



# 多孔碳材料的研究进展

王同洲, 王鸿\*

南开大学化学学院, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071

\*通讯作者, E-mail: hongwang1104@nankai.edu.cn

收稿日期: 2018-10-04; 接受日期: 2018-11-16; 网络版发表日期: 2019-02-28

国家自然科学基金(编号: 21875119)资助项目

**摘要** 多孔碳材料具有高的比表面积、可调控的物理化学性质、价廉易得等优点, 在能源存储和转换、催化、吸附分离等领域展现出了巨大的应用前景. 多孔碳材料的制备方法和前驱体的选择直接决定了其性能及使用范围. 聚合物结构丰富, 通过碳化不同结构的聚合物制备多孔碳材料是目前多孔碳材料的研究热点之一. 本文详细综述了目前多孔碳材料的主要制备方法以及聚合物作为碳前驱体, 其结构与多孔碳材料结构与性能之间的构效关系. 最后, 对多孔碳材料的未来发展方向做了进一步的展望.

**关键词** 多孔碳材料, 制备方法, 聚合物前驱体, 杂原子掺杂

## 1 引言

碳是自然界中蕴藏量极其丰富的一种元素<sup>[1-3]</sup>, 而碳质材料也是日常生活中不可或缺的重要物质. 众所周知, 碳元素的原子核内质子数为6, 它具有多样的轨道杂化方式(sp、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup>杂化), 因此当碳元素以不同的杂化轨道成键时, 可以形成各种性质不同的碳质材料. 自从20世纪80年代富勒烯被成功合成以来, 碳材料受到越来越多的关注<sup>[4-6]</sup>. 尤其在过去的十几年间, 石墨烯的发现进一步推动了碳材料在全球范围内的研究热潮<sup>[7-10]</sup>. 目前, 随着时代的发展和科学技术的进步, 人们发现碳质材料的开发蕴藏着无限的可能性, 越来越多的新型碳质材料以及新颖的优良性质被发现<sup>[11-13]</sup>.

在各类碳质材料中, 多孔碳材料具有高度发达的孔隙结构、大的比表面积和优异的导电性, 并且制备

多孔碳材料的原材料来源广泛、价格低廉, 可进行大规模的生产, 因此被广泛应用于能源存储与转化、催化和大分子吸附等诸多领域<sup>[14-16]</sup>. 按照孔径的大小, 多孔材料可以被分为三类: 微孔碳材料(<2 nm)、介孔碳材料(介于2~50 nm)和大孔碳材料(>50 nm)<sup>[17,18]</sup>. 多孔碳材料孔隙结构的大小在实际应用中对其性能有较大的影响. 因此, 根据多孔碳材料的实际用途制备不同孔径大小的碳材料已经成为多孔碳材料的研究热点(图1). 多孔碳材料的孔径大小可以通过选择不同的合成方法和前驱体来精准调控<sup>[19,20]</sup>.

然而, 多孔碳材料的性质不仅与微观孔隙结构密切相关, 杂原子的掺杂对其性能也有极大的影响<sup>[21-23]</sup>. 掺杂在多孔碳材料中的非金属杂原子主要有氮<sup>[24,25]</sup>、硼<sup>[26,27]</sup>、磷<sup>[28,29]</sup>、硫<sup>[16,30]</sup>. 经过杂原子表面改性的多孔碳材料, 一方面可以引入缺陷, 改变多孔碳材料电子云分布, 形成新的活性位点, 使原本惰性的碳材料

引用格式: Wang T, Wang H. Research progress on porous carbon materials. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 729-740, doi: 10.1360/N032018-00217



图1 功能化的微孔、介孔碳材料的合成和应用<sup>[21]</sup> (网络版彩图)

Figure 1 Functionalized micro/mesoporous carbon materials: synthesis and applications [21] (color online).

具有催化活性; 另一方面可以改变碳材料的润湿性和极性, 使其电化学性能进一步提高<sup>[31,32]</sup>. 杂原子的引入同时会降低碳材料的功函数, 提高其抗氧化性能. 目前, 杂原子的引入方式主要包括两种: 热解富含杂原子的碳前驱体(葡萄糖、酚醛树脂、离子液体等)<sup>[33,34]</sup>; 采用富含杂原子的化合物对多孔碳材料进行处理(浸渍、氧化等)<sup>[35,36]</sup>.

本文详细地综述了目前多孔碳材料的主要制备方法以及聚合物作为碳前驱体, 其结构与多孔碳材料结构与性能之间的构效关系. 最后, 对多孔碳材料的未来发展方向做了进一步的展望.

## 2 多孔碳材料的制备方法

### 2.1 模板法

模板法又被称为纳米铸造法, 相对于其他方法, 模板法是一种能有效地制备有序多孔碳材料的方法, 它提供了一种能有效控制并改善纳米微粒在结构材料中排列的手段, 模板的结构和性质对生成的多孔碳材料的性质有很大的影响. 根据模板的结构以及模板与客体之间的相互作用, 模板法可以分为硬模板法和软模板法<sup>[37,38]</sup>.

常用的硬模板包括介孔氧化硅、阳极氧化铝、沸石分子筛和胶体晶体等. 硬模板法最先由英国爱丁堡大学的Knox教授等<sup>[39]</sup>提出, 采用SiO<sub>2</sub>微球为模板, 酚醛树脂为碳前驱体, 在不同温度下进行碳化得到多孔碳材料, 并通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜

(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等表征手段对其结构和形貌进行了详细研究, 最后将所制备的多孔碳成功地应用于高效液相色谱柱. 随后, 硬模板制备多孔碳材料的方法得到了快速发展. Kyotani等<sup>[40,41]</sup>使用Y型沸石为模板, 聚糠醇和聚丙烯腈为碳源, 通过纳米铸造法将碳源引入到模板的孔隙中, 得到比表面积高达2000 m<sup>2</sup>/g的多孔碳材料, 随后他们对合成步骤进行了进一步优化, 通过两步法和提高碳化温度的方式得到了具有有序结构、超高比表面积的多孔碳材料(3600 m<sup>2</sup>/g). 韩国的Yu教授等<sup>[42]</sup>(图2)和德国德累斯顿工业大学的冯新亮教授等<sup>[43]</sup>分别采用介孔分子筛SBA-15为硬模板, 制备了不同长度的有序的多孔碳阵列, 他们研究发现, 这种有序的多孔碳材料在氧化还原反应中具有较好的性能和优异的循环稳定性, 而且长度较短的多孔碳材料比长度较长的具有更优异的电化学性能. 目前, 经过不断探索和优化, 通过硬模板法制备了许多具有高比表面积、大孔体积、不同形貌的多孔碳材料<sup>[44-46]</sup>. 然而, 利用硬模板法虽然可以得到许多类型的有序或无序的多孔碳材料, 并且能够较好地控制它们的孔径和形貌, 但是其操作过程复杂、耗时较多且碳化以后需要去除模板, 存在模板残留问题.

