电压曲线保持最为平稳, 近 60 h 后才出现轻微波动; 而 DCNTs-0.15 和废纸衍生炭分别在约 30 和 40 h 出现明显衰减。UCNTs-0.15 优异的循环耐久性源于其高度石墨化的管壁结构, 可有效抑制反应中间产物的积累与活性位点流失。

综合以上结果, UCNTs-0.15 在能量器件中的应用潜力优于 DCNTs-0.15 与废纸衍生炭。其卓越的性能归因于尿素氮源在反应过程中形成的吡啶氮、石墨氮为主的高活性中心, 这种结构可在保证导电性的同时有效调控电子分布和界面反应动力学, 从而显著提升了催化剂在锌空气电池中的整体电化学性能。

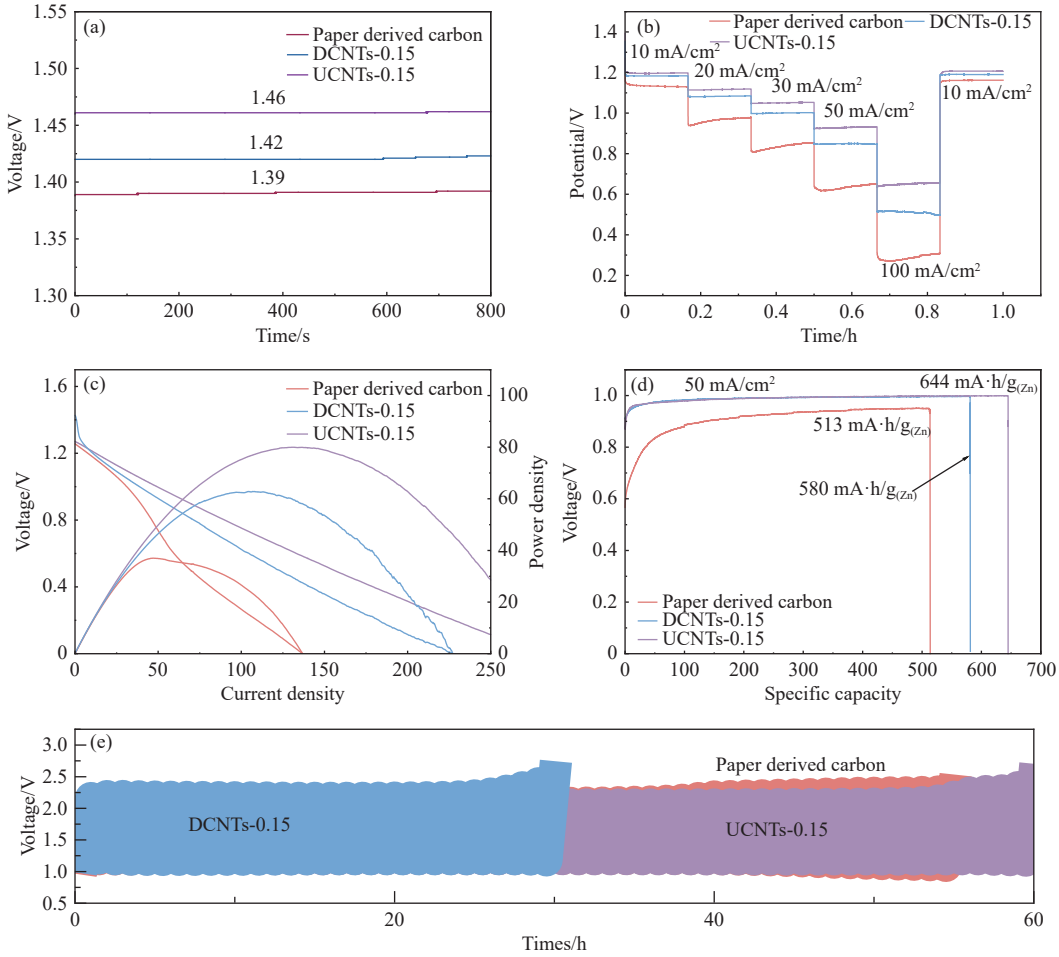


图 6　三种材料组装锌-空电池的(a)开路电位; (b)倍率曲线; (c)放电及功率密度曲线; (d) 50 mA/cm^2 条件下比容量测试; (e)循环稳定性测试

Fig. 6　(a) Open-circuit potentials of Zn-air batteries; (b) Rate performance curves; (c) Discharge and power density curves; (d) Specific capacity tests at 50 mA/cm^2; (e) Cycling stability tests assembled with the three materials

