

生物质/煤基炭材料作为氧还原反应电催化剂的研究进展

赵晓婷^{1,2}, 王志青^{1,*}, 路 军¹, 房倚天¹, 刘哲语¹

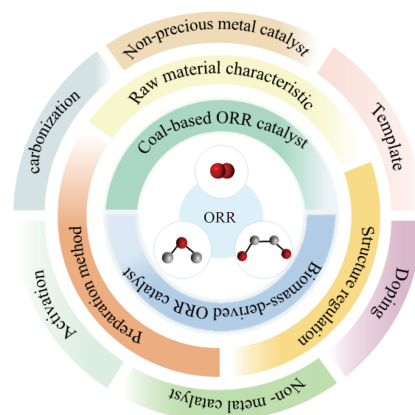
(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤炭高效低炭利用全国重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 氧还原反应(ORR)是燃料电池和金属-空气电池的核心, 但其缓慢动力学和高过电位限制了电池性能。传统铂基催化剂成本高、储量有限且稳定性差, 阻碍大规模商业化。本工作综述了近年来生物质/煤基 ORR 炭材料电催化剂的最新研究进展。涵盖原料特性、制备方法、结构调控等关键内容, 旨在为开发高性能、低成本的 ORR 炭材料电催化剂提供理论指导。同时指出, 保障原料均一性、精准调控活性位点、优化结构设计以及开发大规模制备工艺的深入探索将成为推动炭基 ORR 电催化性能突破和产业化进程的关键发展方向。

关键词: 生物质/煤基电催化剂; 氧还原反应; 燃料电池; 金属-空气电池; 结构调控

中图分类号: TQ424

文献标识码: A



Progress of biomass/coal-based carbon materials as electrocatalysts for oxygen reduction reaction

ZHAO Xiaoting^{1,2}, WANG Zhiqing^{1,*}, LU Jun¹, FANG Yitian¹, LIU Zheyu¹

¹ State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The oxygen reduction reaction (ORR) is essential for fuel cells and metal-air batteries, but its slow kinetics and high overpotential restrict battery performance. Traditional platinum-based catalysts are expensive, have limited reserves and exhibit poor stability, hindering large-scale commercialization. This paper reviews recent advances in the research of biomass/coal-based electrocatalysts for ORR. Covering key aspects such as raw material properties, preparation methods, structural regulation, and practical application cases, this work aims to provide theoretical guidance for developing high-performance, low-cost non-precious metal ORR carbon electrocatalysts. In order to improve the performance of carbon-based ORR electrocatalysts and promote their industrialization, future investigations into guaranteeing raw material homogeneity, precisely regulating of active sites, optimizing structural design, and developing large-scale preparation procedures will serve as the key directions for its further breakthrough in performance and industrialization.

Key words: biomass/coal-based electrocatalyst; oxygen reduction reaction; fuel cells; metal-air batteries; structural regulation

能源结构转型与“碳达峰、碳中和”战略背景下, 燃料电池和金属-空气电池等清洁能源技术的推广与规模化应用至关重要。这些技术中, 氧还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 是其关键电极反应, 而 ORR 缓慢的动力学是制约相关技术

效率提升及商业化应用的瓶颈问题^[1-2]。因此, 优化催化剂性能一直是改善 ORR 动力学的核心任务。目前, 商业化的 ORR 必须在铂 (Pt) 及其合金材料的催化下才能运行, 这些贵金属催化剂虽然表现出优异的催化活性, 但其高昂的成本 (约占燃

Received: 2025-11-06; Revised: 2025-12-17

Foundation items: Supported by the National Science Foundation of China (22378410), the National Key Research and Development Program of China (2021YFC1808904), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB1190202).

国家自然科学基金 (22378410), 国家重点研发计划 (2021YFC1808904) 和中国科学院战略性前沿专项 (XDB1190202) 资助

*Corresponding author. Tel: 13934550167, E-mail: qcumt@sxicc.ac.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2026.JFCT.0006 CSTR: 32157.14.2097-213X.2026.JFCT.0067

料电池系统总成本的 40%)、有限的自然储量以及对甲醇、一氧化碳等小分子毒化物的敏感性,极大地限制了燃料电池技术的大规模推广^[3]。因此,开发以非贵金属为基础、兼具高活性与低成本优势的氧还原反应 (ORR) 催化剂,对于燃料电池和金属-空气电池等清洁能源技术的规模化应用至关重要^[4-6]。

炭质材料因其独特的电子结构、可调控的表面化学性质、丰富的孔隙结构、较好的稳定性以及良好的导电性,被认为是最有潜力替代 Pt 基催化剂的候选材料之一^[7]。其中,以生物质和煤为前驱体制备的炭材料,不仅原料来源广泛、成本低廉,还具有独特的微观结构和天然的多元素掺杂 (N、P、S 等) 优势,成为构建高性能 ORR 催化剂的研究热点^[8-9],显示出极好的应用潜力。鉴于此,本工作基于近年来生物质/煤基炭材料在氧还原反应 (ORR) 电催化剂领域的最新研究成果,从基本原理、原料特性、制备手段、结构调控方式、性能评估方法等多个维度展开综合论述,以期为高性能、低成本的非金属 ORR 电催化剂的研究和开发提供理论支撑。

1 氧还原反应机理

燃料电池中,阴极发生的氧还原反应 (ORR) 涉及复杂的多电子转移路径,这些路径的复杂性是决定其动力学性能的关键和本质,电子转移通常为四电子、三电子和二电子三条路径。三电子氧还原反应是指氧气 (O_2) 在电催化剂表面接受三个电子,逐步还原为羟基自由基 ($\cdot OH$) 和氢氧根离子 (OH^-),部分 $\cdot OH$ 进一步还原为 H_2O 的过程。该过程较为复杂、研究成果少且争议较多。因此,本综述重点聚焦于更成熟的四电子与二电子路径。后者可采用 Wroblowa^[10]模型进行阐释(图 1),该模型指出了电子转移的两条主要路径:一是 O_2 直接通过四电子转移还原为水(速率常数 k_1);二是 O_2 先经两电子还原生成吸附态过氧化氢中间体(速率常数 k_2),该中间体随后可发生如下反应:电化学还原为水(k_3),表面化学分解为 O_2 和水(k_4),或者解吸进入电解液(k_5)。因为中间体的转化路径较多,催化剂就会对路径选择起决定性作用,而高效 ORR 催化剂倾向于促进四电子路径,从而提升电流效率与工作电位,并减少影响电极和膜稳定性的过氧化物生成。

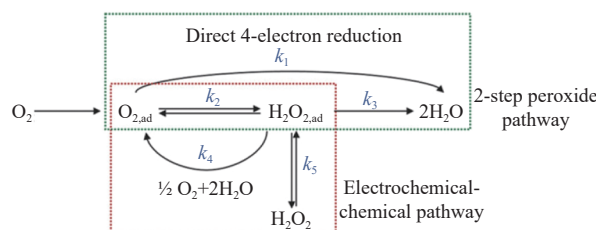


图 1 通过直接四电子还原(反应常数 k_1)或两步过氧化物途径(反应常数 k_2 和 k_3)的简化 ORR 机制^[10]

