

钴酸锰双金属复合物自支撑电极用于锌空气电池

孟雅楠, 赵箬澜, 曲悦, 于鹏

哈尔滨师范大学光电带隙材料教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2025年1月15日; 录用日期: 2025年2月8日; 发布日期: 2025年2月17日

摘要

寻找高活性、低成本和耐用的析氧反应(OER)催化剂仍然是开发金属空气电池阴极的挑战。在此, 我们提出了一种新的钴酸锰双金属自支撑电极作催化剂, 采用水热和煅烧方法在碳布上合成钴酸锰双金属自支撑电极。该电极无需粘结剂和涂覆, 可直接作锌-空气电池阴极。以碳布(CC)为基底使用氮掺杂碳原位构筑钴酸锰, 能增加碳表面的孔, 暴露更多电化学活性位点。在碱性体系中对OER性能进行研究, 结果显示催化剂在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下具有203 mV的过电位, 优于对比样品 $\text{MnO}_2@\text{NC}/\text{CC}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NC}/\text{CC}$ 。此外, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ 材料所组装的锌空气电池具有优异的循环稳定性, 在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下可以稳定循环200 h而电位无明显衰减。

关键词

钴-锰氧化物, 析氧反应, 锌-空气电池, 自支撑催化剂

Cobalt-Manganese Bimetallic Complex Self-Supported Electrodes for Zinc-Air Batteries

Yanan Meng, Ruolan Zhao, Yue Qu, Peng Yu

Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 15th, 2025; accepted: Feb. 8th, 2025; published: Feb. 17th, 2025

Abstract

Exploring highly active, low-cost and durable catalysts for the oxygen precipitation reaction (OER)

文章引用: 孟雅楠, 赵箬澜, 曲悦, 于鹏. 钴酸锰双金属复合物自支撑电极用于锌空气电池[J]. 材料科学, 2025, 15(2): 234-241. DOI: 10.12677/ms.2025.152027

remains a challenge in developing cathodes for metal-air batteries. Herein, we present a new manganese cobaltate bimetallic self-supported electrode as a catalyst, which was synthesized on carbon cloth using hydrothermal and calcination methods. The electrode can be directly used as a zinc-air battery cathode without binder and coating. The *in situ* construction of manganese cobaltate using nitrogen-doped carbon on carbon cloth (CC) can increase the pores on the carbon surface and expose more electrochemically active sites. The OER performance was investigated in the alkaline system, and the results showed that the catalyst had an overpotential of 203 mV at a current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, which was superior to the comparison samples, $\text{MnO}_2\text{@NC/CC}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NC/CC}$. In addition, the zinc-air battery assembled with $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ material has excellent cycling stability and can be stably cycled for 200 h at a current density of $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ without significant potential decay.

Keywords

Cobalt-Manganese Oxides, Oxygen Evolution Reaction, Zinc-Air Batteries, Self-Supported Catalysts

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科学技术的发展和进步,化石燃料的开发和利用已经达到顶峰。因此,寻找一种新型可持续的清洁能源,对于解决当前环境污染和能源短缺等问题尤为重要[1][2]。锌空气电池(ZABs)由于其成本效益和能量密度高(1086 Wh/kg)、操作风险低等优点,被认为是最具发展前景的储能技术之一。近年来,锌空气电池在多方面取得显著进展。在催化剂研发上,唐等人开发出的双原子铁催化剂性能超越贵金属铂,为低成本、高性能催化剂开发提供新思路[3]-[5]。电极材料改进方面,多功能空气电极研发成功,液态和固态电池的性能显著提升,同时在抑制锌枝晶策略研究上也有突破。电池性能提升显著,电流密度可达 $200\sim 300 \text{ mA/cm}^2$ 甚至更高,且环境适应能力增强。在应用拓展上,锌空气电池在可穿戴设备领域展现出良好前景,在电动汽车领域的应用探索也在持续推进[6]。

