第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200672

综 合 评 述

先进碳材料在钾离子电池中的应用

王学慧，张文哲，王焕磊，时　婧，黄明华

(中国海洋大学材料科学与工程学院，山东 青岛 266100)

摘　要：钾离子电池(KIB)因具有能量密度高、钾储量丰富以及成本低等优势，有望替代锂离子电池(LIB)成为新一代储能器件。在众多材料中，碳材料由于具有廉价易得、环保等优点被认为是极具潜力的 KIB 负极材料，然而其在充放电过程产生巨大的体积膨胀和结构变形令电池具有较低的可逆容量、较差的倍率性能及循环稳定性。为提高碳材料储钾能力，改善 KIB 性能，目前常采用掺杂杂原子、石墨层间距调控、碳结构和形貌设计等手段对碳材料进行改性。本工作综述了不同类型碳材料(石墨、石墨烯、硬碳、软碳和多孔碳)作为 KIB 负极的最新研究进展，对其面临的挑战及前景进行了讨论并展望了 KIB 的未来发展方向。

关键词：钾离子电池；负极；碳材料
中图分类号：TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1091–14
网络出版时间：2021–04–06

Application of Advanced Carbon Materials for Potassium-Ion Batteries

WANG Xuehui, *ZHANG Wenzhe*, *WANG Huanlei*, *SHI Jing*, *HUANG Minghua*
(School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: Potassium-ion batteries (KIB) are expected to replace lithium-ion batteries (LIB) as a new generation of energy storage devices due to their high energy density and abundant potassium resources. Carbon material is considered as a potential KIB anode material due to its low cost, easy availability and environment friendly. However, the development of carbon materials for KIB is restricted due to the presence of some problems (*i.e.*, huge volume expansion and structural deformation during intercalation/deintercalation process), thus leading to low reversible capacity, inferior rate performance, and poor cycling stability. In order to solve the problems and increase the KIB performance, some approaches were summarized, such as heteroatom doping, structural designing and so on. This review summarized recent research progress on different types of carbon anode materials for KIB, including graphite, graphene, hard carbon, soft carbon and porous carbon. In addition, the critical issues, challenges, and perspectives for the development of KIB were also proposed.

Keywords: potassium-ion batteries; anode material; carbon material

锂离子电池(LIB)具有能量密度高、循环性能稳定等优点，已成为便携式电子设备、电动工具、电动汽车等领域最先进的存储技术之一[1–2]，多种新型材料在 LIB 中也已得到广泛研究[3–5]。然而，锂在地壳中储量仅有 0.001 7%，南美洲拥有全球储量的约 70%，含量低、分布不均将导致未来锂价格的上涨和 LIB 产业链占比的下降。鉴于此，相对廉价的钠离子电池(NIB)与钾离子电池(KIB)越来越受到研究者的重视[6–10]。

收稿日期：2020–09–03。　修订日期：2020–10–22。
基金项目：中央高校基本科研业务费专项(201822008，201941010)；山东省重点研发计划(公益类科技攻关)(2019GGX102038)；青岛市应用基础研究计划(19-6-2-77-cg)。
第一作者：王学慧(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：王焕磊(1983—)，男，博士，教授；
时　婧(1987—)，女，博士，副教授；
黄明华(1978—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–09–03.　**Revised date:** 2020–10–22.
First author: WANG Xuehui (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 17865316709@163.com
Correspondent author: WANG Huanlei (1983–), male, Ph.D., Professor;
SHI Jing (1987–), female, Ph.D., Associate Professor;
HUANG Minghua (1978–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: huanleiwang@ouc.edu.cn; shijing@ouc.edu.cn;
huangminghua@ouc.edu.cn

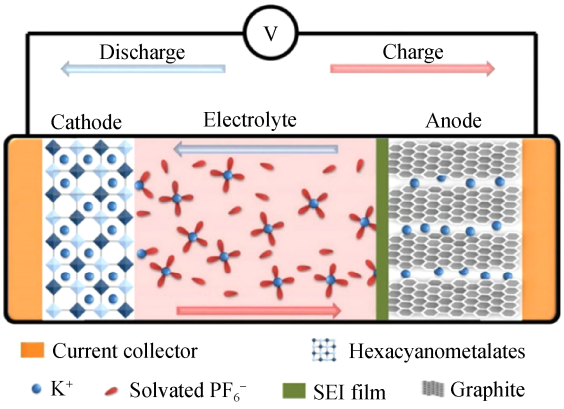
表 1 锂、钠和钾参数对比[11–12]

Table 1 Comparison of parameters between lithium, sodium, and potassium[11–12]

Category	Atomic number	Mass fraction of crust abundance/%	Ionic radius/nm	Potential *vs*. SHE/V	Stokes' radius in PC/nm	Cost of carbonate/($·ton^{-1})
Lithium	3	0.001 7	0.076	–3.04	0.48	23 000
Sodium	11	2.300 0	0.102	–2.71	0.46	200
Potassium	19	1.500 0	0.138	–2.93	0.36	1 000

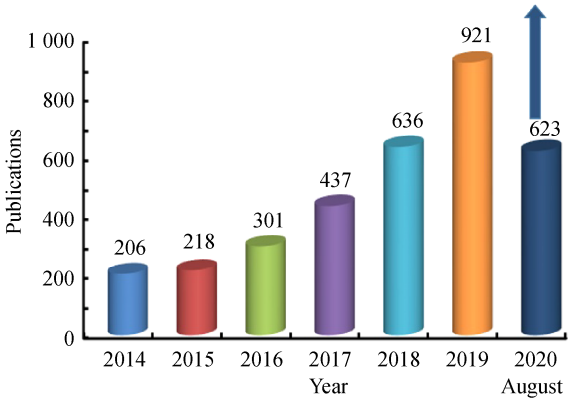
SHE is standard hydrogen electrode; PC is propylene carbonate.

锂、钠、钾属同一主族，理化性质相似。如图 1a 所示，KIB 在充放电过程中表现出与 LIB 相似的"摇椅"式储能机理，因此可以借鉴 LIB 成熟的制造工艺。此外，如表 1 所示，地壳中钠与钾的储量远高于锂，钠盐和钾盐的价格也明显低于锂盐，加之 NIB 和 KIB 可使用质量轻、价格低的铝作负极集流体，使 NIB 和 KIB 的制造成本低于 LIB。与 NIB 与 LIB 相比，KIB 还具有以下优势(表 1)：1) 钾的标准电极电势为−2.93 V，略低于钠(−2.71 V)，与锂(−3.04 V)相近，相对较低的电极电势使得 KIB 具有较宽的电压窗口和较高能量密度；2) 与 Na^+、Li^+ 相比，较低的 Lewis 酸性导致 K^+具有较小的 Stoke 半径，使 K^+在电解液中以及电极/电解液界面具有较高的离子迁移率和离子电导率[13]，同时具有较高的扩散系数[14]。结合多种优势的 KIB 作为新一代储能器件愈发成为研究热点(图 1b)。



SEI is solid electrolyte interface.

(a) Schematic illustration of a "rocking-chair" KIB[15]



(b) Number of publications on KIB according to Web of Science (as of August 2020)

图 1 KIB 结构示意以及 Web of Science 上关于钾离子电池(KIB)的文献数量

Fig. 1 Schematic illustration of potassium-ion batteries (KIB) and the number of publications on KIB by Web of Science

然而，KIB 发展的最大阻碍在于 K^+半径(0.138 nm)远大于 Li^+(0.076 nm)，致使其在充放电过程中极易引起巨大的体积变化，导致活性物质结构受损，电池容量迅速降低，寿命及循环稳定性较差。为提高电池性能，寻找适合 K^+嵌入/脱嵌的负极材料尤为重要。KIB 负极材料主要包括：合金材料[16–17]、碳材料[7, 18–19]、过渡金属氧化物/硫化物[6, 20–21]等，其中碳材料由于储量丰富、低成本、无毒、高电子传导率等优点被广泛研究。本工作总结了现阶段碳材料作为 KIB 负极的最新研究进展，对不同类型碳材料的电化学性能及前景进行了讨论，并对 KIB 未来研究方向进行了展望。

1 碳材料储钾机理

Jian 等[22]在 2015 首次报道了 K^+可以通过可逆的嵌入/脱嵌在石墨层间进行储存，并可以通过形成一阶钾插层石墨 KC_8 产生 279 mA·h/g 的理论容量，自此，碳材料作为 KIB 负极材料得到广泛研究。碳材料主要包括石墨[23]、石墨烯[18]、硬碳[24–25]、软碳[26]、多孔碳[7]等，不同类型的碳材料具有不同的组成和微观结构，因此具有不同的储钾能力和储钾机理。对于 KIB 而言，碳材料的储钾机制主要包括 2 种：扩散行为(嵌入/脱嵌过程)与电容行为(吸附/脱吸附过程)。

1.1　碳材料的扩散行为储钾

对于扩散行为而言，大尺寸 K^+嵌入本征层间距(0.335 4 nm)较窄的碳材料时会产生高达 61%的体积膨胀[22]，组装成电池后，过大的体积膨胀将使活性材料与集流体之间失去接触，导致界面电阻增大的同时恶化电池性能。此外，K^+嵌入碳材料层间时，层间的 van der Waals 力以及 K^+与层间电子云的相互作用会限制 K^+的扩散速率，较窄的层间距也会影响 K^+的嵌入/脱嵌，降低 KIB 的倍率性能，因此制备大层间距碳材料可以减小 K^+的扩散阻力，提高电池速率。

