

DOI: 10.13482/j.issn1001-7011.2025.02.103

投稿网址: <https://hdzrxb.cbpt.cnki.net>

钴锰双金属复合物自支撑电极用于锌-空气电池

孙 铮, 王乔北, 于 鹏

(哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院 光电带隙材料教育部重点实验室, 哈尔滨 150025)

摘 要: 可充电锌-空气电池因其高能量密度及低成本优势,成为下一代储能技术的理想选择,但其受限于空气阴极缓慢的氧析出反应(Oxygen evolution reaction, OER)动力学过程,亟须开发高效的催化剂。贵金属基催化剂性能突出,但其稀缺性及高昂成本阻碍了实际应用,因此设计非贵金属基催化剂成为该领域的研究核心。通过电沉积和后续热处理的方法成功在碳布上构建了含有钴锰氧化物的自支撑催化剂 CMO/CC,该催化剂具有多孔纳米片结构,这使其暴露更多的活性位点。在碱性体系中,对 CMO/CC 催化剂的 OER 性能进行了研究,结果显示催化剂在 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度下具有 352 mV 的过电位,优于对比样品。此外,CMO/CC 催化剂所组装的锌-空气电池具有 1.47 V 开路电压以及优异的循环稳定性,在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下可以稳定循环 230 h 而无明显衰减。

关键词: 钴锰氧化物; 氧析出反应; 锌-空气电池; 自支撑催化剂

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1001-7011(2025)02-0174-08

Cobalt-manganese bimetallic compounds self-supported electrodes for Zn-air battery

SUN Zheng, WANG Qiaobei, YU Peng

(Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: Rechargeable Zn-air batteries, recognized as an ideal candidate for next-generation energy storage technologies due to their high energy density and low cost, are fundamentally limited by sluggish oxygen evolution reaction (OER) kinetics at the air cathode, which urgently demands efficient catalysts. Although noble metal-based catalysts exhibit outstanding performance, their scarcity and high cost impede practical applications, rendering the design of non-noble metal-based catalysts a central research focus. A self-supporting catalyst named CMO/CC, containing cobalt-manganese oxides was successfully fabricated on carbon cloth through an electrodeposition strategy followed by thermal treatment. The as-prepared catalyst demonstrates a porous nanosheet architecture, enabling abundant exposure of active sites. Electrochemical evaluations in alkaline electrolyte reveal that the CMO/CC catalyst delivers an OER overpotential of 352 mV at a high current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, outperforming control counterparts. Moreover, when integrated into a Zn-air battery, the CMO/CC-based air cathode achieves an open-circuit voltage of 1.47 V and exceptional cycling stability, sustaining stable operation for 230 hours at

收稿日期: 2024-12-10

基金项目: 黑龙江省自然科学基金优秀青年项目(YQ2022B008)

通讯作者: 于 鹏(1989-),女,教授,博士,硕士生导师,主要研究方向:功能材料与储能器件, E-mail: yupeng@hrbnu.edu.cn

引文格式: 孙铮,王乔北,于鹏. 钴锰双金属复合物自支撑电极用于锌-空气电池[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2025, 42(2): 174-181.

5 mA·cm⁻² with negligible capacity decay.

Keywords: cobalt-manganese oxide; OER; Zn-air battery; self-supported catalyst

0 引言

电催化能源技术(燃料电池和金属-空气电池)是实现低碳能源转型的重要途径之一^[1-2]。在各种金属-空气电池技术中,锌-空气电池因其理论能量密度高(1 086 Wh·kg⁻¹)、可充电性好、制造成本低和安全性高等特点而受到关注^[3-4]。有关锌-空气电池空气阴极中的氧还原/氧析出反应(Oxygen reduction reaction / Oxygen evolution reaction, ORR/OER)的催化剂已经得到了广泛的研究。通过调节催化剂的局部电子结构和表面/界面特性,可以优化中间体的吸附/脱附行为并降低反应能垒,从而加速 ORR/OER 动力学过程^[5]。目前,贵金属 RuO₂ 催化剂具有较好的 OER 催化活性,但是高的成本和差的稳定性限制了其大规模的使用^[6]。因此,制备用于电催化的非贵金属催化剂至关重要。

近年来,金属-有机骨架材料(Metal organic frameworks, MOF)因其可设计的多孔结构与丰富的催化活性位点成为研究热点^[7-10]。沸石咪唑酯骨架(Zeolitic imidazolate frameworks, ZIF)具有独特的 3D 开放框架结构、可调控的孔和高比表面积,在 OER 中展现出优异的催化活性^[11]。此外,基于 ZIF 可以衍生出各种功能材料,包括碳基材料、过渡金属化合物和金属-N-C 原子构型等^[12-13]。ZIF 衍生的纳米材料具有高比表面积的多孔结构,可以显著增强电解液的渗透性以及电子的传输效率,已被系统地研究与开发,在电化学能量转换器件中展现出突破性的应用潜力,为开发高性能金属-空气电池提供了创新性解决方案^[14]。

然而,金属催化剂多为纳米颗粒结构,在实际应用时受到一定阻碍。传统粉末状催化剂需要黏合剂附着在电极表面,非导电性黏结剂会增大界面电荷传输阻抗,导致空气电极整体性能下降^[15]。自支撑催化剂电极可避免黏结剂带来的影响,有效缓解催化剂层、气体扩散层及集流体间因黏结剂引入而导致的传质/传荷效率衰减问题^[16]。自支撑电极的构筑需要协同实现高催化活性位点密度、低电子传输阻力、高效电解质渗透通道及长期循环稳定性等多重目标,这对材料设计与结构调控提出了严峻挑战^[17]。其中,商用碳布由于具有三维互联导电网络、高化学稳定性及优异的机械强度,被视为理想的催化基底材料。基于此,开发 ZIF 衍生自支撑催化体系具有重要研究价值。Peng 等设计合成的 MnO 和 Co 纳米粒子包覆 N-掺杂碳(MC@NC)在 10 mA·cm⁻² 电流密度下 OER 过电位为 360 mV,这是因为 MnO 和 Co 纳米颗粒之间的强电子相互作用有利于提高 OER 催化活性^[18]。