Fig. 1 Simplified ORR mechanism through direct four-electron reduction (reaction constant k_1) or two-step peroxide pathways (reaction constants k_2 and k_3)^[10]

2 ORR 炭材料的设计策略

2.1 炭材料的结构特性

炭材料作为氧还原反应中电催化剂的理想材料,其原料主要来自于煤和生物质,不同原料制备的炭材料的结构性能具备各自不同的特点,同时也具有炭材料共同的特性。

(1)炭材料需具备高比表面积与分级孔隙结构。ORR 反应涉及氧气吸附、扩散及还原产物的脱附过程,因此,炭材料需具备高比表面积(通常 $> 800 \text{ m}^2/\text{g}$) 以提供充足的活性位点。同时,分级孔隙结构(微孔-介孔-大孔协同)可优化传质效率。其中,微孔 ($< 2 \text{ nm}$) 作为活性位点的载体,可以增强氧气的吸附;介孔 ($2-50 \text{ nm}$) 有助于反应物/产物的快速扩散而作为物质传输通道的大孔 ($> 50 \text{ nm}$),可以减少浓差极化,显著改善 ORR 的动力学性能^[11]。

(2)炭材料具备高导电性。ORR 是电荷转移主导的反应,为了降低欧姆极化,加速电子从电极到反应界面的传输,提升反应动力学,炭材料需具备高导电性(电导率 $> 100 \text{ S/cm}$)^[12]。

(3)炭材料易形成缺陷结构与边缘位点。炭材料中的缺陷(如空位、边缘位点)可打破碳原子的 sp^2 杂化轨道对称性,形成局部电荷分布不均的区域,使炭材料具有高活性位点,从而增强氧气的吸附与活化能力^[13]。

(4)炭材料表面具有丰富的官能团。通过含氧/氮等官能团对炭材料表面进行调控,改变碳基原子周围的电子云分布,增加碳原子的电荷密度和活性位点数量,有利于氧气分子的吸附和活化^[14]。

2.1.1 煤基炭材料的结构特性

煤炭是世界上储量最为丰富的化石燃料之一。华北与西北等核心产区煤炭储量丰富,尤其是高碳含量煤种(如无烟煤、贫煤)占比高,为煤基炭材料(如石墨烯、碳纳米管、活性炭)提供优

质原料。高固定碳含量可提升炭产率,降低生产成本。并且各个地区煤种的多样性可以适配不同需求的材料。华北的焦煤适合制备高附加值炭材料(如针状焦、石墨电极),满足锂电、新能源领域需求。西北低变质煤(如长焰煤)可通过活化工艺制备高比表面积活性炭,用于燃料电池等储能材料^[15]。

从化合物组成来看(图2),煤由一定数量的脂环、芳香族/氢化芳香基团组成,这些基团通过脂

键和醚键相连。其中,芳香族/氢化芳香基团主要由三环或更多环的多环芳香烃构成^[16],这种高度交联的芳香结构在热解过程中能够有效转化为具有石墨微晶的炭骨架,为电催化反应提供良好的电子传导路径^[17]。并且煤中芳香性高且氧、氮、硫杂环化合物丰富,有利于通过物理/化学活化、杂原子掺杂等策略优化孔结构和活性位点,这是其在成为 (ORR) 催化剂研究热点的主要原因。

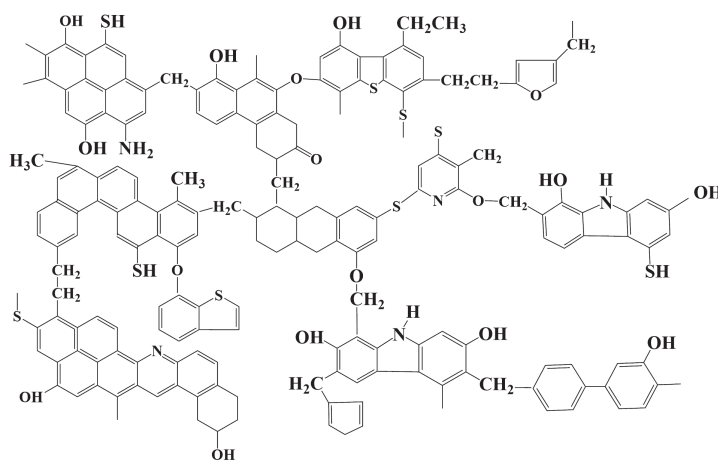


图2 煤的 Wiser 模型^[16]

Fig. 2 Wiser model for coal^[16]

2.1.2 生物质基炭材料的结构特性

与煤来源相比,随着可持续发展和环保理念的提出,生物质作为可再生资源的重要组成部分,因其丰富的来源、低廉的成本和独特的多组分特性,已成为制备高性能 ORR 催化剂的重要前驱体^[18]。其中,动物组织富含蛋白质,其基本单元氨基酸含有氮元素,可在 ORR 炭材料设计中直接利用天然氮源。而农林废弃物主要由纤维素、木质素和半纤维素(主要成分是木聚糖和葡甘聚糖)组成,去化学结构式如图3所示^[19],能够为炭材料的生产制备提供品质优良的碳源。

另一方面,在一些前期探索性的研究中发现,生物质中含有的钾、钙、硅等无机元素可作为自掺杂剂或者生物模板,对炭材料的孔隙结构和反应活性位点进行优化,最终提升炭材料的电催化性能^[20]。图4展示了基于生物质衍生的电催化剂前驱体的种类、合成优化方法以及应用示意图^[21]。

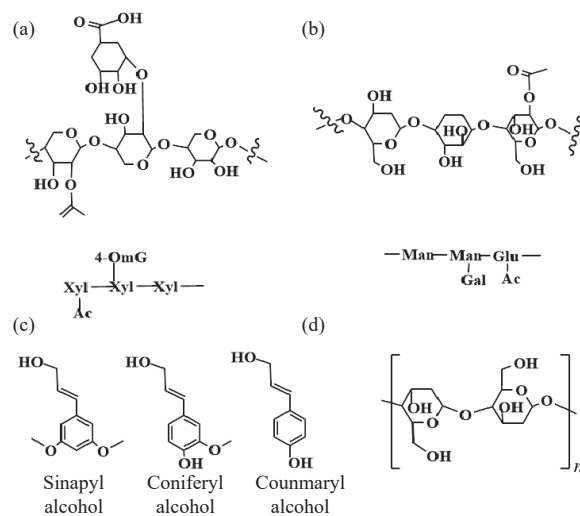


图3 农林废弃物的基本组成^[19]: (a)木聚糖, (b)葡甘聚糖, (c)木质素, (d)纤维素

Fig. 3 Basic constituents of biomass^[19]: (a) xylans, (b) glucomannan, (c) lignin and (d) cellulose