如今,应用纳米结构化已探索研究出大量的双功能催化剂,但依旧存在一定的问题。例如,纳米颗粒在应用时需要使用粘合剂粘在导电基底上,这不可避免会掩埋活性位点,降低 ZABs 的性能[7][8]。自支撑材料在制备过程中操作简单,降低了生产成本和工艺难度。并且其具有良好的导电性和结构稳定性,由于无需考虑粘结剂对活性物质的覆盖和阻碍,能够充分发挥活性物质的电化学性能[9][10]。在 ZABs 中使用氮掺杂碳具有很多优势,氮原子的存在为其创造了更多的电化学活性位点,同时,它能够吸附更多的离子,从而提升 ZABs 的储能能力[11]。锰是一种具有高活化能的金属,成本低廉且来源广泛。尖晶石 Co_3O_4 具备较强的理论催化能力,能与贵金属电催化剂的标准相抗衡。然而,由于 Co_3O_4 作为半导体导电性不佳,在析氧反应(OER)进程中,电荷转移受到阻碍,致使其电催化作用受限。鉴于此,采用导电材料,尤其是氮掺杂碳基材料,例如将 Co_3O_4 纳米晶体涂覆于氮掺杂碳基材料表面,这种方式能够推动界面电荷转移,这是加快复合电催化剂中电荷传输的有效手段,进而提升尖晶石 Co_3O_4 的 OER 活性。

本文通过水热-退火的方式,以碳布为基底制备了钴锰氧化物多孔碳纳米片自支撑电极($\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$)。此材料的多孔结构可增强催化剂表面活性位点与电解质的接触,加速电子传递与转移过程。 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 融合了碳布和过渡金属及其氧化物的特性,具备出色的导电性与析氧反应(OER)催化活性。在将其作为空气阴极应用于锌-空气电池组装后,所展现出的相关性能与采用传统商用

Pt/C 催化剂组装的锌-空气电池性能进行了对比研究。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

碳布, 盐酸(HCl, AR), 甲醇(CH₃OH, AR)和乙醇(C₂H₅OH, AR)购自天津市天力化学试剂有限公司, 去离子水, 乙酸钴(Co(CH₃COO)₂, AR), 乙酸锰(Mn(CH₃COO)₂, AR, 纯度: 99%), 聚乙烯吡咯烷酮(C₆H₉NO), 2-甲基咪唑(C₄H₆N₂, AR), 氢氧化钾(KOH, 含量 ≥ 85.0%), 所有这些化学品无需进一步纯化即可直接使用。

电子天平(FA2004, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、电热鼓风干燥箱(WGL-125B, 天津市泰斯特仪器有限公司)、超声波清洗器(SB-5200DTD, 宁波新芝生物科技股份有限公司)、管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司)、电化学工作站(CHI660E, 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, $\lambda = 0.15418$ nm, 日本 Rigaku 公司)。

2.2. 催化剂的制备

在碳布上通过简单的水热反应和退火处理制备钴锰双金属自支撑电极。首先, 将碳布裁剪成面积为 1.0×1.0 cm² 的小片, 分别在去离子水、乙醇中清洗 20 分钟, 浸入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中超声半小时。在真空烘箱中于 80℃干燥后, 收集清洁良好的碳布用于下一过程。具体地, 将 10 mmol Co(Ac)₂ 和 1 mmol Mn(Ac)₂ 溶解在 30 mL 甲醇溶液中搅拌 1 h 后, 向体系中加入 0.5 g 非离子表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮并搅拌 30 分钟后, 在 180℃下进行 6 小时水热反应, 所制备的电极记为 MnCo₂O_{4.5}/CC 电极。随后, 将 MnCo₂O_{4.5}/CC 电极与 2-甲基咪唑溶和甲醇的混合溶液反应 24 小时。之后取出电极放于烘箱, 60℃干燥, 最后在马弗炉中 300℃煅烧 2 小时, 得到 MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 电极, 将其与 MnO₂@NC/CC 和 Co₃O₄@NC/CC 进行对比。

2.3. 电化学测试与锌-空气电池的组装

电化学测试在 CHI 660E 电化学工作站上进行。使用三电极体系进行测试, 以 1.0 M KOH 溶液为电解液, 所制备样品为工作电极, Ag/AgCl 电极(饱和氯化钾溶液)为参比电极, 铂片为对电极。通过线性扫描伏安法(LSV)在 1.0 M KOH 溶液中以 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率在 0~1 V 范围内进行测量。

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 M KOH 和 0.2 M Zn(Ac)₂ 混合溶液作为电解质。