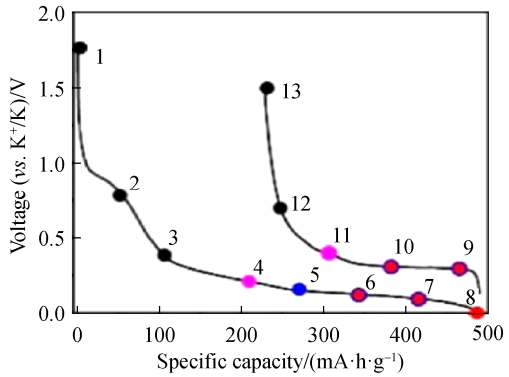
碳材料的尺寸也会对 KIB 性能产生重要影响，过大的尺寸将增加 K^+扩散距离。采用材料纳米化的改性手段可以有效解决上述问题，从纳米尺度上对材料结构进行调控能显著缩短 K^+的扩散长度，并且纳米材料较体相材料而言能适应更大的形变，可以有效缓解充放电过程中产生的体积膨胀，维持电极结构的同时提高电池寿命。

1.2　碳材料的电容行为储钾

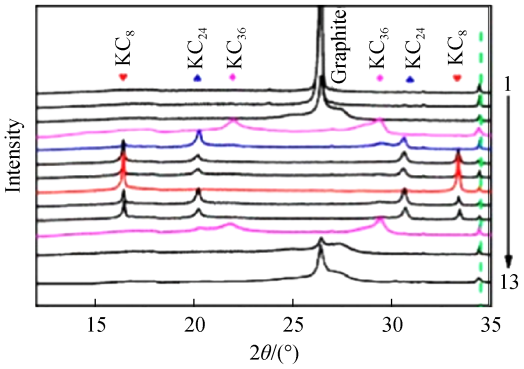
对于电容行为而言，其本质是 K^+在碳材料表面、孔隙和缺陷等位置的吸附和脱吸附。由于离子的吸/脱附不会对电极结构造成损害，同时不受碳层间距和 KC_8 理论容量的影响，这一过程往往会使电池的倍率性能、循环寿命以及储钾容量得到提高。扩大碳材料的表面积可以为 K^+吸附提供活性位点，促进电容储钾行为，提高电池容量。但是在第 1 圈循环过程中，过大的表面积将消耗大量电解液形成固态电解质膜(SEI)，导致不可逆的容量损失和较低的首圈 Coulomb 效率(ICE)。

2　石墨负极材料

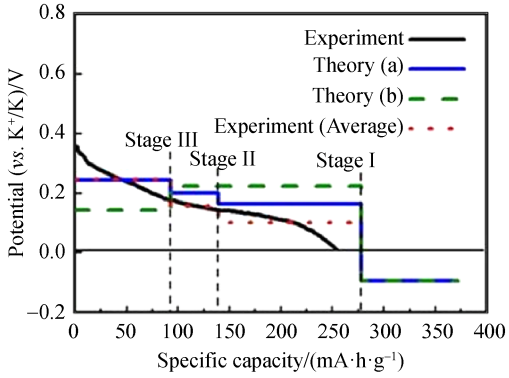
石墨材料具有良好的导电性以及稳定的化学性质，通过形成 LiC_6 可以产生高达 372 mA·h/g 的可逆容量[27]，在 LIB 中得到广泛应用。当用作 KIB 负极时，石墨较低的 K^+嵌入/脱嵌平台电位可以提升电池的工作电压和能量密度，同时阻止钾枝晶形成，使电池的安全性能显著提升[28]。Jian 等[22]首次将石墨用作 KIB 负极材料，产生了高达 273 mA·h/g 的可逆容量，非原位 X 射线衍射(XRD)测试结果表明，在 K^+插入石墨层间过程中存在着 $C \rightarrow KC_{36} \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_8$ 的 3 阶段相变过程，如图 2a 和图 2b 所示。随后，Luo 等[29]通过实验与密度泛函理论(DFT)计算相结合的方法，进一步探究了钾在石墨中的储存机理。由于采用了不同的计算方法，作者认为由 $C \rightarrow KC_{24} \rightarrow KC_{16} \rightarrow KC_8$ 的相变储钾机制更合理，如图 2c 和图 2d 所示。



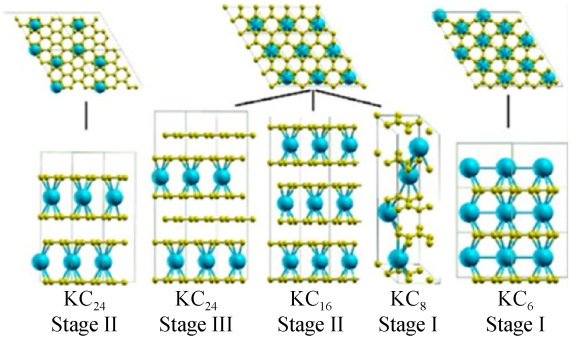
(a) First charge/discharge potential profiles of a graphite electrode[22]



(b) *Ex situ* XRD patterns of a graphite electrode at selected charge/discharge states[22]



(c) Density functional theory calculated potential profile for K ions intercalation into graphite[29]



(d) Schematic illustration of the different stages of K-intercalated graphite[29]

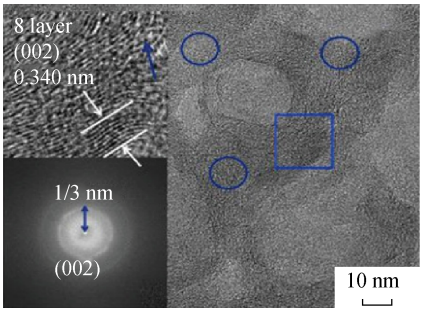
图 2　石墨储钾机理

Fig. 2　Mechanism of potassium storage in graphite

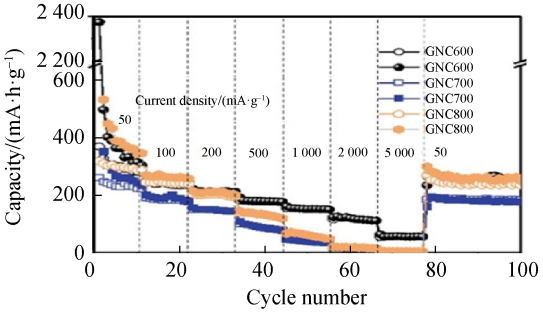
如上所述，石墨主要通过 K^+嵌入层间形成不同阶钾插层石墨进行 K^+的储存，同时可以产生较高的理论容量。但是在形成 KC_8 时伴随着高达 61%的体积膨胀，远高于 LiC_6(10%)，巨大的体积膨胀会对电极的完整性造成损害，使电池即使在低电流密度的充放电条件下，石墨电极仍具有较差的倍率性能与循环稳定性[30]。同时，大尺寸 K^+在石墨层间的嵌入/脱嵌过程缓慢，尤其是在大电流测试条件下，这将导致电池容量迅速降低、倍率性能较差。

目前，研究人员发现可以通过优化电解液和黏结剂来提高石墨电极的结构稳定性，增强其储钾能力。如，与使用碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯(EC:DEC)或碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯(EC:DMC)的电池相比，使用碳酸乙烯酯:碳酸丙烯酯(EC:PC)作为电解液的 KIB 的 ICE 从 47.0%或 42.7%提高到 66.5%，且循环稳定性得到提升[31]；在 20 mA/g 的电流下，使用海藻酸钠作为黏结剂时的 ICE 为 66.5%，远高于 44.5%的聚偏氟乙烯[31]。

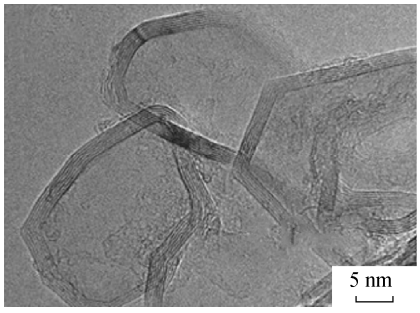
除上述方法外，通过增加缺陷含量、扩大碳层间距、形貌控制等对石墨进行结构设计，能有效缓解循环过程中的体积膨胀，提高石墨负极的综合性能。如，Zhang 等[23]制备了具有丰富缺陷的石墨纳米碳(GNCs)，如图 3a 所示。GNCs 具有的空心气泡结构有利于调节循环过程中的体积变化，维持电极结构；合适的碳化温度引入大量缺陷将促进 K^+的快速扩散、增加电容储钾行为，提高电池倍率性能与容量。如图 3b 所示，600 ℃合成的产物(GNC600)在 50 mA/g 下的容量为 280 mA·h/g，即使在 1 000 mA/g 的电流密度下仍有 152 mA·h/g 的高容量，同时表现出良好的循环性能。Cao 等[32]通过对



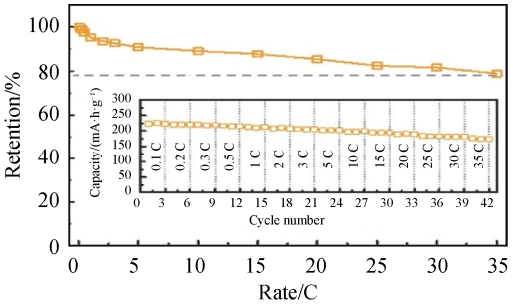
(a) HRTEM image of GNC600[23]



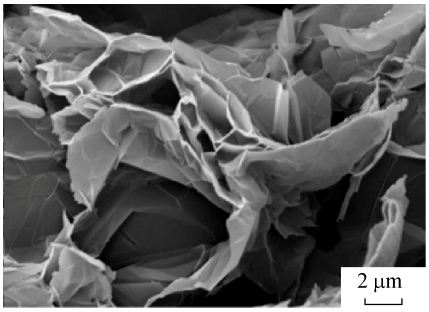
(b) Rate performance of GNC600[23]



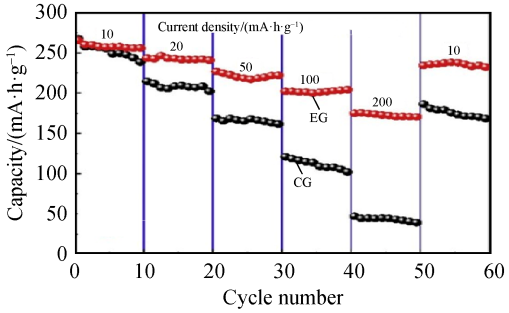
(c) HRTEM image of CNC[32]



(d) Retention of depotassiation capability with rate capability of CNC[32]



(e) SEM micrograph of EG[33]



(f) Rate capability of EG[33]

GNC 600, GNC 700, GNC 800 are nitrogen-doped graphitic nanocarbons prepared at 600, 700, 800 ℃ respectively; CNC is graphitic carbon nanocage; EG is expanded graphite; CG is commercial graphite.

