

氮掺杂多孔碳/FeS 复合催化剂的制备及其电催化性能研究

韩湘云, 杨元庄, 雷朝*

(塔里木大学化学化工学院, 新疆阿拉尔 843300)

摘要:以葡萄糖和双氰胺为碳源和氮源、硫酸亚铁和硫脲为铁源和硫源、氯化钠为模板,采用冷冻干燥和高温热解工艺制备了氮掺杂多孔碳负载 FeS 纳米颗粒电催化剂。结果表明,所制备的多孔碳催化剂具有较高的比表面积和丰富的内部孔隙,为电化学反应提供丰富活性位点的同时,使负载的 FeS 均匀分散,阻止 FeS 在电化学过程中发生团聚。得益于以上优势,该催化剂在氧还原和析氧反应中表现出良好的电催化活性和稳定性。基于该催化剂所组装的锌-空气电池也展现出较高的功率密度(123 mW/cm²)和优异的循环稳定性。

关键词: 锌-空气电池; 多孔碳材料; 析氧反应; 氧还原反应

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0278-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.049

Preparation of N-doped porous carbon supported FeS composite catalyst and study on its electrochemical property

HAN Xiang-yun, YANG Yuan-zhuang, LEI Zhao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China)

Abstract: A N-doped porous carbon-supported FeS nanoparticles electrocatalyst is synthesized via the simple freeze drying and pyrolysis processes by using glucose, dicyandiamide, ferrous sulphate and thiourea as carbon, nitrogen, iron and sulfur sources, respectively, as well as NaCl as a template. The results indicate that the synthesized porous carbon catalyst has a high specific surface area and abundant pore structure, which provides more active sites for electrochemical reaction, makes the supported FeS nanoparticles disperse uniformly, and prevents FeS from agglomeration. Thanks to the above advantages, the catalyst exhibits superior electrochemical activity and stability in both oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). Furthermore, the zinc-air battery fabricated with this catalyst achieves a high power density of 123 mW·cm⁻² and an excellent cycling stability.

Key words: Zn-Air battery; porous carbon materials; oxygen evolution reaction; oxygen reduction reaction

可充电锌-空气电池(ZABs)采用锌片为负极、空气为正极直接参与反应,具有理论能量密度高(1 350 Wh/kg)、安全可靠及成本低廉等优势^[1-3]。然而,ZABs的实际能量密度仅为理论水平的50%左右,这是由于锌-空气电池在充放电过程中在空气电极处发生的氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)均为多电子反应,在没有催化剂的状态下反应速度十分缓慢,严重影响电池工作效率^[4-6]。因此,开发能够同时加速ORR和OER的双功能催化剂对提升锌-空气电池效率至关重要。目前商用铂碳(Pt/C)和氧化钌(RuO₂)催化剂分别具有出色的ORR和OER催化活性,但二者均为贵金属基材料,存在成本高昂、稳定性不足及双功能催化性能缺失等问题^[7-9]。过渡金属-氮共掺杂的碳基纳米材料

(M/N-C, M一般为Fe、Ni、Co等过渡金属)因其具有高活性的反应位点,被认为是一类极具潜力的ORR电催化剂^[10-12]。直接热解金属离子和含氮的有机前驱体能够很轻易获得M/NC催化剂,且具有低成本、工艺简单以及产量大等特点。然而有机前驱体直接热解过程中往往会发生塌陷,反应物质难以进入催化剂内部,导致催化剂的活性位点大量损失^[13-14]。此外,M/N-C催化剂还面临OER性能较差的问题^[15-16]。为解决上述问题,常引入模板剂(如NaCl、KCl等)与有机前驱体共混,热解后去除模板形成三维网络状孔隙,不仅能提高催化剂比表面积和孔隙率,还可优化反应物的传质过程,提高反应物的传输效率^[17]。相关研究表明金属硫化物往往具有较好的OER催化活性^[18]。因此,探索将金

收稿日期:2025-03-11;修回日期:2025-07-30

基金项目:塔里木大学校长自然科学基金项目(TDZKSS202322);塔里木大学校长自然科学基金项目(TDZKSS202325)

作者简介:韩湘云(2003-),女,本科生,研究方向为电催化材料,1993915964@qq.com;雷朝(1993-),男,硕士,讲师,研究方向为电催化材料,通讯联系人,leizhao_193@163.com。

属硫化物纳米颗粒与多孔碳结合形成复合材料,构建结构稳定且成本较低的双功能催化剂,对于推动锌-空气电池的发展具有重要意义。

本文以 FeSO_4 、硫脲、双氰胺和葡萄糖等有机物前驱体作为基本原料,氯化钠作为模板,通过冷冻干燥、高温煅烧以及水洗去除模板法制备三维多孔碳基 FeS/NC 催化剂^[19]。硫脲的加入有助于形成金属硫化物,提高催化剂的 OER 活性,辅以氮掺杂多孔碳为对照组,利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、气体吸附法(BET)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段对 FeS/NC 的微观结构和电催化活性展开研究。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