本文以碳布为基底,采用电沉积和后续处理的方法制备钴锰氧化物多孔碳纳米片自支撑电极(CMO/CC)。该材料所形成的多孔结构有利于催化剂表面活性位点与电解质的接触,促进电子的传递和转移。同时,CMO/CC 因结合了碳布以及过渡金属及其氧化物的优点,具有良好的导电性和 OER 催化活性。进一步地,以其作为空气阴极组装的锌-空气电池,在循环稳定性方面优于传统 Pt/C 基商业催化剂体系,验证了其作为低成本、高效 Pt 替代材料的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴、乙酸锰、结晶硫酸钠、2-甲基咪唑、甲醇、氢氧化钾、盐酸、丙酮,均为分析纯。

电热鼓风干燥箱(WGL-125B,天津市泰斯特仪器有限公司)、管式炉(OTF-1200X,合肥科晶材料技术有限公司)、电化学工作站(CHI 660E,中国上海辰华仪器有限公司)、扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, SU-70, 日本 Hitachi 公司)、X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, $\alpha = 0.154\ 18\ \text{nm}$, Mini Flex 600, 日本 Rigaku 公司)。

1.2 催化剂的制备

分别用丙酮、1 mol·L⁻¹ 盐酸和无水乙醇洗涤碳布三次,碳布在 60 °C 下干燥 1 h。采用阴极电化学沉积法合成钴锰双金属氧化物复合材料,分别选用 0.1 mol·L⁻¹ Mn(Ac)₂ 和 Na₂SO₄ 混合溶液以及 0.1 mol·L⁻¹ Co(NO₃)₂ 溶液为电解液,以 1 cm × 2 cm 的碳布为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂片为对电极。首先,在 0.1 mol·L⁻¹ Mn(Ac)₂ 和 Na₂SO₄ 混合溶液中以 1.0 V 电压沉积 270 s,然后在 0.1 mol·L⁻¹ Co(NO₃)₂ 溶液中以 -1.0 V 电压沉积 360 s,得到钴锰双金属复合样品,命名为 CM/CC-前驱体。其次,将所得到的

CM/CC-前驱体在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-甲基咪唑甲醇溶液中浸泡 24 h, 所得样品命名为 CMO/CC-前驱体。最后, 将得到的前驱体置于管式炉中, 在氮气氛围下以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率升温至 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 2 h, 得到钴锰双金属氧化物样品, 命名为 CMO/CC。

对比样的合成: 使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中以 -1.0 V 电压沉积 360 s, 其余步骤与 CMO/CC 制备相同, 得到单金属氧化物样品, 命名为 CO/CC。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和 Na_2SO_4 混合溶液中以 1.0 V 电压沉积 270 s, 其余步骤与 CMO/CC 制备相同, 得到单金属氧化物样品, 命名为 MO/CC。

1.3 电化学测试和锌-空气电池的组装

电化学测试在 CHI 660E 电化学工作站上进行, 使用三电极体系。以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液为电解液、所制备的样品为工作电极、Ag/AgCl 电极(饱和氯化钾溶液)为参比电极、铂片为对电极, 根据 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.197 \text{ V}$, 对可逆氢电极进行校准。采用线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)评估催化剂的 OER 性能, 测试在 $0 \sim 1 \text{ V}$ (vs. RHE) 的电压范围内进行, 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。测试中通过 iR 补偿校正消除溶液电阻对极化曲线的影响。电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)在 1.55 V 下进行测试, 交流电压振幅为 10 mV , 频率范围为 $5 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。采用计时电位法在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下进行催化剂稳定性测试。

锌-空气电池的组装: 锌-空气电池使用合成的自支撑复合材料作为空气阴极、锌片作为阳极, 以 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 混合溶液作为电解质。

2 结果与讨论

为了研究所制备样品的微观形貌, 利用扫描电子显微镜对所得样品进行了表征。从图 1(a) 中可以看出, CM/CC-前驱体形貌为三维相互交连纳米片阵列, 该三维结构由二维超薄纳米片互相支撑组成。如图 1(b) 所示, 通过离子配位反应后, CMO/CC-前驱体的纳米片略微变厚。图 1(c) 为 CMO/CC 催化剂的扫描电镜照片, 退火后, CMO/CC 催化剂纳米片阵列几乎完全保留了 CMO/CC-前驱体的形态, 并形成多孔结构垂直生长在碳布基底上, 表明纳米片结构具有较好的结构稳定性。