软模板法主要应用于介孔碳材料的制备. 软模的构建主要是利用大分子自组装形成有序的纳米结构, 并且模板材料中至少应包含一种具有热稳定性的孔导向组分和一种能形成高度交联聚合物的成碳组分. 常用的软模板包括有机分子、超分子和两亲性高分子, 如表面活性剂和嵌段共聚物等. Dai等<sup>[47]</sup>于2004年最早提出采用软模板法制备多孔碳材料, 他们以酚醛树脂和嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚4-乙烯基吡啶(PS-P4VP)为碳前驱体材料, 利用分子间氢键作用, 经过溶剂挥发、固化和碳化过程, 制备了高度有序的介孔碳膜, 该碳膜孔直径约为35 nm. 随后他们将条件改为酸性, 并将前驱体材料扩展到了三嵌段共聚物和间苯二酚或间苯三酚/甲醛体系, 制备了具有多种形貌的多孔碳材料, 包括纤维、片层和薄膜等<sup>[48]</sup>. Wiesner等<sup>[49]</sup>采用聚异戊二烯-聚苯乙烯-聚环氧己烷三嵌段共聚物为模板, 苯酚-甲醛树脂为碳源, 如图3所示, 获得了具有三维连续孔结构的多孔碳材料, 孔的直径可以达到39 nm. 同时, Wiesner等<sup>[49]</sup>证明了等离子体对酚醛树脂和三嵌段共聚物复合物处理后, 可以得到具有单螺旋结构的多孔碳材料. Zhao等<sup>[50,51]</sup>也报道了采用三嵌段共聚物聚

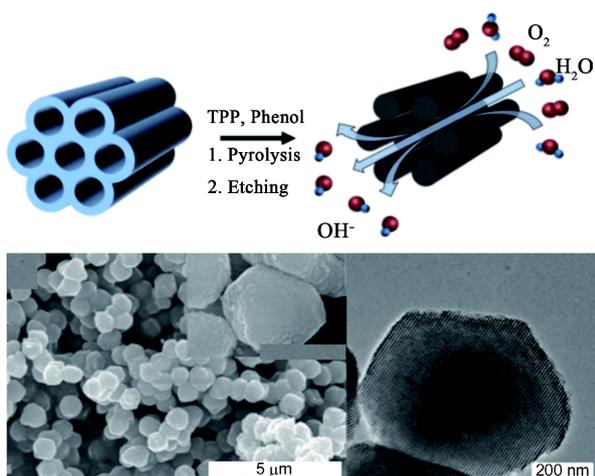


图2 P掺杂介孔碳的制备示意图以及该材料的SEM和TEM图<sup>[42]</sup> (网络版彩图)

Figure 2 Schematic illustrating preparation of POMC and corresponding SEM and TEM images of POMC <sup>[42]</sup> (color online).

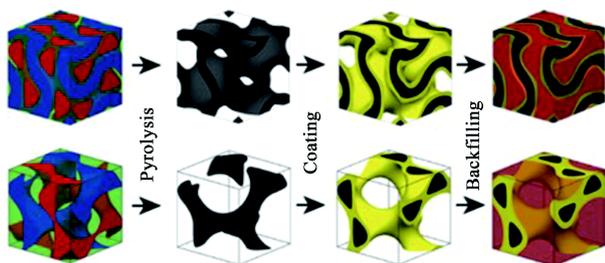


图3 热分解三嵌段共聚物制备陀螺状的介孔碳材料<sup>[49]</sup> (网络版彩图)

Figure 3 Illustration of the formation of gyroidal mesoporous carbon networks through decomposition of the triblock terpolymer <sup>[49]</sup> (color online).

环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷(PEO-PEO-PEO)为模板,在酚醛树脂为碳源的体系中,制备了一系列有序的多孔碳材料。由于PEO和酚醛树脂之间存在氢键作用,形成具有有序介孔结构的酚醛树脂/嵌段共聚物复合物,通过热聚合和进一步碳化的方法得到了有序的多孔碳材料。

## 2.2 直接碳化法

直接合成多孔碳材料传统的方法是高温热解法,又称为碳化法。它是利用热能来破坏材料中的化学键,在高温下热化学分解有机材料的过程。高温热解法是在没有氧气存在的情况下进行的反应。因此,热解法被认为是一种直接有效地制备多孔碳材料的方式。热

解法采用的碳前驱体结构对碳材料的结构和性能具有决定性的影响。目前,因为大多数的有机物在高温碳化的过程中会被完全分解,所以通过热解法制备多孔碳的前驱体相对有限,主要包括聚合物、生物质材料、离子液体、聚离子液体等。热解法最初由Oya教授等<sup>[52]</sup>将酚醛树脂和聚乙烯醇缩丁醛混合作为前驱体,利用静电纺丝的技术制备复合物纤维,然后经过高温(900℃)碳化得到多孔结构的碳纤维。通过调节酚醛树脂和聚乙烯醇缩丁醛的比例可以控制多孔碳材料的孔隙大小。Yuan等<sup>[53]</sup>分别采用聚(1-烯丙基-4-乙烯基吡啶鎓二氰胺)和聚(3-烯丙基-1-乙烯基咪唑二氰胺)为前驱体,通过静电纺丝的方法制备了聚离子液体薄膜,然后在1000℃下碳化得到了具有高电导率的碳膜。Wang等<sup>[54]</sup>报道了一种简单的地通过自下而上的方法形成大面积的、自支撑的多孔碳膜的方法。如图4所示,他们首先通过交联的方法得到了聚离子液体多孔薄膜,然后原位碳化聚离子液体多孔薄膜,得到了自支撑的多孔碳膜。证明了聚合物前驱体的分子量与碳膜孔径之间的构效关系。他们研究发现,聚离子液体多孔薄膜的交联结构以及氰基官能团的存在(高温过程可凝聚形成稳定的吡嗪环)在原形貌保持的碳化过程中起到至关重要的作用。由于聚合物的多样性和环境友好的生物质前驱体的低成本<sup>[55]</sup>,直接碳化合成聚合物或生物质制备多孔碳材料仍然是开发具有良好纳米结构的多孔碳材料的有效方法。

## 2.3 活化法

活化法主要分为物理活化法和化学活化法,它们对提高多孔碳材料的性能具有重要的作用。物理活化包括两个步骤,首先是在合适的温度下(通常小于800℃)对碳前驱体材料进行碳化,然后引入合适的活化剂(如空气、二氧化碳和水蒸汽),在更高的温度下进行活化<sup>[56,57]</sup>。物理活化的方法能够使材料中的部分碳原子气化,从而在碳材料内部形成孔道结构或者使原来的孔结构增大,形成具有更多孔结构的碳材料,其中孔隙的形成多发生在无定形区域。Luo等<sup>[58]</sup>以油棕石为碳源、二氧化碳为活化剂,研究发现不同的活化温度、活化时间以及二氧化碳的流速对多孔碳材料孔隙都有较大的影响。而碳前驱体材料颗粒的大小以及加热的速率对形成的多孔碳材料的比表面积没有明显的影响。他们得到的活化后的多孔材料的比表面积

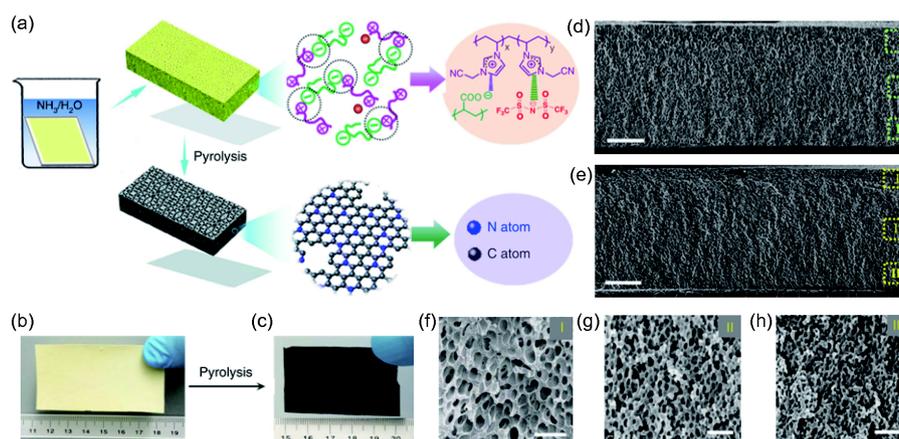


图4 分级多孔的N掺杂碳膜的制备和结构图<sup>[54]</sup> (网络版彩图)

Figure 4 Formation and structure of hierarchically structured nitrogen-doped porous carbon membranes <sup>[54]</sup> (color online).