实验所用药品见表 1。

表 1 实验所用药品

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
葡萄糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	99.0%	麦克林
硫脲	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	99.0%	麦克林
双氰胺	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	AR	麦克林
氯化钠	NaCl	AR	麦克林
氢氧化钾	KOH	AR	麦克林
硫酸亚铁	FeSO_4	AR	麦克林
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AR	国药试剂
Nafion 溶液	Nafion	5%	杜邦
商业铂碳	Pt/C	20%	宁波中科科创
氧化钌	RuO_2	98.0%	宁波中科科创
去离子水	H_2O	—	自制

1.2 分析检测方法和仪器

采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪对催化剂样品进行表征,其主要测试参数为:辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶,管电压为 20 kV,测试电流为 20 mA,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 2θ 扫描范围为 $20\sim 80^\circ$ 。

采用美国赛默飞生产的 Apreo S 型扫描电子显微镜和 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪分析催化剂的表面形貌和表面元素种类、化学态及相对含量。

采用美国 FEI 生产的 TECNAI G2F20 型透射电子显微镜观察样品的微观结构,其加速电压为 200 kV。制样方法为:首先将少量催化剂样品分散于乙醇溶液中,并超声 20 min,随后使用滴管将混合料浆滴至铜网表面,即可进行测试。

采用美国 Quantachrome 公司生产的 NOVA 4000e 型比表面积分析仪,通过测试催化剂的比表面积在不同压力下的氮气吸附-脱附曲线,得到催化剂的比表面积大小和孔径分布。主要的测试参数为:在氮气氛围下,放入 100 mg 的样品,测试温度为 77.35 K。

采用上海辰华 CHI760E 型电化学工作站和美国 PINE 公司生产的 AFMSRCE 型旋转圆盘装置,对材料的电化学性能进行测试。并采用 Pt 丝作为对电极,Ag/AgCl 作为参比电极。CV 测试电压范围为 $-0.8\sim 0.2\text{ V}$,扫描速率为 5 mV/s,电化学阻抗在三电极体系中进行测试。

2 实验方法

2.1 FeS/NC 催化剂的制备

分别称取 4.25 g 氯化钠、0.62 g 葡萄糖、0.24 g 硫酸亚铁、1.20 g 双氰胺、0.50 g 硫脲和 45 mL 去离子水置于 500 mL 烧杯中,在磁力搅拌器上搅拌 60 min 混合均匀。将混合溶液转移至冰箱中冷冻 12 h,随后冻干 24 h。将冻干产物置于管式炉中以 $5^\circ/\text{min}$ 的速率升温至 700°C ,保温 2 h 后随炉冷却,加热过程中通入 N_2 保护气,收集黑色粉末。将黑色粉末转移至烧杯中,加入 200 mL 去离子水,搅拌 30 min 后真空抽滤,保留沉淀物,用去离子水反复清洗 4 次以去除氯化钠,清洗完毕后将产物置于真空干燥箱 8 h,温度设置为 60°C ,得到黑色粉末收集备用,并命名为 FeS/NC。

2.2 NC 催化剂的制备

该样品的制备方法与上述样品制备流程基本一致,只在前驱体混合过程中去除硫酸亚铁盐和硫脲,处理完成后将其命名为 NC。

2.3 工作电极的制备

配置 1 mol/L 和 0.1 mol/L 的 KOH 电解液,分别用于 OER 和 ORR 测试。随后准确称取 5 mg 的催化剂粉末,将其倒入 5 mL 的透明样品管中;用 1 mL 的移液枪吸取 500 μL 的去离子水和 500 μL 的无水乙醇倒入样品管中;再加入 10 μL 的 Nafion 溶液(质量分数为 5%),超声分散 30 min 后,使用移液管吸取 5 μL 料浆,滴至旋转圆盘电极表面,自然晾干后将玻碳电极安装到旋转圆盘装置支架,即可进行电化学测试。

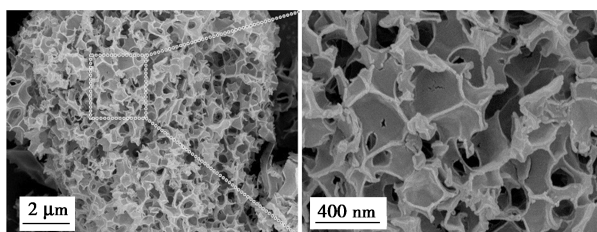
2.4 锌-空气电池的制备

称取 40 mg 的催化剂粉末,将其倒入 5 mL 的透明样品管中;用 1 mL 的移液枪吸取 1 000 μL 的去

XPS 光谱如图 2(c) 所示,其中 707.6 eV 和 720.1 eV, 710.1 eV 和 722.7 eV, 712.7 eV 和 724.8 eV 分别属于 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。图 2(d) 为 S 2p 高分辨率 XPS 光谱,其中 161.6、162.3、163.7 eV 和 168.0 eV 分别对应 S^{2-} 、S 2p_{3/2}、S 2p_{1/2} 和 S 氧化物,这表明只有少部分 S 元素与 Fe 元素结合形成了 FeS 纳米颗粒,剩余的 S 被氧化形成 C-SO_x-C 结构^[8,21]。

