

纳米金刚石改性及其在电催化氧还原反应中的应用

韦连金, 齐志杰, 汪 信, 朱俊武, 付永胜

(南京理工大学 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

摘 要: 氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)作为燃料电池和金属空气电池等清洁能源装置的关键阴极反应, 反应动力学缓慢, 使其实际应用受到了严重制约。虽然铂(Pt)基催化剂具有出色的 ORR 活性, 但其价格昂贵、储量稀缺、稳定性和耐受性差, 极大地阻碍了商业化进程。因此, 开发高效、低成本的新型 ORR 催化剂成为当前研究的重点。纳米金刚石(Nanodiamond, ND)的成本低、官能团修饰可控、表面能高($>1000 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)且具有独特 π 和 σ 电子结构, 作为新兴碳基材料在 ORR 催化中极具潜力。本文综述了 ND 催化剂的最新研究进展, 首先介绍了爆轰法、化学气相沉积法、脉冲激光烧蚀法、高温高压法等制备方法, 随后总结了杂原子掺杂、表面功能化、材料复合及形貌调控等改性策略, 并分析了活性中心形成机制与反应路径调控规律, 涵盖不同改性策略对催化性能的影响及相关性能数据对比。最后探讨了当前 ND 催化剂在催化机理、合成工艺、表征技术及设计方法等方面面临的挑战, 并展望了未来发展方向, 为研发新型碳基 ORR 催化剂提供了参考。

关 键 词: 纳米金刚石; 化学改性; 电催化; 氧还原反应; 综述

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)03-0273-16

Modification of Nanodiamond and Its Application in Electrochemical Oxygen Reduction Reaction

WEI Lianjin, QI Zhijie, WANG Xin, ZHU Junwu, FU Yongsheng

(Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Oxygen reduction reaction (ORR) is an important cathodic reaction, but its slow reaction kinetics seriously hinders the application of clean energy devices such as fuel cells and metal-air batteries. Although platinum (Pt)-based catalysts possess excellent ORR activity, their high cost, scarce reserves, poor stability and tolerance make it difficult to commercialize current clean energy technologies. To address the above problems, it is urgent to develop new types of efficient and low-cost ORR catalysts. As an emerging carbon-based material, nanodiamond (ND) exhibits broad application prospects in ORR catalysis due to its advantages such as low cost, controllable functional group modification, high surface energy ($>1000 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), and unique π and σ bond configurations. This paper reviews the latest research progress of ND catalysts. Firstly, preparation methods such as detonation, chemical vapor deposition, pulsed laser ablation, and high-pressure high-temperature are introduced.

收稿日期: 2025-03-31; 收到修改稿日期: 2025-07-10; 网络出版日期: 2025-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(52173255) National Natural Science Foundation of China (52173255)

作者简介: 韦连金(2003-), 男, 博士研究生. E-mail: 3259728845@qq.com

WEI Lianjin (2003-), male, PhD candidate. E-mail: 3259728845@qq.com

通信作者: 付永胜, 教授. E-mail: fuyongsheng@njust.edu.cn

FU Yongsheng, professor. E-mail: fuyongsheng@njust.edu.cn

Subsequently, modification strategies including heteroatom doping, surface functionalization, material composite, and morphology regulation are summarized, and their formation mechanism of active centers and regulation rules of reaction paths are analyzed, covering influence of different modification strategies on catalytic performance and comparison of relevant performance data. Finally, the challenges faced by current ND catalysts in catalytic mechanism, synthesis process, characterization technology, and design methods are analyzed to suggest the future development directions for the research and development of new carbon-based ORR catalysts.

Key words: nanodiamond; chemical modification; electrocatalysis; oxygen reduction reaction; review

日益严重的能源危机和环境污染问题推动了人们对清洁能源技术的探索。燃料电池和金属空气电池等能量转换装置因高效和环保的特性备受关注^[1-3]。作为这些设备的核心阴极反应, ORR 缓慢的反应动力学严重制约了其能量转换效率^[4]。目前, 传统 Pt 基催化剂虽具有卓越的本征 ORR 活性, 但其存在价格昂贵、储量稀缺、稳定性差、甲醇耐受性差、易 CO 中毒等问题, 限制了其产业化应用。因此, 开发低成本、高稳定性、高活性的 ORR 催化剂来取代传统 Pt 基催化剂是目前的研究热点^[5-7]。

碳基材料因成本低、导电性高及电子结构可调等优点受到研究者的青睐。目前, 常用的碳基催化剂的碳主要以 sp^2 杂化形式存在(如石墨烯和碳纳米管), 其具有良好的导电性^[8-11]。通常, sp^2 杂化纳米碳的非局域 π 电子系统是催化活性的重要来源, 然而, 这些 sp^2 键合碳载体材料在电催化 ORR 条件下易发生边缘碳氧化刻蚀, 导致活性位点湮灭与载体结构坍塌。因此, 寻找一种稳定性更高的碳材料是开发高效电催化剂的关键。

ND 具有独特的核壳结构, 其由 sp^3 杂化的类金刚石内核与 sp^2 杂化的石墨烯外壳组成。通过高温热处理可精确调控其界面 sp^2/sp^3 碳比例, 从而有效改变电子结构^[12]。由于 sp^3 碳的本征惰性, 这种杂化异质界面赋予了 ND 卓越的化学稳定性和机械强度, 显著优于传统碳基材料^[12-13]。同时, ND 表面存在含氧官能团(如 $-COOH$ 、 $-OH$)与丰富的缺陷位点, 使其能够通过化学接枝、原子掺杂等手段构建高效催化活性中心。然而, sp^3 碳主导的宽禁带特性导致 ND 本征导电性较石墨烯等 sp^2 碳材料低 2~3 个数量级, 往往需要改性才能应用于电催化反应。本文系统综述了 ND 基 ORR 催化剂的最新进展(图 1), 重点分析了合成方法和改性策略(如杂原子掺杂、表面功能化等)对活性位点构筑和性能提升的作用机制, 并展望了未来发展方向。

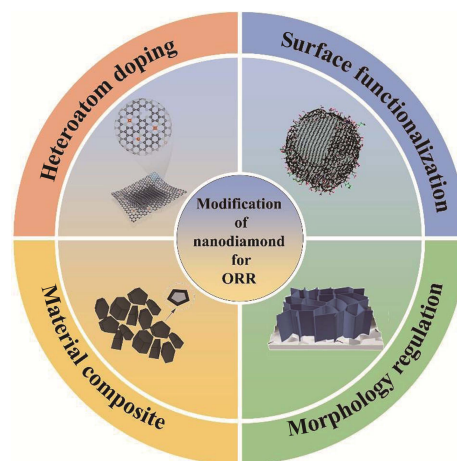


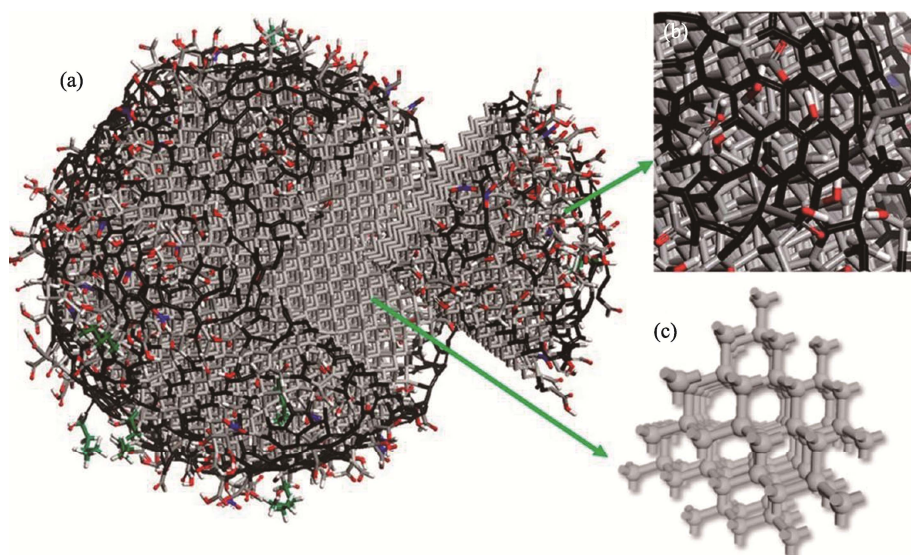
图 1 应用于 ORR 的 ND 改性策略

Fig. 1 Modification of ND for ORR

1 ND 的特性和制备

1.1 ND 的特性

ND 因其独特的结构特征与多维的性能优势, 在纳米材料领域备受关注。在结构特性上, ND 具有典型的亚微米级结构特征(1~100 nm), 经高温处理后, 可以形成独特的洋葱状核壳结构(图 2)^[14]。该结构由 sp^3 杂化的金刚石内核与 sp^2 杂化的类石墨烯碳(Graphene-like carbon, GLC)外壳共同构成。与碳纳米管和其他石墨纳米颗粒相比, ND 的显著特征是表面存在丰富多样的官能团, 具有高表面能以及独特的 π 和 σ 键配置, 允许复杂的表面改性, 并且热处理可诱导表面官能团分解, 促进金刚石表面终止基向类富勒烯石墨壳层的相转变。基于此特性, 通过调控退火气氛, sp^3 杂化的 ND 可转化为均匀的核/壳(sp^2/sp^3)杂化结构或同心石墨碳洋葱(sp^2 碳)结构^[15-17]。在物理性能层面, ND 不仅表现出卓越的机械强度(如高抗压性和耐磨性), 还兼具纳米材料的典型特性——表面效应、小尺寸效应及宏观量子隧道效应^[18]。尽管 ND 具有 5.5 eV 的宽禁带特征(高于硅的 1.1 eV), 导电性较差, 但通过杂原子掺杂

图2 ND的结构示意图模型^[14]Fig. 2 Schematic model of the ND structure^[14]

(a) Schematic model illustrating structure of detonation ND; (b) Closer view of surface region of ND covered with surface functional groups and sp^2 carbon; (c) Illustration of sp^3 carbon framework in the core

可显著改善其导电性。同时, 其室温热导率高达 $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 优于石墨烯(约 $1300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[19]。除此之外, ND 还具有优异的生物相容性、低毒性以及在极端环境下的稳定性^[20-26]。

1.2 ND的制备方法

最早的人造 ND 是在缺氧环境中引爆含碳炸药而产生的(即爆轰(Detonation nanodiamond, DND)法)。随着技术进步, 化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)法、脉冲激光烧蚀(Pulsed laser ablation, PLA)法及高温高压(High-pressure high-temperature, HPHT)法等工艺也相继涌现^[27-29]。然而, 从产业化视角评估, DND 法凭借其高产率(单次反应达千克级)与成本优势, 仍是当前 ND 规模化生产的核心路径, 年产量达数吨。

