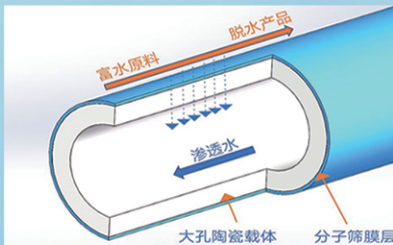
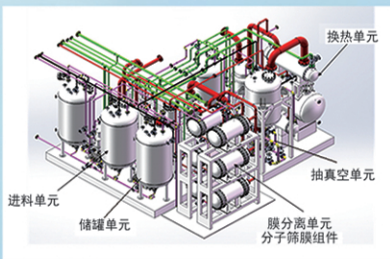




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



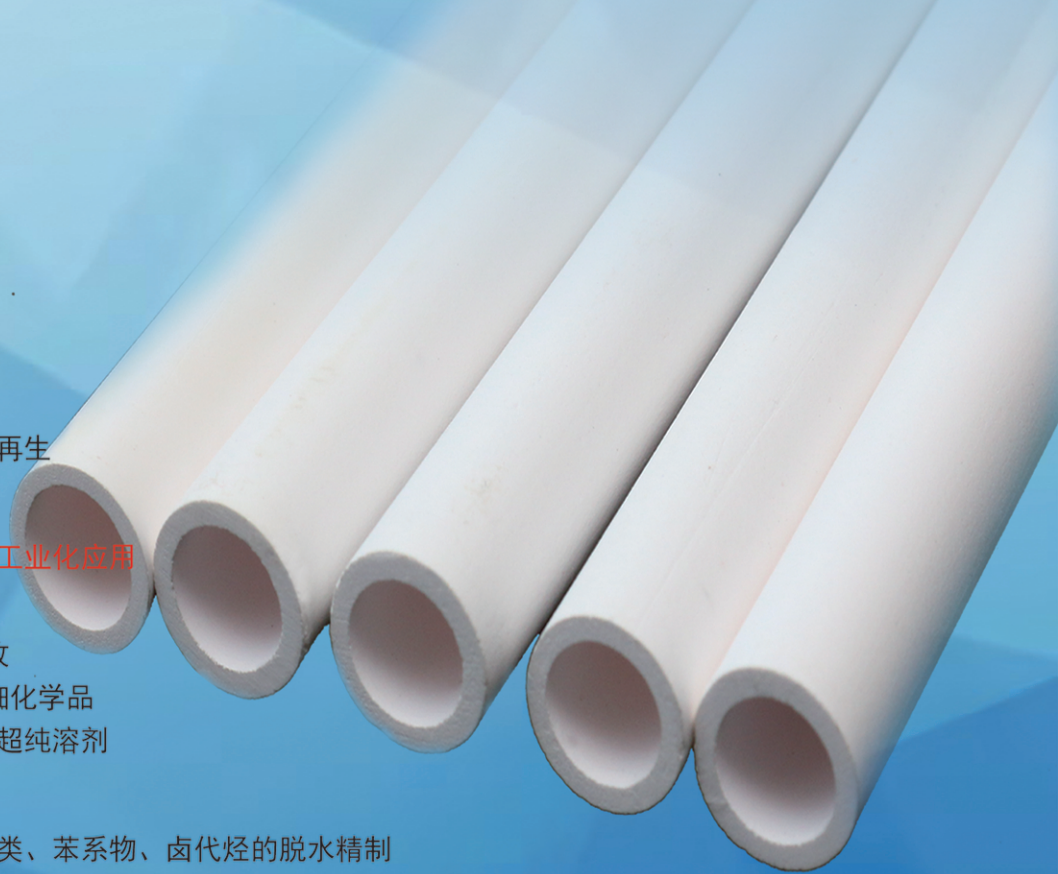
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



综述

N、B 共掺杂碳材料作为储能材料的应用进展

杜佳佳, 占 晓, 杜婧羽, 邹凯翔, 张道海*

(贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 碳材料具有良好的导电性、化学稳定性和大比表面积等特性, 可以有效存储和释放电荷, 并提供良好的循环稳定性和储能能力, 但纯碳材料表面润湿性差、电荷分布较为均匀、缺乏活性位点等, 其储能能力受到很大程度的限制, 进而限制了其在能源、催化等领域的应用, 而杂原子掺杂在提高碳材料储能性能方面极具潜力。N、B 共掺杂能够产生一种独特的电子结构, 其共同协作极大改善了碳材料的催化性能, 使得 N、B 共掺杂碳材料在传感器、能量存储、电催化和储氢等领域具有广泛应用。该文介绍了 N、B 共掺杂碳材料的合成方法及影响其性能的因素; 综述了 N、B 共掺杂碳材料在能量存储方面 (超级电容器和离子电池) 的应用; 探讨了 N、B 共掺杂碳材料对其性能的影响机理; 最后, 提出 N、B 共掺杂碳材料存在的问题, 并对其未来发展方向进行了展望。

关键词: N、B 共掺杂; 碳材料; 合成; 协同作用; 能量存储

中图分类号: TQ127.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0288-10

Application progress on N and B co-doped carbon materials as energy storage materials

DU Jiajia, ZHAN Xiao, DU Jingyu, ZOU Kaixiang, ZHANG Daohai*

(School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: Carbon materials, with excellent conductivity, chemical stability, and large surface area, can facilitate effective charge storage and release, while provide good cycle stability and energy storage capabilities. However, pure carbon materials suffer from limitations in energy storage capacity due to their poor surface wettability, uniform charge distribution, and lack of active sites, which greatly restricts their applications in energy, catalysis, and other fields. The doping of heteroatoms shows great potential for enhancing the energy storage performance of carbon materials. N and B co-doping can produce a unique electronic structure, which works synergistically to significantly improve the catalytic performance of carbon materials, making N and B co-doped carbon materials widely used in sensors, energy storage, electrocatalysis and hydrogen storage. In this review, the synthesis methods of N and B co-doped carbon materials as well as the influencing factors were introduced. The applications of N and B co-doped carbon materials in energy storage (supercapacitors and ion batteries) were then summarized. The influencing mechanism of N and B co-doped carbon materials on their properties was further explored. Finally, the existing problems and the future development directions of N and B co-doped carbon materials were discussed.

Key words: N and B co-doping; carbon materials; synthesis; synergistic effect; energy storage

近年来, 随着全球能源需求的持续攀升, 可再生能源得到了蓬勃发展, 但目前仍需深度依赖煤炭、石油和天然气等传统能源^[1]。能源储存技术作为全球科学研究的重点领域, 高效储能材料的需求日益

收稿日期: 2024-01-03; **定用日期:** 2024-03-21; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20240106

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52163001); 贵州民族大学科研平台资助项目 (GZMUGCZX[2021]01); 贵州省省级科技计划项目 (黔科合平台人才-CXTD[2021]005, 黔科合平台人才-GCC[2022]010-1); 贵州省高等学校绿色化学与资源环境创新团队 (黔教技[2022]13 号); 贵阳市专家工作站项目 (ZJGZZ2021-07)

作者简介: 杜佳佳 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 1973769019@qq.com。 **联系人:** 张道海 (1981—), 男, 研究员, E-mail: zhangdaohai6235@163.com。

凸显, 因而寻找高效储能材料成为当今科学研究的热门话题。碳材料凭借其卓越的导电性、优异的化学稳定性、大比表面积及丰富的孔隙率等固有特性, 能有效地存储和释放电荷, 展现出优异的循环稳定性和储能能力^[2-3]。在储能领域, 碳材料通常作为电极材料、电解质载体等, 用于提高电化学储能器件(如电容器、锂电池等)的性能。通过调控碳材料的结构以及掺杂元素的类型和浓度, 能制备符合特定需求的碳材料^[4]。