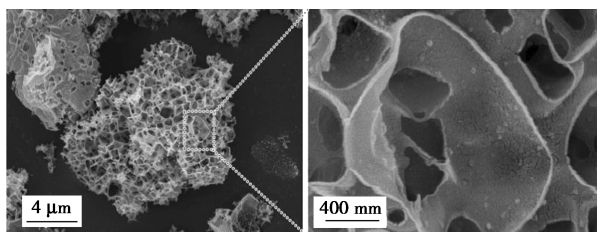
3.3 SEM、TEM 分析

使用 SEM 对 FeS/NC 和 NC 催化剂的微观结构进行分析,如图 3(a)~(d) 所示。从图中可以看出,FeS/NC 和 NC 两种催化剂均观察到明显的三维多孔结构,原因是 NaCl 模板在热解过程中保留下来,并在随后水洗过程中被去除,因此在催化剂内部形成了丰富的孔洞结构。图 3(e) 的 SEM 元素图谱显



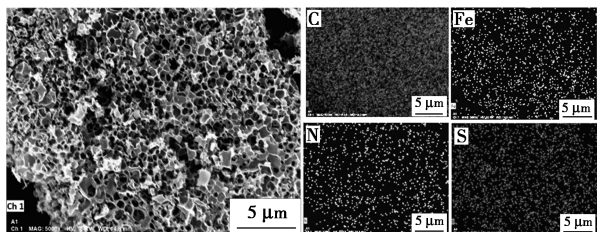
(a) NC 的 SEM 图

(b) NC 的 SEM 放大图

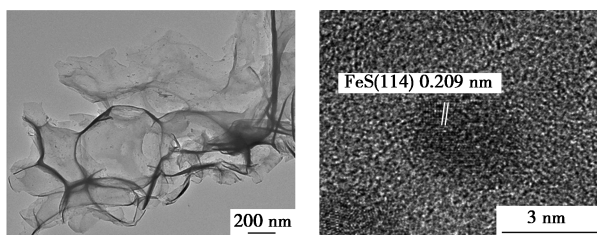


(c) FeS/NC 的 SEM 图

(d) FeS/NC 的 SEM 放大图



(e) FeS/NC 的 SEM 图和对应的元素面扫图



(f) FeS/NC 的 TEM 图

(g) FeS/NC 的 HRTEM 图

图 3 FeS/NC 和 NC 催化剂的 SEM、TEM、HRTEM 及对应的元素面扫图

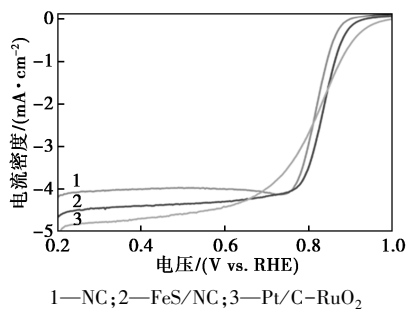
示,在 FeS/NC 催化剂中 C、N、S 和 Fe 均匀分散在催化剂的内部。图 3(f)、(g) 为 TEM 图,同样显示出 FeS/NC 催化剂内部存在着明显多孔结构,并在催化剂内部观察到 0.238 nm 的晶格条纹,这与 FeS (114) 晶面间距一致。上述结构特征与 BET、XPS 和 XRD 测试的结果相匹配,催化剂内部高分散的多孔结构可以有效防止孔隙在电化学反应过程中发生堵塞,暴露出更多电化学活性位点,同时促进化学反应效率,并阻止电化学反应中 FeS 纳米颗粒的团聚,增强催化剂的 ORR 和 OER 催化活性和电化学稳定性。