2.4　氮掺杂机理研究

为阐明不同氮源在合成过程中对 N-CNTs 形成机理及性能差异的影响, 通过热重-红外-质谱联用(TG-IR-MS)对废纸(P)、废纸+双氰胺(DP)及废纸+尿素(UP)三种前驱体进行了分析(图 7)。

图 7(a) 显示, UP 在低温区(200–400 ℃)出现显著的质量损失, 而 P 的主要失重集中在 300–400 ℃, DP 则在 300–800 ℃ 缓慢持续下降, 表明三者分解行为存在明显差异。图 7(b) 的 NH_3-MS 曲线进一步揭示, UP 在低温段释放出大量氨气, 其释放强度约为 DP 的 3 倍; 相反, 图 7(c) 的 HCN–MS 数据显示, DP 在 600–800 ℃ 出现明显的 HCN 释放峰, 而 NH_3 信号整体较弱。这说明, 尿素在热解前期即可提供高浓度氮化气氛, 而双氰胺则主要在中高温阶段缓慢裂解并释放含氮气体。由此可见, 两种氮源在气相行为上存在显著差异: 尿素表现为低温“供氮”, 而双氰胺更偏向高温“供碳-氮”模式。

为进一步探究尿素与双氰胺对气相产物演变的影响, 对气相红外光谱进行了对比分析(图 7(d))。结果显示, 氮源类型显著改变了废纸的热解路径及挥发产物释放特征。纯废纸(P)在 360 ℃ 时的光谱主要表现为 2350 cm^{-1} (CO_2 ν_3)的吸收峰, 以及 3700–3500 和 1630 cm^{-1} 的 H_2O 吸收, 体现出典型的多糖类生物质热解特征。尿素组(UP)在 2250 cm^{-1} 处出现强吸收峰, 对应氰尿酸的生成, 这一过程同时会产生大量的 NH_3[36], 与 MS 结果相符。相比之下, 双氰胺组(DP)在 256 ℃ 阶段 O–H/N–H 区域吸收较弱, 说明其低温分解有限; 当温度升至 627–667 ℃ 时, 光谱出现 2250 cm^{-1} (C≡N 伸缩)的强吸收峰, 对应 HCN 的释放。这表明, 双氰胺在中高温阶段经缩聚后才剧烈分解, 释放 HCN 为主的含氮气体, 其氮释放明显滞后。

这种差异与两种氮源的热分解/缩聚行为及其

导致的气相氮物种释放特征密切相关。尿素在较低温区即可发生分解并释放 NH_3，从而在早期阶段形成相对富氮的气相环境。在该条件下，NH_3 在铁表面发生吸附与解离可为体系提供活性氮物种，因而铁相更倾向于发生氮化并生成 Fe_3N 等氮化物。与此同时，纤维素在低温阶段尚未充分裂解，碳源供给相对有限，这可能有助于在早期抑制过快渗碳，使催化剂处于以氮化过程占优的反应过程。随着温度升高，纤维素逐步热解并持续供给碳物种；同时，已形成的 Fe_3N 在后续升温过程中可能发生部分分解并释放含氮活性物种，从而有利于氮元素进一步嵌入碳层骨架并调控氮构型分布。由此出现 CNTs 中吡啶氮与石墨氮比例较高的现象[37]。