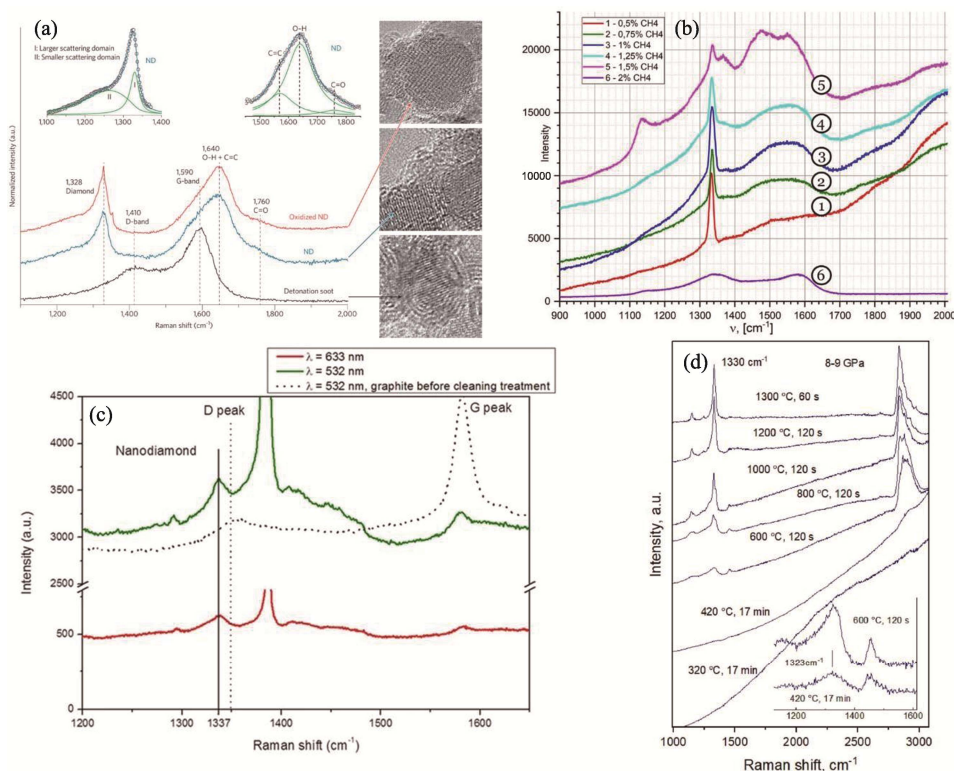
1.2.1 DND

DND 作为当前制备 ND 的主流技术, 其工艺流程可系统划分为三个阶段^[30-31]。首先在原料制备阶段, 将负氧平衡炸药(如 TNT, 作为碳源)与增压炸药(RDX/HMX/PENT)的混合体系在惰性介质密闭容器中引爆, 爆炸产生的瞬时高温高压会促使碳源发生金刚石相变, 从而生成 ND 颗粒。随后进入纯化处理阶段, 由于初始产物(金刚石烟灰)中含有非晶碳、石墨及金属杂质, 需使用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ 混合酸液进行选择性的腐蚀, 而金刚石因具有优异的耐酸碱与耐高温特性, 使得非金刚石组分可以被高效去除。最终在产物后处理阶段, 先通过去离子水洗涤至 pH 中性并烘干获得高纯度 ND, 但由于 ND 的表面能较高, 容易发生团聚, 因此还需进一步通

过机械研磨或超声破碎实现解聚, 最终得到粒径在 $2\sim 10 \text{ nm}$ 范围内的单分散 ND^[32-33]。Mochalin 等^[34]研究了 DND 技术制备的 ND(图 3(a)), 其拉曼谱图从上到下分别对应氧化处理的 ND、纯化处理的 ND 和未处理的 ND。 1590 cm^{-1} 处由石墨碳的 G 带主导, 这表明未处理的 ND 完全被石墨壳覆盖, 没有归属于金刚石的特征峰。经过纯化处理后, 在 1328 cm^{-1} 处出现了金刚石的特征峰, 进一步氧化处理使该特征峰继续增强。此外, 氧化处理的 ND 在 $1500\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了特征宽峰, 其源自表面官能团和吸附分子, 同时也有部分来自 sp^2 碳原子的贡献。目前, 该技术已在国内实现规模化应用, 并且通过工艺优化(如调控爆轰参数、升级纯化技术等), 产品纯度与粒径均一性已达到国际先进水平。

1.2.2 CVD

CVD 是制备 ND 薄膜最常用的方法^[35], 该过程通常以氢气和甲烷的混合气体为前驱体, 借助热丝或微波等离子体分解气相分子, 形成氢自由基和甲基自由基等基团。这些基团沉积在预先涂覆微米级金刚石粉末的硅衬底表面, 通过异质成核形成连续薄膜^[36]。值得注意的是, 薄膜中 ND 颗粒的尺寸可通过调节甲烷与氢气的浓度比来实现精准控制。Emelyanov 等^[37]研究了不同甲烷浓度对 ND 结构的影响(图 3(b))。结果显示, 当甲烷浓度处于 $0.5\%\sim 1.25\%$ (体积分数)范围时, 合成金刚石的结构变化并不明显, 其拉曼谱图在 1333 cm^{-1} 处有一个窄而明显的峰, 对应于金刚石相。同时在 1540 cm^{-1}

图 3 不同制备方法得到的 ND 的拉曼谱图^[34, 37, 43, 49]Fig. 3 Raman spectra of ND prepared by different methods^[34, 37, 43, 49](a) DND^[34]; (b) CVD under different methane concentrations^[37]; (c) PLA^[43]; (d) HPHT at different temperatures^[49]

处还有一个宽的“驼峰”，这表明样品中存在石墨碳。不过石墨成分的特征峰强度不高，说明 sp^2 杂化碳的浓度较低，主要形成金刚石相。而当甲烷用量增加到 1.5% (体积分数) 及以上时，基底表面会形成大量石墨碳。这些石墨碳覆盖在金刚石上，导致金刚石峰变弱。除了用于制备 ND 薄膜，也有研究采用 CVD 制备金刚石颗粒。例如，Trusheim 等^[38] 利用多孔金属掩模和反应离子刻蚀工艺，从高纯度 CVD 金刚石中制造出纳米晶体，得到了平均直径为 50 nm 的高纯度 ND。在这些制备的 ND 中，氮空位(NV)中心的自旋相干时间创下纪录，超过 200 μs 。Tzeng 等^[39] 则开发出垂直衬底的微波等离子体化学气相沉积 (Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD) 技术。该技术能够生长出高质量的单晶 ND，尺寸小至 10 nm，还能制备出含硅空位(Si-V)中心的 75 nm ND，并且可以通过改变生长条件来优化金刚石的质量和色心的掺入。

1.2.3 PLA

PLA 是一种相对较新的 ND 制备技术，能够改善传统合成中存在的杂质污染和颗粒团聚问题，其原理是利用激光束(如 ArF/KrF/CO₂ 准分子激光器^[40])的高能量密度，在纳秒至飞秒级脉宽下使靶材表面瞬时升温至数千摄氏度，从而诱导碳源发生非平衡相变，直接生成 ND^[41]。相较于 HPHT 与 DND，该

技术无需金属催化剂参与，从根本上避免了引入金属杂质，仅需去除包裹 ND 的石墨壳层就能获得高纯度产物。该方法由 Yang 等^[42] 开创，现已成为合成 ND 的可行技术。Gorrini 等^[43] 采用 KrF 准分子高功率激光器射击水中的石墨，以水作为约束介质，成功制备出 ND，并测量了未处理的 ND(虚线)和经过化学处理的 ND(绿线和红线)在两种不同激发波长下的拉曼谱图(图 3(c))。结果显示，化学处理后 1337 cm^{-1} 处对应的金刚石特征峰清晰可见，且 1580 cm^{-1} 处对应的石墨特征峰强度大大减弱，由此验证了在水中制备 ND 的可行性。此外，调控制备条件还能影响 ND 的性能，例如在溶液中制备的纳米颗粒的大小与溶液的偶极性有关。同时，在溶液中添加表面活性剂不仅能够精确调节纳米颗粒的形态，还能在 ND 合成过程中同步实现表面改性和复合，这些都是 PLA 所具备的独特优势^[44]。

1.2.4 HPHT

HPHT 法是一种模拟自然条件生成金刚石的人工方法。通常以石墨粉为前驱体，在约 2000 $^{\circ}C$ 、6~8 GPa 的高温高压环境下生成块状金刚石^[45-47]，通过控制球磨参数即可获得不同尺寸的 ND 颗粒。该方法操作简单、条件温和，并且常用于金刚石颗粒的工业化生产。但球磨过程存在明显局限：一方面，研磨无法很好地控制金刚石的大小和形状，且 ND 易团聚，

需要进行处理(如通过离心和过滤获得粒径分布较窄的ND, 通过超声分散ND颗粒^[48]); 另一方面, 金刚石材料具有极高的硬度和耐磨性, 球磨时不仅易损坏设备零件及球磨介质, 还会导致分散后的颗粒杂质含量过高。Ekimov 等^[49]采用 HPHT 法合成 ND, 并研究了在 8~9 GPa 下合成温度升高对 ND 的影响(其拉曼谱图见图 3(d))。结果显示, 随着温度升高, 1330 cm⁻¹ 处归属于金刚石的特征峰变得更加尖锐, 表明金刚石相的含量增加, 而 2835~2920 cm⁻¹ 范围内的拉曼特征峰则说明温度升高会提高 ND 表面氢化程度。

1.2.5 其他制备方法

除上述方法外, 还有其他制备 ND 的技术, 例如 Shen 等^[50]以氧化石墨烯或硝化多环芳烃(萘、蒽、菲或芘)作为起始材料, 通过低温(423 K)水热法制备 ND, 其反应产物包含直径 2~3 nm 的单晶或孪晶 ND。相比传统高温(>1273 K)高压法, 该水热法的温度显著降低, 大幅减少能耗的同时实现了纳米级产物的可控合成。Feng 等^[51]则采用常压工艺, 先将木质素在 1000 °C 下热解, 然后在 5% H₂/Ar 气氛下于 1050 °C 进行二次热处理, 得到了平均直径小于 5 nm 的 ND。该工艺采用可再生生物质原料, 符合绿色化学发展趋势。

2 ORR 机理

ORR 作为燃料电池及锌-空气电池阴极的核心过程, 其反应路径与能量转化效率受电子转移机制与反应环境的协同调控。该过程可以根据吸附类型

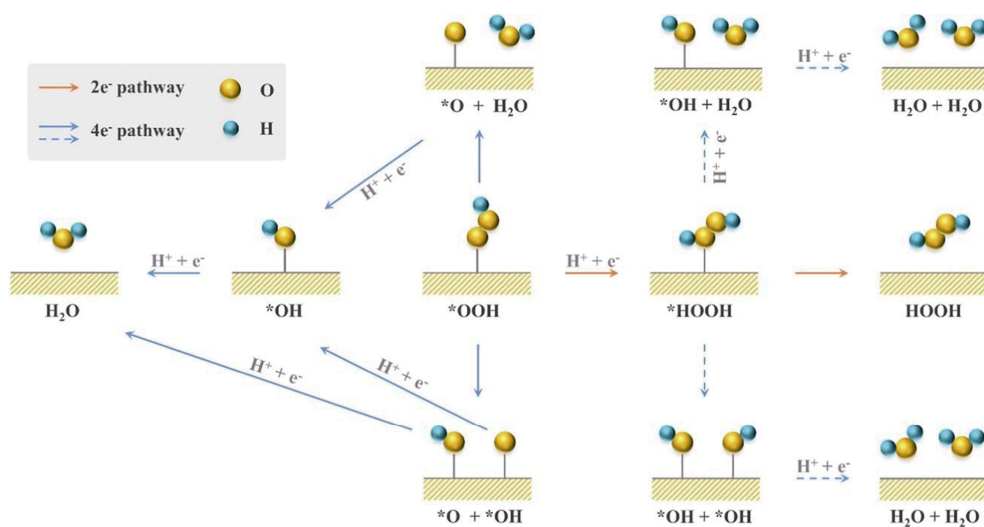
分为二电子(2e⁻)和四电子(4e⁻)两种途径^[52]。其中, 2e⁻ ORR 途径对氧气分子进行部分还原, 虽然选择性高但能量效率低, 一般应用于双氧水的电合成过程和锂离子电池^[53]。而 4e⁻ ORR 途径能完全还原氧气分子, 具有较高的能量转化效率, 适用于锌-空气电池和低温燃料电池^[54]。这两种反应路径均受到催化剂、电解液等因素的影响(表 1)^[55]。其中 2e⁻路径因中间产物过氧化物离子具有强氧化性, 容易导致催化剂失活与设备腐蚀, 严重影响系统稳定性。评价 ORR 性能的关键指标包括起始电位(E_{onset} , 即 ORR 电流开始显著增加的电位, 反映反应的开启难度)、半波电位($E_{1/2}$, 即极化曲线中电流密度达 50%极限值时的电位, 用于衡量催化剂的本征活性)、极限电流密度(J_L , 由氧气扩散速率决定, 反映传质效率)、电子转移数(n , 通过旋转圆盘电极测试计算, 决定反应路径选择性)、H₂O₂ 产率(副产物比例, 与催化剂稳定性直接相关)以及催化剂耐久性(通常通过循环伏安加速老化或恒电位极化测试评估)(图 4)^[56]。根据 Sabatier 原理, 催化活性与中间体在催化剂表面的吸附能(ΔG)呈火山型关系, 理想的催化剂与关键中间体的结合强度需适中(ΔG 约 0 eV), 以平衡吸附覆盖度与脱附动力学。吸附过强($\Delta G < 0$ eV)会导致产物脱附困难, 钝化催化剂表面; 吸附过弱($\Delta G > 0$ eV)则无法有效活化反应物^[57]。