3.4 ORR 电化学性能分析

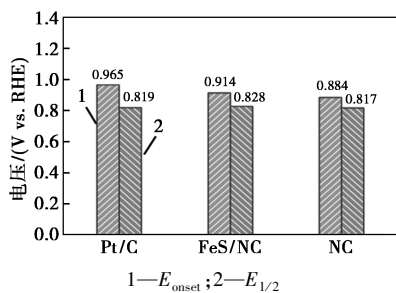
如图 4(a)、(b) 所示,首先在 O₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中测试线性扫描伏安曲线 (LSV),FeS/NC 催化剂的半波电势 ($E_{1/2}$) 达到了 0.828 V,起始电势为 0.914 V,具有比 NC 更高的 ORR 活性,稍低于 Pt/C 催化剂 ($E_{1/2} = 0.819$ V, $E_{\text{onset}} = 0.965$ V)。这表明,FeS/NC 中 Fe 的加入在氮掺杂碳材料表面产生更多的活性位点,如 Fe-N 键,这有利于提高催化剂的 ORR 活性。NC 只有吡咯氮,没有 Fe-N_x 活性位点,ORR 催化活性位点相对较少,因此性能较差。图 4(c) 是各个催化剂的塔菲尔斜率曲线,从图中可以明显的观察到 FeS/NC 的塔菲尔斜率最低,达到了 101.2 mV/dec。这种较低塔菲尔斜率意味着催化剂在进行 ORR 反应过程时电荷转移阻力最小。图 4(g) 为催化剂稳定性测试,FeS/NC 在经过 3 000 次电化学循环后其半波电位只发生了 21 mV 的位移,这表明所制备的催化剂在 0.1 mol/L KOH 溶液中具有良好的稳定性。

为了深入研究 FeS/NC 催化剂的 ORR 反应动力学,对 FeS/NC 催化剂分别在 400、625、900、1 225、1 600 r/min 和 2 025 r/min 的转速下测试了极化曲线,然后利用 Koutecky-Levich 方程就可以计算出催化剂的电子转移数 n 。如图 4(e)~(f) 所示,经过计算可以得出 FeS/NC 催化剂的平均电子转移数约为 3.97,表明 FeS/NC 催化剂在 ORR 反应过程中主要以四电子转移为主。此外,图 4(d) 测试了 FeS/NC 催化剂的抗甲醇性能,在计时电流测试过程中加入 2 mL 甲醇,其电流基本保持不变,商业 Pt/C 催化剂有明显的衰减,表明 FeS/NC 催化剂的抗甲醇性能要远好于商业的催化剂。抗甲醇性能与催化剂的稳定性密切相关,由于 FeS/NC 的氮掺杂多孔碳结构具有更高的比表面积和孔隙,导电性能也比较良好,在与金属硫化物复合后改善 FeS 导电性的同时阻止

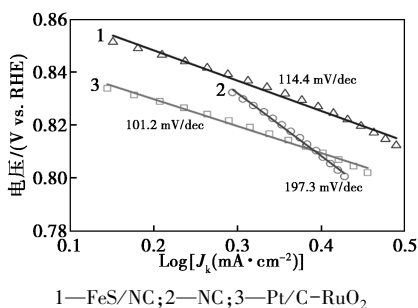
纳米颗粒的团聚,使得催化剂具有很好的稳定性。



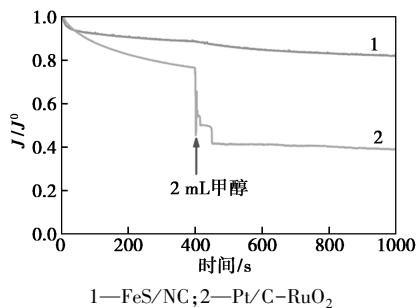
(a) 催化剂的 ORR 曲线



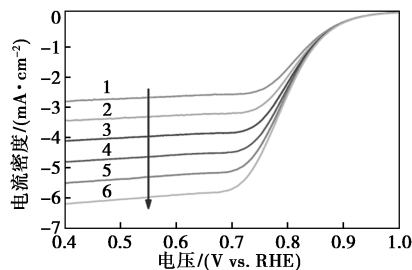
(b) 催化剂的起始电位与半波电位



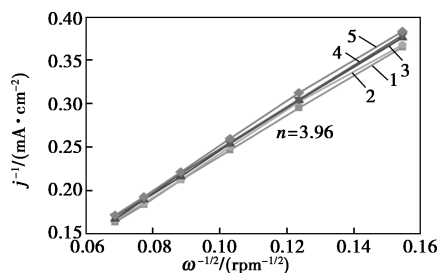
(c) 催化剂的塔菲尔曲线



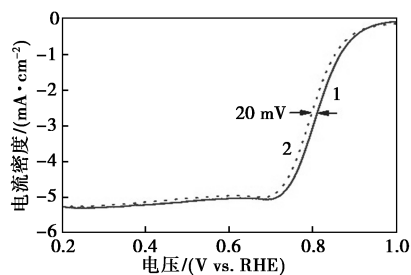
(d) 抗甲醇曲线



1—400 r/min; 2—625 r/min; 3—900 r/min; 4—1 225 r/min;
5—1 600 r/min; 6—2 025 r/min
(e) FeS/NC 不同转速下的 ORR 曲线