图 3 GNC600、CNC 及 EG 样品的形貌与电化学性能

Fig. 3 Morphology and electrochemical properties of GNC600, CNC, and EG samples

炭黑的高温处理制得了高度石墨化碳纳米笼(CNC)，如图 3c 所示，特殊的笼状结构能有效避免石墨层间滑移，在循环过程中维持电极结构，提高电池寿命；相互连接的 CNC 形成的三维(3D)导电网络能够缩短 K^+扩散距离，促进电荷转移，实现更好的电化学动力学，这种具有笼状结构的材料用于 KIB 时表现出良好的倍率性能与较高的容量，如图 3d 所示。An 等[33]将价廉易得的膨胀石墨(EG)应用于 KIB，其增大的层间距(0.387 nm)能有效减小循环过程中电极的体积变化，使制备的 KIB 表现出更好的循环寿命与倍率性能，如图 3e 和图 3f 所示。

通过形成 KC_8，石墨表现出较高的理论储钾容量，选择合适电解液和黏结剂将提升其储钾能力。更重要的是，如何结合结构设计容纳更多 K^+的可逆嵌入/脱嵌并提高电池寿命应成为研究重点，同时也要考虑石墨电极的倍率性能及生产成本等因素。

3　石墨烯负极材料

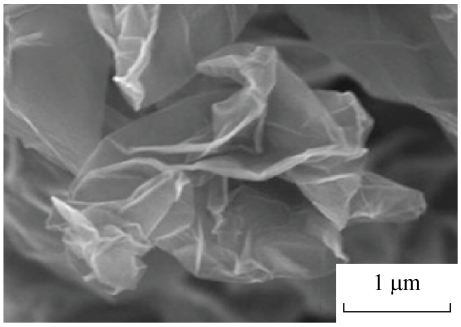
石墨烯作为一种二维碳材料，因其具有独特的物化性质，如比表面积大、机械强度高、导电性好等，广泛应用于储能领域[18, 34–35]。与在循环过程中易造成体积变化的扩散行为不同，石墨烯主要通过电容行为进行 K^+的储存。由于 K^+可以吸附在石墨烯层的两侧，因此更易接近石墨烯结构中的储钾位点，导致石墨烯可能具有比石墨更高的储钾容量[15]，同时这种表面主导的电荷储存机制不会造成电极体积膨胀，使电池的循环寿命增加。Luo 等[29]首次将具有丰富表面官能团的还原氧化石墨烯(RGO)薄膜用作 KIB 负极时表现出比石墨更高的可逆容量，但可能由于 RGO 的低导电性导致 KIB 倍率性能较差。事实上，具有紧密堆积结构的纯石墨烯用作负极时表现出与 K^+较低的结合能和较高的能垒，这将阻止 K^+在石墨烯表面的扩散[36–38]，导致 KIB 的电化学性能并不理想。

最近研究表明，在石墨烯中引入大量缺陷可以增强其电容储钾能力，提高电池综合性能。在各种方法中，杂质原子掺杂可以调节石墨烯电极的湿润性、扩大层间距，从而降低离子扩散阻力，提高扩散速率，在 KIB 中得到广泛应用。例如，Lee 等[39]通过气溶胶喷雾操作结合还原和低温空气活化制备了活化皱褶石墨烯(A-CG)，如图 4a 所示。活化过程增加了 A-CG 结构中的氧含量和化学/结构缺陷，这些含氧官能团与额外的缺陷将促进 K^+在电极表面与近表面的可逆吸附，从而表现出较高的容量与较好的倍率性能；而未经活化的皱褶石墨烯(CG)具有更有序的结构、更少的缺陷，其容量主要来源于 K^+的扩散行为，在循环中产生较大的体积膨胀与结构变形，导致电池容量迅速降低，如图 4b 所示。

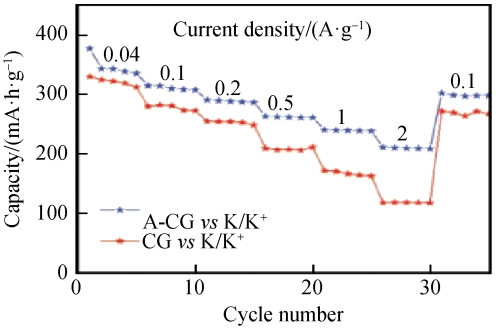
除 O 掺杂以外，N 由于相对容易与 C 发生化学键合而成为研究最多的杂原子[30, 40]，石墨烯中掺 N 可以产生额外的缺陷作为 K^+储存位点，促进 K^+吸附，提高电池容量，同时优化电子结构，提高材料的导电性。Ju 等[40]开展了将富氮石墨烯(FLNG)作为 KIB 负极材料的研究，如图 4c 所示，薄片状结构与氮掺杂引入的缺陷显著缩短了 K^+的扩散距离，使材料在 50 mA/g 循环 60 圈之后依旧保持 320 mA·h/g 的高比容量，同时具有卓越的倍率性能，如图 4d 所示。除 N 以外，引入具有更大共价半径的 S 可以显著增大石墨烯层间距，促进大尺寸 K^+的快速扩散，同时 S 可以通过与 K^+发生可逆反应提供额外容量，提高石墨烯储钾能力。例如，Li 等[41]将冻干后的氧化石墨烯溶液进行硫化和还原制备了硫掺杂还原氧化石墨烯(S-RGO)海绵，在 50 mA/g 下循环 50 圈之后表现出 361 mA·h/g 的储钾容量。研究表明，掺杂之后形成的 C—S 键可以与 K^+反应，生成具有比 KC_8 更高储钾容量的 C—S—K 键；S 原子引入后扩大的层间距能减少循环过程中的体积变化并降低钾化过程中 K^+的吸附能。除 N、S 外，P、F[36]等原子的掺杂也得到广泛研究。

与上述单一原子掺杂相比，石墨烯中的多原子掺杂可以发挥不同原子作用的同时在原子间产生协同效应，使电池具有更好性能[42, 43]。如图 4e 所示，Qiu 等[42]制备了生长在碳布上的 N、P 双掺杂垂直石墨烯(N, P-VG@CC)，在 25 mA/g 的电流下表现出 344.3 mA·h/g 的可逆容量，电流密度升至 2 000 mA/g 时仍具有 156.1 mA·h/g 的容量，如图 4f 所示。研究指出，出色的电化学性能归功于杂原子之间的协同效应以及特殊的结构设计。掺杂后的石墨烯层间距显著扩大，导致 K^+层间扩散阻力减小、扩散速率提升，电极在充放电过程中的体积膨胀也被缓解；电极表面产生的大量储钾位点将有利于 K^+吸附，促进电容储钾行为的发生，从而显著提高电池容量并改善倍率性能。此外，活性物质直接生长在作为电流收集器的碳布上能降低电池重量，提高机械灵活性。Yang 等[44]合成了由 S、N 双掺杂石墨烯纳米片构成的三维多孔碳骨架材料(CFM-SNG)，如图 4g 所示。DFT 计算表明，杂原子使石墨烯层间距显著扩大

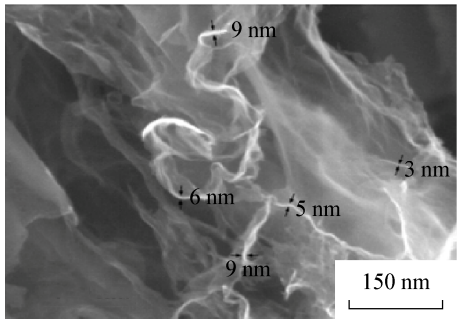
(0.448 nm)的同时在结构中产生大量缺陷，这将减小充放电过程中电极的体积膨胀，有利于电解液渗透和离子扩散并促进 K^+在 CFM-SNG 上的吸附。将其应用于 KIB 时，在 50 mA/g 和 1 000 mA/g 下分别可产生 306.8 mA·h/g 和 222.7 mA·h/g 的可逆容量，如图 4h 所示。



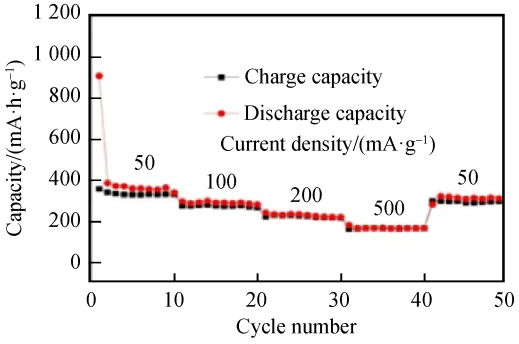
(a) SEM micrograph of A-CG[39]