杂原子掺杂作为改变碳材料极性的一种有效方法, 已被广泛研究^[5]。各种杂原子(B、N、O、F、P、S等)掺杂的碳材料, 在燃料电池、电解槽和蓄电池中, 已广泛用作氧化还原反应(ORR)、析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的非金属催化剂^[6]。相对于金属掺杂, 非金属掺杂具有原料成本低廉、制备过程简单的优点^[7]。目前, 在碳骨架中掺杂杂原子(O、N、S、B和P等)能显著促进赝电容的生成^[8-12], 而赝电容材料具有较高的比容量和高倍率特征而备受关注。因此, 如何能够同时实现高赝电容和优良导电性已成为杂原子掺杂碳材料领域的一大挑战。近年来, 多种杂原子共掺杂策略逐渐崭露头角, 成为精细调控碳网络中杂原子掺杂行为的有效途径。其中, B和N掺杂显示出明显的优势, 其原子半径与C相似, 容易进入碳晶格。重要的是, N的引入可以产生高赝电容, 而B的掺杂可以引起费米能级向导带移动, 使碳材料具有更好的导电性。例如: HOU等^[13]使用杂原子掺杂纳米碳, 用多硫化锂(Li₂S_x)开发锂硫(Li-S)电池, N或O的掺杂显著增强了碳主体与多硫化物客体之间的相互作用, 实现了高容量和高库仑效率。由于N和O原子具有额外电子对, 通过偶极-偶极静电相互作用与锂硫化物中末端Li原子的强路易斯酸相互作用。YUAN等^[14]证实了N的掺杂, 特别是吡啶氮的掺杂, 可降低活化能, 促进Li₂S的转化, Li₂S最低的离解能赋予碳材料优异的电催化活性, 进而加速了S的氧化还原反应^[4,13]。杂原子掺杂的碳材料因其易制备、卓越的催化性能而备受关注^[14]。ZUO等^[15]研究发现, 在C/Cu中掺杂B, 改变了材料的晶体结构, 显著地增强了C/Cu的界面结合力, 随着B含量的增加, 润湿性和机械强度不断提高, 表明碳化硼的形成大大改善了C/Cu的润湿性。总之, 杂原子掺杂可改善储能材料的性能, 使材料的性能更优异。N、B共掺杂碳材料作为新兴的储能材料也备受关注, 将N和B元素引入到碳基底中形成的N、B共掺杂碳材料具有独特的结构和性质, 显示出广泛的应用潜力, 图1为N、B共掺杂碳材料在储能领域的发展状况。N的引入可改变碳材料的电子结构和化学性质, 而

B的引入则可增加碳材料的刚性和稳定性^[16]。在N、B共掺杂碳材料中, N、B杂原子共掺杂不仅为碳材料提供了丰富的化学活性吸附位点, 也极大地改善了碳基材料的导电性和润湿性, 因此, N、B杂原子共掺杂碳基材料的电化学性能优于纯碳材料。此外, N、B共掺杂碳材料的制备方法简单、成本低廉, 可大规模生产, 使其成为储能领域的理想材料。

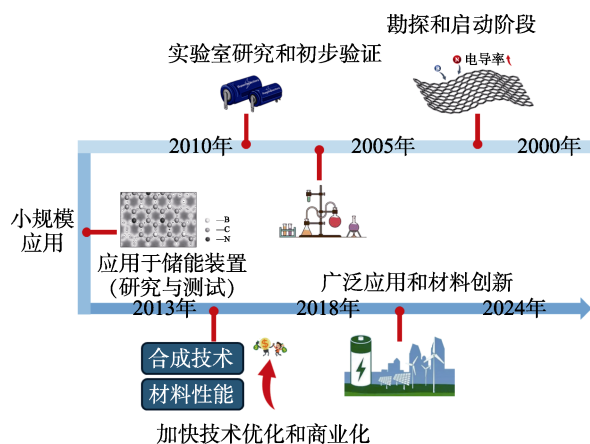


图1 N、B共掺杂碳材料作为储能材料的发展过程
Fig. 1 Development process of N and B co-doped carbon materials as energy storage materials

本文总结了N、B共掺杂碳材料的制备方法和结构调控策略, 以此为基础, 评估其在储能领域的性能, 并全面评述了N、B共掺杂碳材料在电容器和电池中的应用, 如图2所示。最后总结了N、B共掺杂碳材料作为储能材料的潜力, 并展望了其未来的发展方向和挑战, 旨在为杂原子掺杂碳材料及其电化学储能的研究和发展提供有价值的参考。

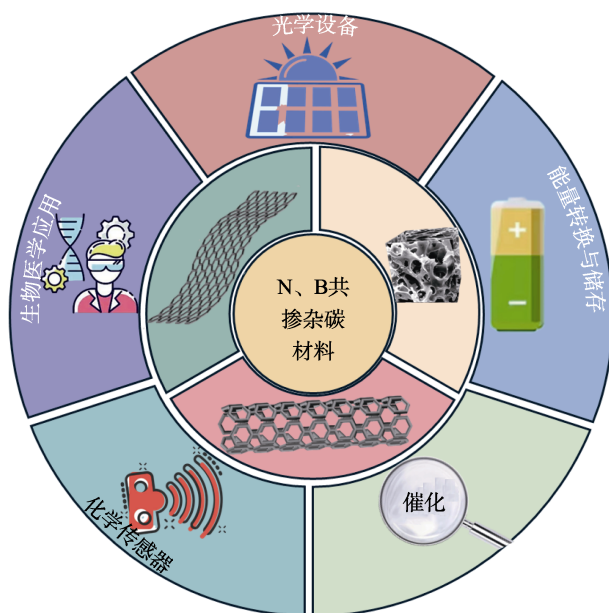


图2 N、B共掺杂碳材料的应用
Fig. 2 Application of N and B co-doped carbon materials

1 N、B 共掺杂碳材料的合成方法及影响其性能的因素

1.1 杂原子掺杂碳材料的合成方法

杂原子掺杂碳材料的合成主要包括自上而下法和自下而上法。自上而下法,如化学气相沉积(CVD)法,是以金属(如 Pt、Cu、Pd、Ni 等)或是氧化物(如 MgO、Al₂O₃、SiO₂ 等)为基底,加以适当的碳源,使其在高温下分解,再组合生成石墨化碳材料,通过调控原料物种,可在碳的晶格中引入杂原子;自下而上法是通过炭化含碳前驱体(通常为聚合物或生物质)或对已有的石墨化碳材料进行后处理,能够改变其表面性质及组成等。每种制备方法均具有独特的优势与局限性,并具备各异的可扩展性,有的适用于小规模实验,有的则更便于工业化大规模生产,进而得到符合需求的 N、B 共掺杂碳材料^[17]。

1.1.1 CVD 法

CVD 法主要是利用含有气态或蒸汽态的物质在气相或气固界面上发生反应,生成固态沉积物。该法在高温下通过在碳基底上分解混合气体,将 N 和 B 元素引入到碳基底中,反应过程中,反应气体中的碳源和掺杂源分子会与碳基底表面发生化学反应,产生薄膜。CVD 法不仅可在高温下控制碳源和掺杂源的用量,以实现高纯度的 N、B 共掺杂碳材料,还可通过调整反应条件(如反应温度、反应气体流量、压力等)来精确控制碳材料的成分、形貌和结构等特性。此外,CVD 法可在具有较大比表面积的碳材料上实现对 N、B 元素的均匀镀覆,从而获得均一的材料,实现均匀掺杂。该法适用于大面积、连续性的制备,可实现规模化生产。最近,ULLAH 等^[18]综述了基于 CVD 法制备的 3D 石墨烯掺杂材料及其在不同环境中的应用,考察了一种或多种元素对 3D 石墨烯掺杂材料的影响,获得了完美且可调的形态。VAN NGUYEN 等^[19]将活化后的金属有机框架(MOF)粉体在 900 °C 的 N₂ 气氛下,以 5 °C/min 的升温速率直接炭化 8 h,炭化后用浓盐酸与 MOF 中 Zn²⁺ 反应生成可溶性盐,除去残余的 Zn,使掺杂 N 的过程更加可控。最后,用去离子水和甲醇洗涤并干燥,得到三维氮掺杂多孔碳(NPC)样品。将 0.2 g NPC 加入到含有 1 g 硼酸的 20 mL 甲醇中,将混合物在室温下搅拌 24 h。然后除去甲醇,将所得固体分别在 800、1000 和 1200 °C 下退火 2 h,用热水洗涤样品数次以除去未反应的硼酸,制得最终样品。