1—0.45 V; 2—0.50 V; 3—0.55 V; 4—0.60 V; 5—0.65 V
(f) FeS/NC 的 K-L 曲线



1—耐受前 ORR 曲线; 2—3 000 圈循环后的 ORR 曲线
(g) 耐受前后 FeS/NC 的 ORR 曲线

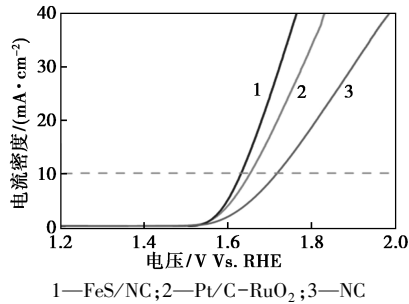
图 4 FeS/NC、NC 和 Pt/C-RuO₂ 的 LSV 曲线

3.5 OER 电化学性能分析

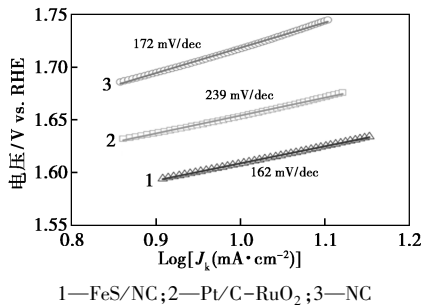
图 5 为 FeS/NC、NC 和 Pt/C-RuO₂ 的 OER 性能曲线,评价 OER 性能通常采用电流密度为 10 mA/cm² 时对应的电势,该电势越低,OER 催化效率越高。如图 5 (a) 所示,从图中可以看出 FeS/NC 催化剂在 10 mA/cm² 的电流密度下达到了 1.61 V 的电势,稍低于商业的 Pt/C-RuO₂ 催化剂 ($E_j = 10$ 时对应的电势为 1.62 V),远低于 NC 的 1.67 V。表明 FeS/NC 催化剂表面存在的 FeS 纳米颗粒能有效促进 OER 催化活性,提高反应效率。另外塔菲尔斜率图也可以反映出 OER 反应速率的快慢,从图 5 (b) 中可以看出,FeS/NC 的塔菲尔斜率为 162 mV/dec,明显低于 NC (172 mV/dec) 和商业的 Pt/C-RuO₂ (239 mV/dec),电化学阻抗谱 [图 5 (f)] 也证明 FeS/NC 具有更小的电化学阻力。上述结果均表明相比于 NC 材料 FeS/NC 拥有更加优秀的电子转移效率,这主要归因于催化剂内部存在的 FeS 纳米颗粒,提供了更多的 OER 催化活性位点的同时显著降低反应能垒,使得 OER 反应可以快速进行。

双电层电容 (Cdl) 是衡量在催化剂和电解液界面处电化学活性面积的重要工具,在 1.00~1.10 V 电压范围内测试了不同扫描速率 (20、40、60、80、100 mV/s) 下的 CV 曲线,如图 5 (c)~(e) 所示。测试的结果显示出 FeS/NC 催化剂拥有比 NC 更高的双电层电容 (12.4 mF/cm²),这表明 FeS/NC 拥有更大的电化学活性区域 (ECSA),为电化学反应的进行提

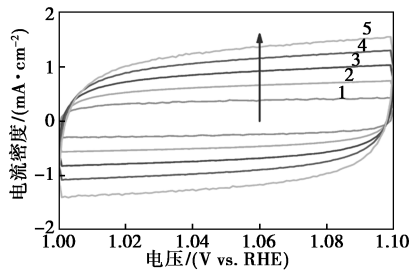
供更多的活性位点。



(a) FeS/NC、NC 和 Pt/C-RuO₂ 的 OER 曲线

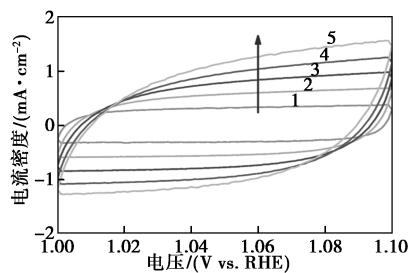


(b) 催化剂的塔菲尔曲线



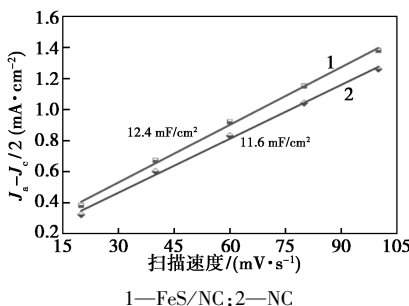
1—20 mV/s; 2—40 mV/s; 3—60 mV/s; 4—80 mV/s; 5—100 mV/s