3 ND 的改性

尽管 ND 凭借超高的导热性(2000 W·m⁻¹·K⁻¹)、宽泛的 pH 耐受性(pH 0~14)及卓越的机械稳定性(弹

表 1 酸性和碱性电解液中的阴极 ORR 路径^[55] (E^0 : 标准电位)
Table 1 Cathodic ORR path in acid and alkaline electrolytes^[55] (E^0 : standard potential)

ORR pathway	2e ⁻	4e ⁻
Acid electrolyte	O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O ₂ ($E^0=0.67$ V (vs. RHE))	O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ →2H ₂ O ($E^0=1.23$ V (vs. RHE))
	O ₂ +*→*O ₂	O ₂ +*→*O ₂
	*O ₂ +H ⁺ +e ⁻ →*OOH	*O ₂ +H ⁺ +e ⁻ →*OOH
	OOH+H ⁺ +e ⁻ →H ₂ O ₂ +	*OOH+H+e ⁻ →*O+H ₂ O
		*O+H ⁺ +e ⁻ →*OH
Alkaline electrolyte		*OH+H ⁺ +e ⁻ →H ₂ O+*
	O ₂ +2H ₂ O+2e ⁻ →HO ₂ ⁻ +OH ⁻ ($E^0=0.065$ V (vs. RHE))	O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻ →4OH ⁻ ($E^0=0.40$ V (vs. RHE))
	HO ₂ ⁻ +H ₂ O+2e ⁻ →3OH ⁻ ($E^0=0.867$ V (vs. RHE))	O ₂ +*→*O ₂
		*O ₂ +H ₂ O+e ⁻ →*OOH+OH ⁻
		*OOH+e ⁻ →*O+OH ⁻
		*O+H ₂ O+e ⁻ →*OH+OH ⁻
		OH+e ⁻ →OH ⁻ +

图 4 通过 $2e^-$ 或 $4e^-$ 转移途径的 ORR 机制^[56]Fig. 4 Mechanism of ORR via $2e^-$ or $4e^-$ transfer pathway^[56]

性模量 1200 GPa)在极端电化学环境中展现出独特优势^[58],但其本征 ORR 性能存在缺陷,这严重限制了它的实际应用。这些瓶颈源于 sp^3 碳表面的化学惰性(氧吸附能 ΔG_{*OOH} 达 1.8 eV)与迟滞的电荷传输动力学($R_{ct}=350 \Omega \cdot cm^2$)^[59]。为此,研究者通过杂原子掺杂、表面功能化、材料复合和形貌调控等策略,系统调控 ND 的电子结构、活性位点密度与界面电荷输运行为,逐步突破“高稳定-低活性”的限制。下文将详细解析这些改性手段的作用机制与性能提升规律。

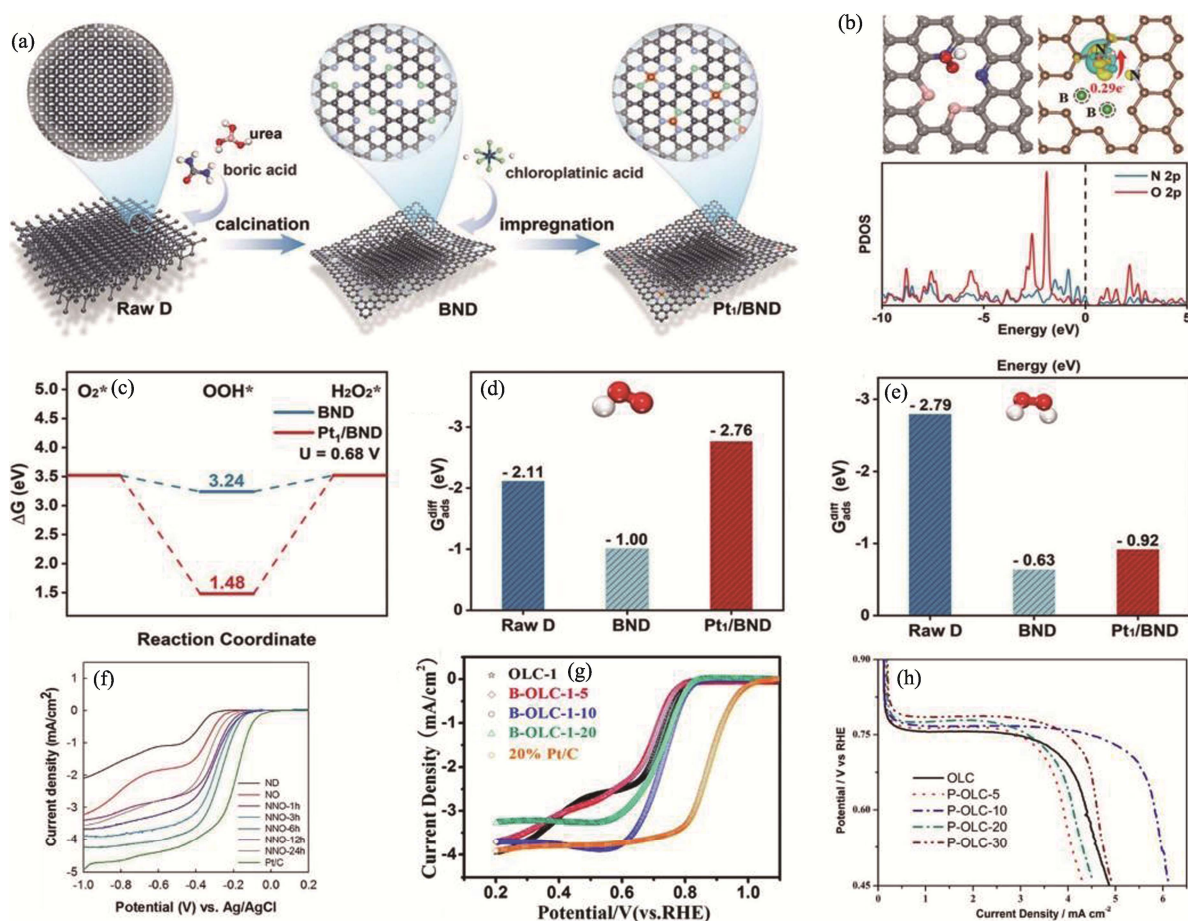
3.1 杂原子掺杂

掺杂改性的核心在于引入金属或非金属杂原子,通过打破 ND 的碳原子对称性来改变其电子分布,进而优化表面吸附能与催化反应路径^[60]。其中,引入具有给电子或吸电子性质的杂原子可以显著调节 ND 的电子性质并影响其催化性能^[61]。例如, B 原子取代碳位点后,其缺电子特性可以显著提升 ND 的电导率,实现半导体向导体的转变^[62]; N 掺杂置换 ND 的碳原子则会导致相邻碳原子缺失,形成缺陷位点,增加催化活性^[63]。ND 表面的杂原子官能团还可作为催化活性中心,通过激活反应物或抑制副产物来提高反应选择性。目前研究中, ND 掺杂的杂原子主要是非金属原子(如 N、B、P、S)或具有铁磁性的金属原子(如 F、Co)。其中非金属杂原子掺杂利用电负性差异使碳材料产生缺电子活性位点,调控局部电荷分布以影响氧吸附;金属杂原子掺杂则借助金属中心的 d 轨道与氧分子的 π^* 轨道杂化直接活化氧分子、引导反应路径。

Lu 等^[64]系统设计并合成了 B 和 N 掺杂的二维纳米金刚石(BND)及原子分散的 Pt 掺杂 BND(Pt/BND)电催化剂(图 5(a)),分别用于促进 $2e^-$ ORR

和臭氧生成。其中 BND 催化剂表现出显著的 $2e^-$ ORR 活性,对 H_2O_2 的选择性达 90.7%, n 为 2.19。投影态密度(Projected density of states, PDOS)图显示,加入 B 和 N 元素后, BND 系统中 OOH*中间体的 O 原子 2p 轨道主要与 N 原子 2p 轨道杂化(图 5(b)),同时, ORR 反应过程中的 ΔG_{*OOH} 显示, BND 结构的势垒较低(仅 1 eV),从而提高了 ORR 效率(图 5(c))。BND 结构中的 OOH*中间体在三个系统中的吸附能最低,使氧气可以在表面有效富集而不会因吸附过强阻碍反应(图 5(d)),且 BND 结构中 H_2O_2 的吸附能($\Delta G_{*H_2O_2}$)最低(图 5(e))。BND 和 Pt/BND 的优越性能主要源于边缘向石墨烯的部分相变,这有助于调节氧中间体的适度吸附,并通过掺杂元素之间的相互作用调节电子结构。总体而言,边缘 BND 结构通过优化 ΔG_{*OOH} ,降低 H_2O_2 解吸难度,促进了 $2e^-$ ORR 中 H_2O_2 的生成反应,从而提升反应活性并降低催化过电位。同时二维金刚石改善了传质的动力学性能,促进了表面物质的高效传输。与 BND 不同, Liu 等^[65]通过简单的一步热解法制备了 B 和 N 掺杂的 ND(BN-C/ND),其表现出良好的 $4e^-$ ORR 路径($n=3.8$),并具有优异的电化学稳定性,这也证明了不同的制备方法和 ND 形态可以显著影响催化剂的 ORR 路径。

N 原子是 ND 最常用的掺杂元素。因为其原子半径与碳原子相近,能通过五个共价电子与碳原子键合,且电负性大于碳,可增强电子和离子传导^[66-67]。Choi 等^[68]先将石墨化后的 ND(NO)氧化,从而得到 ONO(根据氧化时间不同将 ONO 命名为 ONO-xh),氧化时间越长,氧含量越高。再加入等量尿素热解制备 N 掺杂的 ND(NNO),根据所使用的

图5 基于杂原子掺杂的各种研究^[64, 68, 70-71]Fig. 5 Various studies based on heteroatom doping^[64, 68, 70-71]

(a) Schematic diagram of preparation process of BND and Pt/BND^[64]; (b) Structure of OOH adsorption, charge density (up) and PDOS (down) for OOH adsorption on BND surface^[64]; (c) Free-energy profile of $2e^-$ ORR at 0.68 V (vs. RHE) on BND and Pt/BND^[64]; (d, e) Adsorption energies of (d) ΔG_{OOH} and (e) $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ on the surface of raw D, BND, and Pt/BND^[64]; (f) LSV curves of ND, NO, NNO-xh, and Pt/C samples^[68]; (g) RDE voltammograms recorded with OLC-1, B-OLC-1-5, B-OLC-1-10, B-OLC-1-20, and Pt/C in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ with a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[70]; (h) LSV curves of OLC with different phosphate loading^[71]

ONO, NNO 也表示为 NNO-xh。研究发现, 当 N 掺杂反应条件固定时, NNO 中的 N 含量随 ONO 中氧含量的增加而增加。通过线性扫描伏安(Linear sweep voltammetry, LSV)曲线观察到, 随着 NNO 中 N 活性位点含量增加, 其电催化活性也随之提高(图 5(f)), 说明 NNO 的催化活性源于 N 活性位点。在 NNO 中引入吡啶 N 和石墨 N 作为活性位点, 可以优化 sp^2 碳的电荷密度, 促进氧分子吸附与 $4e^-$ ORR 路径, 且 NNO 展现出高的 E_{onset} 、长循环稳定性(2000 次循环后电流保持率 >90%)及优异的抗甲醇性能, 但 n (约 3.5)仍低于 Pt/C, 后期需进一步优化活性位点密度以提升催化效率。Dong 等^[69]将 ND 热转化后进行氧化和掺杂处理, 制备的 N 掺杂 ND(ND/N-G)对 ORR 表现出良好的电催化活性。与未掺杂 N 的 ND 相比, ND/N-G 的 E_{onset} 正移约 0.173 V, 且电流密度大幅提高, 与 Pt/C 的 $E_{1/2}$ 差异仅约 0.064 V。N 掺杂过程中, 受损晶格为 N 原子与