1.1.2 热解法

热解法是将化合物在高温下分解为其组成元素

或新化合物的方法,通过加热固体、液体或气体样品来实现。在惰性环境中进行的热分解通常称为干热解;若热解过程是在亚临界水环境中进行,则通常称为水热炭化或湿热解^[20]。在热解过程中,利用化合物的热不稳定性,使化学键断裂。尽管使用该法合成的 N、B 共掺杂碳材料相对简便,但反应条件的精细控制仍十分重要,这是确保最终产物质量和性能的关键。SIDDIQUI 等^[21]利用含 C、N、B 等元素的化合物通过简单和具有成本优势的水热炭化和热解产生碳基磁性纳米复合材料来制备质量更高的磁性纳米复合材料,该法能改善材料的结构和形态,如有序的纳米结构,来提高材料稳定性和导电性能等。

1.1.3 溶剂热法

溶剂热法,也称水热法,是基于溶剂热效应的合成技术,通过高温高压下利用溶剂来合成材料的方法。在高温高压条件下控制反应条件和反应物的浓度,实现对 N、B 元素在碳材料中的掺杂浓度以及位置的精确控制,可以制备多样化、复杂结构的 N、B 共掺杂碳材料。在反应过程中,该法能够有效避免杂质的引入,从而确保制备材料通常具有较高的纯度。MOUMANEIX 等^[22]以环己醇、乙醇胺为原料,在高压釜中与 0.26 mol Na 在 N₂ 保护下,于 350 °C 下反应 72 h。然后,反应物自然冷却至室温,并在 N₂ 保护下收集溶剂热产物。为避免碳质相的燃烧,将约 5 g 溶剂热产物置于坩埚中,在 N₂ 气氛下于 750~900 °C 反应 4 h,然后自然冷却至室温,并在 N₂ 保护下将产物压碎并超声处理 10 min,再将粉末分别用盐酸和蒸馏水洗涤。最后,在 100 °C 下干燥 24 h 后制备了 N 掺杂石墨烯泡沫材料。HUANG 等^[23]研究表明,溶剂热法可以合成一系列具有不同程度铁掺杂的聚合物复合微球,其可用于制备碳材料。因此,溶剂热法已成功用于合成不同具有球形形状和可调粒径的聚合物。

1.1.4 球磨法

球磨法作为一种环境友好、简便且经济的合成策略,在材料制备领域具有广泛的应用。球磨法可以将 N、B 等元素均匀地掺入到碳材料中,从而提高材料的性能,同时球磨过程可以在短时间内完成,提高了制备效率。CHEN 等^[24]研究表明,球磨法制备的类石墨烯碳具有大的比表面积和丰富的活性中心,如 YANG 等^[25]采用球磨和热处理相结合的方法制备了 N、B 共掺杂的无金属石墨烯(BNG)催化剂,采用球磨法可避免使用大量的强酸和氧化剂,具有大规模生产的潜力。原始石墨薄片可以通过球磨和热处理直接剥离成少层石墨烯碳,增加了碳材料的比表面积,有利于元素的掺杂。

综上,CVD法通过高温下的化学反应实现了N、B元素的均匀掺杂,适用于制备高质量、大比表面积的碳材料,但是CVD法需复杂的设备和高温条件,造成设备成本较高,加上CVD法对于基底材料的选择有一定的限制,不如其他制备方法适用性广泛。

溶剂热法通过溶液中的化学反应实现掺杂,可控制掺杂程度和材料结构,但溶剂热法需高压、高温,因此对实验设备要求较高,而且通常需要较长的反应时间,来充分实现元素共掺杂和产物形貌的控制。另外,溶剂热法制备N、B共掺杂碳材料时,可能会有副反应发生,反应结束后还需对产物进行纯化和处理,以去除杂质。

热解法利用含N、B的前驱体热分解来掺杂碳材料,简单易行,相对短的时间内可大量制备材料,因此,具有高产率的优点。与溶剂热法相比,热解法不需要使用溶剂,避免了溶剂的处理和回收问题。但对原料和工艺条件有一定要求,该法存在温度难控制的问题,过高或过低的温度可能导致产率下降或无法得到预期的产物,而且产物纯度难以控制,热解过程中的反应机理通常复杂且不易确定,这给研究和优化材料合成带来了一定的困难。

球磨法则通过机械力将N、B元素引入到碳材料中,操作简单,但该方法可能导致杂质引入到材料中,影响材料的纯度和性能,而且过度的球磨可能会破坏碳材料的结构,导致材料性能的下降,在这个过程中会产生高温,可能会导致掺杂元素损失,影响材料的性能。因此,在使用球磨法制备N、B共掺杂碳材料时,需要控制好球磨参数,避免引入杂质和破坏材料结构,同时也要注意掺杂元素的损失。

因此,在选择合成方法时,需要根据具体需求综合考虑各种因素,如材料性能、成本、环保要求等,以选择最适合的方法。

1.2 影响材料性能的因素

1.2.1 掺杂元素的协同作用

一些元素具有显著的电负性差异(如N和B),通过协同偶联作用,可有效活化相邻的碳原子。引入杂原子可改善碳基体的表面性能,通过快速感应电反应,使杂原子产生赝电容,进而大幅提升碳基材料的电容性能^[26]。加入一种或多种杂原子,会导致制成的片状复合碳材料结构不同,进而影响其电化学性能。N和B的共掺杂具有协同效应,即两者共同掺杂时,碳材料性能的提升比单一掺杂更加明显。这种协同效应与N和B原子之间的电子转移和相互作用有关。LIU等^[27]以富含羟基的琼脂为碳前驱体、尿素为N源和结构导向剂、硼酸为B源、KCl/KHCO₃二元低共熔盐为反应介质,KHCO₃分解的熔融K₂CO₃可以增强与碳前驱体的相互作用,并有助于形成高度多孔的碳。首先,含羟基的琼脂和

含氨基的尿素在溶液中通过氢键形成聚合物网络,同时,H₃BO₃作为交联剂因氢键和静电相互作用,进一步增强了聚合物的机械强度^[28],在不同热解温度(θ)下制得了B、N共掺杂的多孔碳片(BN-PCS- θ);为了与BN-PCS- θ 对比,制备了未掺杂碳片(CN)、B掺杂碳片(BPC)、N掺杂碳片(NCN),其SEM图如图3所示。

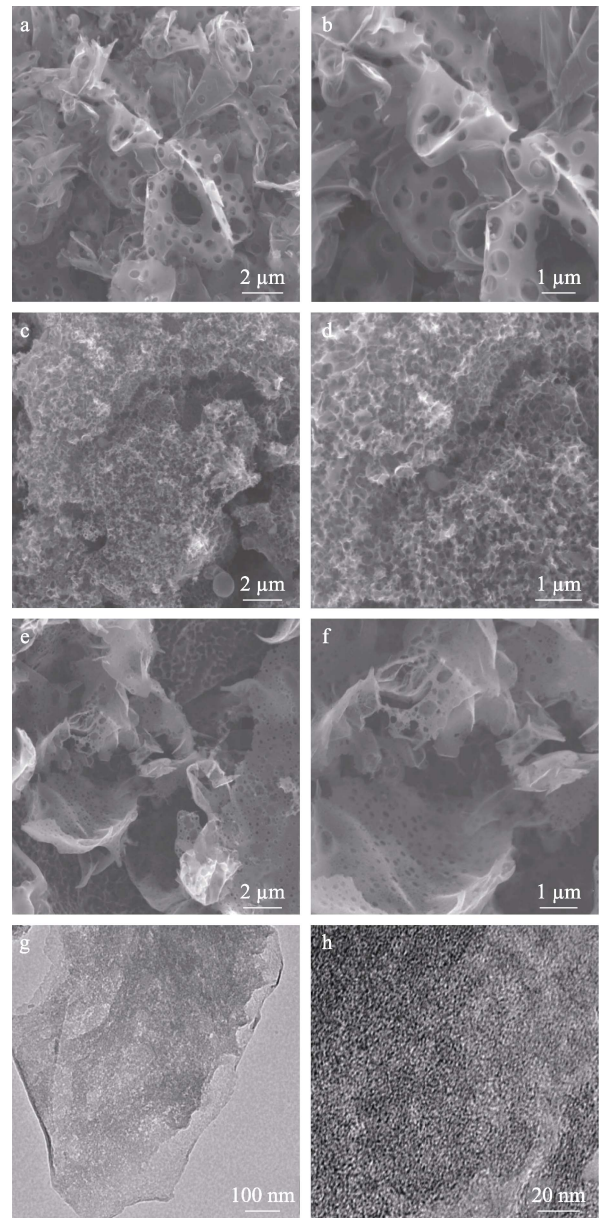


图3 CN(a、b)、BPC(c、d)、NCN(e、f)、BN-PCS-750(g)的SEM图;BN-PCS-750的TEM图(h)^[27]