可以达到 $1410 \text{ m}^2/\text{g}$ . Rodríguez-Reinoso等<sup>[56]</sup>采用橄榄石为碳前驱体, 分别使用二氧化碳和水蒸汽作为活化剂, 制备了不同孔隙分布的多孔碳材料. 通过对比二氧化碳和水蒸汽的致孔效果, 发现使用二氧化碳为致孔剂时, 微孔的形成过程是先开孔、后变宽, 而水蒸汽则使微孔从早期开始变宽, 从而使活性炭表现出较低的微孔体积. 总的来说, 二氧化碳作为活化剂制备得到的多孔碳材料具有更丰富的孔结构.

化学活化法是将碳前驱体和活化剂混合, 然后在一定温度下进行碳化, 碳化和活化过程同时完成. 在活化过程中, 活化剂对最终多孔碳材料的性能具有较大的影响. 常用的活化剂通常包括酸、强碱和氯化盐, 如磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钾、氯化铝和氯化锌等<sup>[17,21,59,60]</sup>. 在这些活化剂中, 氢氧化钾是一种比较理想的活化剂. 氢氧化钾活化法是将碳化和活化同时进行的一种制备多孔碳材料的方式. 氢氧化钾活化反应成孔机理主要是氢氧化钾与原料中的碳反应, 把其中的部分碳刻蚀掉, 然后经过酸、热水、蒸馏水洗涤, 除去反应生成的盐, 生成超高比表面积(可高达 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ )的微孔碳材料. 相比物理活化方法, 氢氧化钾活化法简化了操作、节省时间和能源、抑制焦油的生成、提高了碳化率<sup>[61]</sup>. 浙江大学Wang等<sup>[62]</sup>采用生物质为碳源、碳酸氢钾为致孔剂, 在高温下煅烧然后去除无机盐即可得到梯度分布多孔的碳材料. 同时研究发现, 不同的生物质前驱体会生成具有不同形貌和孔状结构的碳材料. 纤维素、半纤维素和木质素作为生物质材料中三种主要成分, 其含量的不同对生成的碳

材料的孔结构有较大的影响. 如图5所示, Yu等<sup>[63]</sup>采用苯酚和甲醛为碳前驱体, 在无机氯化锌盐条件下直接聚合得到苯酚-甲醛胶块, 之后经过高温碳化发泡得到泡沫状的碳气凝胶. 其中, 氯化锌盐作为脱水剂、发泡剂和致孔剂, 在制备过程中具有关键作用, 得到的多孔碳气凝胶具有相对较高的机械强度.

### 3 功能化的多孔碳材料(杂原子掺杂效应)

杂原子掺杂是指在碳原子的晶格中, 外来的原子替代了一些碳原子, 从而显著地改变了最终材料的电子和表面电荷的性质<sup>[64-66]</sup>. 通常多孔碳材料中掺杂的非金属杂原子包括硼<sup>[26,67]</sup>、氮<sup>[68-71]</sup>、硫<sup>[16,72]</sup>、磷<sup>[29,73]</sup>. 这些杂原子与碳原子不同的电负性以及自身存在的孤对电子可以调节材料的电荷分布, 改变碳材料的功函数, 从而赋予多孔碳材料诸多优异的物理化学性质. 杂原子掺杂主要包括在形成孔状碳材料的同时进行原位掺杂和后处理掺杂两种方法. 其中原位掺杂是指将预先制备的含杂原子的碳前驱体材料进行高温碳化, 一步得到杂原子掺杂的多孔碳材料. 原位掺杂的方法有助于将杂原子均匀地结合到整个纳米多孔碳体系中<sup>[19,20,74]</sup>. 后处理掺杂主要是对多孔碳材料通过浸渍或氧化的方法进行后处理, 从而使多孔碳材料表面上含有杂原子的官能团或者将多孔碳材料置于含有杂原子的气体中, 如氨气等, 在高温条件下反应从而得到杂原子掺杂的多孔碳材料. 后处理掺杂的方法通常只是将多孔碳材料表面功能化而不改变其整体性质.

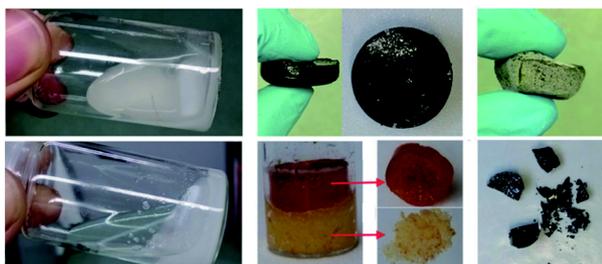


图5 在不同盐度条件下处理苯酚-甲醛碳气凝胶(PFCAs)<sup>[63]</sup> (网络版彩图)

Figure 5 Photographs showing the processing of PFCAs under different hypersaline conditions <sup>[63]</sup> (color online).

### 3.1 氮掺杂

氮(N)是元素周期表中碳的相邻元素之一,其原子半径与碳相似,但具有与碳原子不同的电子构型和电负性(N的电负性为3.04, C的电负性为2.55).氮掺杂到多孔碳骨架中可以改变它们的电子结构,同时使晶格失配最小化,从而产生独特的电子特性. N原子在碳原子晶格中掺杂主要以吡啶型、吡咯型、石墨型和氧化吡啶型等几种形式存在. 氮原子掺杂到纳米多孔碳材料骨架中可以显著增强其导电性、场发射、催化和能源存储性能,同时能提高碳材料的抗氧化性能,因此氮掺杂多孔碳材料的研究是碳材料领域研究的一个热点.

四川大学Xiao等<sup>[75]</sup>使用SBA-15为模板、天然的蜂蜜为氮源和碳源,通过纳米铸造的方法制备了氮掺杂的有序介孔碳材料. 这种材料的比表面积随着碳化温度的改变而变化显著,可以达到600~1000 m<sup>2</sup>/g. 进一步分析发现形成的氮掺杂的碳材料的孔径仅有4 nm,比SBA-15模板的孔径的1/2还要小,但与模板的孔径壁的厚度相同. 因此,他们认为SBA-15模板的原始孔径壁转变成了氮掺杂碳材料的孔,而原来的孔变成了新材料的孔径壁. Wu等<sup>[76]</sup>采用原位聚合然后碳化的方法制备了具有有序纳米孔结构的氮掺杂碳材料. 他们同样采用SBA-15为模板,在其孔径壁表面快速聚合多巴胺,然后通过一步碳化法得到了比表面积达到1013 m<sup>2</sup>/g的氮掺杂多孔碳材料. Guo等<sup>[77]</sup>在不需要任何模板的条件下,将葡萄糖通过水热聚合,然后进一步在氨气的气氛下碳化,得到具有超高比表面积(2588 m<sup>2</sup>/g)的氮掺杂多孔碳材料. Zhang等<sup>[78]</sup>以生物质材料棉花短绒为原料,使用湿纺技术和碳化工艺,从废