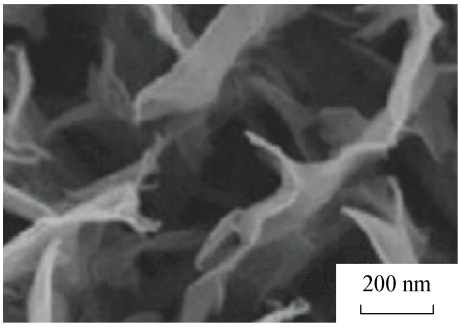
(b) Rate capability of A-CG[39]



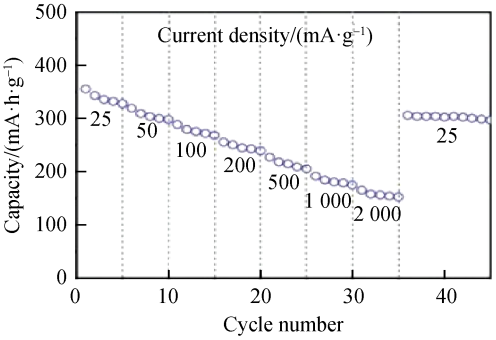
(c) SEM micrograph of wrinkled FLNG sheets [40]



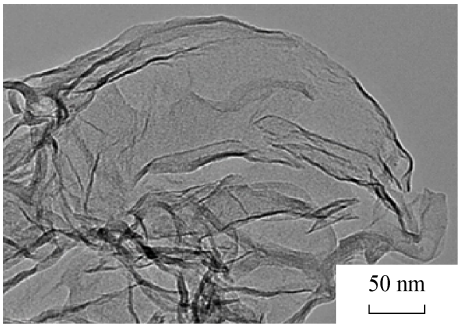
(d) Rate capability of wrinkled FLNG sheets[40]



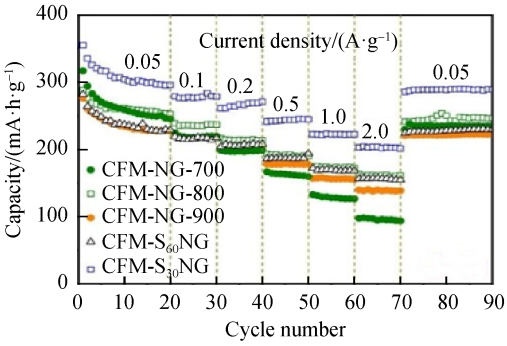
(e) SEM image of N, P-VG@CC [42]



(f) Rate performance of N, P-VG@CC[42]



(g) TEM image of CFM-SNG[43]



(h) Rate performance of CFM-SNG[43]

A-CG is activated crumpled graphene; CG is crumpled graphene; FLNG is few-layer nitrogen-doped graphene; N, P-VG@CC is nitrogen (N) and phosphorus (P) dual-doped vertical graphene (N, P-VG) uniformly grown on carbon cloth; CGM-NG-700, CFM-NG-800, CFM-NG-900 are three-dimensional carbon framework materials assembled by N-doped graphene nanosheets prepared at 700, 800 and 900 ℃, respectively; CFM-S_{60}NG, CFM-S_{30}NG are three-dimensional (3D) porous carbon framework materials constructed by S/N co-doping graphene nanosheets by using different amounts of S powder.

图 4 A-CG、FLNG、N, P-VG@CC 及 CFM-SNG 样品的形貌与电化学性能

Fig. 4 Morphology and electrochemical properties of A-CG, FLNG, N, P-VG@CC, and CFM-SNG samples

通过掺杂杂质原子对纯石墨烯进行改性可以提高其储钾能力，但掺杂后的石墨烯仍然具有低 ICE、明显的电压滞后等缺点，通过借鉴石墨电极中电解液和黏结剂的优化期望能使性能得到一定的提升。同时，可以利用不同杂原子间的协同作用制备多杂原子掺杂的石墨烯材料，进一步提高其储钾能力。因此，除单一杂原子外，还应该研究多种不同杂原子共掺杂对钾储存性能的影响，并进一步研究其储钾机理。

4　硬碳负极材料

硬碳指在 2 500℃以上高温也难以石墨化的碳。与长程有序、具有固定层间距的石墨不同，硬碳通常具有无序结构，拥有较大的层间距和发达的孔隙。较大的层间距有利于大尺寸 K^+的扩散，减轻循环过程中的体积变化，维持电极结构完整，发达的孔隙结构将促进电解液的渗透，提高 K^+的扩散速率。基于以上优点，硬碳用作 KIB 负极材料得到广泛研究[24, 45–46]。如，Chen 等[47]利用废弃川椒作为前驱体合成了川椒衍生硬碳(SP-HC)，通过改变碳化温度可以制备具有不同储钾能力的硬碳。如图 5a 所示，在 1 200 ℃合成的 SP-HC 1200 仅存在部分短程有序结构，其丰富的缺陷和显著扩大的层间距(0.386 9 nm)有助于 K^+的储存和扩散，同时能减小充放电过程中的体积变化。如图 5b 所示，SP-HC 1200 用作 KIB 负极时在 0.1 C 的电流密度下循环 100 圈后具有 232 mA·h/g 的容量。Jian 等[48]利用蔗糖作为碳源，通过水热处理和高温碳化合成的硬碳微球(HCS)用作 KIB 负极时也展现出较好的倍率性能。

但由于碳材料的储钾能力有限且受制于较大的 K^+半径，纯硬碳材料在 KIB 中的能量密度较低、倍率性能较差。与石墨烯类似，对硬碳进行杂原子掺杂能通过形成大量的储钾位点提高电池的能量密度，同时引入的缺陷可以降低电子和离子的扩散阻力，提高电池的倍率性能[24–25]。如图 5c 所示，Liu 等[49]以低成本的聚丙烯腈和硫磺为前驱体，采用简易热解法制备了 S/N 双掺杂硬碳(SNHC)。如图 5d 所示，SNHC 在 100 mA/g 循环 500 圈后可产生高达 213.7 mA·h/g 的可逆容量，优异的性能主要归因于双原子掺杂后显著增多的缺陷和活性位点促进了 K^+的吸附，提高了 SNHC 储钾能力。Qian 等[50]以磷酸和环氧树脂为原料合成的磷掺杂硬碳同样也表现出优异的储钾性能。最近，Zhang 等[51]通过碳化纯化的废弃龙虾壳制备了由碳纳米管组成的 N/O 双掺杂多孔硬碳纳米带(NOCNBs)，如图 5e 所示。龙虾壳本身具有丰富的 N/O 官能团以及纳米 $CaCO_3$，前者实现了双原子的自掺杂，后者充当自模板获得了多孔结构。归因于 N、O 双掺杂后扩大的层间距以及丰富缺陷和活性位点，K^+的吸附行为得到增强，引入的赝电容使电池容量提高，加之 $CaCO_3$ 做模板产生的分级多孔结构有利于电解液的渗透与电子/离子的传输，NOCNBs 用作 KIB 负极时在 50 mA/g 的电流下可逆容量为 468 mA·h/g，即使在 3 200 mA/g 的超高电流密度下仍具有 200 mA·h/g 的可逆容量，表现出较好的储钾能力与良好的倍率性能，如图 5f 所示。

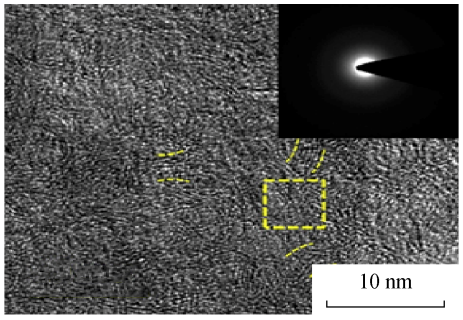
除掺杂杂原子外，对硬碳进行结构设计也得到了广泛的研究[52–53]。Wang 等[54]通过模板法结合 KOH 活化法制备了活化中空碳纳米球(AHCSs)，如图 5g 所示，构造的中空结构可以减小充放电过程中的体积变化，使电极的结构稳定性与电池寿命显著提高。此外，AHCSs 具有较大的层间距、丰富的含氧官能团、大的比表面积等优点，XRD 和透射电子显微镜(TEM)表征结果表明扩展的层间距在允许更多 K^+可逆插入碳层的同时维持电极结构的完整，而丰富的含氧官能团与大比表面积将显著增强 AHCSs 的电容行为，提高电池容量。由于这些结构特征的协同作用，AHCSs 作为 KIB 负极时具有优异的储钾能力，如图 5h 所示。

硬碳具有的大比表面积和丰富的缺陷能显著提高 KIB 的倍率性能，掺杂原子和合适的结构设计也能提高硬碳的储钾能力，增强电池寿命，但合成材料较低的比容量和 ICE 阻碍了硬碳的实际应用。选择不同的前驱体、碳化温度等可以影响硬碳的储钾能力，但合成参数与硬碳性能之间的关系仍需进一步研究。