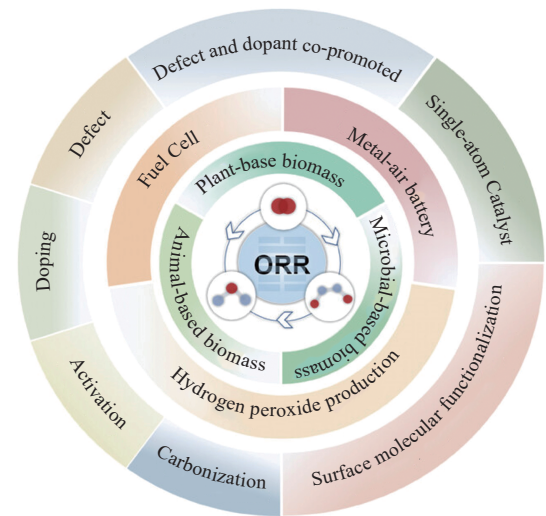


图 4 基于生物质衍生的催化活性炭前驱体、合成优化方法
和应用示意图^[21]

Fig. 4 Biomass-derived catalytic activated carbon based
precursors, synthesis optimization methods and schematic
applications^[21]

2.2 ORR 炭材料的制备方法

2.2.1 热解炭化法

热解是利用管式炉等加热炭前驱体、高温下发生物理和化学反应,将煤中的有机物转化为炭材料的方法。该过程中,前驱体中的挥发分(如氢气、甲烷等)会逸出,而固定碳则逐渐形成炭骨架引发其环化、芳构化及热分解反应,形成炭骨架的同时进一步驱使挥发性组分排出,最终形成具有多孔结构及特定比表面积的炭材料^[22]。可通过温

度、时间及原料种类等来调控最终炭材料的结构与特性。

对生物质来说,植物中的半纤维素和纤维素等反应活性高的组分先挥发和分解,之后木质素和其他化学键更强、热稳定性更高的组分降解。而甲壳素、蛋白质等动物性生物质材料也会随着变性、分解为更小的分子并最终炭化^[23]。Liu 等^[24]以水葫芦为原料,在 600–800 °C 下简单热解合成了生物质氮源自掺杂的多孔炭,其 BET 比表面积高达 950.6 m²/g,在碱性介质中表现出比肩商业 Pt/C 催化剂的电催化活性。

2.2.2 物理活化法

炭材料领域中,物理活化法常用的温度为 800–1000 °C,常用的气化剂包括水蒸气、二氧化碳、空气、烟道气及这些气体的混合气。本质是利用气化剂氧化刻蚀炭材料表面活性位点,通过表面和后续孔内的选择性消耗,直接促成孔隙的形成,形成多孔结构^[25]。不同物理活化剂的活化反应路径见表 1。Zou 等^[26]指出,CO₂ 主要蚀刻表面非晶碳,H₂O 则侧重内部非晶碳。这种差异使得 CO₂ 与 H₂O 协同活化煤基炭材料时,能生成更具层次化孔结构的产物,从而提高电极材料的电化学性能。值得指出的是,由于气化剂活性相对较弱,物理活化法难以在前驱体内部形成发达的孔隙结构,因此,需要化学活化法^[27]。

表 1 不同物理活化剂的活化反应原理^[28]
Table 1 Activation reaction principles of different physical activators^[28]

Activator	Reaction equation	Reaction type
Steam/H ₂ O	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $2C + H_2 \rightarrow 2C(H)$	Endothermic reaction
CO ₂	$C + CO_2 \rightarrow C(O) + (CO)$ $C(O) \rightarrow CO$ $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Endothermic reaction
Air/O ₂	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Exothermic reaction

2.2.3 化学活化法

化学活化法指将煤/生物质等碳前驱体与化学活化剂混合,在惰性气体保护下通过高温热解完成活化,并通过酸洗等移除残留试剂及无机副产物,最终得到高纯度多孔炭材料的过程。化学活化剂的作用是促进孔隙发育,提高比表面积。常用化学活化剂包含碱性的 KOH 和 NaOH,酸性的 H₃PO₄ 和 H₂SO₄,以及 ZnCl₂、MgCl₂、K₂CO₃、CaCO₃ 等金属盐,表 2 列举了三种活化剂的活化特性。

吴霞等^[29]以新疆煤为原料,以 KOH 为活化剂制备高性能活性炭,以提高其经济价值。其结果指出,800 °C、5 °C/min、碱炭比 2:1 的条件下能制得比表面积为 1560 m²/g、孔容为 0.622 cm³/g、电化学性能优异的煤基活性炭。表 3 列举了生物质经不同化学活化剂活化后制备得到的炭材料的电化学性能(*E*₀ 代表起始电位,*E*_{1/2} 代表半波电位)。起始电位(*E*₀)是衡量催化剂起始活性的重要指标。其中,大豆蛋白脲使用 ZnCl₂ 做活化剂制备的

催化剂起始电位最高, 达到 1.02 V, 说明该催化剂在反应开始阶段具有更强的驱动力, 能够更快地启动氧还原反应。半波电位($E_{1/2}$)反映了催化剂在中等电位下的活性, 电子转移数是判断氧还原反应机理的关键参数。响尾蛇果和花生壳分别以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 CO_2 为活化剂时制得的催化剂的电

子转移数为 4, 表明在这两种催化剂作用下, 氧还原反应更倾向于四电子转移途径, 能够更高效地将氧气还原为水。从表 3 可以看出, 不同活化剂制备的生物质基 ORR 催化剂在各项性能指标上存在显著差异, 在实际应用中需要根据具体需求选择合适的组合来制备高性能的催化剂。

表 2 不同种类化学活化剂的对比
Table 2 Comparison of different types of chemical activators

Chemical activator	Activation mechanism	Function	Advantages	Disadvantages
KOH	Oxidising agent	High-temperature etching, intercalation expansion, hole formation	Highly porous with a large specific surface area, enabling the preparation of materials with high ORR activity	Highly corrosive, requiring strict temperature control Subsequent acid pickling is required to remove residual potassium salts
ZnCl_2	Desiccant	Dehydration, templating, hole-making	Reaction conditions are mild, suitable for precursors with poor thermal stability. High proportion of mesopores facilitates mass transfer	The specific surface area is typically lower than that obtained through KOH activation. Residual zinc may adversely affect electrocatalytic performance
H_3PO_4	Desiccant	Cross-linking and condensation, catalytic aromatisation, perforation	Low-temperature activation with low energy consumption, suitable for preparing macroporous materials	Fewer micropores result in a lower density of ORR active sites Phosphorus residues may introduce heteroatom doping

表 3 不同活化剂制备得到的生物质基 ORR 催化剂的性能
Table 3 Performance of biomass-based ORR catalysts prepared with different activators