棉纤维中制备得到了氮掺杂碳纤维,如图6所示. 该方法不仅环境友好而且成本较低. 随后,他们又同样以棉花短绒为原料,经碳化、活化等步骤制备了高度氮掺杂的多孔碳材料,系统地考察了不同的碳化温度对样品产率、元素组成、形貌、孔结构的影响. 在优化的条件下,该材料的比表面积可高达3700 m<sup>2</sup>/g,氮含量达到7.7%. 他们将得到的氮掺杂的多孔碳材料应用于超级电容器中,发现该材料具有优异的循环稳定性<sup>[79]</sup>. Zhao等<sup>[80]</sup>采用丰富、廉价、可再生、含天然氮元素的豆荚为原料,通过简单的碳酸氢钾辅助热解的方法,制备了含氮量为1.66%的分级多孔碳材料. 然后进一步将该碳材料进行磺化处理,得到了磺酸功能化的、具有多级孔结构的氮掺杂碳材料. 由于这种碳材料的高比表面积、多级孔结构以及表面功能化的磺酸基团的协同作用,其在驱动脱盐的应用中表现出优异的性能. 南开大学Wang等<sup>[81]</sup>通过聚离子液体与碳纳米管之间“cation- $\pi$ 相互作用”,首先制备了碳纳米管功能化的多孔聚离子液体薄膜. 然后一步碳化制备了具有梯度分布结构的多孔碳膜. 碳纳米管的引入会显著提高吡啶氮的含量(催化活性中心),从而赋予碳纳米管功能化的多孔碳膜优异的电催化二氧化碳转化性能. Dai等<sup>[82]</sup>首先合成了一系列不同的共价有机框架(COFs),然后进一步碳化得到了可精确控制氮原子位置和孔大小的多孔碳材料,发现其可以作为高效的氧还原反应的电催化剂. Chen等<sup>[83]</sup>通过静电纺丝和热处理的方法,将锡量子点引入到氮掺杂的孔状的纳米纤维中,该复合材料具有较高的电化学存储性能. 在该材料中,氮掺杂的孔状纳米材料不仅能够有效地促进电子和钠离子的扩散,而且能够有效地阻止了锡量子点体积的扩

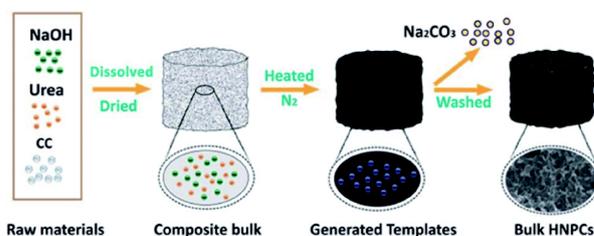


图6 纤维素氨基甲酸酯作为先驱体、尿素作为氮源、NaOH作为溶剂和活化剂制备分级多孔的N掺杂的碳材料的示意图<sup>[79]</sup> (网络版彩图)

Figure 6 Schematic illustration of the synthetic process of HNPCs using CC as the precursor, urea as the nitrogen source and NaOH solution as the solvent and activation agent <sup>[79]</sup> (color online).

张和聚集。

氮掺杂的多孔碳材料在催化、能源存储领域得到了广泛研究和应用,但仍存在一些问题需要在未来的研究中进行解决。首先,更简单、有效制备高氮含量掺杂碳材料的方法还有待于开发。其次,不同类型的氮在氮掺杂碳材料中的作用机理有待进一步阐明。如何精确调控氮原子的含量和不同类型氮原子的比例仍存在很大的挑战。

### 3.2 硼掺杂

硼(B)作为第三主族唯一的非金属元素,具有3个价电子,几十年来一直被探索作为碳或金刚石材料的替代品,以促进抗氧化性、锂离子插入和电化学行为的性质。当硼取代碳原子进入碳晶格中时充当电子受体,导致费米能级向导带移动并因此改变碳材料的电子结构。低浓度硼掺杂对碳表面氧的化学吸附具有催化作用,使碳表面容易引入与氧官能团相关的氧化还原反应。

Cheng等<sup>[84]</sup>采用介孔二氧化硅(SBA-15)为硬模板、蔗糖作为碳源、硼酸为硼源,通过高温碳化的方法得到了硼掺杂的有序介孔碳材料。他们研究发现硼掺杂的碳材料对氧原子有亲和力,能够改变碳材料对液态电解质的浸润性,硼掺杂到碳材料的晶格中引入一个空穴载流子,空穴载流子的存在使得双电层中电荷密度增加,从而提高超级电容器的稳定性和双电层电容性能。南京大学Ding等<sup>[85]</sup>采用果糖为碳源,硼酸作为催化剂、掺杂剂、造孔剂,经过溶胶凝胶法一步合成了硼掺杂碳材料先驱体,进一步碳化得到了硼掺杂的介孔碳材料。他们发现少量的硼掺杂既能够丰富材料的孔结构、增加比表面积,还能提高碳材料的石墨化程度。通过进一步分析发现,硼在碳材料中的存在形式主要以B-C和B-O键的形式存在。东北师范大学Guo等<sup>[67]</sup>报道了以4-羟基苯基硼酸为硼源、蔗糖为碳源、SBA-15为模板,采用共浸渍和碳化的方法制备了硼掺杂的有序介孔碳材料。他们将合成的材料应用到氧还原反应中,发现氧还原反应的活性不仅与掺杂的硼的浓度有关,还与材料的比表面积有关。硼掺杂的多孔碳材料具有较高的比表面积,有利于活性位点的暴露,从而促进了氧还原反应的活性。湘潭大学Wang等<sup>[86]</sup>分别采用二氧化硅(KIT-6)为模板、糠醇为碳源、硼酸为硼源,通过纳米铸造的方法制备了不同

浓度的硼掺杂介孔碳材料(图7)。将其应用于超级电容器时发现,硼掺杂的有序介孔碳材料比未掺杂硼的碳材料具有更高的比电容、更小的电阻和超高的循环稳定性(循环10000圈以后仍然能够保持92%的容量)。

### 3.3 磷掺杂

磷(P)与氮原子属于同一主族,因此具有与氮原子相同的价电子数,在自然界和生物体中都广泛存在。磷原子具有比氮原子更大的原子半径和更高的电子释放能力,更有利于对碳材料的改性。

Yu等<sup>[42]</sup>采用三苯基磷和苯酚分别作为磷源和碳源、SBA-15为模板,通过纳米铸造的方法制备了不同长度的磷掺杂有序介孔碳材料。这种方法制备得到的介孔碳材料的孔径主要在3.4 nm,而且具有较高的比表面积和较大的孔体积。将其应用到氧还原反应中,发现该材料电催化活性优异、循环稳定性好,而且在碱性介质中对乙醇的交叉效应具有明显的抵抗作用。由于磷原子较好的给电子能力,导致磷掺杂碳骨架中缺陷的生成以及电子离域化程度的提高,从而赋予该材料较好的电催化活性。通过对比不同长度的磷掺杂介孔碳材料,发现长度比较短的材料具有更优异的氧还原活性,他们认为主要原因是短的材料具有更高的比表面积和更低的电阻。Guo等<sup>[29]</sup>通过调控三苯基磷的含量来控制磷的含量,其中磷含量的提高能够同时增加碳材料的比表面积和孔体积(图8)。Lu等<sup>[28]</sup>报道了采用三种不同的物质作为碳源,通过磷酸活化的方法,

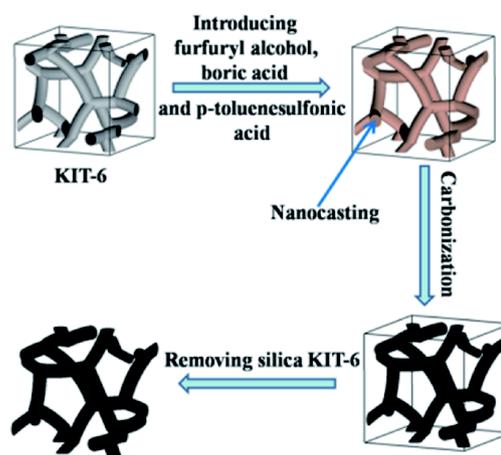


图7 B掺杂的有序介孔碳材料的形成<sup>[86]</sup>(网络版彩图)

Figure 7 A schematic illustrating the formation mechanism of BOMCs <sup>[86]</sup> (color online).