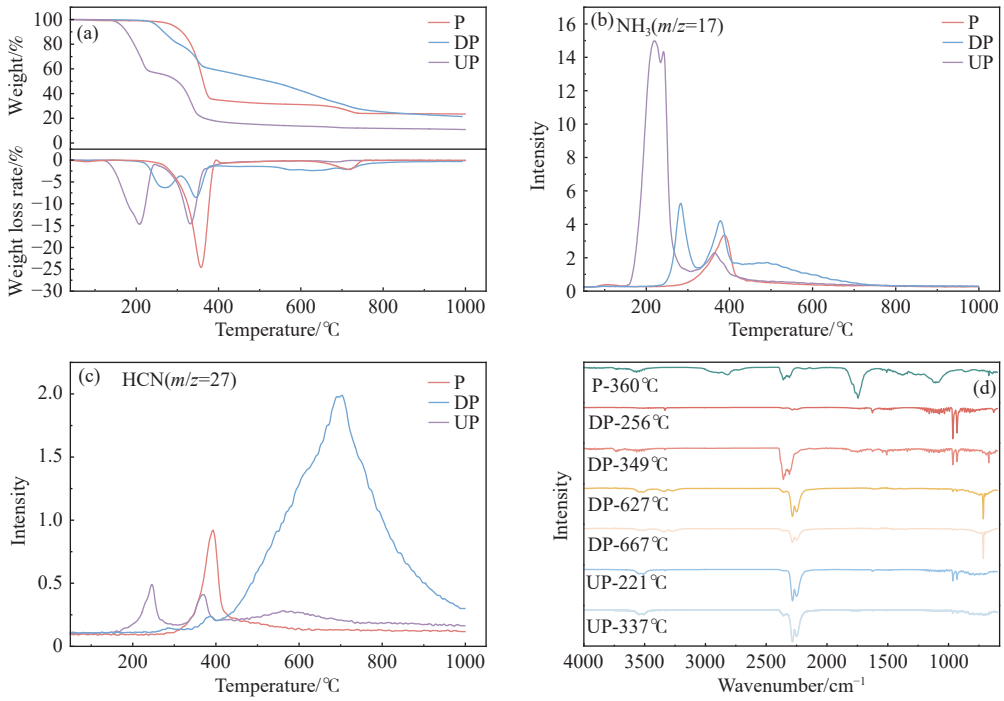


图 7　三种材料(a) TG/DTG 曲线; (b) NH_3 质谱谱图; (c) HCN 质谱谱图; (d)不同温度下红外光谱谱图

Fig. 7　(a) TG/DTG curves; (b) NH_3 mass spectra; (c) HCN mass spectra; (d) FT-IR spectra at different temperatures of the three materials

相比之下，双氰胺在中温阶段更易先经历缩聚反应并生成富氮、挥发性较低的聚合中间体(如 HCN)，其挥发性含氮小分子释放相对滞后。因此，在中温区体系气相 NH_3 贡献有限时，铁相氮化趋势相对不足，催化剂更可能处于富碳物种主导的环境。进入更高温区(>600 ℃)后，尽管含氮挥发物释放增强，但在较高碳活度条件下铁相更倾向于渗碳生成 Fe_3C 等碳化物，相应地促进碳纳米管的生长。在该路径下，氮的有效掺入程度通常较低，所得样品中氮物种更可能以吡咯氮等形式占比提高，而吡啶氮含量相对有限，从而使活性位点密度与电化学性能可能低于尿素体系[38]。

综上，尿素与双氰胺在热解阶段的气相氮物种释放与固相演化存在显著差异(图 8)：尿素在低温段释放 NH_3 更易提供氮化条件并促使 Fe_3N 形成，进而可能促进氮的高效掺入并提高吡啶/石墨氮比例；而双氰胺则更易在中温段缩聚、气相活性氮释放滞后，使铁相氮化受限并在高温富碳条件下更倾向形成 Fe_3C，导致氮掺杂程度与构型调控效果相对有限。因此，上述差异被认为是两种氮源所得碳纳米管在结构与电化学表现上呈现系统性差别的重要原因之一。

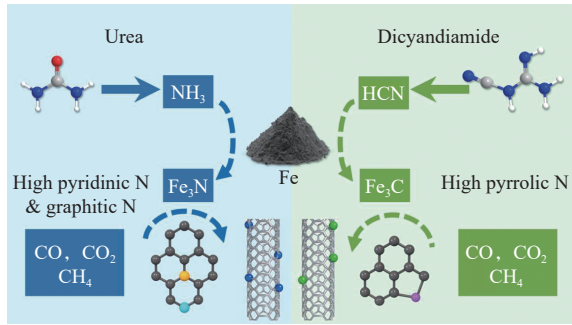


图 8　不同氮源制备碳纳米管合成机制示意图

Fig. 8　The synthesis mechanism of CNTs prepared from different nitrogen sources

3 结 论

本工作通过一步热解法可控合成了废纸衍生 N-CNTs, 揭示了不同氮源(双氰胺和尿素)对所制备碳材料的物理化学结构特性以及电化学性能影响差异。结果显示, 相比 DCNTs-0.15, UCNTs-0.15 拥有更多的缺陷, 更高占比的石墨氮、吡啶氮等 ORR 活性位点。基于这些差异, UCNTs-0.15 展现出了更优异的电化学性能和实际能量器件中的应用性能, 表现出最正的起始电位(E_{onset}=0.94 V *vs.* RHE)、半波电位($E_{1/2}$=0.74 V *vs.* RHE)、最小的 Tafel 斜率值(89.99 mV/dec)和更好的 4 e^-选择性以及稳定性; 同时, UCNTs-0.15 组装的 ZAB 展现出最好的功率密度(80 mW/cm^2)和比容量(644 mA·h/g)以及 60 h 循环充放电稳定性。还在机理分析的基础上进一步明晰不同氮源添加对制备的碳纳米管物理化学结构特性以及电化学性能影响差异。本研究为实现了废纸的高值化利用提供了新的设计思路, 同时为通过木质纤维素类物质直接制备氮掺杂碳纳米管提供了理论支撑与实验参考。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] FURSZYFER DEL RIO D D, SOVACOOL B K, GRIFFITHS S, et al. Decarbonizing the pulp and paper industry: a critical and systematic review of sociotechnical developments and policy options[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2022, 167: 112706.