3. 结果与讨论

首先进行水热反应, 在碳布上生长钴锰双金属复合物, 然后将复合物与配体反应, 得到 MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 前驱体, 最后对样品进行退火处理得到 MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 电极材料。扫描电镜图像以确定合成的 MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 层次结构的形貌。图 1(a)中显示了表面干净光滑的空白碳布, 由均匀的碳纤维紧密排列[12]。图 1(b)中形成较均匀的三维网状纳米片阵列, 大部分纳米片向各个方向扩展。图 1(c)纳米片的平均直径和厚度分别约为 667 nm 和 41 nm, 有利于扩大电极材料和电解质的接触面积, 进而可以暴露出更多的传输通道, 提供更多的电化学活性位点, 同时具有丰富的孔隙结构, 有利于电解液离子的渗透和扩散, 缓解充放电过程中带来的变形压力。此外, 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。采用透射电镜分析了 MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 电极材料的微观结构。图 1(d)、图 1(e)中的低倍率透射电镜图像显示了超清晰、褶皱、类石墨烯的纳米片结构。图 1(f)中平面间距为 0.31 nm 的晶格条纹对应于 MnCo₂O_{4.5} 相的(311)平面, 表明成功构建了 MnCo₂O_{4.5} 结构[13]。

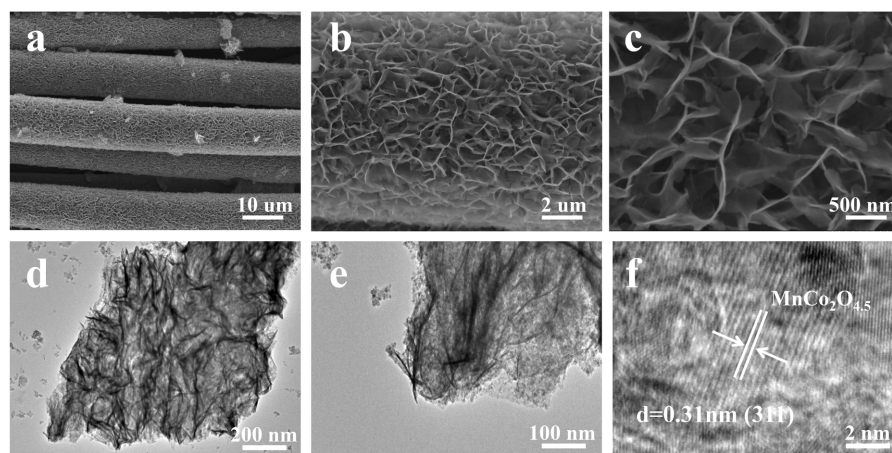


Figure 1. (a)~(c) SEM micrographs of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ at different magnifications; (d)~(f) TEM images of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ at different magnifications

图 1. (a)~(c) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ 在不同放大倍数下的 SEM 图像; (d)~(f) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ 在不同放大倍数的 TEM 图像

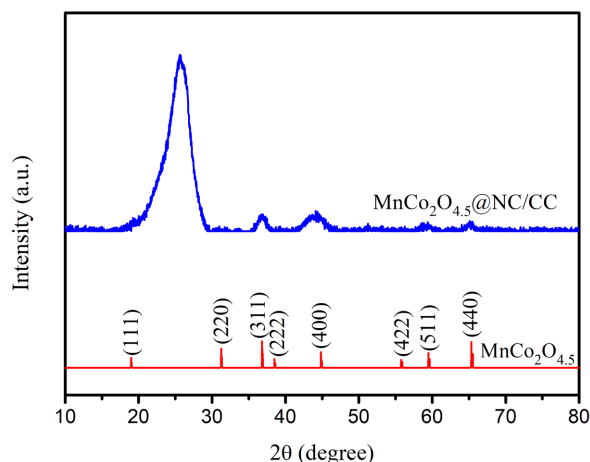


Figure 2. XRD pattern of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$

图 2. $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ 的 XRD 图谱

XRD 图谱用于确认合成复合材料的晶体结构(图 2)。 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ 在 2θ 约为 19° 、 31.3° 、 36.8° 、 38.5° 、 44.8° 、 55.8° 、 59.5° 和 65.3° 的特征峰分别归属于 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ 的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)衍射峰。此外, 24° 附近的宽峰归属于碳的特征峰, 最终确定 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}@\text{NC}/\text{CC}$ 可以在碳布载体上均匀生长。