Fig. 3 SEM images of CN(a, b), BPC(c, d), NCN(e, f), BN-PCS-750(g); TEM image of BN-PCS-750(h)^[27]

由图3a、b的可知,CN的孔径为300~500nm;BPC的孔径小于CN,约为80~200nm(图3c、d),这是由于H₃BO₃的加入并分解为B₂O₃;NCN比CN呈现出更松散的多孔片状结构(图3e、f),表明源自尿素的C₃N₄可作为结构导向剂诱导琼脂形成片

状结构；图 3g、h 表明，BN-PCS-750 具有分层多孔结构，且其表面的 C、O、N 和 B 分布均匀。BN-PCS-750 电极在电流密度为 100.0 和 0.5 A/g 时的恒流充放电（GCD）曲线如图 4 所示。由图 4 可知，GCD 曲线在 100.0 和 0.5 A/g 下呈近似等腰三角形，表明充放电过程具有相似的容量和效率，进而说明材料的高库仑效率。相角与频率的关系影响分子内部的振动和电子分布^[27]（图 5）。进一步说明，BN-PCS-750 电极具有快速离子解离动力学^[29]，因此，N、B 的共掺杂极大地提升了碳材料的性能，大量理论研究揭示了 N 和 B 的协同偶联效应在界面电子极化中的关键作用，主要体现在其能够显著影响界面处的电荷分布和电子行为，从而影响材料的性能^[30]。

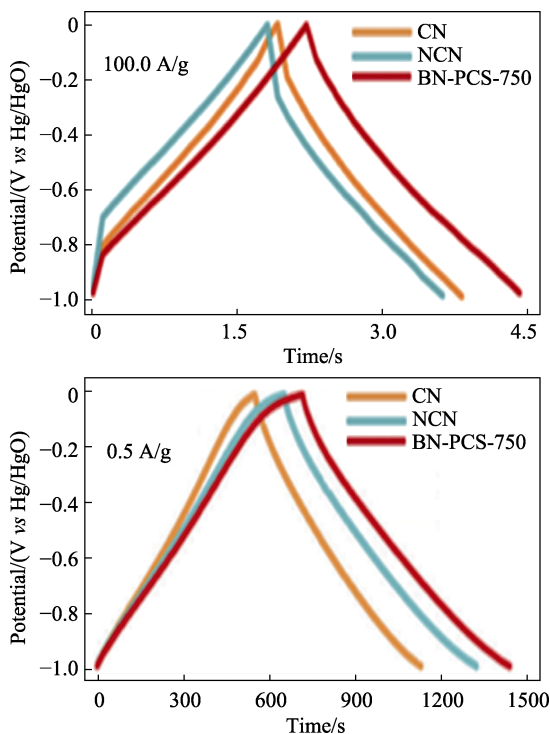


图 4 电流密度为 100.0 和 0.5 A/g 时的 GCD 曲线^[27]
Fig. 4 GCD curves at current density of 100.0 and 0.5 A/g^[27]

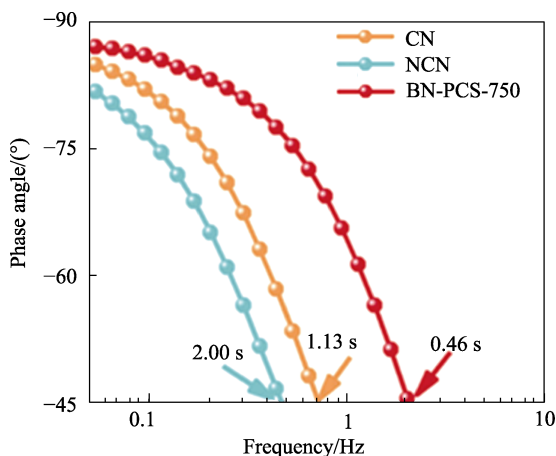


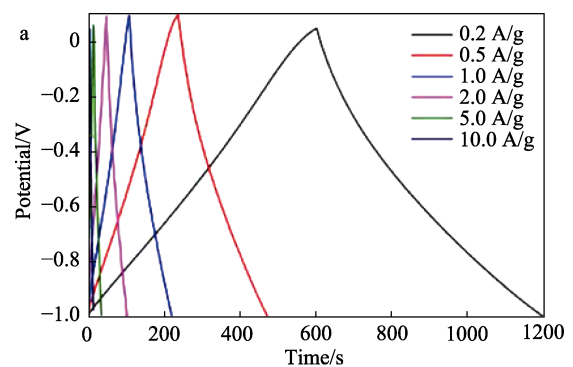
图 5 相角与频率的关系^[27]
Fig. 5 Relationship between phase angle and frequency^[27]

此外，N、B 源的掺杂比例也会影响碳材料的性能。例如：在 ZIF-8 衍生的 N、B 共掺杂碳材料中，当 B 的掺杂量适宜时，碳材料的整体性能可达到最佳^[19,30-31]。WANG 等^[32]以氨硼烷（AB）和硼酸（BA）为 B 源，在 N₂ 气氛和 1000 °C 下，制得了 B、N 掺杂碳材料（BN@C-AB 和 BN@C-BA），BN@C-AB 和 BN@C-BA 的 B 质量分数分别为 15.0% 和 16.0%。且 BN@C-AB 和 BN@C-BA 中的 N 质量分数远高于未掺杂 B 的碳材料（N@C）。B、N 掺杂碳材料的高分辨 XPS 谱图表明，B 的加入有利于防止热处理过程中由于形成 B—N 而导致的 N 损失^[33]，在 B—N 中，B 与 N 的数量关系呈现出一种特定的比例关系，即 $n(B) : n(N)$ 约为 2 : 1，表明 B 的引入有助于保留 N。与 BN@C-BA 相比，BN@C-AB 具有更大的 BET 比表面积和更小的孔体积，这为优越的电化学性能奠定了基础。BN@C-AB 和 BN@C-BA 相对大的比表面积和多孔结构将有助于提升电解质的可及性，并暴露更多的氧还原活性位点。

1.2.2 制备条件的影响

制备工艺、制备温度、压力等条件对 N、B 共掺杂碳材料的性能有很大的影响，适当的制备条件有助于实现掺杂原子的均匀分布和碳材料结构的稳定。如 ZHOU 等^[34]通过微波辅助法（MHT）和传统的水热法（HTC）制备了 N 共掺杂多孔碳材料，性能比较见图 6。MHT-20 min-10%（HBO₃ 的质量分数为 10%、微波 20 min）电极在不同电流密度下的 GCD 曲线（图 6a）表明，材料具有高库仑效率和优异的离子传输性能。图 6b 为制得的 B 和 N 掺杂的碳材料的电化学性能，其中，样品名称后面的百分数代表 HBO₃ 的质量分数，24 h 和 10 min 代表加热时间。结果表明，碳材料的比电容均随着电流密度的增加而降低，其中，MHT-20 min-10% 具有最高的比电容和优异的倍率性能。