[2] 贺亚清. 有机固体废物厌氧消化技术利用现状及沼渣末端资源化[J]. 家畜生态学报, 2025, 46(7): 1−8.
(HE Yaqing. Utilization status of anaerobic digestion technology of organic solid waste and terminal resource utilization of biogas residue[J]. J Domest Anim Ecol, 2025, 46(7): 1−8.)

[3] HOY Z X, WOON K S, CHIN W C, et al. Curbing global solid waste emissions toward net-zero warming futures[J]. Science, 2023, 382(6672): 797−800.

[4] 中国物资再生协会[EB/OL]. http://www.crra.com.cn/detail/11947.
(China National Resources Recycling Association [EB/OL]. http://www.crra.com.cn/detail/11947.)

[5] OZOLA Z U, VESERE R, KALNINS S N, et al. Paper waste recycling. circular economy aspects[J]. Environ Clim Technol, 2025, 23(3): 260−273.

[6] HAILE A, GELEBO G G, TESFAYE T, et al. Pulp and paper mill wastes: Utilizations and prospects for high value-added biomaterials[J]. Bioresour Bioprocess, 2021, 8(1): 35.

[7] ABUSHAMMALA H, MASOOD M A, GHULAM S T, et al. On the conversion of paper waste and rejects into high-value materials and energy[J]. J Domest Anim Ecol, 2023, 15(8): 6915.

[8] 卞琼, 刘明华. 废纸的资源化利用研究[J]. 华东纸业, 2014, 45(1): 45−50.
(BIAN Qiong, LIU Minghua. Research on the resource utilization of waste paper[J]. East China Pulp & Paper Industry, 2014, 45(1): 45−50.)

[9] 马志娟. 废纸再生纤维与生物技术在纤维回收当中的利用研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(5): 72−74.
(MA Zhijuan. Study on the utilization of recycled fiber from waste paper and biotechnology in fiber recovery[J]. Environ Dev, 2020, 32(5): 72−74.)

[10] ABBASI T, ABBASI S A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2010, 14(3): 919−937.

[11] ABUBAKAR I R, MANIRUZZAMAN K M, DANO U L, et al. Environmental sustainability impacts of solid waste management practices in the global south[J]. Int J Environ Res Public Health, 2022, 19(19): 12717.

[12] ROUHANI A, HEJCMAN M. A review of soil pollution around municipal solid waste landfills in Iran and comparable instances from other parts of the world[J]. Int J Environ Sci Technol, 2025, 22(10): 9711−9728.

[13] YIN S, CHEN L, YANG J, et al. A Fe-NC electrocatalyst boosted by trace bromide ions with high performance in proton exchange membrane fuel cells[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 7489.

[14] AGRAWAL P, EBRAHIM S, PONNAMMA D. Advancements in nanocarbon-based catalysts for enhanced fuel cell performance: A comprehensive review[J]. Int J Energ Water Res, 2025, 9(2): 1005−1027.

[15] KWON O, YANG S, KANG B H, et al. Improved performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells by purified cnt nanoporous sheets[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(7): 2309865.

[16] WANG Y, YI R, FAN W, et al. Ultra-stable air electrodes based on different carbon materials for zinc-air battery[J]. J Power Sources, 2024, 624: 235518.

[17] NING X, LI Y, MING J, et al. Electronic synergism of pyridinic- and graphitic-nitrogen on N-doped carbons for the oxygen reduction reaction[J]. Chem Sci, 2019, 10(6): 1589−1596.

[18] WU D H, Ul HAQ M, ZHANG L, et al. Noble metal-free FeCoNiMnV high entropy alloy anchored on N-doped carbon nanotubes with prominent activity and durability for oxygen reduction and zinc–air batteries[J]. J Colloid Interf Sci, 2024, 662: 149−159.