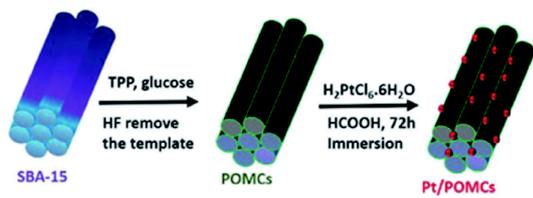


图8 Pt修饰的P掺杂的有序介孔碳材料的合成过程<sup>[29]</sup> (网络版彩图)

Figure 8 The synthetic process of Pt/POMCs [29] (color online).

制备了磷掺杂的多孔碳材料。他们发现磷掺杂能够提高碳材料在水系电解液环境下的工作电压,改善了碳基超级电容器电极材料的电化学性能,从而提高了材料的能量密度。Shao等<sup>[87]</sup>使用葡萄糖、硝酸锰和亚磷酸钠为原料,直接热解得到磷掺杂的三维分级多孔碳材料,其中亚磷酸钠的含量不仅能影响磷的掺杂浓度,而且还能影响碳化过程中形成的孔结构。这种分级多孔结构(同时包括微孔、介孔和大孔)不仅有利于离子的吸附和快速传输,而且能够暴露更多的活性位点,有利于电容性能的提高。

### 3.4 硫掺杂

N、P、B掺杂的多孔碳材料均被研究证实具有较高的电化学性能。由于含有硫元素的化合物结构丰富,近年来,硫(S)掺杂的多孔碳材料引起了科研工作者的兴趣<sup>[19]</sup>。

Schmidt等<sup>[88]</sup>采用噻吩基的聚合物作为先驱体,通过直接高温碳化的方法得到了硫掺杂的微孔碳材料。通过调控不同的碳化温度,硫掺杂的含量可以达到5%~23%,比表面积高达1060 m<sup>2</sup>/g。Huang等<sup>[89]</sup>采用一种潜在的废弃物聚苯硫醚(PPS)为碳源、氢氧化钾作为活化剂,通过一锅法制备了原位硫掺杂的多孔活性炭材料。通过比表面积的测试发现这种硫掺杂的多孔碳材料具有较高的比表面积,高达2777 m<sup>2</sup>/g,而且不同温度下的平均孔径都小于5 nm。实验证明,硫掺杂的多孔碳材料对酚类有机物的吸附和氧化去除非常有效,使其在废水净化和环境保护方面具有潜在的应用。其主要原因是:(1)硫元素原位掺杂活性炭的方法得到的多孔碳材料具有非常高的比表面积,有利于更多活性位点和含硫官能团的暴露。(2)硫掺杂多孔碳材料能够促进电子的转移,提高酚类有机物的吸附和氧化去除活性。如图9所示,Guo等<sup>[90]</sup>报道了不同含量硫原

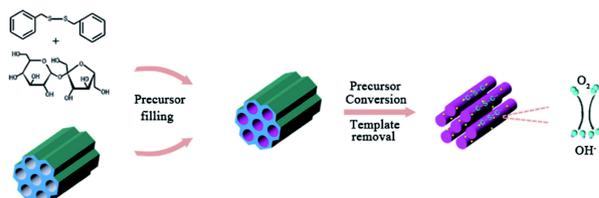


图9 制备S掺杂的有序介孔碳材料的示意图<sup>[90]</sup> (网络版彩图)

Figure 9 Cartoon illustrating the synthetic process of OMC-S [90] (color online).

子掺杂的有序介孔碳材料,并将其应用于氧还原反应中。通过比表面积测试发现,随着硫含量的增加,碳材料的比表面积呈逐渐减小的趋势,而其他结构参数如总孔隙体积、微孔体积和孔隙大小基本保持不变。他们将制备的硫掺杂的多孔碳材料应用到氧还原反应中发现该材料具有较高的催化活性,主要是因为掺杂的硫在碳骨架中以-C-S-C-的形式存在,而这种结构对提高氧还原反应的性能具有重要作用。

## 4 不同形貌的多孔碳材料

除了杂原子对多孔碳材料的影响外,形貌是影响多孔碳材料的另一个重要因素,人们发现实际应用中往往对多孔碳材料的形貌有着特定的要求。在分离、催化、纳米反应器、光学器件、生物分离薄膜和色谱填料等领域,不仅需要控制多孔材料的微观结构、孔径及孔道排列,而且对其微米级的宏观形貌也有具体要求。例如,空心碳球由于质量密度低、孔隙率高、比表面积大,因而广泛应用于电池和电容器领域;碳纳米纤维由于具有亚微米或微米的维度、大的比表面积、高纵横比、低的电阻和化学稳定性在能源转换和存储、气体分离和生物医药等领域得到了广泛关注和研究;自支撑多孔碳膜由于其结构的完整性、连续性,特别是在催化、水处理、生物过滤、气体分离和光电等领域有着巨大的应用前景。因此制备尺寸均一、形貌规整的多孔碳材料是一个重要的研究方向。

### 4.1 空心碳球

空心碳球因具有高表面积与体积比、优异的热稳定性和化学稳定性、低表观密度,一些研究人员将其视为“可加工的毛孔”,在吸附分离等领域具有潜在的

应用前景. 近年来, 研究人员对其制备方法进行了系统的研究. Qian等<sup>[91]</sup>通过化学气相沉积的方法, 在不使用任何催化剂的情况下以甲苯作为先驱体, 合成了维度大小在200~1000 nm的空心碳球. 当使用阳极氧化铝作为模板时, 空心碳球的大小可以进一步减小到60 nm. Jin等<sup>[92]</sup>进一步通过化学气相沉积的方法, 在没有催化剂的情况下, 直接高温热解一系列碳氢化合物包括苯乙烯、甲苯、苯、己烷、环己烷和乙烯, 制备了粒径大小可调控的空心碳球(50 nm~1 μm大小不同的碳球). Wang等<sup>[93]</sup>报道了在三嵌段共聚物F127存在的情况下, 采用水热处理环糊精, 一步制备空心碳球的方法(图10). 这种方法利用了三嵌段共聚物的囊泡结构, 将环糊精悬挂在囊泡表面, 然后形成较窄尺寸分布的胶束, 随后产生直径可控的、尺寸约200~400 nm的单分散空心碳球. 该方法相对简单、经济、环保, 可用来形成不同尺寸和特征的空心碳球. Guo等<sup>[94]</sup>采用聚离子液体作为碳前驱体、商业的二氧化硅作为模板, 通过原位聚合的方法在二氧化硅表面包裹了一层聚离子液体, 形成了核壳结构. 随后经过高温碳化和模板去除, 得到了空心碳球. 通过这种方法得到的空心碳球具有良好的导电性、高的比表面积和丰富的孔结构. 他们将贵金属铂纳米颗粒负载到该碳球上, 发现铂能够以较小的尺寸均匀地分散在碳球的表面. 随后, Yuan等<sup>[95]</sup>采用类似的方法, 以聚离子液体为先驱体制备了碳球的大小和球壁厚度可控制的氮掺杂的空心碳球. 然后采用浸渍热分解的方法将三氧化二铁纳米颗粒负载到空心碳球表面, 将其作为阳极材料应用到锂离子电池中, 具有较高的可逆容量. Li等<sup>[96]</sup>在葡萄糖溶液中引入十二烷基硫酸钠(SDS), 经过水热处理得到空心碳球, 而且通过简单地调控SDS的引入量, 空心碳球的空心大小可以在50~1000 nm之间改变.