C 原子结合提供了活性位点, 且 ND/N-G 与 Pt/C 具有相似的氧吸附机制。与传统的 N 掺杂石墨烯相比, 其耐久性显著提升。Lin 等^[70]将 ND 以 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 1500°C 并退火 30 min, 制得热处理 ND(OLC-1)。在此基础上, 通过高温热扩散法制备了 B 掺杂 ND(B-OLC-1), 并根据制备时硼酸的质量分数(5%、10%、20%)分别命名为 B-OLC-1-5、B-OLC-1-10、B-OLC-1-20。旋转圆盘电极(Rotating disk electrode, RDE)测试显示, B-OLC-1 对 ORR 的催化活性高于 OLC-1(图 5(g))。尽管 B-OLC-1 的催化活性与 Pt/C 存在差距, 但前者具有良好的 $4e^-$ 选择性($n=3.95$)、更高的甲醇耐受性、更优的活性和稳定性以及相对较低的成本。Sun 等^[71]制备了分别以 C-O-P 键和 C-P 键为主的两种磷改性 ND, 其中以 C-O-P 键为主的磷改性 ND 命名为 P-OLC-X(X 为磷酸盐的负载百分比)。研究发现, 该键可通过提高石墨结构的完整性、增大表面电荷密度来提升 ORR

活性(图 5(h))。而 C-P 键会使石墨结构扭曲, 导致反应期间关键中间体的稳定性下降。实验与计算证实, P 的键合形式(而非单纯掺杂量)是调控 ORR 性能的关键。

Fe、Co 等金属与 N 共掺杂能发挥协同作用, 实现接近 Pt/C 的催化活性。Wu 等^[72]在 ND 中掺入 Co 和 N 元素, 制备的 Co-N-C/ND 具有优异的 ORR 性能和高反应路径选择性, 其 E_{onset} 为 0.89 V, $E_{1/2}$ 为 0.76 V, n 为 3.8。Co-N-C/ND 的优异性能可归因于 Co 和 N 的协同作用。通过形成 Co-N 活性位点、优化电子结构、提高电荷转移效率, 大幅提升 ORR 的催化活性与稳定性, 效果远优于单一元素掺杂。Wang 等^[73]通过 Fe 和 N 共掺杂策略, 开发了 ND/Fe₃C@Fe-N-C 催化剂。该材料在 ORR 中展现出接近 Pt/C 的催化活性, 其 $E_{1/2}$ 仅比 Pt/C 低 50 mV。同时 n 高达 3.9, 具有高效的 4e⁻ ORR 路径, 且稳定性优异, 经过 1000 次循环伏安测试后, $E_{1/2}$ 无显著变化, 这源于 ND 基底的高化学惰性。

杂原子掺杂策略的核心是通过杂原子的电子调控与结构匹配实现性能优化, 非金属掺杂(如 N、B)可通过电负性差异产生活性位点, 调控反应路径, 且多元素共掺杂能发挥协同效应。金属原子掺杂则借助金属中心 d 轨道杂化, 结合配位原子锚定单原子, 实现高效氧活化。不过目前研究中反应机理尚不明晰, 尤其需进一步探究复杂体系中的中间体转化路径。

3.2 表面功能化

ND 区别于碳纳米管和石墨烯的一个重要特性在于其表面可修饰性。如图 6 所示, ND 核的结构特

性在处理过程中能够保持稳定^[74], 其表面可通过改变 sp²/sp³ 碳比例或连接官能团来实现复杂的化学修饰, 这种独特的核壳结构特性为其在电催化等领域的多功能应用奠定了基础^[75]。

在电催化领域, 研究者常采用热退火处理对 ND 进行表面石墨化改性, 通过调控 sp²/sp³ 碳比例并诱导缺陷位点形成, 从而显著提升 ND 的催化活性与导电性^[76]。Kannari 等^[77]通过高温热处理将 ND 转化为洋葱状碳(OLC), 并测试了制备温度为 1000~2000 °C 时的 ORR 电化学活性, 相关样品命名为 ND_y(y 代表制备温度)。该团队借助程序升温脱附(TPD)评估氧摄取量, 通过 C1s XPS 光谱中 sp²-C 带宽评估缺陷程度。研究证实氧摄取量与缺陷程度存在良好的相关性(图 7(a)), 表明 ND 转化为 OLC 过程中引入的缺陷能有效吸附氧气, 进而影响 ORR 活性。热处理的 ND 在 1400 °C 时达到最大 ORR 活性(图 7(b, c)), 这是因为此时出现的带有缺陷的弯曲石墨层产生了催化活性。而温度过高会导致石墨层过度有序化、缺陷减少, 反而使 ORR 活性下降, 这也证明碳表面本身无需金属络合物即可促进 ORR。Jang 等^[78]通过激光诱导胶体 ND 石墨化, 使 ND 转化为完全石墨化的洋葱状结构。石墨层降解为笼状介孔结构后, 弯曲石墨层和边缘缺陷成为主要活性位点, 可增强氧分子吸附与活化。且石墨化 ND 易于可控掺杂 N 和 S 原子: 吡咯 N 通过热退火优先掺杂于球形石墨层, 其强吸电子效应能增加碳骨架的电子离域性; S 掺杂则通过调整电子密度来提升活性, 显著增强 ORR 的电催化活性。

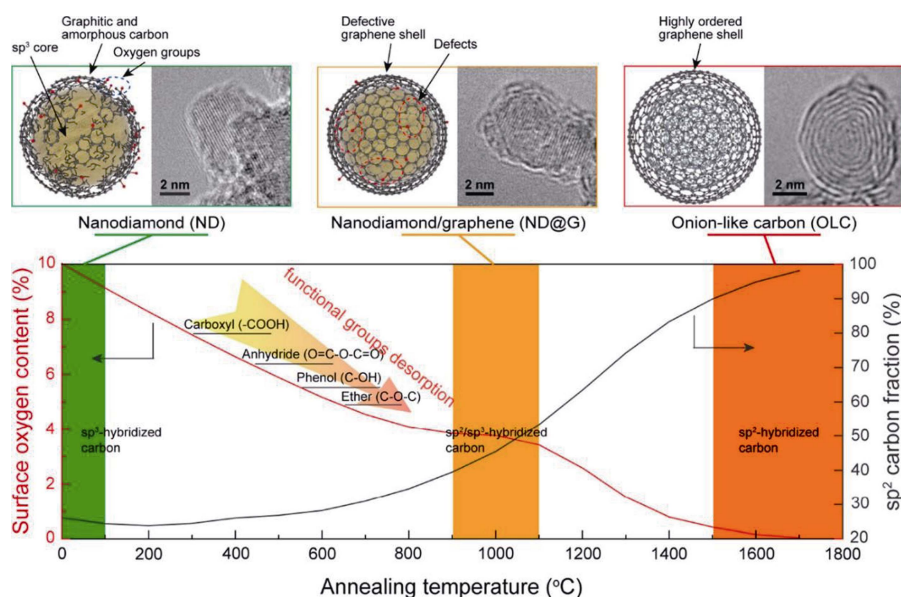
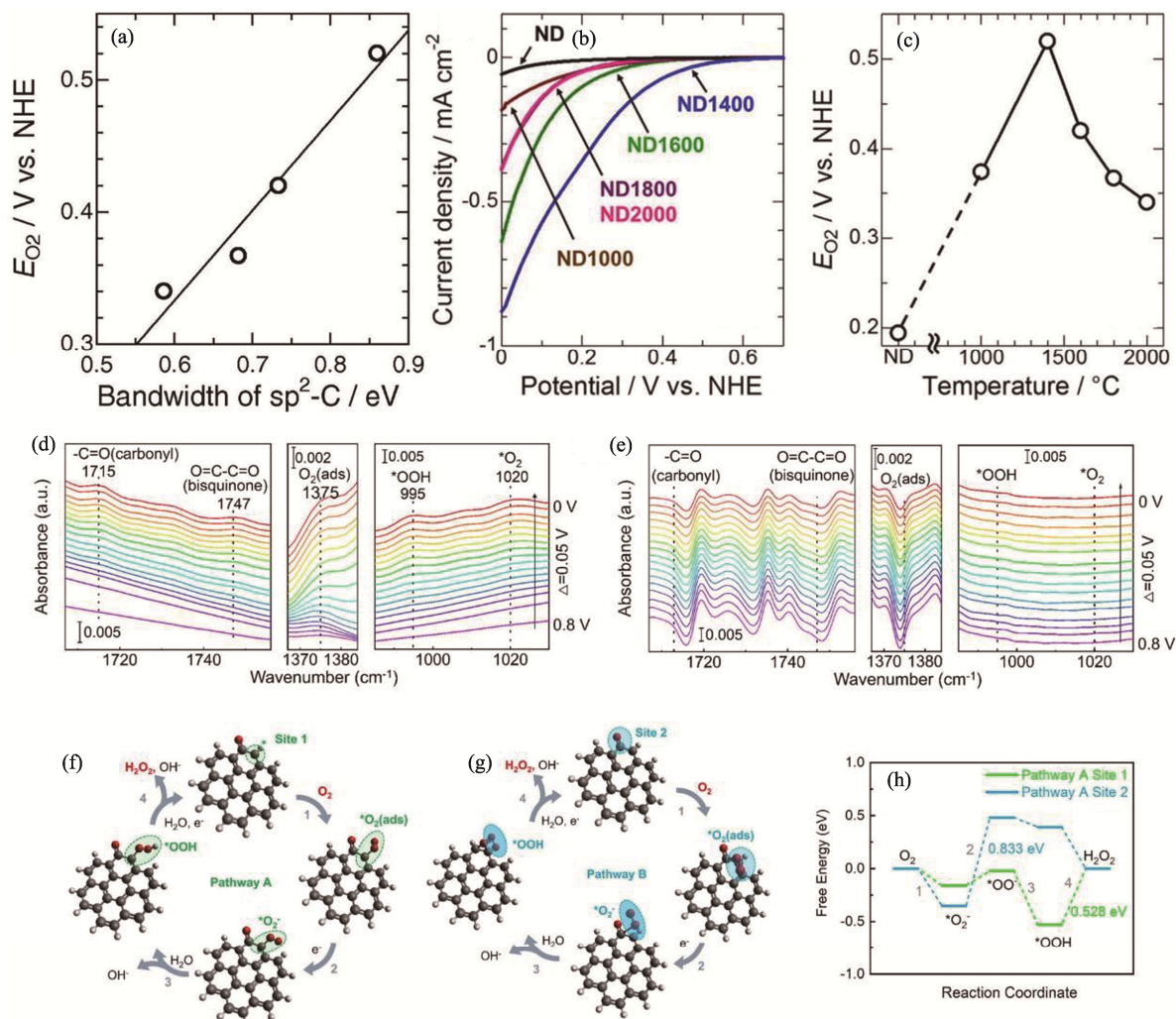


图 6 ND 随温度升高表面结构的变化^[74]

Fig. 6 Change of surface structure of ND with the increase of temperature^[74]

图7 ND的表面处理^[77, 79]Fig. 7 Surface treatment of ND^[77, 79]

(a) Relationship between ORR activity and degree of defect based on sp^2 -C bandwidth in C1s XPS spectra^[77]; (b) ORR voltammograms of samples prepared at different temperatures^[77]; (c) Changes in ORR activity at $-10 \mu A \cdot cm^{-2}$ for heat-treated NDs at different preparation temperatures^[77]; (d, e) *In situ* attenuated total reflectance infrared (ATR-IR) spectra under different potential conditions in O_2 -saturated environment of (d) ND and (e) ND(PH)^[79]; (f, g) Schematic diagrams of possible reaction pathways for carbonyl sites on ND (gray: C atom, red: O atom, white: H atom, *: active site)^[79]; (h) Free energies of key intermediates occurring at two sites on pathway A and pathway B^[79]