[19] DENG Y, ZHU T, CHENG Y, et al. Recent advances in functional cellulose-based materials: Classification, properties, and applications[J]. Adv Fiber Mater, 2024, 6(5): 1343−1368.

[20] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. Angew Chem Int Ed, 2005, 44(22): 3358−3393.

[21] LIU F, WANG Q, ZHAI G, et al. Continuously processing waste lignin into high-value carbon nanotube fibers[J]. Nat Commun, 2022, 13: 5755.

[22] ESOHE O J, TAHMASEBI A, ZHANG J, et al. Synthesis of super-long carbon nanotubes from cellulosic biomass under microwave radiation[J]. Nanomaterials, 2022, 12(5): 737.

[23] OMORIYEKOMWAN J E, TAHMASEBI A, ZHANG J, et al. Mechanistic study on direct synthesis of carbon nanotubes from cellulose by means of microwave pyrolysis[J]. Energy Convers Manage, 2019, 192: 88−99.

[24] LIU G, WANG B, XU L, et al. Paper-derived cobalt and nitrogen co-doped carbon nanotube@porous carbon as a nonprecious metal electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. Chin J Catal, 2018, 39(4): 790−799.

[25] HUANG K, BI K, LIANG C, et al. Novel VN/C nanocomposites as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalyst in alkaline electrolyte[J] Sci Rep-UK, 2015, 5: 11351.

[26] LIU W J, YU H Q. Carbothermally synthesizing carbon nanostructures from biomass: A new paradigm for sustainable carbon materials production[J]. Environ Sci Technol, 2025, 59(45): 24212−24232.

[27] XU Y, XIE R, LI Q, et al. Pyridine functionalized carbon nanotubes: unveiling the role of external pyridinic nitrogen sites for oxygen reduction reaction[J]. Small, 2023, 19(45): 2302795.

[28] JIA B, XIE X, LIN J, et al. Harnessing pyridinic n vacancy defect in microporous structures to induce the pre-adsorption of oxygen and boost oxygen reduction reaction kinetics[J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(37): e202508674.

[29] WANG D, HU J, WEI J, et al. Insights into nitrogen-doped carbon for oxygen reduction: The role of graphitic and pyridinic nitrogen species[J]. Chemphyschem, 2023, 24(10): e202200734.

[30] BAI J, CHENG L, LIU S, et al. Construct N-doped carbon anchored CoFe alloy nanoparticles with high content graphitic-N for electrocatalytic oxygen reduction[J]. J Colloid Interface Sci, 2024, 653: 1785−1791.

[31] WANG X, FERRANDON M, PARK J H, et al. Iron redox behavior and oxygen reduction activity of Fe-N-C electrocatalysts in different electrolytes[J]. Electrochim Acta, 2023, 443: 141934.

[32] LI H, TIAN F, DUAN Z. Deciphering potential-driven dynamics in Fe-N-C catalysts: ab initio insights into Fe-N switching and spin-state transition[J]. Chem Sci, 2025, 16(33): 14894−14904.

[33] XIE Z, YAN J, ZHENG X, et al. Kinetic analysis of Fe leaching and stability in Fe-N-C catalysts during oxygen reduction[J]. Chem Catal, 2025: 101525.

[34] WANG N, LU B, LI L, 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 Catal, 2018, 8(8): 6827−6836.

[35] LYU D, MOLLAMAHALE Y B, HUANG S, et al. Ultra-high surface area graphitic Fe-N-C nanospheres with single-atom iron sites as highly efficient non-precious metal bifunctional catalysts towards oxygen redox reactions[J]. J Catal, 2018, 368: 279−290.

[36] TISCHER S, BÖRNHORST M, AMSLER J, et al. Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition[J]. Phys Chem Chem Phys, 2019, 21(30): 16785−16797.

[37] LIU J, WEBSTER S, CARROLL D L. Temperature and flow rate of NH_3 effects on nitrogen content and doping environments of carbon nanotubes grown by injection CVD method[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(33): 15769−15774.

[38] CAPASSO A, DIKONIMOS T, SARTO F, et al. Nitrogen-doped graphene films from chemical vapor deposition of pyridine: influence of process parameters on the electrical and optical properties[J]. Beilstein J Nanotech, 2015, 6: 2028−2038.

作者简介：

周志伟(2000), 硕士, 研究方向为有机固废高值化利用, zhouzhiwei0113@163.com。

杨改秀(1984), 博士, 研究员, 研究方向为有机固体废弃物高效热转化利用, yanggx@ms.giec.ac.cn。