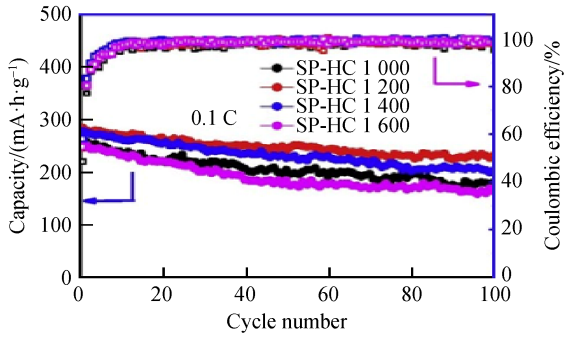
5　软碳负极材料

软碳又称易石墨化碳，指在 2 500 ℃以上能够石墨化的无定型碳，具有较低的结晶度和较小晶粒尺寸。得益于高度可调的结构，通过控制热处理温度可以改变软碳石墨化程度和碳层间距，从而调节大尺寸 K^+在碳晶格中的储存行为，满足 KIB 在能量密度和稳定性方面的需求[22, 26, 55–56]。Jian 等[22]将热解芳香族化合物制备的软碳用作 KIB 负极时，与容量迅速衰减的石墨负极相比，软碳表现出更好的倍率性能。近期，Liu 等[26]使用廉价的沥青作为

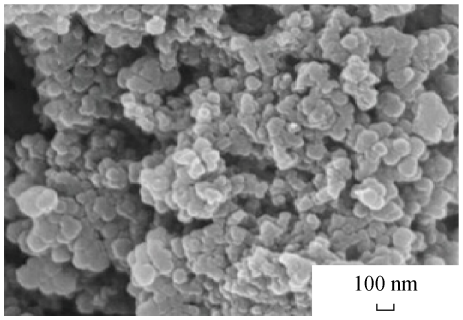
原材料，采用不同的碳化温度(800、1 200 和 1 600 ℃)制备了具有不同结晶度和晶格间距的软碳(样品 SC-800、样品 SC-1200，样品 SC-1600)，如图 6a 所示。研究表明，软碳结构会直接影响电化学性能，SC-1200 具有较大的层间距和短程有序结构，有利于 K^+在碳层中的嵌入/脱嵌，同时缓冲



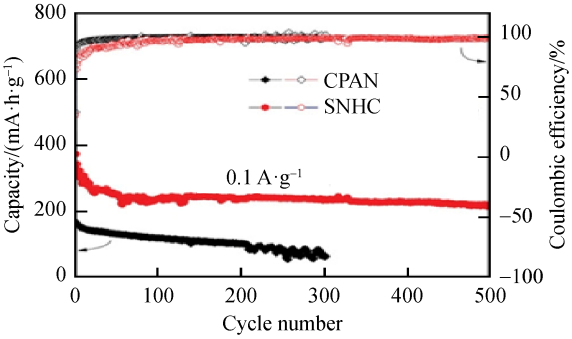
(a) HRTEM image of SP-HC 1200[47]



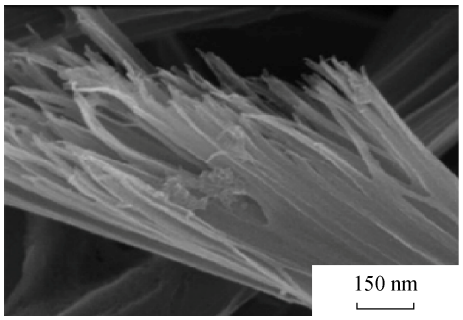
(b) Cycling performance of SP-HC 1200[47]



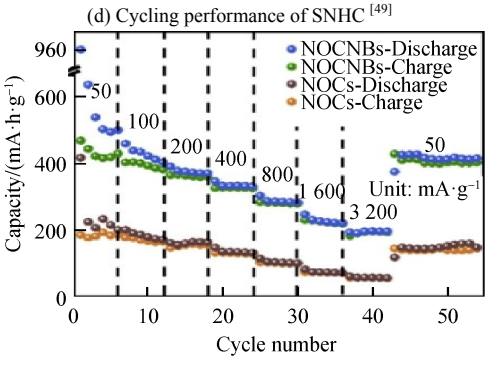
(c) SEM image of SNHC[49]



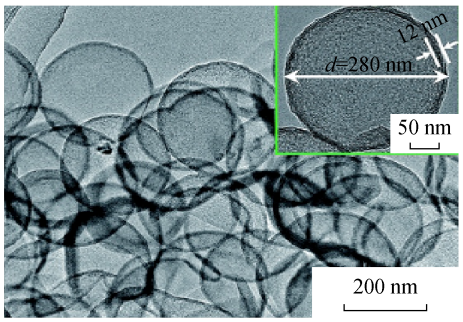
(d) Cycling performance of SNHC [49]



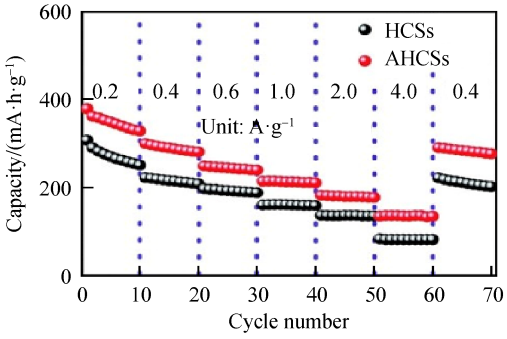
(e) SEM image of NOCNBs[51]



(f) Rate performance of NOCNBs[51]



(g) TEM image of AHCSs[54]

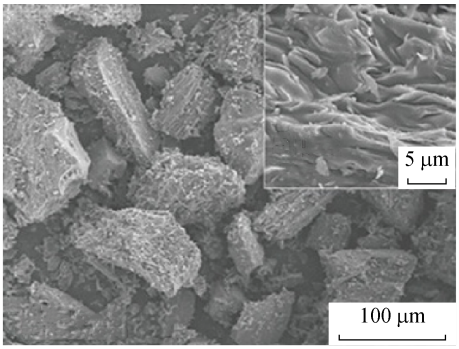


(h) Rate performance of AHCSs[54]

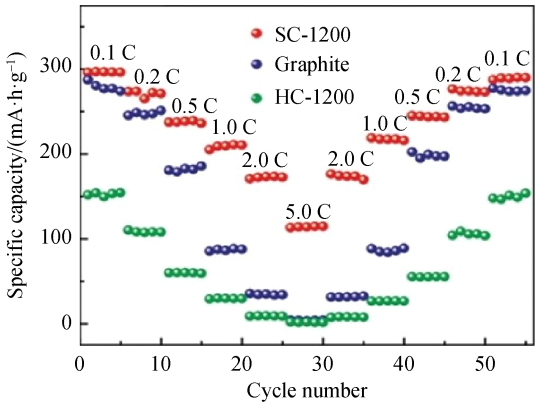
SP-HC 1000, SP-HC 1200, SP-HC 1400, SP-HC 1600 are Sichuan pepper derived hard carbon synthesized at 1000, 1 200, 1400, 1600 ℃ respectively; CPAN is high temperature carbonized polyacrylonitrile; SNHC is sulfur/nitrogen dual-doped hard carbon material; NOCNBs is N/O co-doped porous hard carbon nanobelts; NOCs are carbon materials prepared by directly carbonizing chitin without $CaCO_3$ template assisted pyrolysis; AHCSs is activated hollow carbon nanospheres; HCSs is hollow carbon nanospheres.

图 5 SP-HC 1200、SNHC、NOCNBs 及 AHCSs 样品的形貌与电化学性能

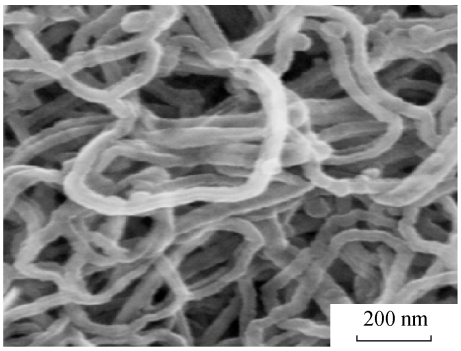
Fig. 5 Morphology and electrochemical properties of SP-HC 1200, SNHC, NOCNBs, and AHCSs samples



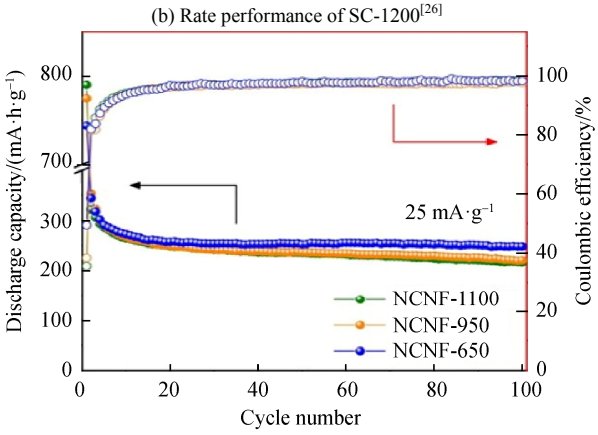
(a) SEM image of SC-1200[26]



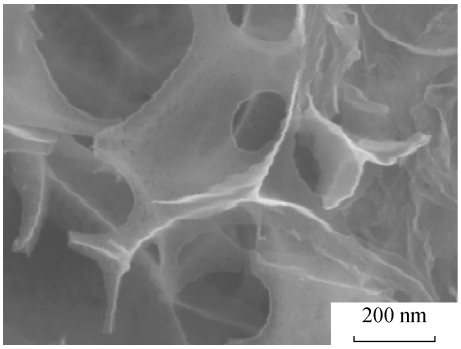
(b) Rate performance of SC-1200[26]



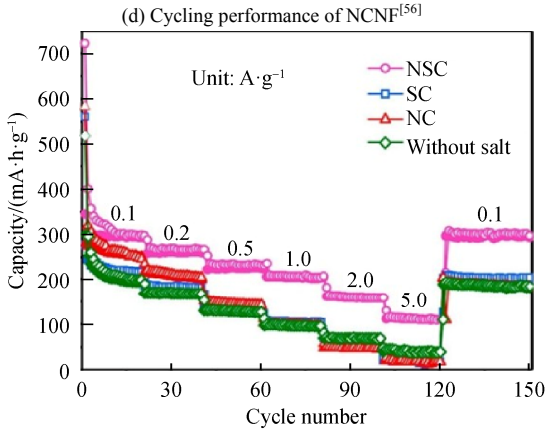
(c) SEM image of NCNF[56]



(d) Cycling performance of NCNF[56]



(e) SEM image of NSC[57]



(f) Rate performance of NSC[57]

SC-1200 is soft carbon sample prepared at 1 200 ℃; HC-1 200 is hard carbon sample prepared at 1 200 ℃; NCNF-650, NCF-950, NCF-1 100 are N-doped carbon nanofibers obtained at 650, 950 and 1 100 ℃; NSC is nitrogen/sulfur dual-doped porous soft carbon nanosheets; SC is sulfur-doped porous soft carbon nanosheets; NC is nitrogen-doped porous soft carbon nanosheets.