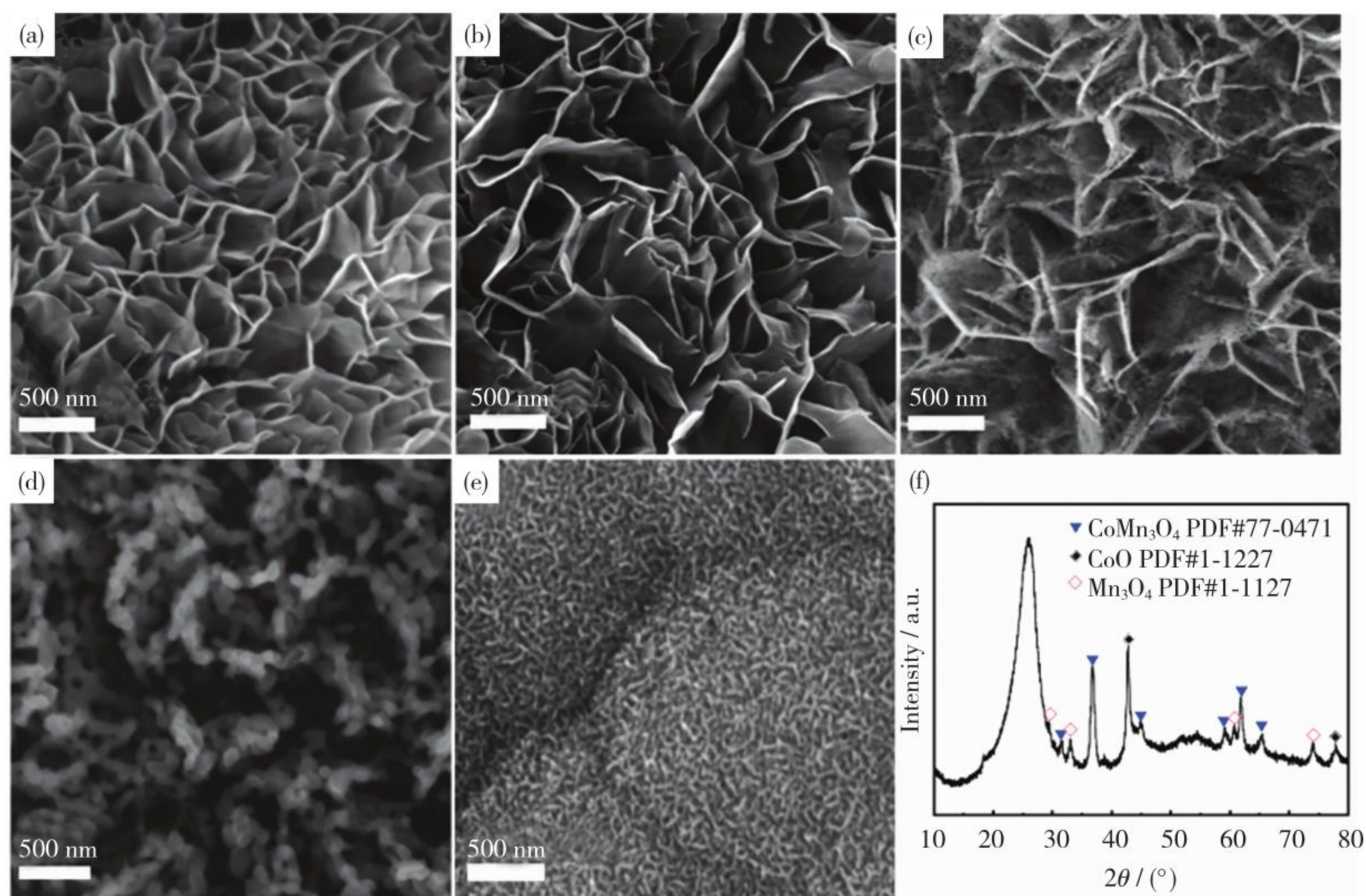


图1 CM/CC-前驱体(a)、CMO/CC-前驱体(b)、CMO/CC(c)、CO/CC(d)和MO/CC(e)的扫描电镜照片以及CMO/CC的XRD谱图(f)

Fig.1 SEM images of CM/CC-precursor (a), CMO/CC-precursor (b), CMO/CC (c), CO/CC (d) and MO/CC (e) and XRD pattern (f) of CMO/CC

图 1(d) 与图 1(e) 为 CO/CC 和 MO/CC 的扫描电镜图片, 从图中可以观察到, CO/CC 和 MO/CC 在退火

后纳米片发生了团聚,片层结构几乎消失,形成了大量的纳米颗粒。而 CMO/CC 具有明显的多孔纳米片结构,在纳米片表面由于退火所形成的微孔结构为催化剂提供了大量的活性位点,加速了离子的传输,从而提高了该催化剂的催化活性^[19-21]。图 1(f) 为 CMO/CC 的 XRD 谱图。CMO/CC 在 31.4°、36.76°、44.84°、59.06°、61.86°以及 65.36°处的特征峰对应 CoMn₂O₄ 的(200)、(211)、(220)、(321)、(224)以及(400)晶面(PDF#1-1126)^[22]。同时,42.76°、60.74°以及 77.86°的特征峰对应 CoO 的(200)、(311)和(222)晶面(PDF#1-1227)。29.38°、33.04°和 60.78°处的衍射峰与 Mn₃O₄ 的(112)、(103)和(224)晶面(PDF#1-1127)匹配良好。26.4°附近的峰为碳布的碳衍射峰,进一步验证了钴锰氧化物纳米片已经成功生长在碳布上。

通过线性扫描伏安法测试 CMO/CC、CO/CC 和 MO/CC 在 1.0 mol·L⁻¹ KOH 中的 OER 性能。图 2(a) 中的极化曲线显示,CMO/CC 在电流密度为 50 mA·cm⁻² 时具有最小的过电位 352 mV,优于 CO/CC (390 mV)、MO/CC (533 mV) 和 CMO (400 mV)。CMO/CC 在 100、200 和 300 mA·cm⁻² 更高电流密度下具有较低的过电位,分别为 90、440 和 490 mV。如表 1 所示,与近期报道的双金属催化剂相比,CMO/CC 表现出更优的 OER 电催化活性,其性能不仅显著优于已报道的 Mn 基和 Co 基电催化剂,还超过了大多数基于过渡金属氧化物的 OER 电催化剂体系。通过计算 Tafel 斜率进一步探究了催化剂的 OER 反应动力学。如图 2(b) 所示,CMO/CC 的 Tafel 斜率为 72.72 mV·dec⁻¹,小于 CO/CC (75.07 mV·dec⁻¹)、MO/CC (98.79 mV·dec⁻¹) 和 CMO (145.99 mV·dec⁻¹),证明 CMO/CC 具有更快的 OER 反应动力学。较小的 Tafel 斜率更有利于实际应用,随着过电位的增加,OER 反应速率显著提高。催化剂具有较好的 OER 催化活性,是因为其独特的三维多孔纳米片结构为电化学反应提供了大量的活性中心,有利于电荷的转移。多孔纳米片的形成使催化剂具有更多的缺陷位点,有利于反应物的吸附和活化。此外,多孔三维结构显示出短的扩散路径,可以降低扩散阻力,并进一步加速电催化剂反应动力学^[31-35]。