Biomass source	Activator	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	E_0/V	$E_{1/2}/\text{V}$	Electron transfer number	Ref.
Pomelo peel	KOH	982.66	0.98	0.87	3.95	[30]
Rattlesnake fruit	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	599.6	0.95	0.86	4	[31]
Soybean protein peptone	ZnCl_2	1000	1.02	0.924	3.4	[32]
Wheat stalk	$\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$	876.2	0.92	0.79	3.81	[33]
Cotton cellulose	KOH	1921.33	0.91	0.82	3.8	[34]
Peanut shell	CO_2	671.4	0.91	0.81	4	[35]

2.2.4 模板法

模板法可分为硬模板和软模板两种方法。其中, 硬模板法是一种基于刚性固体模板的空间限域合成策略。它利用硬模板提供的固定几何空间来引导和限制目标材料的生长, 通过复制模板的结构(通常是其负空间)来精确控制最终产物的形貌、尺寸、维度和有序度^[36], 硬模板具有形态稳定、结构易于控制等优势, 在孔结构的构筑中发挥着独特作用。Yu 等^[37]通过原位自生氧化镁模板路线, 对酸处理煤焦油沥青(CTP)和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物进行炭化, 制备了氮(N)和硫(S)双掺杂的多孔炭($\text{NS}@\text{C}-x-y$)。通过混合酸处理, 将 N 和 S 引入到 CTP 的炭框架中, 制得 N 和 S 共掺杂的多孔炭。该多孔炭含有丰富的吡啶-N、石墨-N 和

C-S-C, 这些都是 ORR 有效的活性位点。同时, 得益于 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 模板提供的多孔结构、较大的比表面积以及 N 和 S 电催化位点之间的协同效应, 所制样品的扩散限制电流密度为 $5.97 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 半波电位为 0.82 V (vs. RHE), 且表现出长期的稳定性以及在碱性介质中出色的甲醇耐受性, 这些性能已经与 Pt/C 催化剂相当。Li 等^[38]以 SiO_2 纳米球为模板, 葡萄糖、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和双氰胺分别作为炭、铁和氮前体, 通过简便的热解方法合成了三维分层的 3DHP/Fe-N-C-900 催化剂, 该催化剂被多孔铁和氮掺杂, 其在碱性介质中的 ORR 活性和长期稳定性均优于商业 Pt/C。Hong 等^[39]以 NaCl 为模板, 银杏壳和尿素为炭源和氮源, 制得 N-pC 催化剂。该催化剂活性氮基团含量高、比表面积

大 ($1133.8 \text{ m}^2/\text{g}$) 且具有丰富的三维分层多孔网络结构, 其在碱性介质中的 ORR 电催化性能优于商业 Pt/C。

软模板法指的是借助双亲性表面活性剂当作模板, 让其与骨架前驱体一同组装形成介观结构的纳米复合材料, 在将模板去除后便可获得介孔纳米材料的一种制备方法。Guan 等^[40]报道了一种单步合成策略, 该策略在 P123/F127 双软模板和扩孔剂 TMB (1,3,5-三甲基苯) 作用下, 在盐酸多巴胺上成核与生长, 直接形成介孔聚多巴胺纳米颗粒。该材料呈现核桃状外观, 并具有开放的 13 和 50 nm 双级孔道, 其在氧还原反应中表现出卓越的电催化活性。该法为制备超大开放的介孔聚合物和炭颗粒提供了一种新思路。因此, 模板法在提高 ORR 性能具有较好的应用潜力。

2.2.5 水热合成法

水热合成法是一种在高温高压水溶液(或水蒸气等流体)环境中, 通过化学反应制备炭材料的方法, 其核心原理是利用水在高温高压下的特殊物理化学性质(如离子活度增强、溶解度变化、反应速率加快等), 使常温常压下难以进行的反应得以高效进行。

在该过程中, 煤发生水解、缩合等反应, 促进煤基质中活性物质的生成和转化。煤的芳香环结构在水热条件下发生断裂, 通过缩合反应形成更大共轭体系, 增强炭材料的石墨化程度, 提高材料的导电性。Fei 等^[41]以无烟煤和石墨为原料, 先通过水热自组装法合成石墨烯杂化纳米片 (GQD/G), 将其与硼和氮共掺杂, 制得氮硼掺杂的石墨烯杂化纳米片催化剂 (BN-GQD/G)。该过程结合了两种原料固有的掺杂位点多、比表面积高和导电性好等优点, 所制样品表现出优异的 ORR 电催化活性, 其正起始电位甚至超过商业 Pt/C, 并且具有较大的电流密度。

生物质则生成固相生物炭、液相生物油和气相产物(如甲烷、氢气)。其反应机制包括水解、脱水、脱羧、缩聚和芳构化, 且这些反应路径能在水热的环境下相互交织、同步进行。此外, 水在该体系中不仅作为介质, 更起到加速炭化反应的催化作用。上述优势使得该法能在相对温和的条件下进行, 在保留原料的部分形貌特征的同时还能将湿生物质中的大部分碳固定在固体产物中^[42]。Gu 等^[43]以生物基葡萄糖为前驱体, 180°C 下水热制得均匀的纳米球, 在 NH_3 条件下对其进行氮掺

杂制得 N 掺杂活性多孔炭球, 其 BET 比表面积高达 $2381 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在碱性介质中以四电子转移途径进行 ORR 反应时具有出色的稳定性和甲醇交叉性。

2.2.6 超声辅助法

超声波的空化效应能产生高温、高压、射流、剪切等极端物理条件以及自由基等化学环境, 这些都可以有效促进载体的分散、活化, 加速并优化活性组分在载体上的均匀负载、增加活性位点的数量, 提高催化剂的催化活性。Wang 等^[44]利用超声波辅助方法, 将废弃生物质(椰子叶)作为炭源, 制备出的催化剂 ANDC-900-10 在宽 pH 值范围内 (0–13) 具有良好的 ORR 催化活性。超声波处理显著改变了炭材料的形貌, 形成了丰富的微孔和介孔结构, 提高了比表面积和总孔体积, 展示了超声波辅助方法在制备高效 ORR 电催化剂方面的巨大潜力。

2.3 生物质/煤基 ORR 电催化剂面临的关键挑战

尽管生物质和煤基炭材料在 ORR 电催化领域展现出巨大潜力, 但要实现其规模化应用, 仍面临以下关键挑战。

原料的均一性难以保障: 煤基材料的成分与结构受产地、开采方式等因素影响显著, 生物质基材料则因生物种类、生长环境等差异而呈现出不同特性。这种原料的不均一性使得制备出的催化剂性能波动明显, 难以满足工业化生产中对产品质量一致性的严格要求。

活性位点的精准调控困难: 活性位点的数量和分布对催化性能起着决定性作用。尽管通过多种改性手段能够引入活性位点, 但调控不精准会使活性位点分布不均匀, 影响整体催化效率。因此, 精确控制活性位点的种类、数量和分布是亟待攻关的难题。