图 6　SC-1200、NCNF 及 NSC 样品的形貌与电化学性能

Fig. 6　Morphology and electrochemical properties of SC-1200, NCNF, and NSC samples

充放电过程中的结构变形，表现出最好的储钾能力，如图 6b 所示。采用原位 XRD 技术观测了在 K^+嵌入/脱嵌过程中 SC-1200 的结构变化，以便深入了解其储钾机理。XRD 表征结果表明，不同于 K^+在石墨中形成不同钾插层化合物的阶段相变过程，样品 SC-1200 在 XRD 谱中显示出连续峰移，表明 K^+在插层过程中碳晶格的逐渐变化。

为一步提高电池容量和倍率性能，原子掺杂对软碳进行改性也引起了研究者注意。通过构建合适的碳层间距、增加材料的表面缺陷，掺杂杂质原子的软碳具有更高的电导率与反应动力学，储钾位点也明显增多，从而使制备的 KIB 具有更好的性能。如图 6c 所示，Xu 等[56]通过碳化聚吡咯纳米纤维制备了高含氮量(13.8%，摩尔分数)的软碳(NCNF)。氮掺杂在碳材料表面产生缺陷，增加了储钾位点，促进了表面吸附主导的储钾行为，这种具有高电容

占比的电极在 25 mA/g 和 20 A/g 的电流下分别具有 248 mA·h/g 和 101 mA·h/g 的可逆容量，同时表现出优异的循环性能，如图 6d 所示。Liu 等[57]在优化的熔盐体系中，通过碳化煤焦油沥青和氮源/硫源的混合物制备了 N/S 双掺杂多孔软碳纳米片(NSC)，如图 6e 所示。熔盐使合成的软碳具有微孔主导的超薄纳米片状形貌，有效促进了 K^+的扩散和传输，使电池具有优异的倍率性能及循环稳定性。同时，双掺杂后的碳层间距显著增大，有效缓冲了充放电过程中的体积膨胀；产生的活性中心与缺陷使电池容量得到提升。得益于上述优点，NSC 在 100 mA/g 时具有 325 mA·h/g 的容量，当电流密度升高到 5 000 mA/g 时仍具有 115 mA·h/g 可逆容量，如图 6f 所示。

软碳前驱体来源广泛且价格低廉，主要有沥青、焦炭、碳纤维等。得益于可控的层间距，软碳有利于 K^+的储存并且可以提高离子电导率，使合成的 KIB 具有良好的倍率性能和循环稳定性。不同的合成条件导致软碳具有不同的微观结构，储钾机理和电化学性能有明显差异，因此需要进一步研究结构和性能之间的关系，促进软碳在 KIB 中的实际应用。

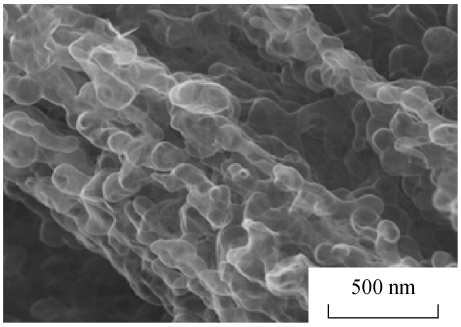
6 多孔碳负极材料

多孔碳具有可控的孔结构、较大的比表面积、较高的导电性和导热性等优势，广泛应用于水处理[58]、气体吸脱附[59]、催化[60]、储能[8]等领域。作为 KIB 负极时，多孔碳为电化学反应提供了较大的比表面积和丰富的储钾位点[61]，使电池容量显著提高；互联的孔隙结构缩短了电子与离子的传输距离[62]，提高了电池的倍率性能；多孔结构能有效缓解循环过程中的体积变化[63]，延长 KIB 寿命。基于以上种种优点，多孔碳在 KIB 中得到广泛应用与研究[16, 19, 64–66]。Cui 等[67]使用廉价的 $NaHCO_3$ 和甲基纤维素作为原料，在冷冻条件下采取类生物矿化法制备了羽翼状多孔碳纳米片(WPCSs)。如图 7a 所示，由相互连接的空心囊泡聚集而成的 WPCSs 存在大量微孔与介孔，丰富的孔隙不仅降低了 K^+的扩散阻力，并且为离子吸附提供了高达 1 261 m^2/g 的比表面积。较低的碳化温度导致 WPCSs 仍具有丰富的含氧官能团，这显著提高了碳层间距和结构中活性位点的数目。将 WPCSs 作为 KIB 负极进行电化学测试时，如图 7c 所示，在 50 mA/g 的电流密度下表现出 347 mA·h/g 的可逆容量，即使在 20 A/g 的超高电流密度下仍然具有 122 mA·h/g 的容量。

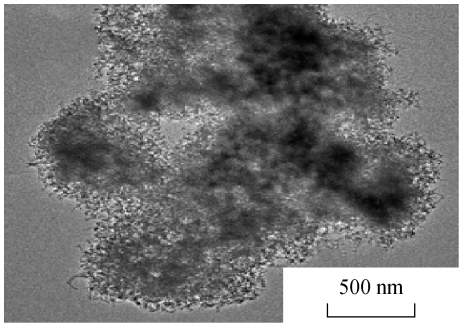
除微观孔隙结构外，杂原子的掺杂也会对多孔碳性质产生重要影响[64,66]。Lu 等[68]将合成的金属有机框架(MOF)作为前驱体，制备了氮掺杂碳纳米管包裹的多孔碳(CNT@PC)，如图 7b 所示。CNT@PC 的核心部分是多孔碳，其丰富的孔隙将减小 K^+的扩散阻力从而提高电池的动力学性能，结构中氮掺杂创造的储钾位点可以产生额外的赝电容，提高电池容量；外部的碳纳米管可以提高多孔碳材料的导电性，加快电子传输，使电池获得更好的倍率性能；两者结合构造的多孔核壳结构能够减小循环过程中的体积变化和应变松弛，从而维持电极结构，提高电池寿命。将其应用于 KIB 体系时，这种复合结构的多孔碳在 0.05 A/g 下可逆容量为 339 mA·h/g，表现出较高的储钾能力。如图 7d 所示，Tao 等[7]通过碳化聚(丙烯酰胺-丙烯酸)钾盐-硫前驱体合成了高含量 N (9.9%，摩尔分数)、S(12.9%，摩尔分数)双掺杂多孔碳(S-NC)。结果表明，N、S 双原子掺杂后扩大的层间距能有效减小 K^+在碳层间的扩散阻力，同时可以提高材料的导电性，优化电池的倍率性能；S 原子的掺杂还能提高 K^+固态扩散系数，通过与 K^+发生可逆反应提供额外的存储容量。如图 7e 所示，电化学性能显示 S-NC 电极在 100 mA/g 的电流密度下具有 437 mA· h/g 的可逆容量，即使在 2 A/g 的大电流密度下循环 3 000 圈之后仍有 141 mA· h/g 的比容量。

通过结合结构设计与元素掺杂，Mahmood 等[69]用 MOF 制备了 S/N 双掺杂多孔碳壳(S/N@C)，如图 7f 所示。S/N@C 具有中空互联结构，较薄的碳壁(10 nm)与合适的晶格间距(0.375 nm)将有利于 K^+的吸附和插层过程；S、N 原子掺杂后的多孔碳具有更高的导电性和离子扩散速率，活性位点数量增多。由图 7g 可见，将其用作 KIB 负极时，S/N@C 在 100 mA/g 下循环 400 圈后仍有 200 mA·h/g 的放电容量，表现出优异的循环稳定性。