(c) NC 在不同扫速下的 CV 曲线

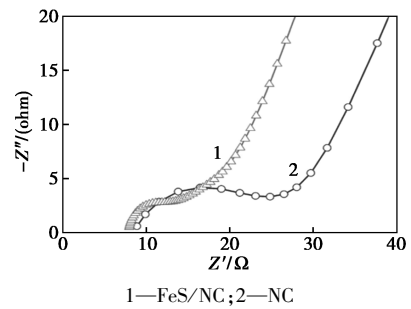


1—20 mV/s; 2—40 mV/s; 3—60 mV/s; 4—80 mV/s; 5—100 mV/s

(d) FeS/NC 在不同扫速下的 CV 曲线



(e) 不同扫描速率的 CV 曲线计算得到的 Cdl 图



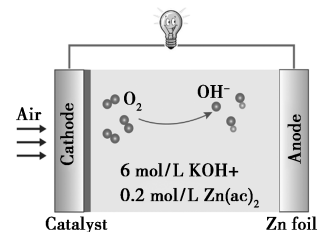
1—FeS/NC; 2—NC

(f) FeS/NC 和 NC 的 EIS 图谱

图 5 FeS/NC、NC 和 Pt/C-RuO₂ 的 CV、LSV 曲线和电化学阻抗谱

3.6 锌-空气电池性能分析

为评估催化剂在实际工况下的状态,组装了可充放电水系锌-空气电池。如图 6(a)、(b)所示,使用 FeS/NC 催化剂制备的锌-空气电池的开路电势 (OCP) 达到 1.37 V,稍大于 Pt/C-RuO₂ 的开路电势 (1.34 V)。放电极化曲线和相应的功率密度如图 6(c)所示,使用 FeS/NC 催化剂制备的锌-空气电池最大功率密度达到 123 mW/cm²,显著高于 Pt/C-RuO₂ 催化剂 (75 mW/cm²)。如图 6(d)所示,FeS/NC 和 Pt/C-RuO₂ 催化剂在电流密度分别为 10 mA/cm² 时,显示出 755 mAh/g 和 708 mAh/g 的高比容量。为衡量所组装锌-空气电池的充放电性能,在 120 mA/cm² 电流密度下进行恒流充放电,如图 6(e)所示。FeS/NC 催化剂的初始充放电电压间隔为 1.19 V,小于商业 Pt/C-RuO₂ 催化剂的 1.20 V,从图中还观察到 FeS/NC 组装的锌-空气电池具有出色的耐久性,在经过 160 h 的连续充电和放电过程后,没有出现明显的电压衰减。而使用 Pt/C-RuO₂ 催化剂的锌-空气电池在实际工作中循环性能较差,经过 70 h 充放电测试后电压开始出现明显的衰减。FeS/NC 优异的充放电效率和稳定性主要归因于它特殊的三维多孔结构,该多孔结构提供了较大的比表面积使 FeS 微粒分散更均匀,有效阻止电化学反应中 FeS 纳米颗粒的团聚现象,从而提高催化剂的稳定性。



(a) 锌-空气电池工作原理

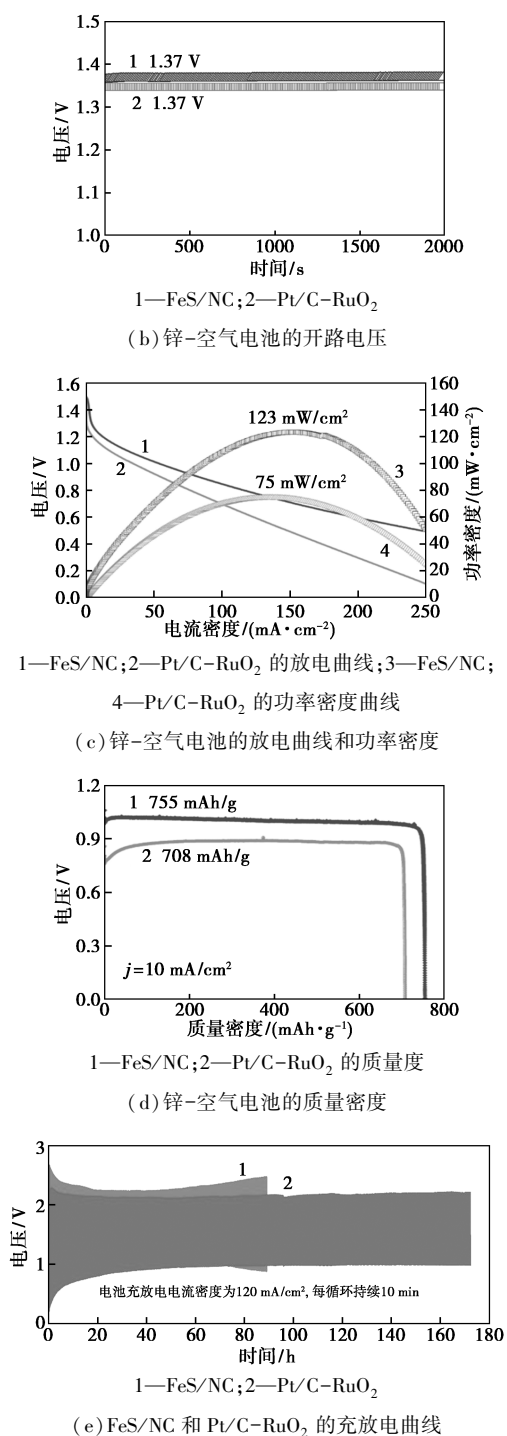


图 6 锌-空气电池的开路电压、LSV 和充放电曲线

4 结论

针对直接煅烧有机前驱体制备 M/NC 催化剂存在的传质速度缓慢、活性较低且 OER 性能较差等不足,本研究采用一种更为简单的模板法,将 Fe²⁺、NaCl 与多种有机前驱体混合,经过高温热解并清洗模板得到氮掺杂三维多孔碳,并负载 FeS 纳米颗粒