酸性环境下的稳定性欠佳: 目前, 生物质/煤基 ORR 电催化剂在酸性介质中的耐久性较差, 易发生结构破坏和性能衰减现象, 这主要由于酸性条件下催化剂的氧化腐蚀以及活性位点的失活, 严重限制了其在酸性环境中的长期稳定应用。

大规模制备工艺不成熟: 目前, 针对生物质/煤基 ORR 电催化剂的研究大多局限于实验室小规模制备阶段, 缺乏成熟的大规模生产工艺, 制约了催化剂的进一步推广和应用。

3 ORR 炭材料的性能优化

杂原子掺杂是调控炭材料电子结构、提升

ORR 性能的核心策略。通过引入电负性与碳不同的异质原子(如 N、S、P、B 等), 可打破炭骨架的电中性, 创造电荷不对称分布, 从而优化氧分子的吸附和活化过程。同时, 在炭基体中引入过渡金属(Fe、Co、Ni 等) 形成金属-氮-炭(M-N-C) 结构, 在这类结构中, 金属原子与周围氮原子配位形成类似卟啉的活性中心, 能有效促进 O_2 的吸附和 O-O 键断裂。因此, 杂原子掺杂和过渡金属引入是获得高效 ORR 催化剂的重要途径, 是未来的发展方向。

3.1 氮原子掺杂

氮掺杂是最常见且有效的改性策略, 氮原子的电负性极强, 因此, 其掺杂可在炭骨架中引入大量缺陷, 有效提高导电性^[45]。如图 5 所示, XPS 分析表明, 氮主要包括吡啶氮(Pyridinic N)、吡咯氮(Pyrrolic N)、石墨氮(Graphitic N)和氧化氮(Oxidized N), 其中, 吡啶氮和石墨氮被广泛认为是 ORR 的高活性中心^[46]。吡啶氮位于炭材料边缘, 含有一个孤对电子, 可与氧分子形成 π - π 相互作用, 促进四电子转移路径(直接还原为 H_2O)。石墨氮嵌入炭层平面, 通过调控相邻碳原子的电子云密度, 增强氧分子的吸附与活化。齐佳伟^[47]的研究表明, N 掺杂所制无烟煤基多孔炭具有丰富的纳米孔结构, 有利于电荷的存储以及电解质离子的扩散, 从而表现出优异的电化学性能。Wang 等^[44]以椰子树叶为炭源, 采用简便温和的超声波辅助方法制备了掺氮多孔炭材料 ANDC-900-10, 其起始电位(E_0)为 1.01 V, 半波电位($E_{1/2}$)为 0.87 V (vs. RHE)。ANDC-900-10 在广泛的 pH 值范围(0-13)内显示出卓越的耐甲醇交叉性和长期稳定性, 这要归功于其丰富的分层纳米孔以及高密度吡啶-氮和石墨-氮的有效氮掺杂。

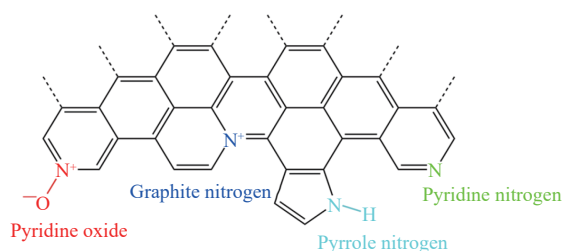


图 5 氮掺杂炭中不同 N 原子的化学形态^[48]

Fig. 5 The chemical forms of different nitrogen atoms in nitrogen-doped carbon Wiser model for coal^[48]

3.2 多原子掺杂

多原子共掺杂可以引入更多种类的活性位点, 增加活性位点的数量, 利用不同种类的活性位

点的协同效应, 进一步提升催化性能。Yu 等^[37]通过热解法制备了 N、S 共掺杂的煤基炭材料, 掺杂后其比表面积超过 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, 并形成了丰富的微/介孔结构, 从而能有效促进氧的扩散与活性位点的暴露。其作为催化剂时, 在碱性电解质的条件下, 半波电位($E_{1/2}$)可达 0.79 V, 极限电流密度为 $6.35 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 优于多数非金属催化剂。Wang 等^[49]以紫花苜蓿生物质为碳源和杂原子源, 合成了 N、S 共掺杂的、能在宽 pH 值范围内通用的 ORR 催化剂, 其在碱性、酸性和中性介质中的半波电位($E_{1/2}$)分别达 0.85、0.77 和 0.76 V, 与商业 Pt/C 相当。其卓越的氧还原性能归因于分级多孔结构、高比表面积以及吡啶氮、石墨氮与 S 的协同效应。

3.3 非贵金属掺杂

过渡金属形成的类似卟啉的金属-氮-炭(M-N-C) 结构和活性中心, 能有效促进 O_2 的吸附和 O-O 键断裂。而煤中天然存在的铁、钴等金属元素可在热解过程中原位形成活性位点。Li 等^[50]采用煤基石墨烯量子点, 以 NaCl 为模板, 微量钴盐和煤基石墨烯量子点(N-GQDs) 为金属和氮源, 在 900°C 下热解合成了钴纳米炭氮化物 Co/NCNs-0.1, 其半波电位为 0.85 V, 极限电流密度为 $4.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$, ORR 活性与 Pt/C 相当。此外, 其锌空气电池的开路电压为 1.423 V, 最大功率密度为 $149 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 电流密度为 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的比容量为 $806.5 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。密度泛函理论计算的结果表明, 掺杂 N-GQDs 后, 石墨氮含量增多, 在 Co 和石墨氮的协同作用下, Co/NCNs-0.1 能保持更大的负电荷, 并表现出更低的能量势垒, 有助于提高 ORR 的催化活性。

Dong 等^[51]以龙眼芯为炭源, 加入 FeCl_3 和 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 通过简单的两步合成策略, 制备具有掺氮炭壳和载体的镍铁双金属纳米粒子 $\text{FeNi}@ \text{NC}/\text{NC}$ 。得益于其高导电性炭壳和镍铁合金以及掺氮多孔炭载体之间的配位效应, 该材料在 ORR 中表现出卓越的双功能电催化活性且具有很高的耐久性。Miao 等^[52]采用简单的热解方法将经过脱木质处理的轻木转化为氮掺杂的多孔层状炭材料。 Fe_2O_3 -CW1000 催化剂由负载于氮掺杂木材衍生炭上的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶体构成, 其 ORR 起始电位在碱性条件下达 0.98 V (vs. RHE), 性能媲美 Pt/C。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可有效提升 Fe-N_x 位点的活性, 而富氮多孔炭结构则促进了高效的电子传导和活性位点暴露。单原子金属修饰是近年来生物质炭材料改性的前沿方向。Liu 等^[53]在沼气残渣衍生的