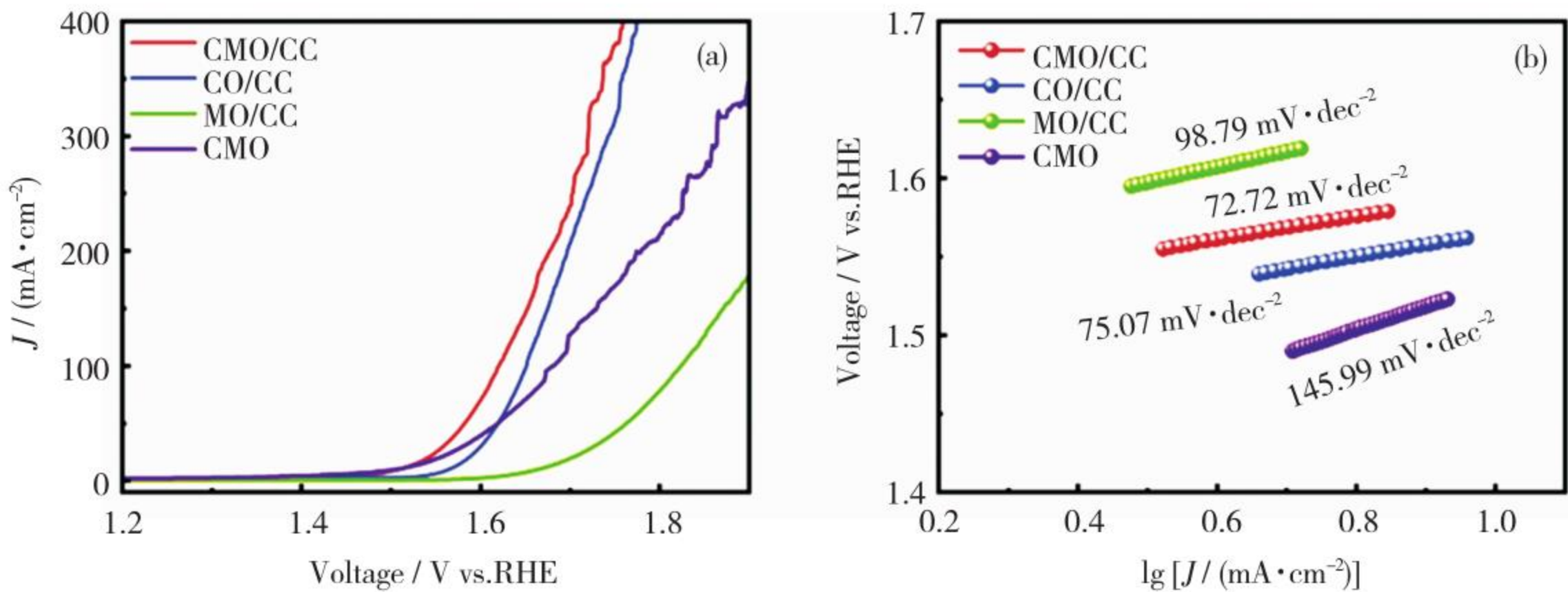


图 2 CMO/CC、CO/CC、MO/CC 以及 CMO 的 OER 性能 (a) 和 Tafel 斜率 (b)

Fig. 2 OER performance (a) and corresponding Tafel sloapes (b) of CMO/CC, CO/CC, MO/CC and CMO

表 1 CMO/CC 与相关文献中电催化剂的 OER 催化性能比较

Table 1 Comparison of the OER catalytic performance between CMO/CC and literature-reported electrocatalysts

催化剂	过电位 / mV	KOH 电解液浓度 / (mol·L ⁻¹)	电流密度 / (mA·cm ⁻²)	参考文献
CMO/CC	352	1.0	50	本文
Co-NC@ LDH	389	0.1	10	[15]
MC@ NC	360	1.0	10	[18]
Co ₉ S ₈ /NSCP	370	1.0	10	[23]
CoFe/S-N-C	358	0.1	10	[24]
Fe-Co ₄ N@ N-C	390	1.0	100	[25]
CoFe-N-C DAC	360	1.0	10	[26]
MnO/Co/PGC	307	1.0	10	[27]
(Fe,Co) SPPc-900-sp	353	1.0	10	[28]
Co-Ni-sS@ NSPC	470	1.0	10	[29]
CoFe-NiFe/NC	359	1.0	100	[30]

通过测量不同扫描速率下的循环伏安(Cyclic voltammetry, CV)曲线评估电化学活性表面积。图3(a)~图3(c)分别为CMO/CC、CoO/CC及MoO/CC在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH电解液中 $10 \sim 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速范围内的CV曲线。图3(d)为基于电容电流与扫描速率的线性拟合斜率,计算获得双电层电容(Electric double layer capacitance, Cdl),CMO/CC ($66.83 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)显示出比CO/CC ($26.47 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)和MO/CC ($14.53 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)更高的Cdl值,表明CMO/CC的三维纳米片结构可以暴露丰富的边缘活性位点并优化电荷分布。