LIU 等^[27]制备的 BN-PCS- θ 的 SEM 图及不同电流密度下的比电容如图 7 所示。



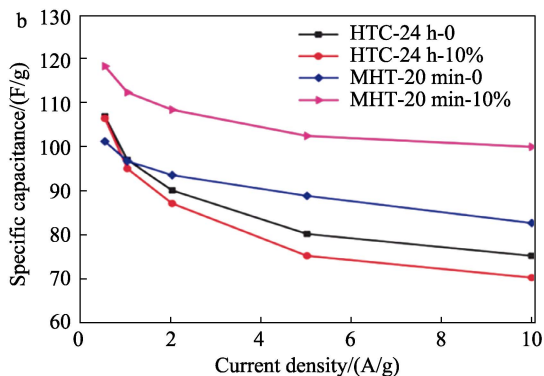


图 6 MHT-20 min-10% 电极在不同电流密度下的 GCD 曲线 (a) 及不同碳材料在不同电流密度下的比电容 (b)^[34]
Fig. 6 GCD curves of MHT-20 min-10% electrode at different current density (a) and specific capacitance of carbon materials at different current density (b)^[34]

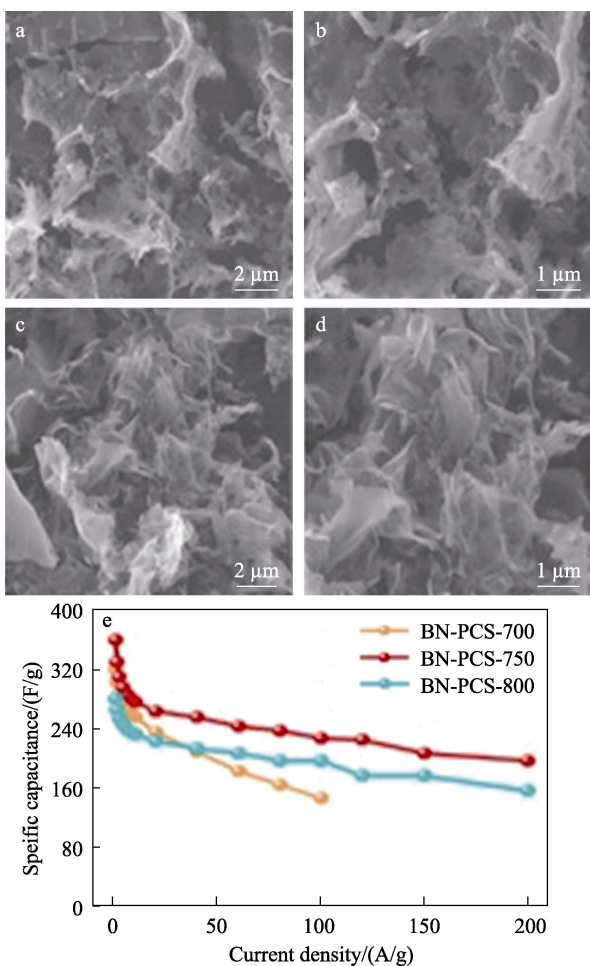


图 7 BN-PCS-700 (a, b) 及 BN-PCS-800 (c, d) 的 SEM 图; BN-PCS- θ 在不同电流密度下的比电容 (e)^[27]
Fig. 7 SEM images of BN-PCS-700 (a, b) and BN-PCS-800 (c, d); Specific capacitance of BN-PCS- θ at different current densities (e)^[27]

由图 7a~d 可知, BN-PCS-700 和 BN-PCS-800 展现出较差的孔隙结构。温度是优化片层结构的重要因素, 由图 7e 可知, BN-PCS-750 比电容高于

BN-PCS-700 和 BN-PCS-800, 表明在 750 °C 下制备的碳材料具有更优异的电化学性能。

因此, 制备 B、N 掺杂碳材料时, 选择合适的制备工艺、精细控制温度等因素, 才能确保材料具有最佳的性能。

2 N、B 共掺杂碳材料在超级电容器中的应用

与传统电池相比, 超级电容器具有功率密度高、充电/放电速率快、循环寿命长等优点, 被认为是未来储能的重要器件^[35]。根据储能与转化机理的不同, 超级电容器可分为静电电容器、双电层电容器 (EDLC) 和法拉第电容器以及混合电容器 (图 8)。根据电解液的不同, 可以分为水系超级电容器和有机系超级电容器^[36]。

将杂原子 (如 B、N、S、P) 掺杂到多孔碳材料体系中, 能有效通过可逆的法拉第反应机制, 引入赝电容行为, 进而显著增强制备材料的比电容性能^[37-39]。杂原子掺杂的碳材料由于其高的电化学活性、优异的稳定性和可持续性而在超级电容器领域引起极大的关注^[40-41]。与纯碳材料相比, 杂原子的引入显著加速了电荷转移速率, 并有效引发赝电容效应^[42]。控制掺杂的原子类型 (如 N、S、P、O、B、F 等) 和掺杂程度可以减少或改变材料表面的官能团数量和类型, 呈现优异的电化学性能^[43-44]。例如: 由于氮电负性比碳更大, 其可以调节 sp^2 杂化碳的电子结构, 从而改善表面润湿性, 移动费米能级并调节碳材料的电子结构, 增强电荷的存储能力^[26,45], 但其在拓宽这些超级电容器的电压窗口方面有限^[46]。

CUI 等^[47]通过实验和理论模拟, 证明杂原子掺杂不仅加宽了工作电压, 还提高了水系超级电容器的比电容。吸附在杂原子掺杂碳上的电解质阳离子可以有效抑制析氢反应, 这是充电过程中水分解的关键步骤, 从而拓宽了水性电解质的电压窗口。此外, 杂原子掺杂的碳材料降低了吸附能, 导致在杂原子掺杂的碳表面上存储更多的负离子, 增强了电荷的存储性能。N、B 共掺杂碳材料中的电荷存储性能增加是由于 B 和 N 可以引入氧化还原活性位点用于额外的电荷存储, 导致额外的赝电容及掺杂的碳对电解质具有更好的润湿, 增加了电极和电解质之间的相互作用, 而 B 原子取代碳位时导致费米能级向导带移动, 使得杂原子掺杂碳材料的电化学性能比纯碳材料更优越; 此外, B 和 N 的掺杂引入了含 B 和 N 的官能团, 进一步增加了赝电容, 因此, 增加了电荷存储容量^[48-51]。ZHOU 等^[34]将提取豆科植物中丰富的 N 源以及来自硼酸的 B 源掺杂到石墨烯

中,采用 MHT 和 HTC 制备了 N、B 共掺杂多孔碳,如图 9 所示,B 进入碳晶格代替 C 原子,增加了碳材料的石墨化程度,也增加了石墨烯的导电率。结果表明,多原子掺杂碳材料相对单原子掺杂会带来独特的电子分布结构,促进了超级电容器的电性能^[52]。

采用 HTC 法在 24 h 后和 MHT 法仅在 20 min 后获得类似的材料比表面积,且合成的材料具有更高的比表面积和比电容,性能更好,说明杂原子的掺杂对比电容提升有积极的影响,但取决于孔结构,如比表面积、孔体积和孔径分布等因素。

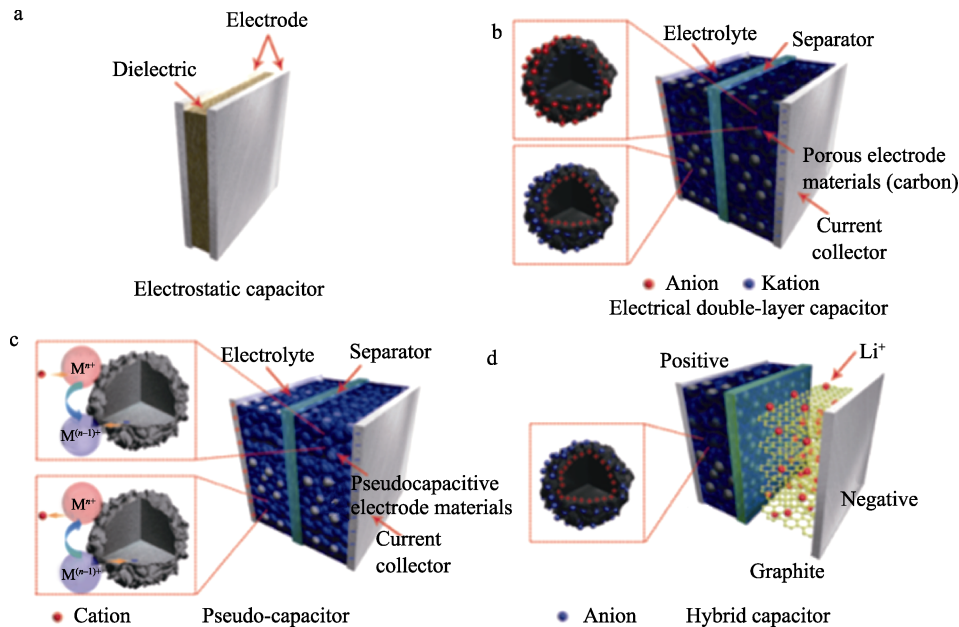


图 8 静电电容器 (a)、双电层电容器 (b)、赝电容器 (c) 及混合电容器 (d) 的示意图^[36]