引入官能团同样能改善催化活性与反应路径。Liu 等^[79]用溴苯乙酮处理 ND, 通过引入改性羰基实现高度的 $2e^-$ ORR 选择性。其中改性羰基是关键功能化物种, 其含量与 $2e^-$ 选择性呈正相关。原位红外光谱图显示, 羰基信号强度与 $2e^-$ ORR 途径中间体物种的信号强度正相关(图 7(d)), 而在相同条件下, 羰基钝化的 ND(ND(PH))上未观察到明显的键中间物种信号(图 7(e)), 表明羰基位点有效促进了 $2e^-$ ORR。该团队提出了两种可能的反应机理: 途径 A 将羰基氧相邻的碳原子(位点 1)作为可能的活性位点(图 7(f)), 途径 B 将羰基氧相邻的碳原子(位点 2)作为反应的触发点(图 7(g))。密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算表明(图 7(h)), 热力学上途径 A 形成关键 $*OO^-$ 基团(能量为 $-0.136 eV$)比途径 B(能量为 $0.833 eV$)更合理, 故机

理为途径 A。羰基氧的吸电子效应使相邻碳原子更容易吸附氧分子, 进而促进 ORR 活性, 同时羰基位点进一步调节了周围碳原子对中间物种吸附的参数, 特别是关键吸附能 ΔG^*_{OOH} , 使得吸附能适中, 这确保了吸附强度既不会过强导致 O-O 键难以断裂, 也不会过弱阻碍吸附和解吸, 从而有利于高效生成 H_2O_2 分子。此外, 该 ND 催化剂在 10 h 的流动池测试中实现了约 92% 的高法拉第效率和良好的稳定性。

总的来说, 表面功能化可通过高温热处理或激光诱导提高 ND 的 sp^2 碳比例, 提升导电性并暴露边缘活性位点, 也可通过引入羰基调控反应路径和催化活性。然而, ND 在实际应用中仍面临重要挑战, 其固有的分散性差, 严重影响了材料性能, 而通过多步化学反应对 ND 表面进行化学改性(如引入特定官能团)是改善其分散性的有效策略^[80]。此外, 表面

功能化不仅能够优化分散性,还可调控掺杂原子的空间分布。例如,酚醛基团可通过配位作用稳定金属前驱体,有效抑制金属纳米颗粒团聚,而羧基与酸酐基团在还原条件下则缺乏这种稳定作用,导致形成金属聚集体^[81]。表面化学性质的精准调控为 ND 基催化材料设计提供了重要理论依据。不过目前其在 ORR 中应用较少,未来可考虑进一步拓展表面改性的适用范围。

3.3 材料复合

ND 通过与其他材料复合,能够充分发挥其结构稳定性、表面可调性及协同催化效应,结合多组分优势来提升综合性能^[82]。

Allah 等^[83]先将 ND 与碳干凝胶复合,加入尿素制备出 N 掺杂的碳金刚石(CDNPs),再加入多钨酸盐(POM),合成了 POM@CDNPs 纳米复合材料(图 8(a))。该材料表现出出色的 ORR 活性,在 0.17 V (vs. RHE)时, J_L 达到 $-7.30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, CDNPs 和 POM@CDNPs 的 $E_{1/2}$ 分别为 0.662 和 0.773 V (图 8(b)), n 分别为 2.7 和 4.1(图 8(c)),性能优于此前报道的其他类似催化剂。这是因为 CDNPs 通过引入吡咯 N 和石墨 N,增强碳骨架的电荷密度与导电性,提供丰富的活性位点,而 POM 的多孔金字塔结构提供了大比表面积和介孔结构,能加速氧气扩散与吸附。这种多孔结构还可以增强离子的传输和扩散,从而获得更好的 ORR 性能。通过结合两种材料的优点,使得催化剂的 ORR 性能大幅提高。

Mostafa 等^[84]将 ND、活性炭、氧化镍(NiO)分别与二硫化钨(WS_2)和二硫化钼(MoS_2)复合,制备

出 $\text{WS}_2/\text{NiO}/\text{ND}/\text{C}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{NiO}/\text{ND}/\text{C}$ 纳米复合材料(图 9(a))。这些材料结合了活性炭的高导电性,ND 的高化学稳定性以及 NiO、 WS_2 和 MoS_2 的高催化活性。电化学测试表明, $\text{WS}_2/\text{NiO}/\text{ND}/\text{C}$ 比 $\text{MoS}_2/\text{NiO}/\text{ND}/\text{C}$ 具有更好的 4e^- ORR 活性($n=4.0$)(图 9(b)),这与 WS_2 的微晶尺寸(48.6 nm)较小和催化剂的孔隙体积($0.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)较大有关。这使得催化剂活性位点上吸附的氧分子数量增加,增强了电解质离子的传输,增加了转移到阴极催化剂暴露活性位点的电子数,从而实现了高效的 ORR 性能。此外, $\text{WS}_2/\text{NiO}/\text{ND}/\text{C}$ 还表现出出色的电化学稳定性(图 9(c))。Choi 等^[85]将 N 掺杂的 ND(NNO)与金纳米棒(AuNR)复合,制备出 AuNR/NNO 纳米复合材料,通过提高电导率来优化催化性能。相比未复合的 NNO, AuNR/NNO 表现出最高的催化活性,且 J_L 比热解制备的 NNO 高 14%。同时 AuNR/NNO 催化剂的 n 为 3.9,显著高于 NNO($n=3.1$),具有良好的选择性,这可归因于其拥有较高的吡啶 N 含量。研究发现,异质氮掺杂纳米洋葱可在与金纳米棒的异质界面处促进电子转移,呈现出协同电催化活性。

综上所述,ND 与其他材料复合可通过多维协同机制显著提升催化性能。多组分复合(如多钨酸盐、 WS_2/NiO 、AuNR)借助异质界面协同效应加速电子转移,并结合大比表面积和多孔结构促进反应物传输与活性位点暴露,推动 ORR 路径向高效 4e^- 机制趋近。未来研究可考虑与更多材料复合,深入解析催化机制,并结合理论计算与原位表征技术,精准设计界面结构与活性位点分布。

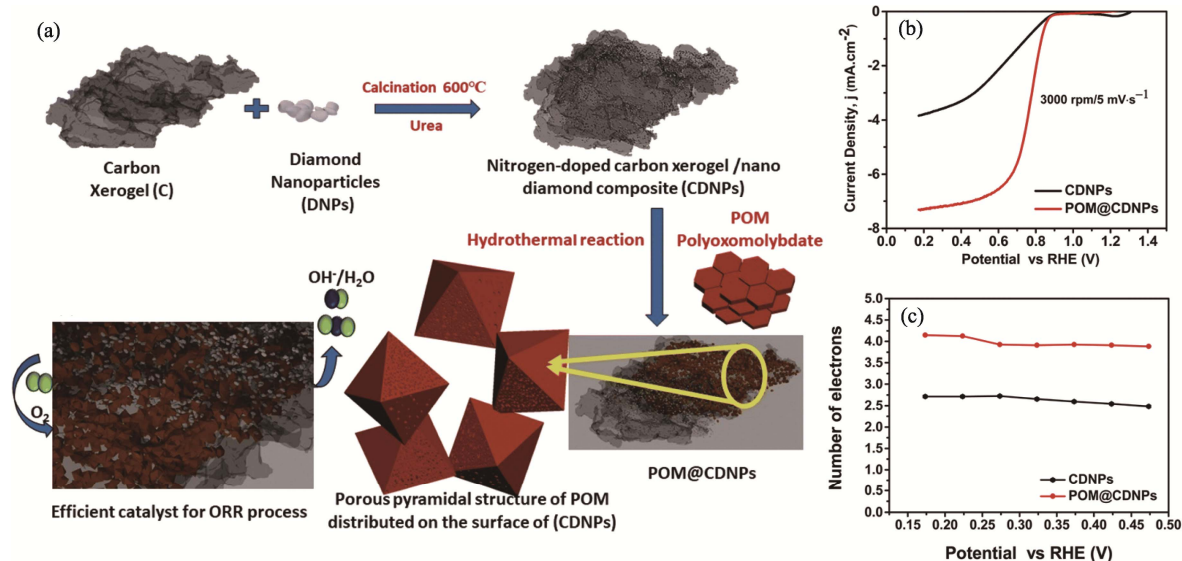
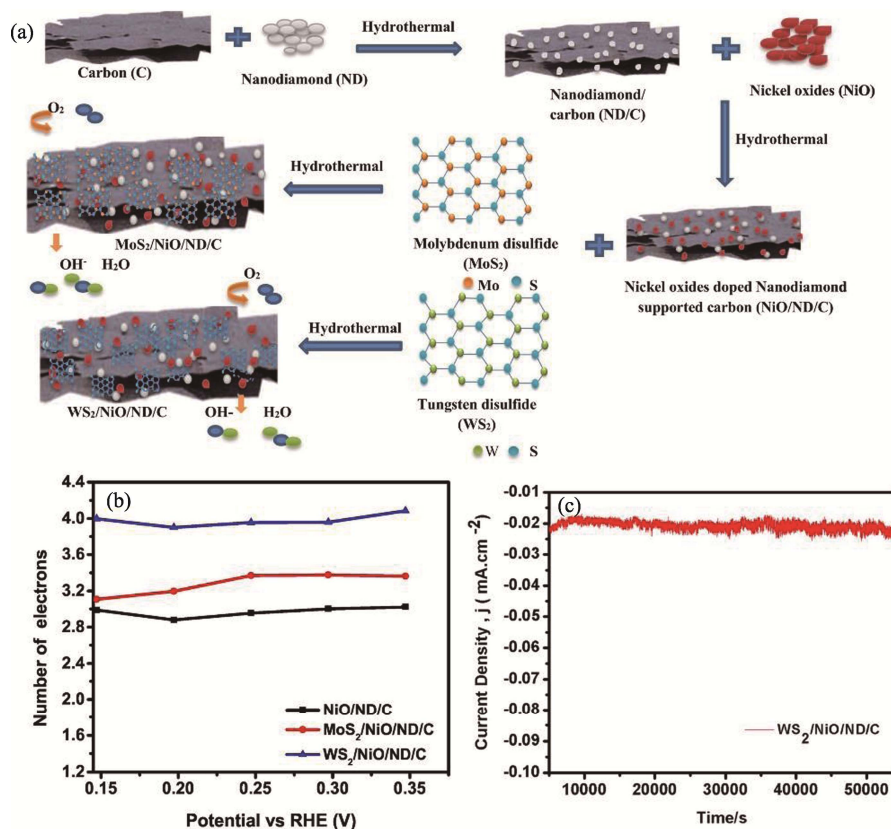


图 8 POM@CDNPs 复合材料的制备和性能^[83]

Fig. 8 Preparation and property of POM@CDNPs composites^[83]

(a) Preparative schematic of POM@CDNPs composite; (b) LSV comparison of electrocatalysts recorded at $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ with a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (c) Transfer electron numbers of CDNP and POM@CDNPs

图9 WS₂/NiO/ND/C 和 MoS₂/NiO/ND/C 的制备与性能^[84]Fig. 9 Preparation and performance of WS₂/NiO/ND/C and MoS₂/NiO/ND/C^[84]

(a) Schematic illustration for preparation of MoS₂/NiO/ND/C and WS₂/NiO/ND/C nanocomposites; (b) Number of transferred electrons; (c) Chronoamperometric curve of WS₂/NiO/ND/C in 0.1 mol·L⁻¹ KOH for 54000 s

3.4 形貌调控

形貌调控指通过物理或化学手段调控晶格缺陷与形貌, 优化活性位点与分布。近年来, 对不同形貌金刚石性能的理论研究逐渐细化, 并开发了相关合成工艺^[86-87], 包括等离子体辅助反应离子刻蚀、碳纳米材料的等离子体后处理、高温高压以及模板或催化剂辅助 CVD 法等。这些合成方法的突破不仅拓展了金刚石的形貌多样性, 还使研究人员得以系统揭示不同形貌特征与催化活性之间的构效关系, 为后续功能化应用奠定了理论基础^[88-90]。