## 4.2 多孔碳纤维

直径在亚微米和纳米范围内的碳纳米纤维(CNF)由于其优异的化学、电学和机械性能而引起了越来越多的关注. 在各种CNF中, 多孔CNF由于其成本低、表面积大、纵横比高以及电阻小和化学稳定性好, 在能量转换和储存, 气体吸附和生物医学领域中具有潜在的应用. Chen等<sup>[83]</sup>采用聚丙烯腈和聚甲基丙烯酸甲酯分别作为碳源和造孔剂, 通过静电纺丝的方法制备了

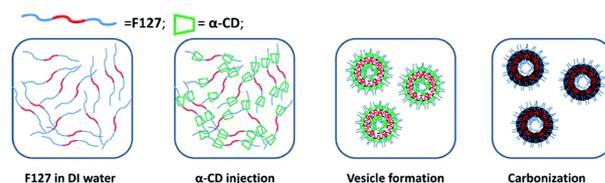


图10 水热法制备大小和形貌可控制的纳米空心碳球<sup>[93]</sup> (网络版彩图)

Figure 10 Hollow carbon nanoparticles of controllable size and morphology by hydrothermal treatment <sup>[93]</sup> (color online).

锡量子点掺杂的多孔碳纳米纤维. 他们研究发现锡量子点的尺寸在2 nm左右, 主要是由于碳纤维中的孔结构有效地抑制了锡的聚集和生长. 将该孔状碳纳米纤维作为阳极材料应用到可充放电的钠离子电池中时, 该材料展现了优异的可逆容量. 如图11所示, Liu等<sup>[97]</sup>使用二甲基砷作为造孔剂、聚丙烯腈为碳源, 通过静电纺丝的方法制备了介孔和微孔同时存在的碳纳米纤维. 通过调控聚丙烯腈和二甲基砷的比例来控制碳纳米纤维的表面积和孔密度. 由于该碳纤维中介孔和微孔的作用, 其在电化学和海水淡化等方面的性能要优于通过单纯的聚丙烯腈制备的孔状碳纤维. Ahn等<sup>[98]</sup>制备了四种不同的碳纳米纤维, 包括有无孔以及有无贵金属铂纳米粒子的修饰, 然后将它们分别应用到电双层电容器中, 在高比表面积、较大的孔体积和高电导率的协同作用下, 铂修饰的多孔碳纳米纤维展现出优异的电化学性能.

## 4.3 多孔碳膜

相比较目前研究比较多的粉末碳材料, 多孔碳膜除了具有普通粉末碳材料的优异物理化学性能外, 因其结构的完整性和均一性, 在分离纯化、能源转化器件等方面更具应用潜力. 为了获得孔径可调控的多孔碳膜, Reculosa等<sup>[99]</sup>以一种基于二氧化硅颗粒的胶体晶体作为模板, 采用甲烷气体作为碳源, 通过化学气相渗透的方法得到了与模板厚度一致的自支撑的多孔碳膜. Jaroniec等<sup>[100]</sup>通过碳化包裹在胶体二氧化硅模板表面的酚醛树脂薄膜得到了多孔碳膜. 他们首先通过在胶体二氧化硅模板的孔壁上形成碳膜, 然后将模板溶解, 得到了具有较大体积的、均匀分布的介孔碳膜, 而且它们的孔体积和孔径可以通过选择碳膜厚度和所用二氧化硅胶体的尺寸来调节. Zhao等<sup>[101]</sup>报道了一种简单的包裹-刻蚀的方法, 制备了高度有序的介

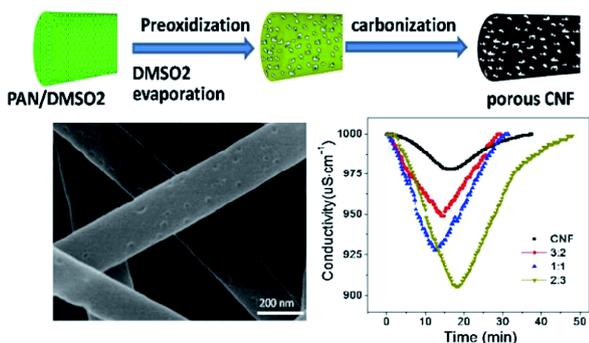


图 11 通过简单的加热处理获得具有杰出电容脱盐性能的 PAN/DMSO<sub>2</sub> 纳米纤维<sup>[97]</sup> (网络版彩图)

Figure 11 Synthesis of flexible porous CNF via facile heat treatment of electrospun PAN/DMSO<sub>2</sub> nanofibers and their applications for CDI desalination [97] (color online).

孔结构的自支撑碳膜。他们以酚醛树脂和F127嵌段共聚物分别作为碳源和表面活性剂, 通过改变它们的比例可以对介孔碳膜的厚度和结构进行有效调控。通过控制原料的混合比例和碳化条件, 聚酰亚胺薄膜也可用来制备具有不同孔径大小的碳膜。Hatori等<sup>[102,103]</sup>将商业的聚酰亚胺薄膜在高纯的氩气条件下进行碳化, 得到了具有亚纳米尺度的碳膜, 并且发现提高聚乙二醇的比例可以使碳膜的孔径尺寸逐渐增大。最近, Wang等<sup>[104,105]</sup>通过一步碳化聚离子液体多孔薄膜, 得到了单晶状的分级多孔的碳膜(图12)。他们利用聚离子液体膜吸收和锚定金属离子的特性, 制备了金纳米粒子功能化的氮掺杂多孔碳膜, 发现其具有优异的电催化性能, 可以在常温常压下将氮气通过电催化的作用在水溶液中转化为氨气。

## 5 总结与展望

多孔碳材料具有比表面积高、可调控的物理化学性质、价廉易得等优点, 在能源存储和转换、催化、吸附分离等领域展现出了巨大的应用前景。本文综述了通过聚合物制备多孔碳材料的相关研究进展, 主要包括多孔碳材料的制备方法、杂原子掺杂的多孔碳材料以及几种不同形貌的多孔碳材料。与传统的碳材料相比, 近些年来, 通过对聚合物结构、分子量的调控

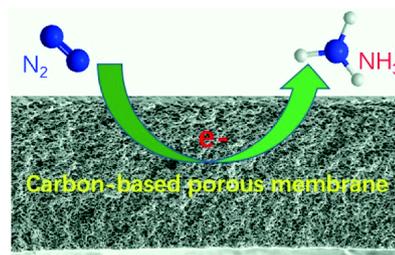


图 12 N掺杂的分级多孔的碳膜用作电催化N<sub>2</sub>还原制备NH<sub>3</sub><sup>[105]</sup> (网络版彩图)

Figure 12 Nitrogen-doped hierarchically porous carbon membranes being used as electrode for conversion of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> under ambient conditions [105] (color online).

制备多孔碳材料的方法, 实现了较高的碳化率和对碳材料的物理化学性质(包括纳米形貌、比表面积、孔径、微晶结构、杂原子在掺杂、导电性)的精确调控。从而制备出了一系列高性能的多孔碳材料, 应用于环境催化、能源转化等领域。由于聚合物结构丰富、价廉易得, 因此, 从聚合物结构和分子量的角度出发, 我们可以制备一系列传统方法不能制备的高性能多孔碳材料。

虽然, 聚合物衍生的多孔碳材料的广泛研究极大地促进了绿色化学和新能源领域的快速发展, 但是目前就聚合物衍生的多孔碳材料的制备方法和性能方面还有如下亟待解决的挑战。(1) 合成聚合物作为前驱体制备多孔碳的产率比较低(<20%)。尽管共轭聚合物的碳化率比较高(可达到60%), 但其成本昂贵, 限制了大规模合成。(2) 虽然环境友好的生物质材料作为碳源成本比较低, 但是得到的碳材料的电导率也比较低。(3) 离子聚合物, 如聚离子液体作为碳源制备的碳材料具有短程有序性、高的电导率、可调控的孔径的优点, 但是其成本较昂贵。(4) 虽然杂原子掺杂能够改变碳材料的物理化学性质, 从而赋予碳材料丰富的优异特性, 但是具体的机制尚不明确。(5) 相比目前研究较多的粉末碳材料, 碳膜材料在电催化和能源转化领域更具实际应用前景, 但是制备方法有限。因此, 降低碳材料成本, 可控制备多孔碳膜, 深入研究杂原子掺杂机制和拓展碳膜材料的应用领域, 将成为未来多孔碳材料研究和发展的方向。