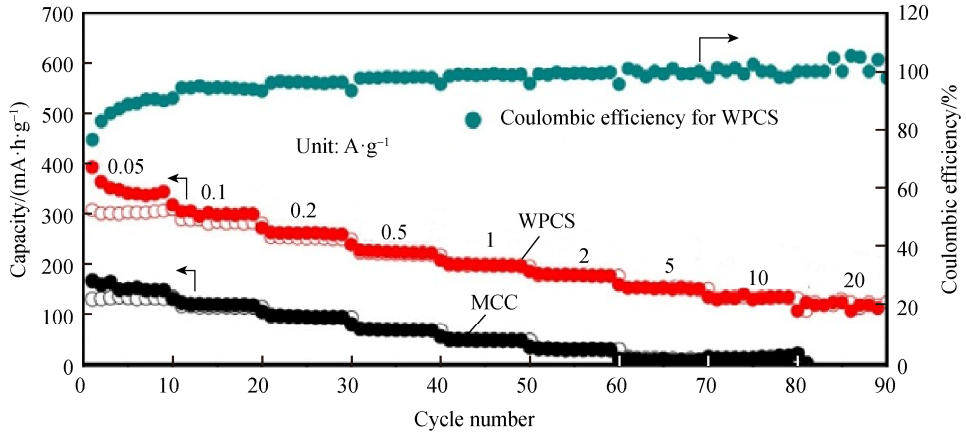
多孔碳具有大表面积、高导电性、物化性能可控等优点，根据实际需要选择不同的碳源和制备工艺可以对其进行杂原子掺杂和形貌设计，是极具潜力的 KIB 负极材料之一。但值得注意的是，多孔碳具有的高比表面积、发达的孔隙、丰富的官能团等会造成 SEI 的形成和大量不可逆反应的发生，从而导致 KIB 的 ICE 较低，因此应该选择合适的电解液和添加剂或对电极进行预钾化处理，从而增强其储钾能力，提高电池性能。



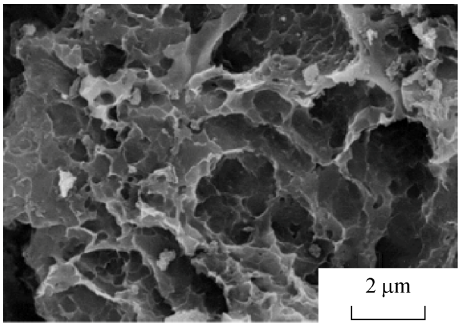
(a) SEM image of WPCS[67]



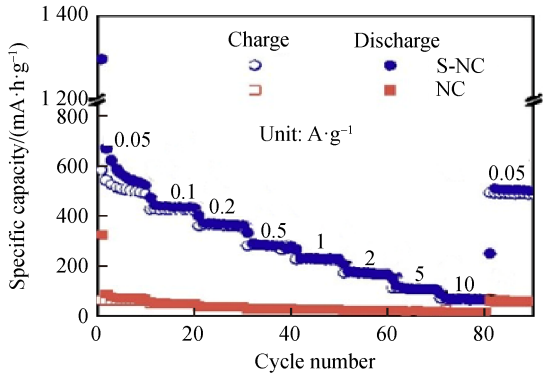
(b) TEM image of CNT@PC[68]



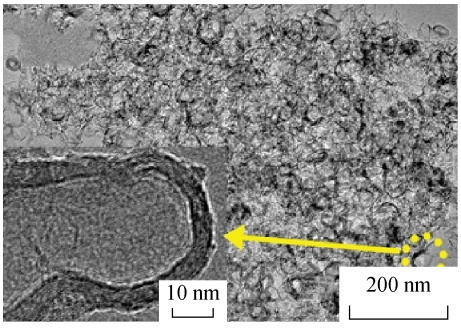
(c) Rate capability profiles of WPCS[67]



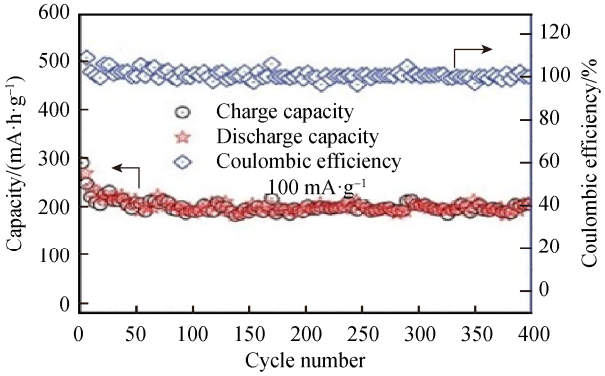
(d) SEM image of S-NC[7]



(e) Rate capability profiles of S-NC[7]



(f) TEM image of S/N@C[69]



(g) Cycling performance of S/N@C[69]

WPCS is wing-like porous carbon sheets; MCC is methyl cellulose-derive carbon material; S-NC is sulfur doped N-rich carbon; NC is N-rich carbon; S/N@C is porous S and N co-doped thin carbon.

图 7　WPCS、CNT@PC、S-NC 及 S/N@C 样品的形貌与电化学性能

Fig. 7　Morphology and electrochemical properties of WPCS, CNT@porous carbon (PC), S-NC, and S/N@C samples

7 结论与展望

作为新兴储能体系，KIB 因其较丰富的资源，较低的成本，较高的能量密度受到了广泛关注。在多种负极材料中，碳材料因具有较低的成本、较高的导电性及优异的储钾能力等优点成为最具前景的负极材料之一。通过介绍多种碳材料在 KIB 中的最新进展发现，材料的储钾能力主要与离子传输、电子传输以及活性位点有关。针对离子传输而言，首先需要构建合适的孔隙结构，减小 K^+的扩散阻力；其次要对碳层间距进行合理设计，使 K^+能够快速嵌入/脱嵌的同时减小循环过程中的体积变化；另外构造中空结构能有效缓解大尺寸 K^+传输过程中对碳结构产生的应力，维持电极结构完整。针对电子传输而言，高石墨化程度将提高碳材料的导电性，增强电池的倍率性能，而具有发达孔隙结构的软碳和多孔碳的导电性相对较差，需要进一步提高。针对活性位点而言，大比表面积的设计可以在碳材料中引入大量活性中心，掺杂原子本身及其产生的缺陷也会充当储钾位点，这将促进电容/赝电容行为的发生，使电池倍率性能与可逆容量显著提升。

为进一步提高电池性能，促进实际应用，KIB 中碳负极材料未来研究应关注以下几点：1)碳材料在充放电过程中较大的体积膨胀将显著缩短电池寿命，降低电池容量，因此需要结合结构设计以及杂质原子掺杂等方法对碳材料进行改性研究，提高电池循环性能及比容量；2)结合实验及相关理论计算研究碳材料 ICE 低的问题并提出相应改进方法，同时需要理清杂原子对碳材料储钾性能的影响以及储钾机理，并实现对杂原子含量和分布状态的精确控制；3)SEI 膜也会显著影响 KIB 的循环性能，需要进一步研究其形成机理及组成成分，同时探索合适的电解液也将会是将来研究重点；4)石墨材料主要依靠扩散行为储钾，放电曲线上有相对较低的固定平台，低平台电位能够提高电池的工作电压与能量密度，并且可以阻止钾枝晶的形成，使电池的安全性得到提高；而石墨烯、软碳、多孔碳等材料主要依靠电容行为储钾，没有稳定的放电平台，这将导致平均放电电压升高，不利于其实际应用，未来研究要在维持原有结构优势的基础上提高其石墨化程度，满足工业化需求。同时需要注意钾的化学性质极为活泼，遇空气则氧化，遇水则剧烈燃烧，故组装 KIB 时应在充满氩气的手套箱中进行。组装完电池后应仔细处理剩余的金属钾，避免因操作不当而发生危险。

参考文献:

[1] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(9): 3243–3262.

[2] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(4): 1167–1176.

[3] 方涛, 高帅, 梁晓杜, 等. 纳米银复合的多孔生物质硅材料的制备及储锂性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 551–557.
FANG Tao, GAO Shuai, LIANG Xiaodu, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 551–557.

[4] 陶锴, 徐一锋, 刘继宁, 等. 二硫化钼基电极材料空间限域法制备研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1081–1089.
TAO Kai, XU Yifeng, LIU Jining, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1081–1089.

[5] 杨倩, 邹正光, 吴星宇, 等. 水热法制备Al/Co共掺杂VO_2(B)正极材料及其电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(11): 1670–1676.
YANG Qian, ZOU Zhengguang, WU Xingyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(11): 1670–1676.

[6] QIU H, ZHAO L, ASIF M, et al. SnO_2 nanoparticles anchored on carbon foam as a freestanding anode for high performance potassium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(2): 571–578.

[7] TAO L, YANG Y, WANG H, et al. Sulfur-nitrogen rich carbon as stable high capacity potassium ion battery anode: Performance and storage mechanisms[J]. Energy Storage Mater, 2020, 27: 212–225.

[8] ZHAO R, DI H, HUI X, et al. Self-assembled Ti_3C_2 MXene and N-rich porous carbon hybrids as superior anodes for high-performance potassium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(1): 246–257.

[9] 王振, 韩坤, 徐丽, 等. 钾离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1013–1024.
WANG Zhen, HAN Kun, XU Li, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1013–1024.

[10] 董伟, 梁冰, 沈丁, 等. 沥青炭填充提高SnO_2/还原氧化石墨烯负极材料Coulomb效率及储钠性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 543–550.
DONG Wei, LIANG Bing, SHEN Ding, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 543–550.

[11] KUBOTA K, DAHBI M, HOSAKA T, et al. Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion”[J]. Chem Rec, 2018, 18(4): 459–479.

[12] PRAMUDITA J C, SEHRAWAT D, GOONETILLEKE D, et al. An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(24): 1602911.

[13] KOMABA S, HASEGAWA T, DAHBI M, et al. Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors[J]. Electrochem Commun, 2015, 60: 172–175.

[14] PHAM T A, KWEON K E, SAMANTA A, et al. Solvation and dynamics of sodium and potassium in ethylene carbonate from ab initio molecular dynamics simulations[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(40): 21913–21920.

[15] WU X, CHEN Y, XING Z, et al. Advanced carbon-based anodes for potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(21): 1900343.

[16] WU Y, HU S, XU R, et al. Boosting potassium-ion battery

performance by encapsulating red phosphorus in free-standing nitrogen-doped porous hollow carbon nanofibers[J]. Nano Lett, 2019, 19(2): 1351–1358.