Liu 等^[91]合成了 B 和 N 共掺杂的 ND(BND1、BND2, 其中 BND2 的 N 含量更高), 并通过微波等离子体增强 CVD 技术制备了垂直排列的 BND/Si 棒阵列(图 10(a))。这种基于 BND 的高效无金属 ORR 催化剂表现出非常高的 ORR 活性, 在 1400 r·min⁻¹ 条件下, BND2 的 $E_{1/2}$ 为 0.83 V(图 10(b)), 与 Pt/C 相近。以 BND2 作为阴极催化剂的锌-空气电池的最大功率密度达 24.8 mW·cm⁻²(比 Pt/C 高 10%), 且在 30 mA·cm⁻² 高电流密度下具有更优的放电稳定性。其优异的循环性能(80 次充放电后电压稳定)源于 BND2 的抗腐蚀性和结构稳定性。同时 BND2 在高

电池电压上的功率密度大于 Pt/C(图 10(c)), 耐久性和耐甲醇性也远优于 Pt/C(图 10(d, e))。这得益于 Si 棒阵列的三维多孔结构可提供更大的活性位点暴露面积, 增加氧气分子的吸附效率, 而引入 BND2 可进一步优化孔隙分布, 促进电解液渗透和气体扩散, 提升反应动力学, 进而提高 ORR 活性。Suo 等^[92]采用热丝 CVD 技术在泡沫镍衬底上获得了多孔 B 掺杂金刚石(BDD), 合成的 BDD 具有花椰菜状形貌(图 10(f)), 通过在不同孔隙率的泡沫镍基底上沉积 BDD, 得到了比表面积(Specific surface area, SSA)从 1.6×10^4 到 7.8×10^4 cm²/cm³ 逐渐增大的 I-IV 号 BDD 样品。其中, SSA 最大的催化剂在 ORR 中表现出更高的 J_L (-2.62 mA·cm⁻²)、更大的 E_{onset} (0.94 V) 和 n (3.45)(图 10(g, h))。但 SSA 越大, 活性位点和晶体缺陷越多, 能量越高, 导致耐久性迅速下降, 甲醇耐受性也较差(图 10(i))。

Zhang 等^[93]通过 MPCVD 技术合成了垂直排列的 N 掺杂碳纳米壁/金刚石薄膜(N-CNWs/D)。随后在 Ar 气氛下进行退火处理(图 11(a))。N-CNWs/D 具有开放的层状结构和大尺寸分离通道(图 11(b)), 其生长层富含刀状尖锐边缘, 与 N 掺杂剂形成稳固

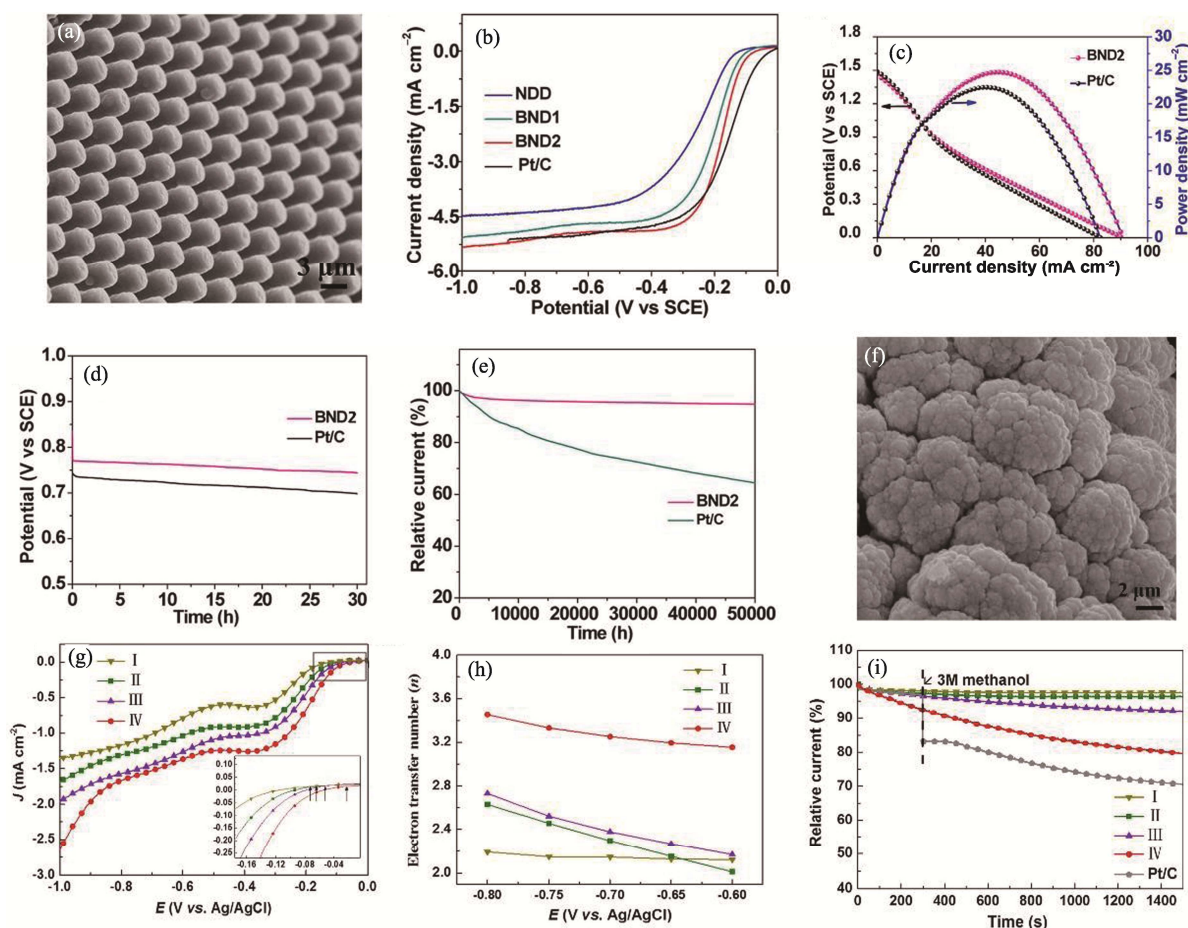


图 10 基于形貌调控 ND 电催化剂的制备与性能^[91-92]

Fig. 10 Preparation and performance of ND electrocatalyst based on morphology regulation^[91-92]
 (a) SEM image of BND2^[91]; (b) ORR polarization curves of different catalysts at a rotational speed of 1400 r·min⁻¹^[91];
 (c) Polarization and power density curves for zinc-air batteries with BND2 and Pt/C catalysts^[91]; (d) Evaluation of durability of BND2 and Pt/C catalysts at -0.2 V (0.1 mol·L⁻¹ KOH in saturated O₂)^[91]; (e) Discharge curves of zinc-air batteries with BND2 and Pt/C catalysts at a current density of 30.0 mA·cm⁻²^[91]; (f) SEM image of BDD catalyst deposited on a foamed nickel substrate^[92]; (g) LSV curves, (h) electron transfer numbers and (i) methanol tolerance tests for different SSA samples and Pt/C (I to IV represent samples with increasing SSA)^[92]

界面, 而丰富的晶格/边缘缺陷和高电化学活性面积赋予其优异的 ORR 催化性能。Ar 退火处理后, 石墨烯层间距从 0.35 nm 增至 0.38 nm(图 11(c, d))。同时, I_D/I_G 从 0.335 升至 0.395(图 11(e)), 表明缺陷密度显著增加。扩大的层间隙使石墨烯层增厚, 提供了更多边缘平面位点和晶格缺陷。性能测试显示, E_{onset} 达 0.835 V, J_L 为 $-4.18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 11(f)), 且具备优异的甲醇耐受性与长期稳定性(图 11(g))。其性能优势源于三维垂直网络的电化学活性面积增大、退火后表面亲水性提升以及丰富的缺陷与边缘活性位点。

金刚石催化剂通过物理或化学手段调控晶格缺陷与形貌, 可以优化活性位点分布与催化性能。其共同点在于借助多样化合成工艺构建特定结构, 通过增大活性位点暴露面积、促进物质传输等方式提升 ORR 活性。不同之处在于具体形貌特征与性能各

有侧重。BND/Si 棒阵列为三维多孔结构, 依托 Si 棒阵列的立体架构和 BND 的孔隙优化, 实现高活性位点暴露与高效气体扩散, 兼具优异的功率密度与循环稳定性。花椰菜状 BDD 通过调控泡沫镍基底孔隙率形成不同比表面积, 大比表面积虽带来高 J_L 与 E_{onset} , 但缺陷过多导致耐久性与甲醇耐受性下降。N-CNWs/D 薄膜具有开放的垂直网络结构与刀状边缘缺陷, 退火处理后层间距扩大、缺陷增多, 在提升活性面积的同时, 凭借亲水性优势增强物质传输, 表现出良好的甲醇耐受性与长期稳定性。总体而言, 形貌调控的核心是通过结构设计(如多孔、垂直排列、边缘缺陷)平衡活性位点数量、传质效率与结构稳定性, 以适应不同催化场景需求。

本文提到的部分 ND 催化剂的电催化性能汇总见表 2。

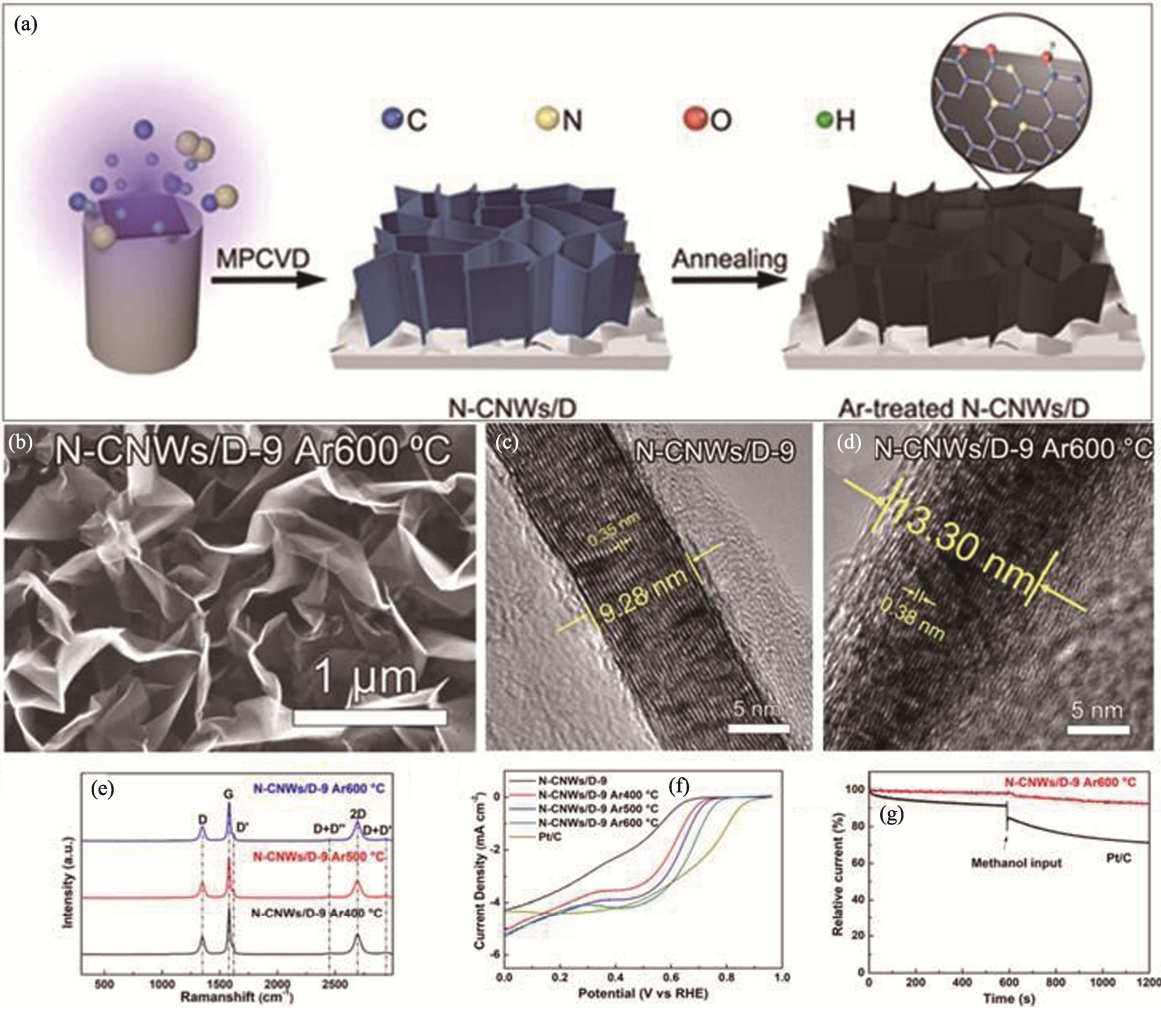


图 11 N-CNWs/D 材料的制备与性能^[93]