Fig. 8 Schematic diagrams of electrostatic capacitor (a), electrical double-layer capacitor (b), pseudo-capacitor (c) and hybrid capacitor (d)^[36]

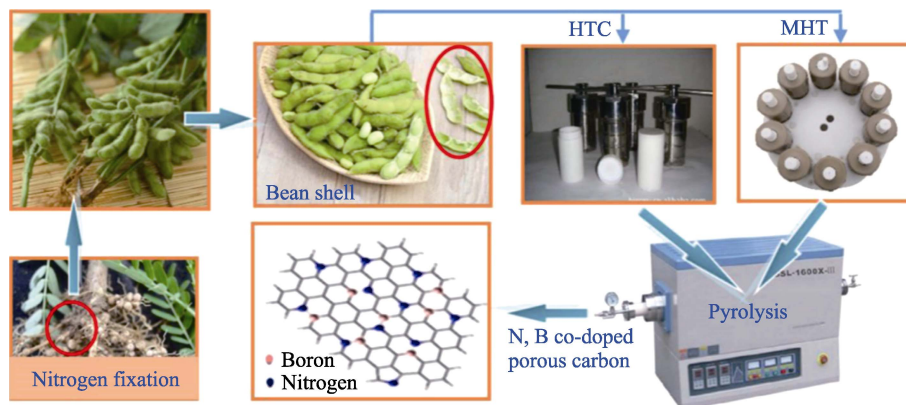


图 9 MHT 和 HTC 制备 N、B 共掺杂多孔碳的示意图^[34]

Fig. 9 Schematic diagram of preparation of N, B co-doped porous carbon by MHT and HTC^[34]

综上所述, N、B 共掺杂碳材料因其卓越的电化学性能,如大比表面积、优异的导电性和稳定性等,已成为超级电容器的理想电极材料之一。通过精确调控掺杂量和掺杂方式,进一步优化材料的孔结构、增大比表面积,提升导电性能,从而有效增强超级电容器的能量密度和功率密度。此外, N、B 共掺杂碳材料还具有良好的循环稳定性和倍率性能,这意味着在多次充放电过程中,材料的结构和性能能够保持稳定,同时也能够快速响应电流的变化,使得超级电容器具有更好的实际应用价值。

3 N、B 共掺杂碳材料在离子电池中的应用

3.1 在锂离子电池 (LIB) 中的应用

LIB 是在机动车辆和便携式电子设备中普遍应用的高效且商业化的可再充电能量存储模式。目前,石墨由于其相对低的电压、低成本、高效益和长的循环寿命而成为 LIB 中最广泛应用的负极材料。然而,鉴于其理论比容量局限于 372 mA·h/g,且对应于 Li⁺的层间扩散系数偏低,因此亟需为下一代高容量、高性能 LIB 探寻更具潜力的材料。提高碳材料

性能的有效策略是通过引入杂原子来改变其原子表面结构, 目前, 已提出几种替代的杂原子掺杂材料 (如 N 或 B 掺杂碳基材料) 作为提供大比容量和高倍率性能的负极材料^[53]。采用 N 或 B 等杂原子掺杂手段已有效用于调控碳纳米球和石墨烯的导电性、层间距离和孔可及性, 同时可在材料中引入缺陷位点, 这为 Li^+ 提供了丰富的吸附位点, 进而提升了速率循环能力^[54-55]。ZHU 等^[56]采用自组装碳纳米管、叔丁胺硼烷与 2 种不同形式的钴催化剂 (钴箔和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 加热, 分别产生 B 和 N 共掺杂的碳纳米管网络 (BN-CNN) 和石墨烯片网络 (BN-GSN)。两者均展示出较大的比表面积、丰富的锂离子存储位点、卓越的导电性能以及良好的结构稳定性, 该材料具有高达 $1017 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆比容量, 在高电流密度下具有良好的长期循环稳定性, 经过 1000 次循环后, 其比容量仍能维持在 $629 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 即使经过 2500 次循环, 其也能保持 $480 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量。比多数报道的多孔碳材料具有更低的平均电压和更高的首次循环库仑效率 (70%)。

3.2 在钾离子电池 (PIB) 中的应用

LIB 存在潜在的安全问题、高成本和锂能源有限的缺点, 这对 LIB 长期使用造成了重大挑战^[57]。与 Li 相比, K 在多种矿物中含量丰富, 低氧化还原电位使其在能源和化工等领域具有广泛的应用价值, 然而 K 存在电反应动力学差, 同时伴随着显著的体积膨胀现象, 这导致 PIB 容量受限、倍率性能差和循环寿命的不稳定^[58-59]。为解决这个问题, HU 等^[60]通过简单的模板辅助和一步碳化过程获得了 N、B 共掺杂的分级多孔碳纳米片 (BNPC), 制得的 BNPC 具有独特的多孔结构、大的比表面积和较高的掺杂程度, 该结构特征赋予其显著的钾电池存储性能, 具有高的可逆比容量 (在 100 mA/g 下 100 次循环后为 $242.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 和长循环稳定性 (在 2000 mA/g 下为 $123.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 2000 次循环后在 5000 mA/g 下为 $62.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。FENG 等^[61]在液相模板法尚不成熟的情况下提出了一种绿色且高体积电容的“泡池”多孔碳的制备方法, 制备的 B、N 共掺杂多孔碳 (BN-PC) 作为负极具有优异的性能, BN-PC 丰富的离子扩散路径和“泡池”状骨架结构赋予其结构完整性, 制得的电极展示卓越的 K^+ 存储性能 (图 10)。BN-PC 的第 2 次和第 3 次 CV 循环曲线几乎重叠, 证明了该材料的稳定性, 且在 0.05 A/g 电流密度下, 其电极的可逆放电比容量高达 $462.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。该材料经上万次循环仍保持良好的性能, 库仑效率接近 100%。

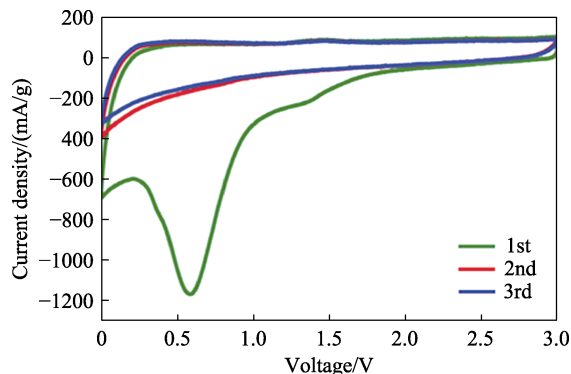


图 10 BN-PC 电极在 0.2 mV/s 时的循环伏安曲线^[61]
Fig. 10 Cyclic voltammetry curves of BN-PC electrode at 0.2 mV/s ^[61]

因此, 作为新的多孔碳制备方法, 液态模板法在构建新型多孔结构和调节杂原子掺杂方面显示出独特的优势, 为探索新型电极材料提供了更多的机会。

3.3 在锌离子电池中的应用

如今全球能源急剧消耗, 开发绿色环保、可再生能源迫在眉睫。金属-空气电池因其性能良好而受到广泛关注^[62]。这些能量转换和存储技术涉及一系列的电催化反应, 如 ORR 和 OER^[63-64]。与单一的 N 掺杂相比, N 和 B 的共掺杂中, 一种是富电子结构, 另一种是缺电子结构, 可产生独特的电子结构, 在 n 和 p 型掺杂之间具有补偿作用^[65], 如图 11 所示。