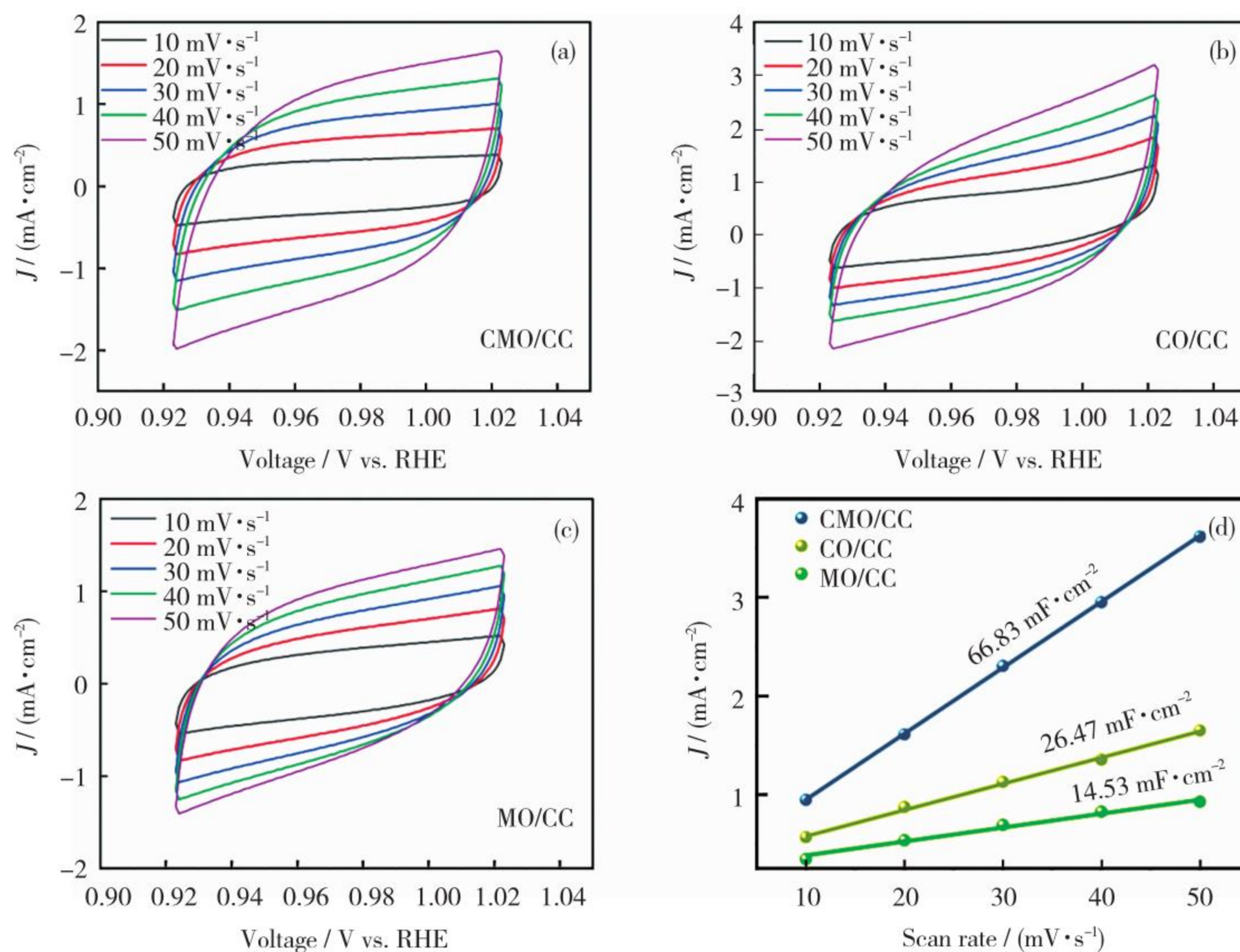


图3 CMO/CC (a)、CO/CC (b)和MO/CC (c)在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH中不同扫速下的CV曲线以及不同样品Cdl对应值(d)

Fig.3 CV curves of CMO/CC (a), CO/CC (b) and MO/CC (c) in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at different scan rates and Cdl values of corresponding samples (d)

为探究不同催化剂的界面反应动力学特性差异,采用电化学阻抗谱对CMO/CC、CoO/CC及MoO/CC的电荷转移行为进行系统性分析。图4(a)为CMO/CC、CO/CC和MO/CC的Nyquist图,CMO/CC的电荷转移电阻(Charge transfer resistance, Rct)为 2.4Ω ,显著低于CoO/CC (8.7Ω)和MoO/CC (15.3Ω)。这表明CMO/CC的三维多孔纳米片结构通过构建连续的电子传导网络、优化界面双电层重构特性,降低了OER过程中的电荷转移能垒,从而加速了水氧化反应的动力学速率^[36]。为了研究CMO/CC催化剂的稳定性,采用计时电位法进行测试,结果如图4(b)所示。在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下,催化剂可以连续稳定运行12 h而电位没有明显衰减,证明双金属氧化物催化剂具有较好的稳定性。以上结果表明,双金属氧化物的协同效应可以有效抑制活性组分的溶解或结构劣化,赋予其优异的电化学稳定性。

得益于CMO/CC催化剂优异的OER活性以及稳定性,将其作为空气阴极组装锌-空气电池,并评估其电化学性能。图5(a)中显示CMO/CC催化剂所组装的电池的开路电压(Open circuit voltage, OCV)可达 1.47 V ,与贵金属基Pt/C-RuO₂体系(1.45 V)相当。图5(b)为恒流放电测试,在电流密度分别为1、2、5、10以及 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下进行了5 h的恒流放电测试,CMO/CC在不同电流密度下的电压分别为1.20、1.18、1.13、1.09以及 0.92 V ,在 $1 \sim 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的电压与Pt/C-RuO₂电极相近,在 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的电压略高于Pt/C-RuO₂电极,与 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下电压相比下降过快。因此,CMO/CC在不同电流密度下具备快速电荷转移与高效传质能力^[37]。

耐久性也是考察可充电锌-空气电池的重要指标。如图6所示,基于CMO/CC空气阴极组装的电池在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下放电电压为 1.10 V ,充电电压为 2.11 V ,充放电电压间隙($\Delta E = 1.01 \text{ V}$)与Pt/C-RuO₂体系($\Delta E = 0.97 \text{ V}$)相近。通过计算,CMO/CC组装的锌-空气电池的充放电效率达到52.13%,相较

于 Pt/C-RuO₂ 催化剂的 51.25%, 略有提升。同时, CMO/CC 所组装的锌-空气电池可以循环近 230 h, 而 Pt/C-RuO₂ 所组装的电池在循环 70 h 后充放电电压间隙明显增加。综上, CMO/CC 催化剂在锌-空气电池中展现出低成本、高效能与长循环寿命的协同优势, 其性能可以对标贵金属基准体系, 展现出广阔的产业化前景。