图 3(a)为样品元素的全谱分析图, 证明了 Co、Mn、N、C、O 元素的存在, 这与 EDS 的结果一致。图 3(b)显示了 C 元素的能谱图, 其结合能高达 4 个峰, 分别为 284.4 eV、285.1 eV、286.1 eV 和 288.5 eV。这些峰分别属于以下碳组分: C-C(sp^2)、C-N、C-O 和 C=O 组团。由于 C-N 过渡金属共价键的形成, 在 285.1 eV 处观察到一个额外的 C1s 峰。图 3(c)显示了 Co 元素的能谱图, 位于 780.2 eV 和 795.1 eV 处的峰分别对应于 $\text{Co}^{3+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{3+} 2p_{1/2}$, 位于 781.8 eV 和 797.1 eV 处的两个峰分别属于 $\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+} 2p_{1/2}$, 位于 790.3 eV 和 805.6 eV 的两个峰被归因于卫星峰(记为“Sat.”) [14]。图 3(d)显示了 Mn 元素的能谱图, Mn 2p 谱中位于 642.3 eV 和 653.8 eV 处的峰分别对应于 $\text{Mn}^{2+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}^{2+} 2p_{1/2}$, 位于 644.9 eV 和 655.1 eV 处的峰分别对应于 $\text{Mn}^{3+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}^{3+} 2p_{1/2}$ [15]。