## 参考文献

- 1 Becerril HA, Mao J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y. *ACS Nano*, 2008, 2: 463–470

- 2 Li X, Zhang G, Bai X, Sun X, Wang X, Wang E, Dai H. *Nat Nanotech*, 2008, 3: 538–542
- 3 Kohlmeyer RR, Lor M, Deng J, Liu H, Chen J. *Carbon*, 2011, 49: 2352–2361
- 4 Liang B, Song Z, Wang M, Wang L, Jiang W. *J Nanomater*, 2013, 2013: 1–5
- 5 Toth PS, Velický M, Bissett MA, Slater TJA, Savjani N, Rabiou AK, Rakowski AM, Brent JR, Haigh SJ, O'Brien P, Dryfe RAW. *Adv Mater*, 2016, 28: 8256–8264
- 6 Chang K, Chen W, Ma L, Li H, Li H, Huang F, Xu Z, Zhang Q, Lee JY. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6251
- 7 Ferrari AC, Basko DM. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 235–246
- 8 Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen SBT, Ruoff RS. *Nature*, 2006, 442: 282–286
- 9 Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen SBT, Ruoff RS. *Carbon*, 2007, 45: 1558–1565
- 10 Levendord MP, Kim CJ, Brown L, Huang PY, Havener RW, Muller DA, Park J. *Nature*, 2012, 488: 627–632
- 11 Liu R, Zhang Y, Ning Z, Xu Y. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 129: 15883–15888
- 12 Cao Y, Huang J, Peng X, Cao D, Galaska A, Qiu S, Liu J, Khan MA, Young DP, Ryu JE, Feng H, Yerra N, Guo Z. *Carbon*, 2017, 115: 503–514
- 13 Meng K, Liu Q, Huang Y, Wang Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6873–6877
- 14 Sun X, Zhang Y, Song P, Pan J, Zhuang L, Xu W, Xing W. *ACS Catal*, 2013, 3: 1726–1729
- 15 Singh SP, Li Y, Zhang J, Tour JM, Arnusch CJ. *ACS Nano*, 2018, 12: 289–297
- 16 Zhao C, Jiao Y, Zhang L, Yang Y. *New J Chem*, 2018, 42: 2857–2864
- 17 Lee J, Kim J, Hyeon T. *Adv Mater*, 2006, 18: 2073–2094
- 18 Vu A, Qian Y, Stein A. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1056–1085
- 19 Kiciński W, Szala M, Bystrzejewski M. *Carbon*, 2014, 68: 1–32
- 20 Li M, Xu F, Li H, Wang Y. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 3670–3693
- 21 Benzigar MR, Talapaneni SN, Joseph S, Ramadass K, Singh G, Scaranto J, Ravon U, Al-Bahily K, Vinu A. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2680–2721
- 22 Huang P, Li H, Huang X, Chen D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 21083–21088
- 23 Zhang J, Xu D, Qian W, Zhu J, Yan F. *Carbon*, 2016, 105: 183–190
- 24 Li Z, Guo K, Chen X. *RSC Adv*, 2017, 7: 30521–30532
- 25 Zhang Z, Yi Z, Wang J, Tian X, Xu P, Shi G, Wang S. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 17064–17072
- 26 Nsabimana A, Bo X, Zhang Y, Li M, Han C, Guo L. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 428: 133–140
- 27 Zhang Y, Dai W, Liu Y, Ma B. *RSC Adv*, 2017, 7: 8250–8257
- 28 Hulicova-Jurcakova D, Puziy AM, Poddubnaya OI, Suarez-García F, Tascon JMD, Lu GQ. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5026–5027
- 29 Song P, Zhu L, Bo X, Wang A, Wang G, Guo L. *Electrochim Acta*, 2014, 127: 307–314
- 30 Bashkova S, Bandosz TJ. *ChemSusChem*, 2011, 4: 404–412
- 31 Xie J, Zhao X, Wu M, Li Q, Wang Y, Yao J. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9640–9644
- 32 Zhang X, Zhu G, Wang M, Li J, Lu T, Pan L. *Carbon*, 2017, 116: 686–694
- 33 Yang M, Liu Y, Chen H, Yang D, Li H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28615–28623
- 34 Silva R, Voiry D, Chhowalla M, Asefa T. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 7823–7826
- 35 Hu L, Lu Y, Zhang T, Huang T, Zhu Y, Qian Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 13813–13818
- 36 Luo W, Wang B, Heron CG, Allen MJ, Morre J, Maier CS, Stickle WF, Ji X. *Nano Lett*, 2014, 14: 2225–2229
- 37 Malgras V, Ji Q, Kamachi Y, Mori T, Shieh FK, Wu KCW, Ariga K, Yamauchi Y. *Bull Chem Soc Jpn*, 2015, 88: 1171–1200
- 38 Wang L, Hu X. *Chem Asian J*, 2018, 13: 1518–1529
- 39 Knox JH, Kaur B, Millward GR. *J Chromatogr A*, 1986, 352: 3–25
- 40 Sonobe N, Kyotani T, Tomita A. *Carbon*, 1988, 26: 573–578
- 41 Kyotani T, Sonobe N, Tomita A. *Nature*, 1988, 331: 331–333
- 42 Yang DS, Bhattacharjya D, Inamdar S, Park J, Yu JS. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16127–16130
- 43 Liu R, Wu D, Feng X, Müllen K. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2565–2569
- 44 Lee DJ, Kim E, Kim D, Park J, Hong S. *ACS Nano*, 2013, 7: 6906–6913
- 45 Kyotani T, Tsai L, Tomita A. *Chem Mater*, 1996, 8: 2109–2113
- 46 Stein A, Wilson BE, Rudisill SG. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2763–2803