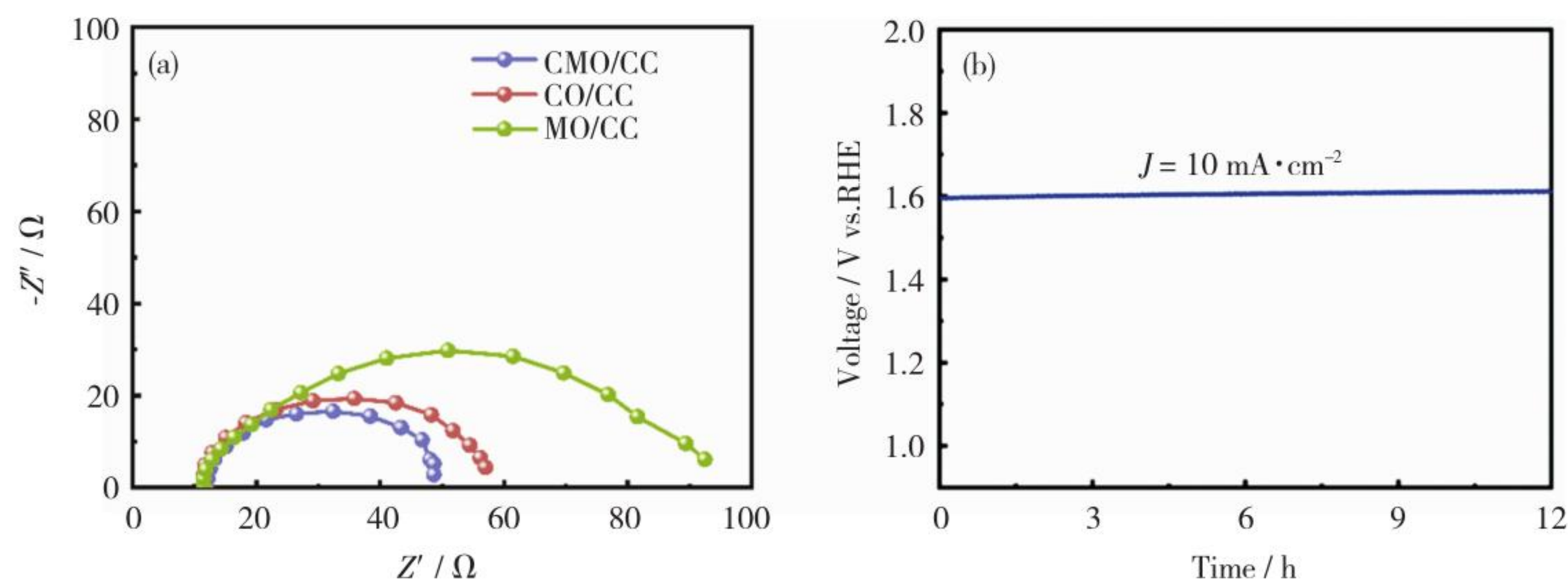


图 4 (a) CMO/CC、CO/CC 以及 MO/CC 样品的 Nyquist 图; (b) 采用计时电位法对 CMO/CC 的稳定性测试

Fig. 4 (a) Nyquist plots of CMO/CC, CO/CC and MO/CC; (b) Stability test of CMO/CC by chronopotentiometry

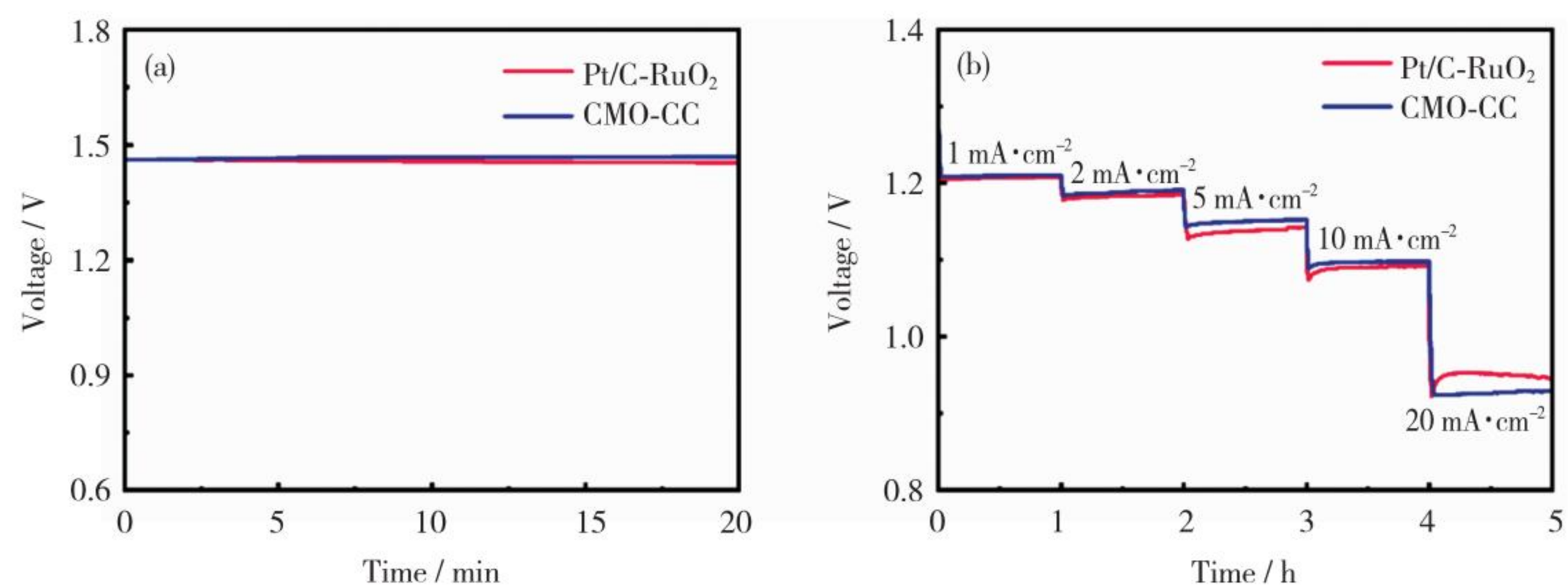


图 5 (a) CMO/CC 和 Pt/C-RuO₂ 催化剂的开路电压; (b) CMO/CC 和 Pt/C-RuO₂ 催化剂在不同电流密度下的放电速率曲线

Fig. 5 (a) Open circuit voltage of CMO/CC and Pt/C-RuO₂; (b) Discharge rate curves of CMO/CC and Pt/C-RuO₂ at different current densities