Fig. 11 Preparation and performance of N-CNWs/D material^[93]

(a) Illustration of preparation of Ar-treated N-CNWs/D films; (b) SEM image of N-CNWs/D-9 films after Ar annealing treatment at 600 °C; (c, d) HRTEM images of N-CNWs/D-9 (c) before and (d) after Ar annealing at 600 °C; (e) Raman spectra of N-CNWs/D-9 films after Ar annealing at different temperatures; (f) LSV curves of N-CNWs/D-9 films treated with Ar at different temperatures; (g) Chronoamperometric curves of Ar-treated N-CNWs/D-9 films and Pt/C in 0.1 mol·L⁻¹ KOH solution before and after addition of methanol

表 2 部分 ND 催化剂性能汇总

Table 2 Summary of properties of some ND catalysts

Catalyst	$E_{\text{onset}}/\text{V (vs. RHE)}$	$E_{1/2}/\text{V (vs. RHE)}$	$J_L/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	Transferred electrons, n	Ref.
BN-C/ND	0.75	0.69	-5.98	3.8	[65]
Co-N-C/ND	0.89	0.76	-4.31	3.8	[72]
ND/Fe ₃ C@Fe-N-C	0.89	0.80	-4.25	3.9	[73]
NNO-6h	0.81	0.71	-4.23	3.3	[68]
B-OLC-1-10	0.80	0.734	-3.74	3.95	[70]
N-GND	0.89	0.82	-4.63	3.8	[78]
NDGNSs	0.93	0.783	-4.45	3.95	[82]
POM@CDNPs	0.85	0.773	-7.30	4.1	[83]
ND/N-G	0.97	0.773	-4.61	3.65	[69]
WS ₂ /NiO/ND/C	0.76	0.63	-7.47	4.0	[84]
BND2	0.96	0.83	-5.34	3.96	[91]
BDD	0.94	0.80	-2.62	3.45	[92]
N-CNWs/D-9	0.84	0.72	-4.18	3.86	[93]
BND	0.73	-	-	2.19	[64]

4 总结与展望

在 ORR 催化领域, ND 凭借其独特的结构特性(如可调控的 sp^2/sp^3 碳比例、丰富的表面官能团及缺陷位点)和易于功能化的优势, 被视为石墨烯、碳纳米管等传统碳材料的潜在替代品。然而, 目前 ND 基 ORR 催化剂的研究仍处于初级阶段, 其催化机理的认知深度、合成工艺的可控性以及性能优化策略均存在明显局限, 相关研究仍面临以下关键挑战。

(1) ND 催化活性机理研究不足。与传统碳材料相比, ND 优异的催化活性源于其独特的微观结构、电子结构和表面特性, 如 sp^2/sp^3 碳比例可通过温度调节, 局部曲率效应优越, 缺陷和空位位点稳定, π 和 σ 电子结合能低, 态密度高, 功函数低, 表面修饰和本体掺杂可控^[94-95]。然而, 很多研究的机理解释较模糊, 需要进一步探索 sp^2 和 sp^3 碳各自的作用以及杂原子在催化过程中的深入机制, 亟待通过多尺度理论模拟与原位表征相结合的手段深入解析。

(2) ND 合成过程中的结构调控与可控制备。在材料合成方面, ND 表面改性的成效高度依赖于其本征结构缺陷与杂质分布。而传统 DND 和 HPHT 合成的 ND 往往因工艺条件波动而产生结构无序化、杂质残留等问题, 这严重制约催化剂的性能重现性。尽管 MPCVD、PLA 等先进方法可稳定地生产 ND, 但其设备成本高昂、能耗大, 限制了规模化应用。因此, 需要开发能耗低、可控性强的合成方法(如低温水热法^[50]), 以减少传统合成法带来的无序结构。

(3) 原位表征技术在 ND 催化机制研究中的应用需求。目前关于催化剂的检测和表征不足, 催化反应路径多依赖宏观实验观察。需要的改进包括借助原位红外和原位拉曼技术实时检测反应产生的关键中间体, 以及使用精确、先进的表征工具(如原位 XPS 和同步辐射)来检测 ND 结构和表面成分的变化。

(4) 将机器学习和高通量计算相结合, 设计和筛选 ND 催化剂。目前, 多使用经验直觉或试错法设计 ND 催化剂, 未来可考虑通过机器学习模型(如梯度提升决策树、神经网络)快速筛选最优掺杂元素组合。结合高通量计算, 通过计算不同掺杂原子种类、含量和位置的 ND 电子结构, 预测其对特定催化反应的活性位点和反应机理, 系统构建 ND 基催化剂的“结构-性能”映射关系, 加速新型催化剂的理性设计。

5 结束语

本文综述了应用于 ORR 的 ND 基催化剂, 总结

了 ND 的制备方法, 概括了不同改性方法在 ORR 中的应用和催化机理, 并对未来的 ND 研究进行展望, 提出了一系列建议。尽管 ND 在 ORR 领域的研究历史相对较短, 且实际应用仍面临制备成本、稳定性及规模化生产等挑战, 但其电子结构独特、表面化学性质可调控以及催化潜力优异, 在能源转换领域展现出广阔的应用前景。未来研究应结合机器学习、理论计算、原位表征和可控合成技术, 推动 ND 基催化剂从基础研究走向实际应用, 为开发高性能碳基催化剂提供新思路。

参考文献:

- [1] WAN X, LIU X, LI Y, *et al.* Fe-N-C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells. *Nature Catalysis*, 2019, **2**(3): 259.
- [2] ANSON C W, STAHL S S. Processes for electrochemical production of electrolyte-free hydrogen peroxide. *Joule*, 2019, **3**(12): 2889.
- [3] SUN W, WANG F, ZHANG B, *et al.* A rechargeable zinc-air battery based on zinc peroxide chemistry. *Science*, 2021, **371**(6524): 46.
- [4] SHAO M, CHANG Q, DODELET J P, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(6): 3594.
- [5] HUANG X, WANG Y, LI W, *et al.* Noble metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Science China Chemistry*, 2017, **60**(12): 1494.
- [6] PAN T, LIU H, REN G, *et al.* Metal-free porous nitrogen-doped carbon nanotubes for enhanced oxygen reduction and evolution reactions. *Science Bulletin*, 2016, **61**(11): 889.
- [7] HU C, PAUL R, DAI Q, *et al.* Carbon-based metal-free electrocatalysts: from oxygen reduction to multifunctional electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(21): 11785.
- [8] LIU X, DAI L. Carbon-based metal-free catalysts. *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**(11): 16064.
- [9] LAM E, LUONG J H T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. *ACS Catalysis*, 2014, **4**(10): 3393.
- [10] DENG D, YU L, CHEN X, *et al.* Iron encapsulated within pod-like carbon nanotubes for oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(1): 371.
- [11] ABIDA B, CHIRCHI L, BARANTON S, *et al.* Preparation and characterization of Pt/TiO₂ nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **106**(3): 609.
- [12] LIN Y, SUN X, SU D S, *et al.* Catalysis by hybrid sp^2/sp^3 nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**(22): 8438.
- [13] GAO X W, ZHAO Z W, HE Y, *et al.* Nanodiamond: a promising metal-free nanoscale material in photocatalysis and electrocatalysis. *Rare Metals*, 2024, **43**(8): 3501.
- [14] KOREPANOV V I, HAMAGUCHI H O, OSAWA E, *et al.* Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy. *Carbon*, 2017, **121**: 322.
- [15] FANG Y X, WANG X C. Metal-free boron-containing heterogeneous catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(49): 15506.
- [16] DUAN X, AO Z, ZHANG H, *et al.* Nanodiamonds in sp^2/sp^3 configuration for radical to nonradical oxidation: core-shell layer dependence. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **222**: 176.
- [17] GRAYDON O. Sensitive nanodiamonds. *Nature Photonics*, 2019,