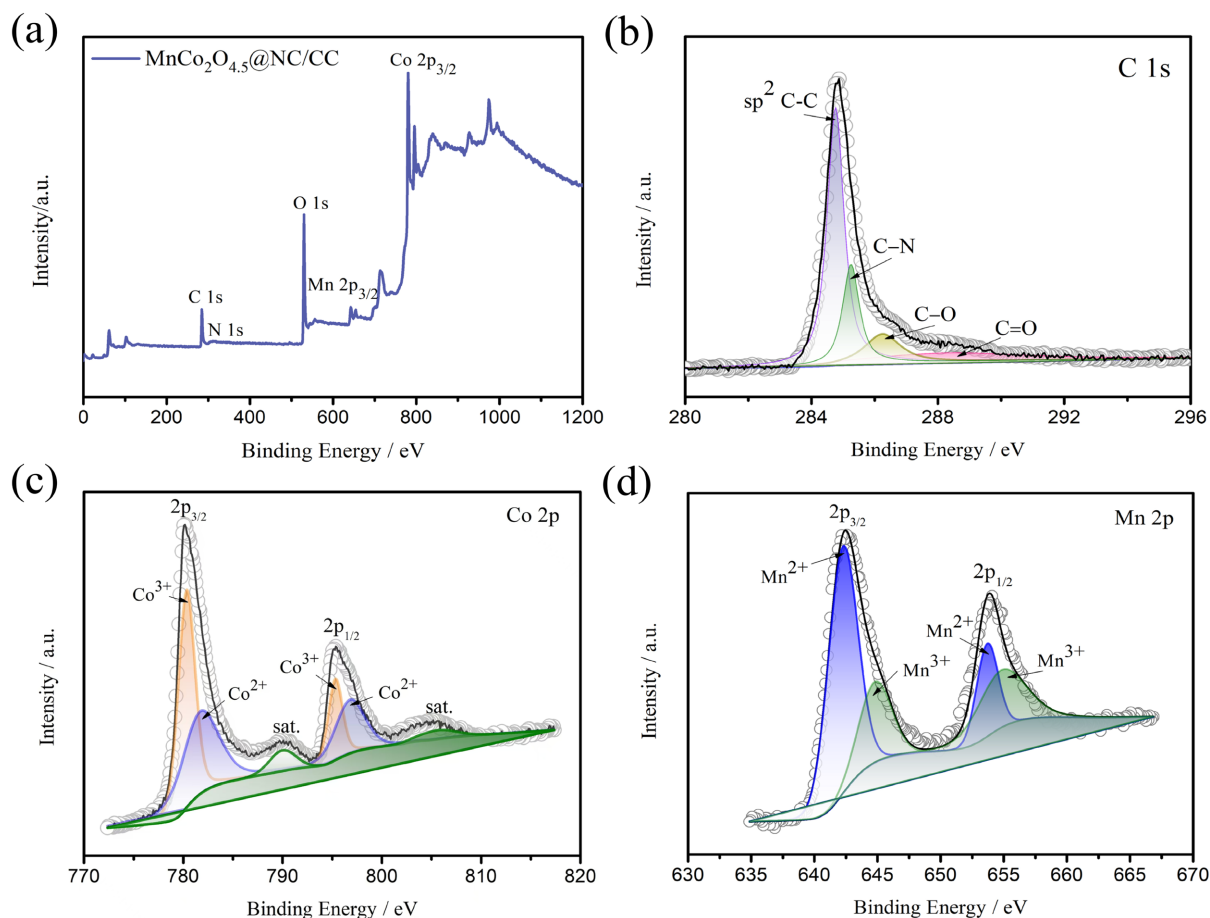


Figure 3. (a) XPS spectrum of $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$; (b) High-resolution XPS spectrum of C 1s; (c) High-resolution XPS spectrum of Co 2p; and (d) High-resolution XPS spectrum of Mn 2p

图 3. (a) $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 的 XPS 图谱; (b) C 1s; (c) Co 2p 和 (d) Mn 2p 的高分辨率 XPS 光谱图

运用线性扫描伏安法(LSV)在 1.0 M KOH 中对 $\text{MnO}_2\text{@NC/CC}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NC/CC}$ 以及 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 的 OER 性能展开研究。从图 4(a)极化曲线可知, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 电极在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时过电位为 203 mV, 比 $\text{MnO}_2\text{@NC/CC}$ (482 mV)、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NC/CC}$ (229 mV) 都小; 再通过计算 Tafel 斜率来进一步探究催化剂 OER 反应动力学, 如图 4(b)所示, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 的塔菲尔斜率为 $113 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 小于 $\text{MnO}_2\text{@NC/CC}$ ($191 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NC/CC}$ ($141 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), 这表明 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 的 OER 反应动力学更快。就实际应用层面而言, 较小的塔菲尔(Tafel)斜率更具优势, 伴随过电位的递增, 析氧反应(OER)速率呈显著提升态势[16]。优异的析氧反应催化活性归因于独特的三维多孔纳米片结构, 该结构能够为电子转移提供更多通道, 并可赋予更多活性位点[17]。图 4(c)为所制备电极的 Nyquist 曲线。一般 EIS 曲线由低频区的直线和高频区的半圆组成, R_{ct} 代表电荷转移电阻, 可通过半圆的直径来测量。 R_s 代表等效串联电阻, 通过半圆和横轴交点确定。从 EIS 谱图中明显看出, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 在高频区表现出较低的横轴截距值和最小的半圆弧、意味着其较低的欧姆电阻和最小的电荷转移电阻。经拟合得, $\text{MnO}_2\text{@NC/CC}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@NC/CC}$ 和 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 的 R_s 值分别为 4.43、3.46 和 1.57Ω , 相比于其他电极, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 的欧姆电阻和电荷转移电阻最小, 说明其在充放电过程中的电荷传递速率最快, 提高了 OER 催化活性。对 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}\text{@NC/CC}$ 催化剂进行稳定性测试, 如图 4(d)所示在电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下连续 100 h 而电位没有明显改变, 证明双金属氧化物催化剂具有较好的稳定性。