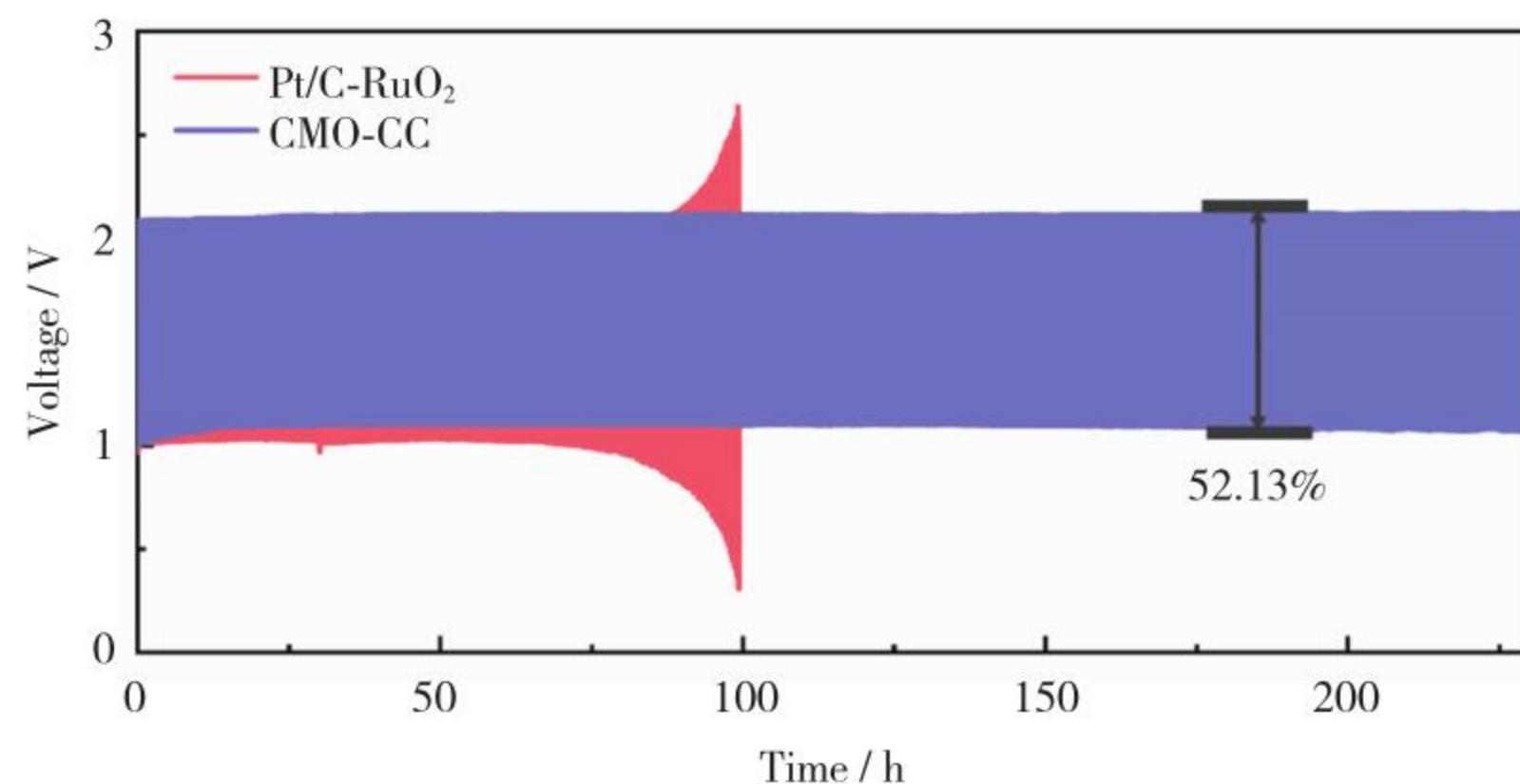


图 6 CMO/CC 和 Pt/C-RuO₂ 催化剂在 5 mA·cm⁻² 下的充放电循环曲线

Fig. 6 Charge and discharge curves of CMO/CC and Pt/C-RuO₂ at 5 mA·cm⁻²

3 结 论

本文采用电沉积和后续热处理的方法, 在碳布基底上制备 CMO/CC 自支撑电极。该电极制备方法实现了催化剂与基底的高效结合, 从根本上避免了传统黏结剂引发的界面电阻增加与活性位点覆盖问题。CMO/CC 催化剂在碱性溶液中具有较好的 OER 催化活性, 在 50 mA·cm⁻² 电流密度下的过电位仅为 352 mV。

同时,使用 CMO/CC 催化剂组装的锌-空气电池的开路电压为 1.47 V,并显示出优越的循环稳定性,维持近 230 h 而无明显衰减。本研究通过材料-结构-性能的协同优化,阐明了三维多孔结构与双金属复合物协同效应对电荷传输及界面稳定性的提升机制,为设计自支撑、高耐久的非贵金属催化剂提供了解决方案。