- 13(7): 438.
- [18] PIÑA-SALAZAR E Z, KUKOBAT R, FUTAMURA R, *et al.* Water-selective adsorption sites on detonation nanodiamonds. *Carbon*, 2018, **139**: 853.
 - [19] KARAMI P, KHASRAGHI S S, HASHEMI M, *et al.* Polymer/nanodiamond composites - a comprehensive review from synthesis and fabrication to properties and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, **269**: 122.
 - [20] ZHANG Y, CUI Z, KONG H, *et al.* One-shot immunomodulatory nanodiamond agents for cancer immunotherapy. *Advanced Materials*, 2016, **28**(14): 2699.
 - [21] LIN Z, XIAO J, LI L, *et al.* Nanodiamonds: nanodiamond-embedded p-type copper(I) oxide nanocrystals for broad-spectrum photocatalytic hydrogen evolution. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6**(4): 1501865.
 - [22] VLASOV I I, SHIRYAEV A A, RENDLER T, *et al.* Molecular-sized fluorescent nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**(1): 54.
 - [23] BARBIERO M, CASTELLETTO S, GAN X, *et al.* Spin-manipulated nanoscopy for single nitrogen-vacancy center localizations in nanodiamonds. *Light: Science & Applications*, 2017, **6**(11): e17085.
 - [24] LAZOVIC J, GOERING E, WILD A M, *et al.* Nanodiamond-enhanced magnetic resonance imaging. *Advanced Materials*, 2024, **36**(11): 2470085.
 - [25] HUANG G, GHALEI B, ISFAHANI A P, *et al.* Overcoming humidity-induced swelling of graphene oxide-based hydrogen membranes using charge-compensating nanodiamonds. *Nature Energy*, 2021, **6**(12): 1176.
 - [26] ZHANG X Q, LAM R, XU X, *et al.* Multimodal nanodiamond drug delivery carriers for selective targeting, imaging, and enhanced chemotherapeutic efficacy. *Advanced Materials*, 2011, **23**(41): 4770.
 - [27] DUAN X, TIAN W, ZHANG H, *et al.* sp^2/sp^3 framework from diamond nanocrystals: a key bridge of carbonaceous structure to carbocatalysis. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(8): 7494.
 - [28] KUMAR S, NEHRA M, KEDIA D, *et al.* Nanodiamonds: emerging face of future nanotechnology. *Carbon*, 2019, **143**: 678.
 - [29] BAGGE-HANSEN M, BASTEA S, HAMMONS J A, *et al.* Detonation synthesis of carbon nano-onions via liquid carbon condensation. *Nature Communications*, 2019, **10**: 3819.
 - [30] WHITLOW J, PACELLI S, PAUL A. Multifunctional nanodiamonds in regenerative medicine: recent advances and future directions. *Journal of Controlled Release*, 2017, **261**: 62.
 - [31] BERNAT-QUESADA F, VALLÉS-GARCÍA C, MONTERO-LANZUELA E, *et al.* Hybrid sp^2/sp^3 nanodiamonds as heterogeneous metal-free ozonation catalysts in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **299**: 120673.
 - [32] DANILENKO V V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State*, 2004, **46**(4): 595.
 - [33] DOLMATOV V Y. The influence of detonation synthesis conditions on the yield of condensed carbon and detonation nanodiamond through the example of using TNT-RDX explosive mixture. *Journal of Superhard Materials*, 2018, **40**(4): 290.
 - [34] MOCHALIN V N, SHENDEROVA O, HO D, *et al.* The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 2012, **7**(1): 11.
 - [35] GUNAWAN M A, MONCEA O, POINSOT D, *et al.* Nanodiamond-palladium core-shell organohybrid synthesis: a mild vapor-phase procedure enabling nanolayering metal onto functionalized sp^3 -carbon. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(13): 1705786.
 - [36] BASSO L, CAZZANELLI M, ORLANDI M, *et al.* Nanodiamonds: synthesis and application in sensing, catalysis, and the possible connection with some processes occurring in space. *Applied Sciences*, 2020, **10**(12): 4094.
 - [37] EMEYANOV A A, PINAEV V A, PLOTNIKOV M Y, *et al.* Effect of methane flow rate on gas-jet MPCVD diamond synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, **55**(20): 205202.
 - [38] TRUSHEIM M E, LI L, LARAOU I A, *et al.* Scalable fabrication of high purity diamond nanocrystals with long-spin-coherence nitrogen vacancy centers. *Nano Letters*, 2014, **14**(1): 32.
 - [39] TZENG T Y, ZHANG J L, LU H, *et al.* Vertical-substrate MPCVD epitaxial nanodiamond growth. *Nano Letters*, 2017, **17**(3): 1489.
 - [40] YOGESH G K, SHUKLA S, SASTIKUMAR D, *et al.* Progress in pulsed laser ablation in liquid (PLAL) technique for the synthesis of carbon nanomaterials: a review. *Applied Physics A*, 2021, **127**(11): 810.
 - [41] 郑腊梅, 吕豫文, 唐少雄, 等. 激光法制备超细纳米金刚石的相变机理. *激光技术*, 2016, **40**(1): 25.
 - [42] YANG G W, WANG J B, LIU Q X. Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, **10**(35): 7923.
 - [43] GORRINI F, CAZZANELLI M, BAZZANELLA N, *et al.* On the thermodynamic path enabling a room-temperature, laser-assisted graphite to nanodiamond transformation. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 35244.
 - [44] BORUAH A, SAIKIA B K. Synthesis, characterization, properties, and novel applications of fluorescent nanodiamonds. *Journal of Fluorescence*, 2022, **32**(3): 863.
 - [45] GUO Z, GUO B, ZHANG J, *et al.* CVD diamond processing tools: a review. *Journal of Advanced Research*, 2025, **74**: 333.
 - [46] CRANE M J, PETRONE A, BECK R A, *et al.* High-pressure, high-temperature molecular doping of nanodiamond. *Science Advances*, 2019, **5**(5): eaau6073.
 - [47] ELDEMRDASH S, THALASSINOS G, ALZHRANI A, *et al.* Fluorescent HPHT nanodiamonds have disk- and rod-like shapes. *Carbon*, 2023, **206**: 268.
 - [48] ZHANG Y, RHEE K Y, HUI D, *et al.* A critical review of nanodiamond based nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Composites Part B: Engineering*, 2018, **143**: 19.
 - [49] EKIMOV E A, SHIRYAEV A A, SIDOROV V A, *et al.* Synthesis and properties of nanodiamonds produced by HPHT carbonization of 1-fluoroadamantane. *Diamond and Related Materials*, 2023, **136**: 109907.
 - [50] SHEN Y, SU S, ZHAO W, *et al.* Sub-4 nm nanodiamonds from graphene-oxide and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons at 423 K. *ACS Nano*, 2021, **15**(11): 17392.
 - [51] FENG Y, DAVIDSON D J, SUN W, *et al.* Formation of nanodiamonds during pyrolysis of butanosolv lignin. *ACS Nano*, 2024, **18**(36): 24803.
 - [52] YANG X, ZENG Y, ALNOUSH W, *et al.* Tuning two-electron oxygen-reduction pathways for H_2O_2 electrosynthesis via engineering atomically dispersed single metal site catalysts. *Advanced Materials*, 2022, **34**(23): 2107954.
 - [53] DING Y, ZHOU W, XIE L, *et al.* Pulsed electrocatalysis enables an efficient 2-electron oxygen reduction reaction for H_2O_2 production. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(29): 15948.
 - [54] YAN M, YANG H, GONG Z, *et al.* Sulfur-tuned main-group Sb-N-C catalysts for selective 2-electron and 4-electron oxygen reduction. *Advanced Materials*, 2024, **36**(27): 2402963.
 - [55] ALLENDORF M D. Oxygen reduction reaction: a framework for success. *Nature Energy*, 2016, **1**(5): 16058.
 - [56] LUO E, YANG T, LIANG J, *et al.* Selective oxygen electroreduction to hydrogen peroxide in acidic media: the superiority of single-atom catalysts. *Nano Research*, 2024, **17**(6): 4668.
 - [57] DEY S, MONDAL B, CHATTERJEE S, *et al.* Molecular electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, **1**(12): 0098.
 - [58] LIU Y, TZENG Y K, LIN D, *et al.* An ultrastrong double-layer nanodiamond interface for stable lithium metal anodes. *Joule*, 2018, **2**(8): 1595.
 - [59] WANG H, TZENG Y K, JI Y, *et al.* Synergistic enhancement of electrocatalytic CO_2 reduction to C_2 oxygenates at nitrogen-doped nanodiamonds/Cu interface. *Nature Nanotechnology*, 2020,

- 15(2): 131.
- [60] XING X, LIU R, ANJASS M, *et al.* Bimetallic manganese-vanadium functionalized N,S-doped carbon nanotubes as efficient oxygen evolution and oxygen reduction electrocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **277**: 119195.
- [61] BHARDWAJ K, PARVIS F, WANG Y, *et al.* Effect of surface oxygen on the wettability and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond electrodes in room-temperature ionic liquids. *Langmuir*, 2020, **36(21)**: 5717.
- [62] LIU Y, ZHANG Y, CHENG K, *et al.* Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethanol on a boron- and nitrogen-co-doped nanodiamond. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(49)**: 15607.
- [63] WU K H, LIU Y, LUO J, *et al.* The Coulombic nature of active nitrogen sites in N-doped nanodiamond revealed *in situ* by ionic surfactants. *ACS Catalysis*, 2017, **7(5)**: 3295.
- [64] LU M, LIU X, JING C, *et al.* Efficient electrochemical ozone and hydrogen peroxide production by synergistic effect of atomically dispersed Pt, boron and nitrogen doped 2D diamonds. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(2)**: 2412170.
- [65] LIU X, WANG Y, DONG L, *et al.* One-step synthesis of shell/core structural boron and nitrogen co-doped graphitic carbon/nanodiamond as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 2016, **194**: 161.
- [66] PRAUS P. On electronegativity of graphitic carbon nitride. *Carbon*, 2021, **172**: 729.
- [67] HUANG Y K, JENA A, CHEN Y T, *et al.* Nanosized-Fe₃PtN supported on nitrogen-doped carbon as electro-catalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42(24)**: 15761.
- [68] CHOI E Y, KIM C K. Fabrication of nitrogen-doped nano-onions and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction reaction. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 4178.
- [69] DONG L, ZANG J, SU J, *et al.* Nanodiamond/nitrogen-doped graphene (core/shell) as an effective and stable metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2015, **174**: 1017.
- [70] LIN Y, ZHU Y, ZHANG B, *et al.* Boron-doped onion-like carbon with enriched substitutional boron: the relationship between electronic properties and catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(43)**: 21805.
- [71] SUN X, XU J, DING Y, *et al.* The effect of different phosphorus chemical states on an onion-like carbon surface for the oxygen reduction reaction. *ChemSusChem*, 2015, **8(17)**: 2872.
- [72] WU Y, ZANG J, DONG L, *et al.* High performance and bifunctional cobalt-embedded nitrogen doped carbon/nanodiamond electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 2016, **305**: 64.
- [73] WANG Y, SU J, ZHU G, *et al.* Fe and N co-doped graphene coated nanodiamond/Fe₃C as highly active and stable catalyst for oxygen reduction reaction. *Diamond and Related Materials*, 2023, **136**: 109905.
- [74] HUANG F, PENG M, LIU H, *et al.* Atomically dispersed metals on nanodiamond-derived hybrid materials for heterogeneous catalysis. *Accounts of Materials Research*, 2023, **4(3)**: 223.
- [75] MAZA W A, BRESLIN V M, FEYGELSON T I, *et al.* Degradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) by sub-bandgap irradiation of hydrogen-terminated nanodiamond. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **325**: 122306.
- [76] DONG L, ZANG J, WANG Y, *et al.* Graphitized nanodiamond as highly efficient support of electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, **161(3)**: F185.
- [77] KANNARI N, ITAKURA T, OZAKI J I. Electrochemical oxygen reduction activity of intermediate onion-like carbon produced by the thermal transformation of nanodiamond. *Carbon*, 2015, **87**: 415.
- [78] JANG D M, IM H S, BACK S H, *et al.* Laser-induced graphitization of colloidal nanodiamonds for excellent oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16(6)**: 2411.
- [79] LIU J, ZHANG M, TANG L, *et al.* Surface hybrid engineering of nanodiamonds for boosting electrocatalytic hydrogen peroxide production with high efficiency and stability. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, **109**: 15.
- [80] MERZ V, LENHART J, VONHAUSEN Y, *et al.* Zwitterion-functionalized detonation nanodiamond with superior protein repulsion and colloidal stability in physiological media. *Small*, 2019, **15(48)**: 1901551.
- [81] LU J. Atomic lego catalysts synthesized by atomic layer deposition. *Accounts of Materials Research*, 2022, **3(3)**: 358.
- [82] WANG S, JI X, AO Y, *et al.* Vertically aligned N-doped diamond/graphite hybrid nanosheets epitaxially grown on B-doped diamond films as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in an alkaline medium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(35)**: 29866.
- [83] ALLAH A E, EL-DEEB M M, FARGHALI A A, *et al.* Growth of polyoxomolybdate with a porous pyramidal structure on carbon xerogel nanodiamond as an efficient electro-catalyst for oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, 2023, **13(12)**: 8090.
- [84] MOSTAFA E, KHEDR M H, ABDELWAHAB A. 2D WS₂ and MoS₂ functionalized nickel oxide/nanodiamond supported carbon electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Diamond and Related Materials*, 2023, **139**: 110386.
- [85] CHOI E Y, LEE D, KIM J, *et al.* Enhanced electrocatalytic activity of N-doped nano-onion/gold nanorod nanocomposites for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 2022, **405**: 139816.
- [86] LU M, LIU D, ZHANG C, *et al.* DFT calculations and experiments of oxidation resistance research on B, N, and Si multi-doped diamond films. *Applied Surface Science*, 2023, **612**: 155865.
- [87] SOLANO J R, BAÑOS A T, DURÁN Á M, *et al.* DFT study of anisotropy effects on the electronic properties of diamond nanowires with nitrogen-vacancy center. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, **23(10)**: 292.
- [88] BOGDANOWICZ R, FICEK M, MALINOWSKA N, *et al.* Electrochemical performance of thin free-standing boron-doped diamond nanosheet electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, **862**: 114016.
- [89] STURSA J, HAVLIK J, PETRAKOVA V, *et al.* Mass production of fluorescent nanodiamonds with a narrow emission intensity distribution. *Carbon*, 2016, **96**: 812.
- [90] BASSO L, BAZZANELLA N, CAZZANELLI M, *et al.* On the route towards a facile fluorescent nanodiamonds laser-synthesis. *Carbon*, 2019, **153**: 148.
- [91] LIU Y, CHEN S, QUAN X, *et al.* Boron and nitrogen codoped nanodiamond as an efficient metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117(29)**: 14992.
- [92] SUO N, HUANG H, WU A, *et al.* Porous boron doped diamonds as metal-free catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Applied Surface Science*, 2018, **439**: 329.
- [93] ZHANG C, HUANG N, ZHAI Z, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanowalls/diamond films as efficient electrocatalysts toward oxygen reduction reaction. *Nanotechnology*, 2022, **33(1)**: 015401.
- [94] COSTA F J R, DE ALMEIDA J S. Theoretical investigation of superconductivity in diamond: effects of doping and pressure. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129(4)**: 043903.
- [95] RAMOS E, SANSORES L E, MAR N, *et al.* Diamondoids in octahedral iron complexes: a DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, **1078**: 30.