N型多孔炭中锚定单原子 Fe, 从而形成 Fe-N₄ 活性位点。所制的单铁型生物炭 Fe-SA/NBC 催化剂的动力学电流密度 (18.89 mA/cm²) 和半波电位 (0.74 V) 均优于商业 Pt/C, 在实际 MFC 应用中功率密度提升了 22.6%。同步辐射、电化学测试和 DFT 计算也揭示了其高效氧活化机制。根据 Fe-SA/NBC 的 EXAFS 拟合数据构建 Fe-N₅-C 模型模拟 ORR 并探究单原子 Fe 协同效应, 此前研究确认 Fe 中心是主导活性位点。在碱性电解质中, 进行 DFT 计算, 该模型反应自由能路径有四个步骤, *O 生成阶段为速率决定步骤, 其自由能更负, 且

Fe-SA/NBC 理论过电位更低, 表明其催化活性更优, 能促进 ORR 进程。需要注意的是, 这类单原子催化剂实现了金属原子的最大化利用效率, 为开发低成本、高性能 ORR 催化剂开辟了新途径。

表 4 列举了来源不同的生物质以及不同掺杂源制备生物质基 ORR 催化剂的起始电位 (E_0) 和半波电位 ($E_{1/2}$)。 E_0 越高, 催化剂越容易引发 ORR 反应; $E_{1/2}$ 越高, 催化剂的催化活性越好。通过合理选择生物质来源、掺杂源和合成方法, 可以制备出具有不同性能的 ORR 催化剂, 以满足不同的应用需求。

表 4 不同掺杂源制备生物质基 ORR 催化剂

Table 4 Preparation of biomass-based ORR catalysts with different doping sources

Biomass sources	Doping source	Synthesis method	E_0 /V	$E_{1/2}$ /V	Electrolyte	Ref.
Ginkgo husk	N	Grinding, pyrolysis	1.02	0.86	0.1 mol/L KOH	[36]
Pine mushroom	N	Ball milling, pyrolysis	0.94	0.79	0.1 mol/L KOH	[54]
Egg yolk	N, P	Grinding, pyrolysis	0.93	0.89	0.1 mol/L KOH	[55]
Seaweed	Fe, N, S	Grinding, pyrolysis	0.96	0.84	0.1 mol/L KOH	[56]
Cornflour	N	Pyrolysis	0.99	0.82	0.1 mol/L KOH	[57]
Loofah sponge	Fe, Co	Pyrolysis	—	0.81	0.1 mol/L KOH	[58]
Peanut shell	Fe, Ni	Impregnation, pyrolysis	1.05	0.85	0.1 mol/L KOH	[59]
Rapeseed expeller	Fe, Co	Grinding, pyrolysis	0.95	0.81	0.1 mol/L KOH	[60]
Corn stalk	Fe, Co, N, B	Ball milling, pyrolysis	—	0.86	0.1 mol/L KOH	[61]

E_0 : Onset potential; $E_{1/2}$: Half-wave potential.

3.4 生物质/煤基 ORR 电催化剂改进方向

针对上述挑战, 未来的研究应从以下方面进行改进。

原料的均一性是制备高性能 ORR 电催化剂的基础。建立严格的原料筛选和预处理标准, 对不同来源的煤和生物质进行分类处理和均质化改性。例如, 采用物理(如粉碎、筛分)或化学(如酸洗、碱洗)方法对原料进行预处理, 去除杂质和不稳定组分, 提高原料纯度和均一性。针对不同原料特性, 设计相应的结构优化策略, 如对高灰分煤种进行脱灰处理, 对生物质原料通过热解或水热处理调控孔结构和表面化学性质, 以满足工业化生产对原料质量稳定性的要求。

活性位点的精准调控是催化剂在 ORR 反应过程中的核心因素。借助分子设计, 引入特定官能团或配体, 定向吸引和固定活性组分。改进制备方法, 运用原子层沉积 (ALD)、化学气相沉积 (CVD) 等先进技术, 实现活性组分的原子级精准负载。结合同步辐射技术 (XAFS) 和密度泛函理

论 (DFT) 计算, 指导活性位点的设计和优化, 从而实现对活性位点的精准设计和可控合成, 提升催化性能。

优化结构设计是提升 ORR 电催化剂在酸性环境稳定性的关键。优化结构设计, 引入更稳定的杂原子掺杂(如氟掺杂)或构建保护层(如碳纳米管包覆), 减少酸性介质对炭骨架的直接侵蚀。同时, 优化孔结构, 降低大孔比例, 减缓酸性物质渗透速率。此外, 探索在酸性条件下稳定的金属负载策略, 如使用耐酸性金属或合金, 提高催化剂在酸性环境中的稳定性和耐久性。

实现生物质/煤基 ORR 电催化剂大规模、低成本、高质量的制备是商业化应用的关键。加大对大规模制备工艺的研究与开发投入, 探索适合工业化生产的反应条件和设备参数。例如, 开发连续化反应装置, 实现催化剂的连续合成和后处理, 提高生产效率和产物收率, 降低生产成本, 推动生物质/煤基 ORR 电催化剂的商业化应用。

跨学科融合与创新是推动生物质/煤基 ORR

电催化剂的研究领域发展的核心动力。它的研究涉及多个学科领域, 加强不同学科(材料科学、化学工程、电化学、物理学等)之间的紧密合作, 整合各方优势资源, 共同攻克关键技术难题, 为 ORR 电催化剂的发展提供新的思路和方法。