参考文献

- [1] CHONG L N, WEN J G, KUBAL J, et al. Ultralow-loading platinum-cobalt fuel cell catalysts derived from imidazolate frameworks [J]. *Science*, 2018, 362(6420): 1276-1281.
- [2] HE J, ZHAO R L, LIU Z B, et al. Copper mesh self-supported electrode with Co_3O_4 dodecahedra in series for electrocatalytic reaction [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2024, 41(2): 185-190.
- [3] WANG Q C, KAUSHIK S, XIAO X, et al. Sustainable zinc-air battery chemistry: advances, challenges and prospects [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(17): 6139-6190.
- [4] LEONG K W, WANG Y F, NI M, et al. Rechargeable Zn-air batteries: recent trends and future perspectives [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 154: 111771.
- [5] WANG Q C, LEI Y P, WANG Y C, et al. Atomic-scale engineering of chemical-vapor-deposition-grown 2D transition metal dichalcogenides for electrocatalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(6): 1593-1616.
- [6] JIANG K, LUO M, PENG M, et al. Dynamic active-site generation of atomic iridium stabilized on nanoporous metal phosphides for water oxidation [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2701.
- [7] HU J P, QIN Y Z, SUN H, et al. Combining multivariate electrospinning with surface MOF functionalization to construct tunable active sites toward trifunctional electrocatalysis [J]. *Small*, 2022, 18(9): e2106260.
- [8] DAI Z X, DU X Q, ZHANG X S. Controlled synthesis of NiCo_2O_4 @Ni-MOF on Ni foam as efficient electrocatalyst for urea oxidation reaction and oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(39): 17252-17262.
- [9] XU H, YANG L D, JIN L, et al. Enhancing interfacial electron transfer through PANI electron bridge for tailoring dynamic reconstruction and achieving high-performance water oxidation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 677: 158-166.
- [10] CHEN T T, WANG F F, CAO S, et al. In situ synthesis of MOF-74 family for high areal energy density of aqueous nickel-zinc batteries [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(30): e2201779.
- [11] SUN X P, SUN S X, GU S Q, et al. High-performance single atom bifunctional oxygen catalysts derived from ZIF-67 superstructures [J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 245-250.
- [12] GUAN Y, LI Y L, LUO S, et al. Rational design of positive-hexagon-shaped two-dimensional ZIF-derived materials as improved bifunctional oxygen electrocatalysts for use as long-lasting rechargeable Zn-air batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2019, 256: 117871.
- [13] LI H, WANG J H, TJARDTS T, et al. Plasma-engineering of oxygen vacancies on NiCo_2O_4 nanowires with enhanced bifunctional electrocatalytic performance for rechargeable zinc-air battery [J]. *Small*, 2024, 20(24): 2310660.
- [14] ZHOU K, ZHANG P G, YANG D L, et al. Advanced ZIF-derived oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air battery [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 99: 113463.
- [15] CHEN D, CHEN X, CUI Z X, et al. Dual-active-site hierarchical architecture containing NiFe-LDH and ZIF-derived carbon-based framework composite as efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for durable rechargeable Zn-air batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125718.
- [16] KIBSGAARD J, GORLIN Y, CHEN Z B, et al. Meso-structured platinum thin films: active and stable electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18): 7758-7765.
- [17] YANG M M, SHU X X, PAN W, et al. Toward flexible zinc-air batteries with self-supported air electrodes [J]. *Small*, 2021, 17(48): 2006773.
- [18] PENG L J, PENG X M, ZHU Z G, et al. Efficient MnO and Co nanoparticles coated with N-doped carbon as a bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(50): 19126-19136.
- [19] CHEN D F, PAN L M, PEI P C, et al. Cobalt-based oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries: recent progress, challenges, and perspectives [J]. *Nano Research*, 2022, 15(6): 5038-5063.
- [20] HE X, LIU B S, ZHANG S H, et al. Nickel nitrate hydroxide holey nanosheets for efficient oxygen evolution electrocatalysis in alkaline condition [J]. *Electrocatalysis*, 2022, 13: 37-46.
- [21] XU S J, QI Y, LU Y K, et al. Fe-doped CoP holey nanosheets as bifunctional electrocatalysts for efficient hydrogen and oxygen evolution reactions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(52): 26391-26401.
- [22] ZHOU M, YOON D, YANG Y, et al. Enhanced oxygen reduction performance on {101} CoMn_2O_4 spinel facets [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(8): 3631-3638.
- [23] GAO X L, XU Z X, LI G. MOF-driven ultrafine Co_9S_8 nanocrystals embedded in N, S-codoped multilayer-assembled carbon nanoplates for

- efficient bifunctional oxygen electrocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133385.
- [24] LI G J, TANG Y B, FU T T, et al. S, N Co-doped carbon nanotubes coupled with CoFe nanoparticles as an efficient bifunctional ORR/OER electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132174.
- [25] XU Q C, JIANG H, LI Y H, et al. In-situ enriching active sites on Co-doped Fe-Co₄N@ N-C nanosheet array as air cathode for flexible rechargeable Zn-air batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2019, 256: 117893.
- [26] ZHOU X Y, GAO J J, HU Y X, et al. Theoretically revealed and experimentally demonstrated synergistic electronic interaction of CoFe dual-metal sites on N-doped carbon for boosting both oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Nano Letters*, 2022, 22(8): 3392 – 3399.
- [27] LU X F, CHEN Y, WANG S B, et al. Interfacing manganese oxide and cobalt in porous graphitic carbon polyhedrons boosts oxygen electrocatalysis for Zn-air batteries [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): 1902339.
- [28] CHEN L, CUI L L, WANG Z Z, et al. Co₈FeS₈/N, S-doped carbons derived from Fe-Co/S-bridged polyphthalocyanine: efficient dual-function air-electrode catalysts for rechargeable Zn-air batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(35): 13147 – 13158.
- [29] FANG W G, HU H B, JIANG T T, et al. N-and S-doped porous carbon decorated with In-situ synthesized Co-Ni bimetallic sulfides particles: a cathode catalyst of rechargeable Zn-air batteries [J]. *Carbon*, 2019, 146: 476 – 485.
- [30] YANG X H, MAO H N, ZHOU Z N, et al. Biphasic nanoalloys-based trifunctional monolith for high-performance flexible Zn-air batteries and self-driven water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(38): 2402933.
- [31] MIAO F, CUI P, GU T, et al. Engineering electronic structures and oxygen vacancies of manganese-doped nickel molybdate porous nanosheets for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 676: 680 – 690.
- [32] LOH J Y, FOO J J, YAP F M, et al. Unleashing the versatility of porous nanoarchitectures: a voyage for sustainable electrocatalytic water splitting [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, 58: 37 – 85.
- [33] GUAN C, XIAO W, WU H J, et al. Hollow Mo-doped CoP nanoarrays for efficient overall water splitting [J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 73 – 80.
- [34] DING J T, JI S, WANG H, et al. N-doped 3D porous Ni/C bifunctional electrocatalysts for alkaline water electrolysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7: 3974 – 3981.
- [35] XU H, SHANG H Y, WANG C, et al. Surface and interface engineering of noble-metal-free electrocatalysts for efficient overall water splitting [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 418: 213374.
- [36] WANG M H, LOU Z X, WU X F, et al. Operando high-valence Cr-modified NiFe hydroxides for water oxidation [J]. *Small*, 2022, 18(19): 2200303.
- [37] JIANG Z, LIU X R, LIU X Z, et al. Interfacial assembly of binary atomic metal-N_x sites for high-performance energy devices [J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 1822.