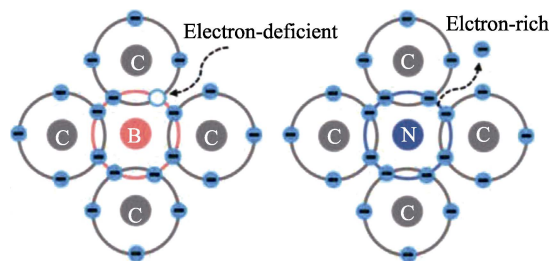


图 11 N 和 B 的电子结构示意图^[65]
Fig. 11 Schematic diagram of electronic structure of N and B^[65]

锌离子电池中, 锌-空气电池研究颇多。KANG 等^[66]开发了膨胀型阻燃剂 (IFR), 通过碳化-刻蚀的方法, 制备了 B、N 共掺杂超薄多孔碳纳米片 (BN-PCN), 并将其应用于锌空气电池。在碳化-刻蚀后, N 和 B 原子同时掺入到碳框架中, 使 BN-PCN 具有大的比表面积、高孔隙度, 进而表现出优越的电催化 ORR/OER 活性和稳定性。杂原子掺杂的碳材料催化剂不仅催化性能高, 而且在经济成本方面比 Pt 等贵金属催化剂更具优势, MUTHURASU 等^[67]利用 B、N、F 三重链状掺杂, 制备了多孔碳纳米纤维 (PCNF), 将其用于高性能锌-空气电池中, PCNF 的锌-空气可充电电池具有较长的使用寿命和

较大的最大功率密度 (151.9 mW/cm^2)。杂原子的共掺杂引入了反应中心,极大地增强了碳材料的催化活性^[68], PCNF 因三元掺杂原子的共同协作,具有突出的 ORR 和 OER 活性及在碱性和酸性条件下的耐久性,而金属位点没有显著贡献。

N、B 共掺杂碳材料对其性能的影响机理可归纳如下:(1) 电子结构调控方面, N 和 B 与 C 原子存在电负性差异, 当它们引入到碳材料中, 会导致 C 原子周围的电子云重新分布, 这种重新分布可调控 C 材料的电子结构, 从而改变其导电性、光学性质等;(2) 在化学键合与缺陷形成方面, N、B 可能会取代 C 原子位置, 形成替位缺陷, 这些缺陷不仅能为碳材料带来新的活性位点, 还可能影响碳材料的电子传输和化学反应活性;(3) 在表面性质变化方面, 共掺杂能够改变碳材料的表面化学性质, 如表面能、润湿性等, 进而影响与其他物质的相互作用和界面性质。

N、B 共掺杂碳材料作为各类电池负极的优势在于其独特的电子结构和化学性质。N 和 B 的引入可以调控碳材料的电子结构和表面化学性质, 从而提高其对离子的吸附和脱附能力, 使材料在充放电过程中具有更好的稳定性和可逆性, 有助于提高电池的循环寿命和功率密度。此外, N、B 共掺杂碳材料还具有良好的离子扩散性能, 使得电池的倍率性能和充放电速度提高, 该材料还能够与其他材料复合, 以进一步提高其电化学性能, 形成协同效应, 提高材料的导电性、比表面积和结构稳定性, 从而进一步提升锂离子电池的综合性能。

4 结束语与展望

N、B 共掺杂碳材料是在储能领域备受关注的新型材料, 其独特的结构和性质使其具备优异的电化学性能, 并展现出储能材料的应用潜力。在“十四五”规划中, 中国明确提出了要加快新材料等产业的发展, 推动制造业向高端化、智能化、绿色化方向发展, 这为 N、B 共掺杂碳材料的发展提供了重要的政策保障和支持。尽管国内在 N、B 共掺杂碳材料的研究方面取得了一些进展, 但与国外相比, 还存在一些技术上的瓶颈。如合成工艺还不够完善, 一些研究机构和企业创新力不足, 以及对 N、B 共掺杂碳材料的认知度不高。未来, 通过深入研究与优化制备工艺、拓展应用领域、建立标准化评价体系、加强产学研合作和提高市场认知度等措施, 有望推动 N、B 共掺杂碳材料在未来商业化进程中取得更大的成功。N、B 共掺杂碳材料因其卓越的性能, 在当前资源高效利用及绿色、可再生新能源材料领

域展现出了独特的优势与魅力。

参考文献:

- [1] ZHANG T, LOW J X, KOH K, *et al.* Mesoporous TiO₂ comprising small, highly crystalline nanoparticles for efficient CO₂ reduction by H₂O[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1): 531-540.
- [2] WANG J, HAN W Q. A review of heteroatom doped materials for advanced lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(2): 2107166.
- [3] HOU T Z, CHEN X, PENG H J, *et al.* Design principles for heteroatom-doped nanocarbon to achieve strong anchoring of polysulfides for lithium-sulfur batteries[J]. Small, 2016, 12(24): 3283-3291.
- [4] YUAN H D, ZHANG W K, WANG J G, *et al.* Facilitation of sulfur evolution reaction by pyridinic nitrogen doped carbon nanoflakes for highly-stable lithium-sulfur batteries[J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 1-9.
- [5] ZHANG S S. Heteroatom-doped carbons: Synthesis, chemistry and application in lithium/sulphur batteries[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2015, 2(12): 1059-1069.
- [6] SHI H, SHEN Y F, HE F, *et al.* Recent advances of doped carbon as non-precious catalysts for oxygen reduction reaction[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(38): 15704-15716.
- [7] WANG X Y (王小宇), GAO Y (高仪), LIU Y P (刘耀鹏), *et al.* N and P co-doped lotus root bio-carbon materials for electrochemical sensing of rutin[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(7): 1544-1552.
- [8] XING Z, JU Z C, ZHAO Y L, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries[J]. Sci Rep, 2016, 6: 26146.
- [9] XU Y, ZHANG C L, ZHOU M, *et al.* Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 1720.
- [10] LUAN Y T, HU R, FANG Y Z, *et al.* Nitrogen and phosphorus dual-doped multilayer graphene as universal anode for full carbon-based lithium and potassium ion capacitors[J]. Nanomicro Lett, 2019, 11(1): 30.
- [11] NIU J, LIANG J J, SHAO R, *et al.* Tremella-like N, O-codoped hierarchically porous carbon nanosheets as high-performance anode materials for high energy and ultrafast Na-ion capacitors[J]. Nano Energy, 2017, 41: 285-292.
- [12] GONG S, WANG Q. Boron-doped graphene as a promising anode material for potassium-ion batteries with a large capacity, high rate performance, and good cycling stability[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(44): 24418-24424.
- [13] DU L Y, WU Q, YANG L J, *et al.* Efficient synergism of electrocatalysis and physical confinement leading to durable high-power lithium-sulfur batteries[J]. Nano Energy, 2019, 57: 34-40.
- [14] KOH K, MENG Y Y, HUANG X X, *et al.* N- and O-doped mesoporous carbons derived from rice grains: Efficient metal-free electrocatalysts for hydrazine oxidation[J]. Chem Commun, 2016, 52(93): 13588-13591.
- [15] ZUO H Z, WEI W F, YANG Z F, *et al.* Performance enhancement of carbon/copper composites based on boron doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 876: 160213.
- [16] XU Z L, KIM J K, KANG K. Carbon nanomaterials for advanced lithium sulfur batterie[J]. Nano Today, 2018, 19: 84-107.
- [17] LI D G, DUAN X G, SUN H Q, *et al.* Facile synthesis of nitrogen-doped graphene *via* low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation [J]. Carbon, 2017, 115: 649-658.
- [18] ULLAH S, HASAN M, TA H Q, *et al.* Synthesis of doped porous 3D graphene structures by chemical vapor deposition and its applications [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(48): 1904457.
- [19] VAN NGUYEN C, LEE S, CHUNG Y G, *et al.* Synergistic effect of metal-organic framework-derived boron and nitrogen heteroatom-doped three-dimensional porous carbons for precious-metal-free catalytic reduction of nitroarenes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 257: 117888.
- [20] LIBRA J A, RO K S, KAMMANN C, *et al.* Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the

- chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. *Biofuels*, 2014, 2(1): 71-106.
- [21] SIDDIQUI M T H, NIZAMUDDIN S, BALOCH H A, *et al.* Synthesis of magnetic carbon nanocomposites by hydrothermal carbonization and pyrolysis[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(3): 821-844.
- [22] MOUMANEIX L, FONTANA S, DOSSOT M, *et al.* Nitrogen-doped graphenic foam synthesized by solvothermal-based process: Effect of pyrolysis temperature on the material properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 300: 110165.
- [23] HUANG L Q, GU Z L, HE W Q, *et al.* Solvothermal synthesis and pyrolysis toward heteroatom-doped carbon microspheres for zinc-ion hybrid capacitors[J]. *Small*, 2024, 20(14): 2308788.
- [24] CHEN Z, HOU L Q, CAO Y, *et al.* Gram-scale production of B, N co-doped graphene-like carbon for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 937-944.
- [25] YANG F, CAO Y, CHEN Z, *et al.* Large-scale preparation of B/N co-doped graphene-like carbon as an efficient metal-free catalyst for the reduction of nitroarenes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2718-2725.
- [26] GU J W, WANG H F, LI S, *et al.* Tuning pyridinic-N and graphitic-N doping with 4,4'-bipyridine in honeycomb-like porous carbon and distinct electrochemical roles in aqueous and ionic liquid gel electrolytes for symmetric supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635: 254-264.
- [27] LIU H C, ZHU S, ZHANG Y, *et al.* Unveiling superior capacitive behaviors of one-pot molten salt-engineered B, N co-doped porous carbon sheets[J]. *Small*, 2023, 19(40): 2204119.
- [28] SUN Y K, XU D, WANG S R. Self-assembly of biomass derivatives into multiple heteroatom-doped 3D-interconnected porous carbon for advanced supercapacitors[J]. *Carbon*, 2022, 199: 258-267.
- [29] LU Z J, LIU X L, WANG T, *et al.* S/N-codoped carbon nanotubes and reduced graphene oxide aerogel based supercapacitors working in a wide temperature range[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 638: 709-718.
- [30] AHSAN M A, HE T, EID K, *et al.* Controlling the interfacial charge polarization of MOF-derived 0D-2D vdW architectures as a unique strategy for bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(3): 3919-3929.
- [31] CHEN X D, XIE Y K, SHAO Y X, *et al.* Facile synthesis of boron and nitrogen dual-doped hollow mesoporous carbons for efficient reduction of 4-nitrophenol[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(36): 42598-42604.
- [32] WANG X F, HAN C, LI H T, *et al.* Fabrication of monodispersed B, N co-doped hierarchical porous carbon nanocages through confined etching to boost electrocatalytic oxygen reduction[J]. *Nano Research*, 2022, 16(1): 290-298.
- [33] WEI P, LI X G, HE Z M, *et al.* Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130134.
- [34] ZHOU Y L, YAN W, YU X Y, *et al.* Boron and nitrogen co-doped porous carbon for supercapacitors: A comparison between a microwave-assisted and a conventional hydrothermal process[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 32: 101706.
- [35] ZHONG C, DENG Y D, HU W B, *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(21): 7484-7539.
- [36] QIAN W J (钱文静). Application of heteroatom doped carbon materials and their composites in supercapacitors[D]. Suzhou: Suzhou University (苏州大学), 2018.
- [37] WEI H M, CHEN J, FU N, *et al.* Biomass-derived nitrogen-doped porous carbon with superior capacitive performance and high CO₂ capture capacity[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 266: 161-169.
- [38] KANG X N, ZHU H, WANG C Y, *et al.* Biomass derived hierarchically porous and heteroatom-doped carbons for supercapacitors[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 509: 369-383.
- [39] ZHOU M, GOMEZ J, LI B L, *et al.* Oil tea shell derived porous carbon with an extremely large specific surface area and modification with MnO₂ for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Applied Materials Today*, 2017, 7: 47-54.
- [40] DING J, HU W B, PAEK E, *et al.* Review of hybrid ion capacitors: From aqueous to lithium to sodium[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(14): 6457-6498.
- [41] YAN J H, DONG K Q, ZHANG Y Y, *et al.* Multifunctional flexible membranes from sponge-like porous carbon nanofibers with high conductivity[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5584.
- [42] JIN H L, FENG X, LI J, *et al.* Heteroatom-doped porous carbon materials with unprecedented high volumetric capacitive performance [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(8): 2397-2401.
- [43] PENG H P, YAO B, WEI X J, *et al.* Pore and heteroatom engineered carbon foams for supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(19): 1803665.
- [44] LIN T Q, CHEN I W, LIU F X, *et al.* Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. *Science*, 2015, 350(6267): 1508-1513.
- [45] CHEN J F, HAN Y L, KONG X H, *et al.* The origin of improved electrical double-layer capacitance by inclusion of topological defects and dopants in graphene for supercapacitors[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(44): 13822-13827.
- [46] YU M H, LIN D, FENG H B, *et al.* Boosting the energy density of carbon-based aqueous supercapacitors by optimizing the surface charge[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(20): 5454-5459.
- [47] CUI C X, GAO Y, LI J, *et al.* Origins of boosted charge storage on heteroatom-doped carbons[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(20): 7928-7933.
- [48] LIU Y, GUO H. Current distribution in B- and N-doped carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(11): 115401.
- [49] SAWANT S V, PATWARDHAN A W, JOSHI J B, *et al.* Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications-A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131616.
- [50] SHINDE P A, CHODANKAR N R, ABDELKAREEM M A, *et al.* Nitridation-induced *in situ* coupling of Ni-Co₄N particles in nitrogen-doped carbon nanosheets for hybrid supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131888.
- [51] HUANG S, MA D D, WANG X, *et al.* A space-sacrificed pyrolysis strategy for boron-doped carbon spheres with high supercapacitor performance[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 608(1): 334-343.
- [52] ZHAO G Y, CHEN C, YU D F, *et al.* One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 547-555.
- [53] THAKUR A K, KURTYKA K, MAJUMDER M, *et al.* Recent advances in boron-and nitrogen-doped carbon-based materials and their various applications[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(11): 2101964.
- [54] MA L B, CHEN R P, HU Y, *et al.* Hierarchical porous nitrogen-rich carbon nanospheres with high and durable capabilities for lithium and sodium storage[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(41): 17911-17918.
- [55] ZENG G, ZHOU B L, YI L C, *et al.* Green and facile fabrication of hierarchical N-doped porous carbon from water hyacinths for high performance lithium/sodium ion batteries[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(4): 855-861.
- [56] ZHU J L, WEI P C, KEY J L, *et al.* Self-assembled and well separated B and N co-doped hierarchical carbon structures as high-capacity, ultra-stable, LIB anode materials[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(2): 478-487.
- [57] HAN C X, CHEN G S, MA Y, *et al.* Strategies towards inhibition of aluminum current collector corrosion in lithium batteries[J]. *Energy Materials*, 2023, 3(6): 300052.
- [58] BIN D S, LIN X J, SUN Y G, *et al.* Engineering hollow carbon architecture for high-performance K-ion battery anode[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(23): 7127-7134.
- [59] WU C H, OU J Z, HE F Y, *et al.* Three-dimensional MoS₂/carbon sandwiched architecture for boosted lithium storage capability[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104061.
- [60] HU Y, TANG C, L H T, *et al.* B-incorporated, N-doped hierarchically porous carbon nanosheets as anodes for boosted potassium storage capability[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(1): 480-485.
- [61] FENG W T, FENG N Y, LIU W, *et al.* Liquid-state templates for constructing B, N co-doping porous carbons with a boosting of potassium-ion storage performance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(4): 2003215.