4 总结与展望

基于 ORR 电催化剂对炭材料微观结构的要求, 通过合理设计与优化, 使生物质/煤基 ORR 电催化剂展现出替代商业 Pt/C 的巨大潜力, 有望在燃料电池、金属-空气电池等领域推动清洁能源技术的进程。未来生物质/煤基 ORR 电催化剂的研究应围绕原料均一性保障、活性位点精准调控、酸性环境稳定性提升、大规模制备工艺优化以及跨学科融合与创新等方向展开。随着相关技术的不断突破和完善, 生物质/煤基 ORR 电催化剂有望在清洁能源技术领域实现规模化应用, 为全球能源与环境危机的缓解提供有力支持。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] ESCUDERO-ESCRIBANO M, MALACRIDA P, VEJ-HANSEN U, et al. Engineering the activity and stability of Pt-alloy cathode fuel-cell electro-catalysts by tuning the Pt-Pt distance[J]. ECS Meet Abstr, 2014, (21): 1038.
- [2] ZHAO X T, MAIMAITIYIMING X, TURSUN M, et al. Preparation of Fe single-atom carbon materials for DMFC and ZAB cathodic ORR catalysts based on the natural corn stalk binder/corn stalk biomass composite[J]. Fuel, 2024, (364): 131089.
- [3] HEINZEL A, BARRAGAN V. M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells[J]. J Power Sources, 1999, 84(1): 70–74.
- [4] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [5] VINCENT D. Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group[M]. London: Naure Publishing Group, 2011.
- [6] RAHMAN M A, WANG X J, WEN C E. A review of high energy density lithium-air battery technology[J]. J Appl Electrochem, 2014, 44(1): 5–22.
- [7] MA X G, FENG S Z, JI S. Nitrogen-doped carbon with hierarchical porous structure for electrocatalysis of oxygen reduction reaction[J]. Int J Electrochem Sci, 2017, 12(8): 7869–7876.
- [8] ZINOLA C F, ARVIA A J, ESTIU G L, et al. A quantum chemical approach to the influence of platinum surface structure on the oxygen electro-reduction reaction[J]. J Phys Chem, 1994, 98(31): 7566–7576.
- [9] 张双全. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2015: 216–217.
(ZHANG Shuangquan. Coal Chemistry[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2015: 216–217.)
- [10] BORGHEI M, LEHTONEN J, LIU L, et al. Advanced biomass-derived electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Adv Mater, 2018, 30(24): 1870171.
- [11] XU D, TONG Y, YAN T, et al. N, P co-doped meso/microporous carbon derived from biomass materials via a dual-activation strategy as high-performance electrodes for deionization capacitors[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(7): 5810–5819.
- [12] ZHAO Y Y, ZHANG Y L, WANG Y, et al. Versatile Zero-to three-dimensional carbon for electrochemical energy storage[J]. Carbon Energy, 2021, 3(6): 895–915.
- [13] ZHU J W, MU S C. Defect engineering in carbon-based electrocatalysts: Insight into intrinsic carbon defects[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(25): 2001097.
- [14] 王静静. 石墨炔/石墨烯二维异质结的外延生长与光电性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2020.
(WANG Jingjing. Epitaxial growth and photoelectric properties of graphdiyne/graphene two-dimensional heterostructure[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2020.)
- [15] 尹立群. 我国褐煤资源及其利用前景[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(8): 12–15.
(YIN Liqun. Lignite resources and utilization outlook in China[J]. Coal Sci Technol, 2004, 32(8): 12–15.)
- [16] 许斌, 潘立慧. 煤沥青资源、应用和制备[J]. 炭素科技, 2003, 13(2): 30–41.
(XU Bin, PAN Lihui. Coal pitch resources, applications and preparation[J]. Carbon Technol, 2003, 13(2): 30–41.)
- [17] 赵金博, 林乃明. 煤基催化剂的制备及其在电化学能源转化领域的应用[J]. 太原理工大学学报, 2025: 1–12.
(ZHAO Jinbo, LIN Naiming. Synthesis strategy and application in electrochemical energy conversion of coal-based catalysts[J]. J Taiyuan Univ Technol, 2025: 1–12)
- [18] ZAGO S, SCARPETTA-PIZO L C, ZAGAL J H, et al. PGM-Free biomass-derived electrocatalysts for oxygen reduction in energy conversion devices: Promising materials[J]. Electrochem Energy Rev, 2024, 7(1): 1.
- [19] COLLAR F-X, BLIN J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2014, 38: 594–608.
- [20] GAO S Y, LI X, LI L Y, et al. A versatile biomass-derived carbon material for oxygen reduction reaction, supercapacitors and oil/water separation[J]. Nano energy, 2017, 33: 334–342.
- [21] LIU S L, WANG A, LIU Y Y, et al. Catalytically active carbon for oxygen reduction reaction in energy conversion: recent advances and future perspectives[J]. Adv Sci, 2024, 11(22): 2308040.
- [22] 赵旭, 杨富鑫, 李正鸿, 等. 煤热解过程中多环芳烃的生成与排放特性[J]. 煤炭学报, 2025, 50(9): 4540–4552.
(ZHAO Xu, YANG Fuxin, LI Zhenghong, et al. Formation and emission characteristics of polycyclic aromatic