的 FeS/NC 复合催化剂。多孔结构的形成能提供更为丰富的活性位点,提高反应物的传质效率,在 ORR 电化学测试中相比于 NC 催化剂,FeS/NC 的反应能垒更低,且具备良好的循环稳定性和良好的抗甲醇性。而高度分散的小尺寸 FeS 纳米颗粒,与多孔碳载体之间相互配合改善了催化剂的 OER 催化活性,在 10 mA/cm² 电流密度下的过电位仅为 1.61 V,远低于氮掺杂碳材料。将其组装为可充放电水系锌-空气电池,表现出较高的开路电压(1.37 V)和功率密度,在经过长达 160 h 的持续充放电测试中仍然保持较好的循环稳定性。

参考文献

- [1] Sheng J, Sun S, Jia G, *et al.* Doping effect on mesoporous carbon-supported single-site bifunctional catalyst for Zinc-air batteries[J]. ACS Nano, 2022, 16(10): 15994-16002.
- [2] Shu X, Chen Q, Yang M, *et al.* Tuning Co-catalytic sites in hierarchical porous N-doped carbon for high-performance rechargeable and flexible Zn-Air battery[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 13(1): 2202871.
- [3] Fan H S, Liang X, Ma F X, *et al.* Low-potential iodide oxidation enables dual-atom CoFe-N-C catalysts for ultra-stable and high-energy-efficiency Zn-Air batteries[J]. Small, 2023, 20(8): 2307863.
- [4] Zhang G, Liu X, Wang L, *et al.* Copper collector generated Cu⁺/Cu²⁺ redox pair for enhanced efficiency and lifetime of Zn-Ni/air hybrid battery[J]. ACS Nano, 2022, 16(10): 17139-17148.
- [5] Zhu P, Xiong X, Wang X, *et al.* Regulating the Feⁿ⁺ moiety by constructing Fe-Mo dual-metal atom sites for efficient electrochemical oxygen reduction[J]. Nano Letter, 2022, 22(23): 9507-9515.
- [6] Chen G, Liu Y, Xue S, *et al.* Exceptionally bifunctional ORR/OER performance via synergistic atom-cluster interaction [J]. Small, 2023, 20(19): 2308192.
- [7] Xiao F, Wang Y, Xu G L, *et al.* Fe-N-C boosts the stability of supported platinum nanoparticles for fuel cells[J]. Journal of American Chemical Society, 2022, 144(44): 20372-20384.
- [8] Chang H, Liu X, Zhao S, *et al.* Self-assembled 3D N/P/S-tridoped carbon nanoflower with highly branched carbon nanotubes as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst toward high-performance rechargeable Zn-air batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 34(16): 2313491.
- [9] Chen C, Chai J, Sun M, *et al.* An asymmetrically coordinated Zn-CoFe hetero-trimetallic atom catalyst enhances the electrocatalytic oxygen reaction [J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(6): 2298-2308.
- [10] Chai L, Song J, Kumar A, *et al.* Bimetallic-Mof derived carbon with single Pt anchored C4 atomic group constructing super fuel cell with ultrahigh power density and self-change ability[J]. Advanced Materials, 2023, 36(1): 2308989.

(下转第 290 页)