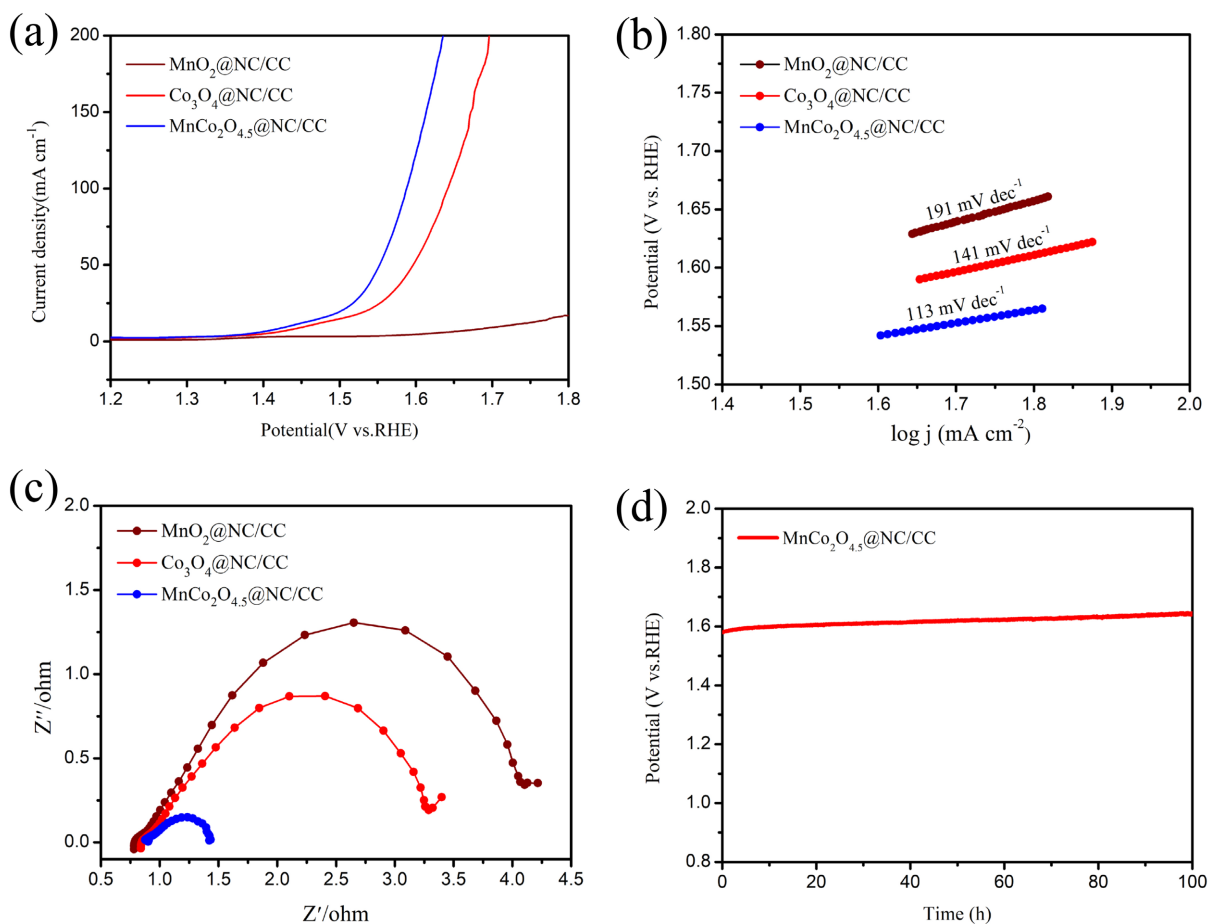


Figure 4. (a) OER performance; (b) Tafel slope; (c) Nyquist curve of MnO₂@NC/CC, Co₃O₄@NC/CC and MnCo₂O_{4.5}@NC/CC; (d) Stability test of MnCo₂O_{4.5}@NC/CC

图 4. MnO₂@NC/CC、Co₃O₄@NC/CC 和 MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 的(a) OER 性能; (b) Tafel 斜率; (c) Nyquist 曲线; (d) MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 的稳定性测试

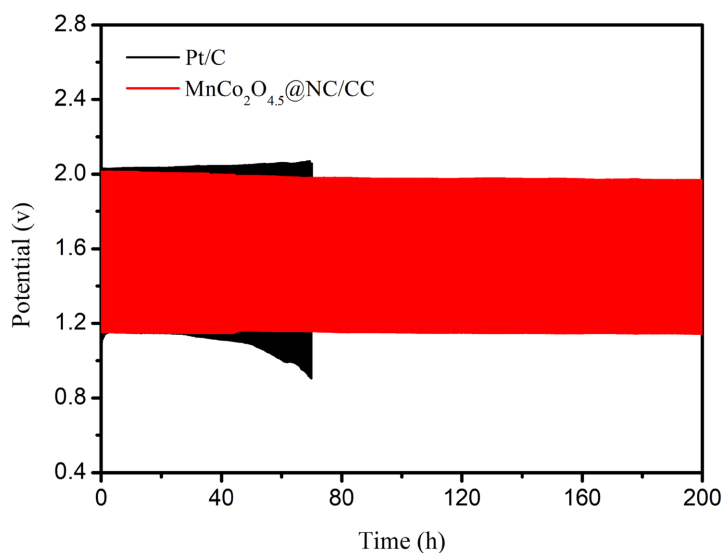


Figure 5. Long-term charge-discharge curves of MnCo₂O_{4.5}@NC/CC and Pt/C catalysts at a current density of 5 mA·cm⁻²