[17] ZHENG J, YANG Y, FAN X, et al. Extremely stable antimony-carbon composite anodes for potassium-ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(2): 615–623.

[18] HAN J, ZHANG C, KONG D, et al. Flowable sulfur template induced fully interconnected pore structures in graphene artefacts towards high volumetric potassium storage[J]. Nano Energy, 2020, 72: 104729.

[19] DING J, ZHANG H, ZHOU H, et al. Sulfur-grafted hollow carbon spheres for potassium-ion battery anodes[J]. Adv Mater, 2019, 31(30): e1900429.

[20] YANG C, FENG J, LV F, et al. Metallic graphene-like VSe_2 ultrathin nanosheets: Superior potassium-ion storage and their working mechanism[J]. Adv Mater, 2018, 30(27): 1800036.

[21] ZHAO Y, SHI X, ONG S J H, et al. Enhancing the charge transportation ability of yolk-shell structure for high-rate sodium and potassium storage[J]. ACS Nano, 2020, 14: 4463.

[22] JIAN Z, LUO W, JI X. Carbon electrodes for K-ion batteries[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(36): 11566–11569.

[23] ZHANG W, MING J, ZHAO W, et al. Graphitic nanocarbon with engineered defects for high-performance potassium-ion battery anodes[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(35): 1903641.

[24] LI W, WANG D, GONG Z, et al. Superior potassium-ion storage properties by engineering pseudocapacitive sulfur/nitrogen-containing species within three-dimensional flower-like hard carbon architectures[J]. Carbon, 2020, 161: 97–107.

[25] ZENG S, CHEN X, XU R, et al. Boosting the potassium storage performance of carbon anode *via* integration of adsorption-intercalation hybrid mechanisms[J]. Nano Energy, 2020,73: 104807.

[26] LIU Y, LU Y X, XU Y S, et al. Pitch-derived soft carbon as stable anode material for potassium ion batteries[J]. Adv Mater, 2020, 32(17): e2000505.

[27] ZHANG L, WU H B, MADHAVI S, et al. Formation of Fe_2O_3 microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(42): 17388–17391.

[28] EFTEKHARI A. Low voltage anode materials for lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2017, 7: 157–180.

[29] LUO W, WAN J, OZDEMIR B, et al. Potassium ion batteries with graphitic materials[J]. Nano Lett, 2015, 15(11): 7671–7677.

[30] SHARE K, COHN A P, CARTER R, et al. Role of nitrogen-doped graphene for improved high-capacity potassium ion battery anodes[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9738–9744.

[31] ZHAO J, ZOU X, ZHU Y, et al. Electrochemical intercalation of potassium into graphite[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(44): 8103–8110.

[32] CAO B, ZHANG Q, LIU H, et al. Graphitic carbon nanocage as a stable and high power anode for potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(25): 1801149.

[33] AN Y, FEI H, ZENG G, et al. Commercial expanded graphite as a low-cost, long-cycling life anode for potassium-ion batteries with conventional carbonate electrolyte[J]. J Power Sources, 2018, 378: 66–72.

[34] ZHAO Y, REN X, XING Z, et al. *In situ* formation of hierarchical bismuth nanodots/graphene nanoarchitectures for ultrahigh-rate and durable potassium-ion storage[J]. Small, 2020, 16(2): e1905789.

[35] MO R, TAN X, LI F, et al. Tin-graphene tubes as anodes for lithium-ion batteries with high volumetric and gravimetric energy densities[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1374.

[36] JU Z, ZHANG S, XING Z, et al. Direct synthesis of few-layer F-doped graphene foam and its lithium/potassium storage properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(32): 20682–20690.

[37] LEE E, PERSSON K A. Li absorption and intercalation in single layer graphene and few layer graphene by first principles[J]. Nano Lett, 2012, 12(9): 4624–4628.

[38] YAO F, GüNEŞ F, TA H Q, et al. Diffusion mechanism of lithium ion through basal plane of layered graphene[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(20): 8646–8654.

[39] LEE B, KIM M, KIM S, et al. High capacity adsorption-dominated potassium and sodium ion storage in activated crumpled graphene[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(17): 1903280.

[40] JU Z, LI P, MA G, et al. Few layer nitrogen-doped graphene with highly reversible potassium storage[J]. Energy Storage Mater, 2018, 11: 38–46.

[41] LI J, QIN W, XIE J, et al. Sulphur-doped reduced graphene oxide sponges as high-performance free-standing anodes for K-ion storage[J]. Nano Energy, 2018, 53: 415–424.

[42] QIU W, XIAO H, LI Y, et al. Nitrogen and phosphorus codoped vertical graphene/carbon cloth as a binder-free anode for flexible advanced potassium ion full batteries[J]. Small, 2019, 15(23): 1901285.

[43] MA G, HUANG K, MA J S, et al. Phosphorus and oxygen dual-doped graphene as superior anode material for room-temperature potassium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(17): 7854–7861.

[44] YANG W, ZHOU J, WANG S, et al. A three-dimensional carbon framework constructed by N/S co-doped graphene nanosheets with expanded interlayer spacing facilitates potassium ion storage[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(5): 1653–1661.

[45] CHEN M, WANG W, LIANG X, et al. Sulfur/oxygen codoped porous hard carbon microspheres for high-performance potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(19): 1800171.

[46] YANG J, JU Z, JIANG Y, et al. Enhanced capacity and rate capability of nitrogen/oxygen dual-doped hard carbon in capacitive potassium-ion storage[J]. Adv Mater, 2018, 30(4): 1700104.

[47] CHEN C, WU M, WANG Y, et al. Insights into pseudographite-structured hard carbon with stabilized performance for high energy K-ion storage[J]. J Power Sources, 2019, 444: 227310.

[48] JIAN Z, XING Z, BOMMIER C, et al. Hard carbon microspheres: Potassium-ion anode versus sodium-ion anode[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(3): 1501874.

[49] LIU Y, DAI H, WU L, et al. A large scalable and low-cost sulfur/nitrogen dual-doped hard carbon as the negative electrode material for high-performance potassium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(34): 1901379.

[50] QIAN Y, JIANG S, LI Y, et al. *In situ* revealing the electroactivity of P-O and P-C bonds in hard carbon for high-capacity and long-Life Li/K-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(34): 1901676.

[51] ZHANG K, HE Q, XIONG F, et al. Active sites enriched hard carbon porous nanobelts for stable and high-capacity potassium-ion storage[J]. Nano Energy, 2020, 77: 105018.

[52] 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.

[53] BIN D S, CHI Z X, LI Y, et al. Controlling the compositional chemistry in single nanoparticles for functional hollow carbon nanospheres[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(38): 13492–13498.

[54] WANG G, XIONG X, XIE D, et al. Chemically activated hollow carbon nanospheres as a high-performance anode material for potassium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(47): 24317–24323.

[55] JIAN Z, HWANG S, LI Z, et al. Hard–soft composite carbon as a long-cycling and high-rate anode for potassium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(26): 1700324.

[56] XU Y, ZHANG C, 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.

[57] LIU Q, HAN F, ZHOU J, et al. Boosting the potassium-ion storage performance in soft carbon anodes by the synergistic effect of optimized molten salt medium and N/S dual-doping[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(18): 20838–20848.

[58] TIAN W, ZHANG H, QIAN Z, et al. Bread-making synthesis of hierarchically Co@C nanoarchitecture in heteroatom doped porous carbons for oxidative degradation of emerging contaminants[J]. Appl Catal B, 2018, 225: 76–83.

[59] TIAN W, ZHANG H, SUN H, et al. One-step synthesis of flour-derived functional nanocarbons with hierarchical pores for versatile environmental applications[J]. Chem Eng J, 2018, 347: 432–439.

[60] SAZAMA P, PASTVOVA J, RIZESCU C, et al. Catalytic properties of 3D graphene-like microporous carbons synthesized in a zeolite template[J]. ACS Catal, 2018, 8(3): 1779–1789.

[61] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat Mater, 2008, 7: 845–854.

[62] LEE J, KIM J, HYEON T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials[J]. Adv Mater, 2006, 18(16): 2073–2094.

[63] LI Z, WU H B, LOU X W. Rational designs and engineering of hollow micro-/nanostructures as sulfur hosts for advanced lithium-sulfur batteries[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(10): 3061–3070.

[64] CHANG X, ZHOU X, OU X, et al. Ultrahigh nitrogen doping of carbon nanosheets for high capacity and long cycling potassium ion storage[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(47): 1902672.

[65] HU X, LIU Y, CHEN J, et al. Fast redox kinetics in bi-heteroatom doped 3D porous carbon nanosheets for high-performance hybrid potassium-ion battery capacitors[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(42): 1901533.

[66] HUANG H, XU R, FENG Y, et al. Sodium/potassium-ion batteries: Boosting the rate capability and cycle life by combining morphology, defect and structure engineering[J]. Adv Mater, 2020, 32(8): e1904320.

[67] CUI Y, LIU W, WANG X, et al. Bioinspired mineralization under freezing conditions: An approach to fabricate porous carbons with complicated architecture and superior K^+ storage performance[J]. ACS Nano, 2019, 13(10): 11582–11592.

[68] LU G, WANG H, ZHENG Y, et al. Metal-organic framework derived N-doped CNT@porous carbon for high-performance sodium- and potassium-ion storage[J]. Electrochim Acta, 2019, 319: 541–551.

[69] MAHMOOD A, LI S, ALI Z, et al. Ultrafast sodium/potassium-ion intercalation into hierarchically porous thin carbon shells[J]. Adv Mater, 2019, 31(2): e1805430.