- [12] Mueller J G, Devereux R, Santavy D L, *et al.* Phylogenetic and physiological comparisons of PAH-degrading bacteria from geographically diverse soils[J]. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 1997, 71(4): 329–343.
- [13] Romano I, Ventrino V, Schettino M, *et al.* Changes in soil microbial communities induced by biodegradable and polyethylene mulch residues under three different temperatures [J]. *Microbial Ecology*, 2024, 87(1): 101.
- [14] Goswami L, Manikandan N A, Dolman B, *et al.* Biological treatment of wastewater containing a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons using the oleaginous bacterium *Rhodococcus opacus* [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 196: 1282–1291.
- [15] Wang Z, Wang W, Li Y, *et al.* Co-metabolic degradation of naphthalene and pyrene by acclimated strain and competitive inhibition kinetics [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 2019, 54(6): 505–513.
- [16] Zheng S, Dong J, Chen Q, *et al.* Elevated toxicity and high-risk impacts of small polycyclic aromatic hydrocarbon clusters on microbes compared to large clusters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 59(1): 224–233.
- [17] Zhang L, Liu H, Dai J, *et al.* Unveiling degradation mechanism of PAHs by a *Sphingobium* strain from a microbial consortium [J]. *mLife*, 2022, 1(3): 287–302.
- [18] Hennessee C T, Li Q X. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures on degradation, gene expression, and metabolite production in four *Mycobacterium* species [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2016, 82(11): 3357–3369.
- [19] Song Q, Li X, Hou N, *et al.* Chemotaxis-mediated degradation of PAHs and heterocyclic PAHs under low-temperature stress by *Pseudomonas fluorescens* S01: Insights into the mechanisms of biodegradation and cold adaptation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133905.
- [20] Ansari F, Momina, Ahmad A, *et al.* Review on bioremediation technologies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil: Mechanisms and future perspective [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2023, 179: 105582.
- [21] Singh B K, Walker A. Microbial degradation of organophosphorus compounds [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2006, 30(3): 428–471.
- [22] Sharma A, Singh S B, Sharma R, *et al.* Enhanced biodegradation of PAHs by microbial consortium with different amendment and their fate in *in-situ* condition [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 728–736.
- [23] Sahoo B M, Kumar B, Banik B K, *et al.* Polyaromatic hydrocarbons (PAHs): Structures, synthesis and their biological [J]. *Current Organic*, 2020, 17(8): 625–640.
- [24] Zhu X Z, Ni X, Waigi M G, *et al.* Biodegradation of mixed PAHs by PAH-degrading endophytic bacteria [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(8): 805.
- [25] Mohapatra B, Phale P S. Microbial degradation of naphthalene and substituted naphthalenes: Metabolic diversity and genomic insight for bioremediation [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9: 602445.
- [26] Ghosal D, Dutta A, Chakraborty J, *et al.* Characterization of the metabolic pathway involved in assimilation of acenaphthene in *Acinetobacter* sp. strain AGAT-W [J]. *Research in Microbiology*, 2013, 164(2): 155–163.
- [27] Mallick S. Biodegradation of acenaphthene by *Sphingobacterium* sp. strain RTSB involving *trans*-3-carboxy-2-hydroxybenzylidenepyruvic acid as a metabolite [J]. *Chemosphere*, 2019, 219: 748–755.
- [28] Wang Z, Hu H, Zhang Z, *et al.* A multiple PAHs-degrading *Shinella* sp. strain and its potential bioremediation in wastewater [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 879: 162974. ■

(上接第 284 页)

- [11] Chen R, Tang H, He P, *et al.* Interface engineering of biomass-derived carbon used as ultrahigh-energy-density and practical mass-loading supercapacitor electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(8): 2212078.
- [12] Chen J, Huang B, Cao R, *et al.* Steering local electronic configuration of Fe-N-C-based coupling catalysts via ligand engineering for efficient oxygen electroreduction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33(4): 2209315.
- [13] Chen Z, Zou Y, Chen H, *et al.* Bamboo-modulated helical carbon nanotubes for rechargeable Zn-air battery [J]. *Small*, 2023, 20(14): 2307776.
- [14] Chi K, Wang Z, Sun T, *et al.* Simultaneously engineering the first and second coordination shells of single iron catalysts for enhanced oxygen reduction [J]. *Small*, 2024, 20(33): 2311817.
- [15] Guo Q, Yu X F, Zhang K, *et al.* Atomically dispersed Co-Mn dual sites anchored in photoresponsive carbon nitride mediated peroxymonosulfate activation for elimination of petroleum hydrocarbon in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123581.
- [16] Jiao Y, Gu X, Zhai P, *et al.* Three-dimensional Fe single-atom catalyst for high-performance cathode of Zn-Air batteries [J]. *Nano Letter*, 2022, 22(18): 7386–7393.
- [17] Xiong Q, Zheng J, Liu B, *et al.* In-situ self-templating construction of Fe/n co-doped 3D porous carbon from bimetallic ions-coordinated porous organic polymer for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 122067.
- [18] Wang Y, Katyal N, Tang Y, *et al.* One-step pyrolysis construction of bimetallic atom-cluster sites for boosting bifunctional catalytic activity in Zn-air batteries [J]. *Small*, 2023, 20(11): 2306504.
- [19] Wei Y, Xia H, Lan H, *et al.* Boosting the catalytic activity of nitrogen sites by spin polarization engineering for oxygen reduction and wide-temperature ranged quasi-solid Zn-air batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 14(4): 2303011.
- [20] Chi B, Zhang L, Yang X, *et al.* Promoting ZIF-8-derived Fe-N-C oxygen reduction catalysts via Zr doping in proton exchange membrane fuel cells: Durability and activity enhancements [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(7): 4221–4230.
- [21] Tan P, Wu Y, Tan Y, *et al.* In situ fast construction of Ni₃S₄/FeS catalysts on 3d foam structure achieving stable large-current-density water oxidation [J]. *Small*, 2023, 20(14): 2308371. ■