图 5. MnCo₂O_{4.5}@NC/CC 和 Pt/C 催化剂在 5 mA·cm⁻² 下的长期充放电曲线

将 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}/\text{NC}/\text{CC}$ 和 Pt/C 基电池在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下进行恒流充放电测试。如图 5 所示, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}/\text{NC}/\text{CC}$ 电极在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下具有 1.14 V 的放电电势和 1.98 V 的充电电位, 表现出更小的充放电电压差, 优于 Pt/C 催化剂(放电和充电电压分别为 1.16 和 2.04 V)。在连续充放电 200 h 后, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}/\text{NC}/\text{CC}$ 的放电电位和充电电位的变化可以忽略不计, 证明 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}/\text{NC}/\text{CC}$ 具有优异的循环稳定性, 与之相反, Pt/C 电池在 40 h 后放电电压急剧衰减以及充电电压增加。和 Pt/C 相比之下, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}/\text{NC}/\text{CC}$ 催化剂在锌-空气电池中表现出更好的应用潜力[18] [19]。

4. 结论

综上所述, 本研究创新性地采用水热-煅烧两步法, 成功在碳布基底上原位构筑了均匀三维网状 $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}/\text{NC}/\text{CC}$ 自支撑电极。得益于高导电性、活性位点丰富等特点, $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}/\text{NC}/\text{CC}$ 催化剂于碱性电解质环境下表现卓越, 其析氧反应(OER)催化活性尤为突出, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度测试条件下, 过电位能够精准控制在低至 203 mV, 且塔菲尔斜率为 $113 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 优于 $\text{MnO}_2/\text{NC}/\text{CC}$ 电极和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}/\text{CC}$ 电极, 彰显出快速的反应动力学特性。在 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下稳定超过 200 h, 电压衰减微乎其微, 为锌-空气电池的商业化应用夯实了技术根基, 也为后续高性能自支撑非贵金属基催化剂的理性设计与精准构建提供了关键的理论与实践指导, 在新能源材料领域具有里程碑式的重要意义。