- hydrocarbons during coal pyrolysis[J]. J China Coal Soc, 2025, 50(9): 4540–4552.)
- [23] NIE Z C, LIU Y J, YANG L Q, et al. Engineering biomass into advanced carbon-based materials for Zn-air batteries[J]. Sci China Mater, 2025, 68(5): 1–21.
- [24] LIU X J, ZHOU Y C, ZHOU W J, et al. Biomass-derived nitrogen self-doped porous carbon as effective metal-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Nanoscale, 2015, 7(14): 6136–6142.
- [25] 蔡春蕾, 耿晶, 许心雨, 等. 煤基活性炭制备及其电催化应用研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41(3): 48–54. (CAI Chunlei, GENG Jing, XU Xinyu, et al. Research progress in preparations and electrocatalytic applications of coal-based activated carbon[J]. Nonferr Met Mater Eng, 2020, 41(3): 48–54.)
- [26] ZOU Y L, WANG H F, XU L F, et al. Synergistic effect of CO₂ and H₂O co-activation of Zhundong coal at a low burn-off rate on high performance supercapacitor[J]. J Power Sources, 2023, 556: 232509.
- [27] 胡雅雯, 董玉灿, 骆芬芳, 等. 生物质基炭材料活化方法的机理与研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 20–24. (HU Yanwen, DONG Yucan, LUO Fenfang, et al. Research progress on mechanism of activation method for biomass-based carbon material[J]. New Chem Mater, 2020, 48(10): 20–24.)
- [28] SAKHIYA A K, ANAND A, KAUSHAL P. Production, activation, and applications of biochar in recent times[J]. Biochar, 2020, 2: 253–285.
- [29] 吴霞, 张立忠, 李建辉, 等. KOH 活化法制备煤基活性炭[J]. 科技论坛, 2015, (21): 93–94. (WU Xia, ZHANG Lizhong, LI Jianhui, et al. Preparation of coal-based activated carbon by KOH activation method[J]. Sci Tech Forum, 2015, (21): 93–94.)
- [30] GAO Q, WANG Y, YANG M, et al. N, S-codoped porous carbon as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. J Solid State Electrochem, 2021, 25(6): 1–9.
- [31] LI Y C, HU H C, SONG J, et al. An excellent Fe, N Co-Doped porous biomass carbon oxygen reduction reaction electrocatalyst: effect of zinc-based activators on catalytic activity[J]. Energy Technol, 2020, 8(10): 2000625.
- [32] LIANG S, WANG Z D, GUO Z F, et al. N-Doped porous biocarbon materials derived from soya peptone as efficient electrocatalysts for the ORR[J]. New J Chem, 2021, 45(8): 3947–3953.
- [33] FENG J Z, TANG R X, WANG X Y, et al. Biomass-derived activated carbon sheets with tunable oxygen functional groups and pore volume for high-performance oxygen reduction and Zn-Air batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(5): 5230–5236.
- [34] XING X J, BU Y Z, MIAO Y L, et al. Synergistical enhancement of the electrocatalysis of N-doped porous carbon for fuel cell application[J]. Sustainable Energy Technol Assess, 2022, 51: 101904.
- [35] WU Y L, CHEN Y L, WANG H Q, et al. Efficient ORR electrocatalytic activity of peanut shell-based graphitic carbon microstructures[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(25): 12018–12028.
- [36] SUIB S L. A review of recent developments of mesoporous materials[J]. Chem Rec, 2017, 17(12): 1169–1183.
- [37] YU D, ZHOU L H, HU J, et al. Facile synthesis of nitrogen, sulfur dual-doped porous carbon via carbonization of coal tar pitch and MgCl₂·6H₂O for oxygen reduction reaction[J]. J Solid State Electrochem, 2019, 23(8): 2455–2464.
- [38] LI G L, LIU C D, CHEN S M, et al. Promotion of oxygen reduction performance by Fe₃O₄ nanoparticles support nitrogen-doped three dimensional meso/macroporous carbon based electrocatalyst[J]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(7): 4133–4145.
- [39] HONG W, WANG X, ZHENG H Y, et al. Molten-salt-assisted synthesis of nitrogen-doped carbon nanosheets derived from biomass waste of ginkgo shells as efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Processes, 2021, 9(12): 2124–2124.
- [40] GUAN B Y, ZHANG S L, LOU X W, et al. Realization of walnut-shaped particles with macro-/mesoporous open channels through pore architecture manipulation and their use in electrocatalytic oxygen reduction[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(21): 6176–6180.
- [41] FEI H L, YE R Q, YE G L, et al. Boron and nitrogen-doped graphene quantum dots/graphene hybrid nanoplatelets as efficient electrocatalysts for oxygen reduction[J]. ACS Nano, 2014, 8(10): 10837–10843.
- [42] WANG G H, PENG H L, QIAO X C, et al. Biomass-derived porous heteroatom-doped carbon spheres as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(32): 14101–14110.
- [43] GU D G, MA R G, ZHOU Y, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon spheres with improved porosity toward the electrocatalytic oxygen reduction[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(11): 11105–11116.
- [44] WANG H, ZHANG W, BAI P, et al. Ultrasound-assisted transformation from waste biomass to efficient carbon-based metal-free pH-universal oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. Ultrason Sonochem, 2020, 65: 105048.
- [45] 刘清迪. 沥青基炭纳米片的熔盐法制备及钾离子存储特性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2020. (LIU Qingdi. Study on the preparation of pitch-based carbon nanosheets by molten salt method and their storage characteristics of potassium ions[D]. Changsha: Hunan University, 2020.)
- [46] WU Q M, DENG D K, HE Y L, et al. Fe/N-doped mesoporous carbons derived from soybeans: A highly efficient and low-cost non-precious metal catalyst for ORR[J]. J Cent South Univ, 2020, 27(2): 344–355.
- [47] 齐佳伟. 生物质/煤基炭材料的可控制备及电化学性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022. (QI Jiawei. Controllable preparation and electrochemical performance of coal/biomass-based carbon materials [D]. Xu Zhou: China University of Mining and Technology, 2022.)
- [48] 高书燕, 苏景振. 生物质基炭材料作为氧还原反应催化剂的研究进展[J]. 化学通报, 2015, 78(8): 743. (GAO Shuyan, SU Jingzhen. Progress in biomass-based carbon materials as oxygen reduction electrocatalyst[J]. Chemistry, 2015, 78(8): 743.)
- [49] WANG S T, LIU Y, LIU X P, et al. Fabricating N, S co-doped hierarchical macro-meso-micro carbon materials as

- pH-universal ORR electrocatalysts[J]. ChemistrySelect, 2022, 7(8): e202200044.
- [50] LI Q, LEI J, ZHAO X Y, et al. Cobalt/nitrogen co-doped carbon nanosheets from coal-based graphene quantum dots boosted oxygen reduction[J]. Fuel, 2025, 380: 133153.
- [51] DONG D Q, GUO X Y, MA C L, et al. Ni-Fe bimetallic core-shell structured catalysts supported on biomass longan aril derived nitrogen doped carbon for efficient oxygen reduction and evolution performance[J]. Mater Today Commun, 2020, 24: 101127.
- [52] MIAO W F, LI S P, CAO X R, et al. Wood-derived porous carbon supported γ -Fe₂O₃ nanoparticles as efficient catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Appl Surf Sci, 2022, 604: 154471.
- [53] LIU H R, YANG Q Y, WANG C, et al. Single-atom Fe-decorated N-doped porous carbon from waste biomass as a high-performance air-cathode for wastewater treatment in microbial fuel cells[J]. Water Res, 2025, 280: 123518.
- [54] GUO C Z, LIAO W L, LI Z B, et al. Easy conversion of protein-rich enoki mushroom biomass to a nitrogen-doped carbon nanomaterial as a promising metal-free catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Nanoscale, 2015, 7(38): 15990–8.
- [55] XIAN F, GAO L, ZHANG Z Y, et al. N, P dual-doped multi-wrinkled nanosheets prepared from the egg crude lecithin as the efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. Appl Surf Sci, 2019, 476: 76–83.
- [56] ZHANG J T, ZHANG M, ZENG Y, et al. Single Fe atom on hierarchically porous S, N-codoped nanocarbon derived from porphyrin enable boosted oxygen catalysis for rechargeable Zn-air batteries[J]. Small, 2019, 15(24): 1900307.
- [57] ZHAO Q P, MA Q, PAN F P, et al. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon nanosheets as metal-free catalyst with excellent oxygen reduction performance in alkaline and acidic media[J]. J Solid State Electrochem, 2016, 20(5): 1469–1479.
- [58] LIN K D, CHEN M J, ZHOU Z H, et al. Biomass-derived carbon-coated FeCo alloys as highly efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zinc-air batteries[J]. ACS Appl Energy Mater, 2024, 7(23): 11172–11183.
- [59] LIU J J, HE T, WANG Q C, et al. Confining ultrasmall bimetallic alloys in porous N-carbon for use as scalable and sustainable electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries[J]. J Mater Chem. A, 2019, 7(20): 12451–12456.
- [60] JUVANEN S, SARAPUU A, MOOSTE M, et al. Electroreduction of oxygen on iron- and cobalt-containing nitrogen-doped carbon catalysts prepared from the rapeseed press cake[J]. J Electroanal Chem, 2022, 920: 116599.
- [61] LI Y H, QU Y J, LIU C C, et al. Processing Agricultural Cornstalks toward High-Efficient Stable Bifunctional ORR/OER Electrocatalysts[J]. Adv Sustainable Syst, 2022, 6(1): 2100343.

作者简介:



赵晓婷(1998), 博士研究生, 研究方向为燃料电池阴极氧还原反应催化剂的制备及其性能测试, zhaoxt1220@163.com。



王志青(1982), 博士, 研究员, 研究方向为煤基固废资源化及功能材料制备研究, qcumt@sxicc.ac.cn。