- 47 Liang C, Hong K, Guiochon GA, Mays JW, Dai S. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5785–5789
- 48 Liang C, Dai S. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 5316–5317
- 49 Werner JG, Hoheisel TN, Wiesner U. *ACS Nano*, 2014, 8: 731–743
- 50 Meng Y, Gu D, Zhang F, Shi Y, Yang H, Li Z, Yu C, Tu B, Zhao D. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 7053–7059
- 51 Zhang F, Meng Y, Gu D, Yan Y, Yu C, Tu B, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13508–13509
- 52 Ozaki J, Endo N, Ohizumi W, Igarashi K, Nakahara M, Oya A, Yoshida S, Iizuka T. *Carbon*, 1997, 35: 1031–1033
- 53 Yuan J, Márquez AG, Reinacher J, Giordano C, Janek J, Antonietti M. *Polym Chem*, 2011, 2: 1654
- 54 Wang H, Min S, Ma C, Liu Z, Zhang W, Wang Q, Li D, Li Y, Turner S, Han Y, Zhu H, Abou-Hamad E, Hedhili MN, Pan J, Yu W, Huang KW, Li LJ, Yuan J, Antonietti M, Wu T. *Nat Commun*, 2017, 8: 13592
- 55 Dutta S, Bhaumik A, Wu KCW. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3574–3592
- 56 Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, González MT. *Carbon*, 1995, 33: 15–23
- 57 Shen W, Zheng J, Qin Z, Wang J. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 264: 467–473
- 58 Lua AC, Guo J. *Carbon*, 2000, 38: 1089–1097
- 59 Roberts AD, Li X, Zhang H. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 4341–4356
- 60 Deng J, Xiong T, Xu F, Li M, Han C, Gong Y, Wang H, Wang Y. *Green Chem*, 2015, 17: 4053–4060
- 61 Deng J, Li M, Wang Y. *Green Chem*, 2016, 18: 4824–4854
- 62 Deng J, Xiong T, Wang H, Zheng A, Wang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 3750–3756
- 63 Yu ZL, Li GC, Fechner N, Yang N, Ma ZY, Wang X, Antonietti M, Yu SH. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14623–14627
- 64 Zeng L, Li W, Cheng J, Wang J, Liu X, Yu Y. *RSC Adv*, 2014, 4: 16920–16927
- 65 Hao YN, Guo HL, Tian L, Kang X. *RSC Adv*, 2015, 5: 43750–43755
- 66 Niu W, Li L, Liu X, Wang N, Liu J, Zhou W, Tang Z, Chen S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5555–5562
- 67 Bo X, Guo L. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 2459–2465
- 68 Tang J, Wang T, Salunkhe RR, Alshehri SM, Malgras V, Yamauchi Y. *Chem Eur J*, 2015, 21: 17293–17298
- 69 Wang DW, Li F, Yin LC, Lu X, Chen ZG, Gentle IR, Lu GQM, Cheng HM. *Chem Eur J*, 2012, 18: 5345–5351
- 70 Zhong M, Natesakhawat S, Baltrus JP, Luebke D, Nulwala H, Matyjaszewski K, Kowalewski T. *Chem Commun*, 2012, 48: 11516–11518
- 71 Ashourirad B, Sekizkardes AK, Altarawneh S, El-Kaderi HM. *Chem Mater*, 2015, 27: 1349–1358
- 72 Bear JC, McGettrick JD, Parkin IP, Dunnill CW, Hasell T. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 232: 189–195
- 73 Wu J, Yang Z, Li X, Sun Q, Jin C, Strasser P, Yang R. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9889
- 74 Duan J, Chen S, Jaroniec M, Qiao SZ. *ACS Catal*, 2015, 5: 5207–5234
- 75 Zhang Y, Chen L, Meng Y, Xie J, Guo Y, Xiao D. *J Power Sources*, 2016, 335: 20–30
- 76 Liang Y, Liu H, Li Z, Fu R, Wu D. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 15207
- 77 Lu J, Bo X, Wang H, Guo L. *Electrochim Acta*, 2013, 108: 10–16
- 78 Zhou X, Wang P, Zhang Y, Zhang X, Jiang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 5585–5593
- 79 Zhou X, Wang P, Zhang Y, Wang L, Zhang L, Zhang L, Xu L, Liu L. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12958–12968
- 80 Zhao C, Liu G, Sun N, Zhang X, Wang G, Zhang Y, Zhang H, Zhao H. *Chem Eng J*, 2018, 334: 1270–1280
- 81 Wang H, Jia J, Song P, Wang Q, Li D, Min S, Qian C, Wang L, Li YF, Ma C, Wu T, Yuan J, Antonietti M, Ozin GA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7847–7852
- 82 Xiang Z, Cao D, Huang L, Shui J, Wang M, Dai L. *Adv Mater*, 2014, 26: 3315–3320
- 83 Liu Y, Zhang N, Jiao L, Chen J. *Adv Mater*, 2015, 27: 6702–6707
- 84 Wang DW, Li F, Chen ZG, Lu GQ, Cheng HM. *Chem Mater*, 2008, 20: 7195–7200
- 85 Ding S, Zheng S, Xie M, Peng L, Guo X, Ding W. *Micropor Mesopor Mater*, 2011, 142: 609–613
- 86 Gao J, Wang X, Zhang Y, Liu J, Lu Q, Liu M. *Electrochim Acta*, 2016, 207: 266–274
- 87 Yang W, Yang W, Kong L, Song A, Qin X, Shao G. *Carbon*, 2018, 127: 557–567
- 88 Paraknowitsch JP, Thomas A, Schmidt J. *Chem Commun*, 2011, 47: 8283–8285
- 89 Guo Y, Zeng Z, Liu Y, Huang Z, Cui Y, Yang J. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 4055–4067
- 90 Wang H, Bo X, Zhang Y, Guo L. *Electrochim Acta*, 2013, 108: 404–411

- 91 Qian H, Han F, Zhang B, Guo Y, Yue J, Peng B. *Carbon*, 2004, 42: 761–766
- 92 Jin YZ, Gao C, Hsu WK, Zhu Y, Huczko A, Bystrzejewski M, Roe M, Lee CY, Acquah S, Kroto H, Walton DRM. *Carbon*, 2005, 43: 1944–1953
- 93 Yang ZC, Zhang Y, Kong JH, Wong SY, Li X, Wang J. *Chem Mater*, 2013, 25: 704–710
- 94 Bo X, Bai J, Ju J, Guo L. *J Power Sources*, 2011, 196: 8360–8365
- 95 Balach J, Wu H, Polzer F, Kirmse H, Zhao Q, Wei Z, Yuan J. *RSC Adv*, 2013, 3: 7979
- 96 Sun X, Li Y. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 291: 7–12
- 97 Pan H, Yang J, Wang S, Xiong Z, Cai W, Liu J. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13827–13834
- 98 An GH, Ahn HJ, Hong WK. *J Power Sources*, 2015, 274: 536–541
- 99 Reculusa S, Agricole B, Derré A, Couzi M, Sellier E, Ravaine S, Delhaès P. *Adv Mater*, 2006, 18: 1705–1708
- 100 Gierszal KP, Jaroniec M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10026–10027
- 101 Feng D, Lv Y, Wu Z, Dou Y, Han L, Sun Z, Xia Y, Zheng G, Zhao D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15148–15156
- 102 Hatori H, Takagi H, Yamada Y. *Carbon*, 2004, 42: 1169–1173
- 103 Hatori H, Kobayashi T, Hanzawa Y, Yamada Y, Iimura Y, Kimura T, Shiraishi M. *J Appl Polym Sci*, 2000, 79: 836–841
- 104 Wang H, Min S, Wang Q, Li D, Casillas G, Ma C, Li Y, Liu Z, Li LJ, Yuan J, Antonietti M, Wu T. *ACS Nano*, 2017, 11: 4358–4364
- 105 Wang H, Wang L, Wang Q, Ye S, Sun W, Shao Y, Jiang Z, Qiao Q, Zhu Y, Song P, Li D, He L, Zhang X, Yuan J, Wu T, Ozin GA. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12360–12364

## Research progress on porous carbon materials

Tongzhou Wang, Hong Wang\*

Key Laboratory of Functional Polymer Materials of the Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

\*Corresponding author (email: [hongwang1104@nankai.edu.cn](mailto:hongwang1104@nankai.edu.cn))

**Abstract:** Porous carbon materials (PCMs) hold great promise in the fields of energy generation/conversion and environmental remediation due to their high specific surface areas, tunable physicochemical properties and cost-effective scaled-up production. The synthetic strategies and the structures of their precursors significantly affect the final performance and application spectrum of PCMs. Owing to the unlimited structures of polymer, carbonization of polymers to produce functional PCMs is one of the hot topics in the carbon materials research field. This review summarizes the current popular approaches that have been employed in the preparation and controlling of the macroscopic shape of PCMs. Meanwhile, the relationship between the structures of polymer precursor and resultant PCMs are carefully discussed. Finally, some directions that can further promote the development of PCMs in the future are also proposed to help readers grasp the challenges and opportunities for obtaining desirable PCMs.

**Keywords:** porous carbon materials, synthetic methods, polymer precursors, heteroatoms doping

**doi:** [10.1360/N032018-00217](https://doi.org/10.1360/N032018-00217)