参考文献

- [1] Wei, C., Zhang, Q., Wang, Z., Yang, W., Lu, H., Huang, Z., *et al.* (2022) Recent Advances in MXene-Based Aerogels: Fabrication, Performance and Application. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2211889. <https://doi.org/10.1002/adfm.202211889>
- [2] Liu, Q., Pan, Z., Wang, E., An, L. and Sun, G. (2020) Aqueous Metal-Air Batteries: Fundamentals and Applications. *Energy Storage Materials*, **27**, 478-505. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.011>
- [3] Ren, S., Duan, X., Liang, S., Zhang, M. and Zheng, H. (2020) Bifunctional Electrocatalysts for Zn-Air Batteries: Recent Developments and Future Perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 6144-6182. <https://doi.org/10.1039/c9ta14231b>
- [4] Shen, H., Gracia-Espino, E., Ma, J., Tang, H., Mamat, X., Wagberg, T., *et al.* (2017) Atomically FeN₂ Moieties Dispersed on Mesoporous Carbon: A New Atomic Catalyst for Efficient Oxygen Reduction Catalysis. *Nano Energy*, **35**, 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.027>
- [5] Lin, Y., Liu, P., Velasco, E., Yao, G., Tian, Z., Zhang, L., *et al.* (2019) Fabricating Single-Atom Catalysts from Chelating Metal in Open Frameworks. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1808193. <https://doi.org/10.1002/adma.201808193>
- [6] Zhang, S., Chen, M., Zhao, X., Cai, J., Yan, W., Yen, J.C., *et al.* (2021) Advanced Noncarbon Materials as Catalyst Supports and Non-Noble Electrocatalysts for Fuel Cells and Metal-Air Batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, **4**, 336-381. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00085-0>
- [7] Fu, T., Li, G., Xiang, Y., Tang, Y., Cai, D., Jiang, S., *et al.* (2021) Hierarchical Cobalt-Nitrogen-Doped Carbon Composite as Efficiently Bifunctional Oxygen Electrocatalyst for Rechargeable Zn-Air Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **878**, Article ID: 160349. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160349>
- [8] Chen, K., Kim, S., Rajendiran, R., Prabakar, K., Li, G., Shi, Z., *et al.* (2021) Enhancing ORR/OER Active Sites through Lattice Distortion of Fe-Enriched FeNi₃ Intermetallic Nanoparticles Doped N-Doped Carbon for High-Performance Rechargeable Zn-Air Battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, **582**, 977-990. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.101>
- [9] Li, W., Qian, X., Hou, S., Xia, X., He, D., Xia, J., *et al.* (2024) Recent Progress of Self-Supported Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of Energy Storage*, **99**, Article ID: 113188. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113188>
- [10] Yang, M., Shu, X., Pan, W. and Zhang, J. (2021) Toward Flexible Zinc-Air Batteries with Self-Supported Air Electrodes. *Small*, **17**, Article ID: 2006773. <https://doi.org/10.1002/smll.202006773>
- [11] Li, Z., Guo, K. and Chen, X. (2017) Controllable Synthesis of Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons for Supercapacitor Applications. *RSC Advances*, **7**, 30521-30532. <https://doi.org/10.1039/c7ra02701j>
- [12] Huang, M., Mi, K., Zhang, J., Liu, H., Yu, T., Yuan, A., *et al.* (2017) MOF-Derived Bi-Metal Embedded N-Doped Carbon Polyhedral Nanocages with Enhanced Lithium Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 266-274.

- <https://doi.org/10.1039/c6ta09030c>
- [13] Chen, H., Du, X., Wu, R., Wang, Y., Sun, J., Zhang, Y., *et al.* (2020) Facile Hydrothermal Synthesis of Porous MgCo_2O_4 Nanoflakes as an Electrode Material for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Nanoscale Advances*, **2**, 3263-3275. <https://doi.org/10.1039/d0na00353k>
- [14] Aijaz, A., Masa, J., Rösler, C., Xia, W., Weide, P., Botz, A.J.R., *et al.* (2016) $\text{Co@Co}_3\text{O}_4$ Encapsulated in Carbon Nanotube-Grafted Nitrogen-Doped Carbon Polyhedra as an Advanced Bifunctional Oxygen Electrode. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 4087-4091. <https://doi.org/10.1002/anie.201509382>
- [15] Hu, Q., Tang, M., He, M., Jiang, N., Xu, C., Lin, D., *et al.* (2020) Core-Shell $\text{MnO}_2\text{@CoS}$ Nanosheets with Oxygen Vacancies for High-Performance Super-Capattery. *Journal of Power Sources*, **446**, Article ID: 227335. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227335>
- [16] Cao, Y., Ye, R., Li, D., Wang, X., Liu, X., Zhou, L., *et al.* (2024) Research Progress in Transition Metal Carbides in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Scientia Sinica Chimica*, **55**, 472-494. <https://doi.org/10.1360/ssc-2024-0039>
- [17] 段慧超, 王春阳, 叶恒强, 杜奎. 纳米多孔金属表面结构与成分的三维电子层析表征[J]. 金属学报, 2023, 59(10): 1292-1296.
- [18] Zhao, S., Liu, T., Dai, Y., Wang, J., Wang, Y., Guo, Z., *et al.* (2023) PT/C as a Bifunctional Orr/Iodide Oxidation Reaction (IOR) Catalyst for Zn-Air Batteries with Unprecedentedly High Energy Efficiency of 76.5%. *Applied Catalysis B: Environmental*, **320**, Article ID: 121992. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121992>
- [19] Jiang, Z., Liu, X., Liu, X., Huang, S., Liu, Y., Yao, Z., *et al.* (2023) Interfacial Assembly of Binary Atomic Metal- N_x Sites for High-Performance Energy Devices. *Nature Communications*, **14**, Article No. 1822. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37529-2>